VERIFIKASI PENGUJIAN KANDUNGAN PERAK NITRAT DALAM TINTA PEMILU DENGAN TITRASI ARGENTOMETRI METODE VOLHARD

Verification for Determination of Silver Nitrate Content in Election Ink by Argentometric Titration Volhard Method

Deni Cahyadi, Indra Hadiwijaya, M. Arsyansyah

Balai Besar Bahan dan Barang Teknik – Kementerian Perindustrian RI
Jl. Sangkuriang No.14, Bandung
email: denb4t@gmail.com

Abstrak

Kajian mengenai verifikasi pengujian kandungan perak nitrat dalam tinta pemilu dengan titrasi argentometri metode Volhard telah dilaksanakan. Tinta pemilu termasuk salah satu kelengkapan yang harus tersedia di Tempat Pemungutan suara (TPS) saat pelaksanaan pemilihan. Tinta pemilu memberikan warna ungu kecoklatan pada permukaan kulit dan kuku jari, yang berasal dari zat warna ungu gentian dan perak nitrat yang terkandung di dalamnya. Metode pengujian kandungan perak nitrat dalam tinta pemilu seperti yang dijelaskan dalam SNI 8666:2018 menjadi acuan yang sangat penting, karena sampai saat ini belum tersedia metode lain baik Standar Nasional Indonesia (SNI) maupun Standar Internasional yang dapat dijadikan acuan normatif untuk menguji kandungan perak nitrat dalam tinta pemilu. Pada SNI 8666:2018, metode pengujian perlu dilengkapi dengan hasil verifikasi yang dapat membuktikan kehandalan metode tersebut. Pada Penelitian ini pengujian presisi (*repeatability dan reproducibility*) untuk metode uji SNI 8666:2018 butir 6.4, dilakukan menggunakan dua contoh tinta pemilu dan empat laboratorium pengujian. Hasil pengujian menunjukkan *repeatability* metode sebagai berikut: Lab-1 (%RSD > ½ CV Horwitz) = 4,965 > 1,631; Lab-2 (%RSD > ½ CV Horwitz) = 4,154 > 3,261; Lab-3 (%RSD < ½ CV Horwitz) = 0,866 < 1,644; dan Lab-4 (%RSD < ½ CV Horwitz) = 0,408 < 1,643.; dan untuk *reproducibility* diperoleh Lab-1 dan Lab-2: (%RSD < 2/3 CV Horwitz) = 4,457 > 2,175; sedangkan Lab-3 dan Lab-4: (%RSD < CV Horwitz) = 0,745 < 2,191. Penggunaan metode uji yang murah dan sederhana seperti ini, berpotensi untuk dapat diterapkan dengan mudah di Industri Kecil Menengah (IKM) pembuat tinta pemilu.

Kata kunci : tinta, pemilu, perak nitrat, presisi, argentometri, Volhard

Abstract

Study on verification for determination of silver nitrate content in election ink by argentometric titration Volhard method has been done. Election ink is one of the tools that must be available at the polling station (TPS) during the election. Election ink gives a brownish purple color to the surface of the skin and finger nails, which is derived from gentian purple and silver nitrate contained therein. Testing method according to SNI 8666:2018 become a very important reference, since there was no others method, Indonesian Nasional Standard (SNI) or International Standard that can be used as a reference for testing silver nitrate content in election ink. In SNI 8666:2018, the testing method need to be completed by method verification result to ensure the performance of the method. In this study, the precision (repeatability and reproducibility) of SNI 8666:2018 point 6.4 method, was determined by using two ink samples and four testing laboratories. The test results show the repeatability of the method as follows: Lab-1 (% RSD> ½ CV Horwitz) = 4.965> 1.631; Lab-2 (% RSD> ½ CV Horwitz) = 4.154> 3.261; Lab-3 (% RSD <½ CV Horwitz) = 0.866 <1.644; and Lab-4 (% RSD <½ CV Horwitz) = 0.408 <1.643 .; and for reproducibility obtained by Lab-1 and Lab-2: (% RSD <2/3 CV Horwitz) = 4.457> 2.175; Whereas Lab-3 and Lab-4: (% RSD <CV Horwitz) = 0.745 <2.191. Testing of repetition and reproducibility precision carried out in Lab-3 and Lab-4 can be accepted because it is supported in conducting tests, to check the validity of this method it is necessary to test other verification parameters such as accuracy and linearity. The use of cheap and simple test methods like this, has the potential to be easily applied in the Small and Medium Industries (SMEs) of election ink makers.

Keywords : ink, election, silver nitrate, precision, argentometric, Volhard

1. PENDAHULUAN

Berdasarkan Peraturan Komisi Pemilihan Umum Republik Indonesia Nomor 15 tahun 2018 tentang Norma, Standar, Prosedur, Kebutuhan Pengadaan dan Pendistribusian Perlengkapan Penyelenggaraan Pemilihan

Umum; tinta termasuk salah satu perlengkapan pemungutan suara yang harus tersedia di Tempat Pemungutan Suara (TPS). Tinta yang digunakan harus aman dan nyaman bagi pemakainya, tidak menimbulkan efek iritasi dan alergi pada kulit yang dibuktikan dengan sertifikat dari Badan

Pengawasan Obat dan Makanan (BPOM). Tinta harus memiliki daya tahan/lekat paling kurang selama 6 (enam) jam. Tinta yang digunakan harus memiliki sertifikat uji komposisi bahan baku dari laboratorium milik pemerintah, perguruan tinggi negeri, atau swasta yang terakreditasi. Tinta harus mendapatkan sertifikat halal dari Majelis Ulama Indonesia (KPU RI, 2018b).

Tinta khusus pemilih atau lebih dikenal sebagai tinta pemilu dapat berasal dari bahan yang dapat terdiri dari campuran perak nitrat atau bahan nabati seperti dari gambir, kunyit, dan getah kayu(KPU RI, 2018a). Bahan tinta yang berasal dari campuran perak nitrat pada umumnya mengandung perak nitrat sebanyak (3-4) %.

SNI 8666:2018 dengan judul “Tinta penanda khusus pemilih berbahan perak nitrat (AgNO_3)” merupakan Standar Nasional Indonesia (SNI) yang mencakup persyaratan mutu dan metode uji untuk produk tinta pemilu, baru diterbitkan pada akhir tahun 2018(BSN, 2018a), sehingga untuk keperluan pemilihan kepala daerah (pilkada) serentak dan pemilihan presiden (pilpres) tahun 2019 spesifikasi teknis tinta pemilu masih mengacu kepada Peraturan KPU dan Keputusan KPU.

Persyaratan mutu untuk tinta pemilu menurut SNI 8666:2018 meliputi: bentuk, warna, densitas, kekentalan, kandungan logam berbahaya (Pb, cd, Hg, dan Cr^{6+}), ketahanan lekat pada jari dan kuku selama 6 jam, uji iritasi kulit, dan kandungan perak nitrat(BSN, 2018b).

Kandungan perak nitrat dalam tinta pemilu merupakan salah satu parameter yang akan menentukan keberterimaan suatu produk tinta pemilu sesuai persyaratan mutu yang telah ditetapkan oleh KPU dan yang terbaru dipersyaratkan dalam SNI 8666:2018, sedangkan untuk metode pengujian kandungan perak nitrat dalam tinta pemilu belum tersedia dalam bentuk standar tersendiri yang dapat dijadikan sebagai acuan normatif, baik dalam SNI, ISO (International Organization for Standardization), maupun ASTM (*American Society for Testing and Materials*); sehingga untuk pengujian kandungan perak nitrat dalam tinta pemilu (bahasa inggris: *Electoral ink*, *indelible ink*, *electoral stain* atau *phosphoric ink*) perlu didukung oleh data verifikasi metode (BSN, 2018a)(ISO, 2018)(ASTM, 2018).

Acuan baku internasional (ISO dan ASTM) untuk pengujian kandungan perak nitrat dalam tinta pemilu belum ditemukan, sehingga pengembangan metode non-adopsi yang dilakukan dalam SNI 8666:2018 butir 6.4 perlu dilengkapi dengan data verifikasi

metode(BSN, 2018b). Tujuan dari kajian ini adalah untuk memberikan dukungan dan verifikasi terhadap metode uji kandungan perak nitrat dalam tinta pemilu yang digunakan pada SNI 8666:2018, “Tinta penanda khusus pemilih berbahan perak nitrat (AgNO_3)”.

2. TINJAUAN PUSTAKA

Tinta pemilu dalam bahasa inggris dikenal dengan *Electoral ink*, *indelible ink*, *electoral stain* atau *phosphoric ink*; adalah barang cair berwarna(Kemendikbud, 2018) yang khusus digunakan untuk memberikan tanda pada jari pemilih. Tinta pemilu dapat dihasilkan dari bahan yang mengandung perak nitrat maupun dari bahan yang tidak mengandung perak nitrat atau menggunakan pewarna alam seperti gambir(Muchtar, Anova and Ardinal, 2017). Tinta penanda pemilih yang mengandung perak nitrat merupakan produk yang dihasilkan dari campuran bahan-bahan larutan perak nitrat, pewarna (ungu gentian) dan pelarut(Aal *et al.*, 2014). Perak nitrat dalam tinta pemilu akan meninggalkan tanda berwarna coklat-gelap yang melekat pada permukaan kulit dan kuku pada jari yang sulit untuk dihilangkan selama beberapa waktu tertentu dengan cara pencucian biasa, sedangkan warna ungu yang muncul pada tinta pemilu berasal dari warna ungu gentian yang melekat bersama dengan perak nitrat.

Perak nitrat (*silver nitrate*) merupakan senyawa kimia yang memiliki rumus molekul AgNO_3 (berat molekul = 169,89 g/mol), larut dalam air, dan pada konsentrasi tertentu dapat menyebabkan iritasi pada kulit(ILO.org, 2018). Kandungan perak nitrat dalam tinta pemilu memiliki kisaran persyaratan minimum dan maksimum. Nilai minimum dimaksudkan untuk menjaga kualitas penandaan tinta supaya tetap terlihat secara jelas dan tanda mampu bertahan selama kurun waktu tertentu atau tidak cepat luntur, sedangkan nilai maksimum bertujuan untuk mencegah kemungkinan terjadinya gangguan kesehatan terhadap pemilih seperti iritasi pada kulit. Kandungan perak nitrat dalam tinta pemilu memiliki kisaran fraksi massa antara 3%-4%(KPU RI, 2018a); dan menurut SNI 8666:2018 kandungan perak nitrat dalam tinta pemilu yang dipersyaratkan sebesar 3,6 – 4,0 (% fraksi massa)(BSN, 2018b).

Ungu gentian (gentian violet, methyl violet) merupakan suatu senyawa organik berwarna ungu yang memiliki nama IUPAC: *Tris(4-(dimethylamino)phenyl) methylum chloride*, dengan rumus molekul: $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$, dan berat molekul : 407,89 g.mol⁻¹. Gentian

violet digunakan sebagai pewarna untuk bahan kayu, kain sutra, nilon, kertas, pita kaset, pewarna biologi, dan pewarna kulit (Erdely and Sanders, no date). Gentian violet termasuk sebagai salah satu pewarna yang aman atau tidak menyebabkan gangguan kesehatan apabila digunakan pada kulit (Arbiser, 2009).

Titration argentometri merupakan salah satu metode titration yang melibatkan ion argentat (Ag^+) (Kuntari *et al.*, 2018). Pada titration argentometri terdapat 3(tiga) metode yang dapat digunakan, yaitu: metode Volhard, metode Mohr, dan Metode Fajans; perbedaannya diantaranya dapat dilihat dari indikator yang digunakan (Jeffery *et al.*, 1989).

Metode Volhard (*Volhard Method*) adalah suatu metode dalam analisis kimia untuk menentukan kandungan klorida, bromida, dan iodida melalui reaksi pengendapan dengan larutan AgNO_3 , dan selanjutnya kelebihan larutan AgNO_3 dititrasi dengan menggunakan larutan tiosianat (Merriam-Webster, 2019). Metode ini dikembangkan oleh Jakob Volhard seorang ilmuwan asal Jerman pada tahun 1874, pada saat titration digunakan larutan ammonium ferrisulfat (NH_4FeSO_4) sebagai indikator. Mekanisme reaksi dasar yang terjadi dalam metode Volhard adalah sebagai berikut:

Untuk mencegah pengendapan ion Fe^{3+} menjadi besi hidroksida, titration dilakukan pada suasana asam. Titik akhir titration ditunjukkan dengan terbentuknya larutan berwarna merah dari ion kompleks $[\text{AgSCN}]^{2+}$ (Bayrak *et al.*, 2009).

Metode Volhard merupakan metode analisis kuantitatif konvensional dengan kombinasi reaksi pengendapan dan titration atau titration kembali (*back-titration*) yang banyak diadopsi oleh metode uji standar baik nasional maupun luar negeri yang sekarang masih berlaku. Beberapa metode uji yang mengadopsi metode Volhard diantaranya: Metode uji standar ASTM D 1411 "*Water-Soluble Chlorides Present as Admixtures in Graded Aggregate Road Mixes*" digunakan untuk menetapkan kandungan ion klorida terlarut dalam agregat jalan (ASTM, 2009); Metode ISO 1841-1:1996 "*Meat and meat products -- Determination of chloride content -- Part 1: Volhard method*" digunakan untuk penentuan kandungan klorida dalam daging dan produk

daging (ISO, 1996); dan SNI 01-3556-2010 "Garam konsumsi beryodium", untuk menentukan kandungan NaCl dalam garam digunakan titration argentometri dengan menggunakan indikator K_2CrO_4 (BSN, 2010). Metode Volhard yang dimodifikasi atau dikombinasikan dengan teknik preparasi contoh yang tepat, memungkinkan untuk dapat digunakan dalam pengujian kandungan klorida maupun perak dalam contoh.

Validasi atau verifikasi merupakan hal yang mutlak diperlukan untuk mengkonfirmasi kehandalan suatu metode pengujian sebelum diterapkan di laboratorium. Menurut SNI ISO 17025:2008, "Validasi adalah konfirmasi melalui pengujian dan penyediaan bukti objektif bahwa persyaratan tertentu untuk suatu maksud terpenuhi". Validasi dilakukan terhadap metode tidak baku, metode hasil pengembangan sendiri, metode baku yang digunakan diluar lingkup yang dimaksud, dan metode baku yang dimodifikasi dan diperkuat; sedangkan verifikasi dilakukan terhadap metode yang sudah baku. (SNI ISO/IEC 17025:2008, 2008).

Validasi atau verifikasi metode pengujian merupakan serangkaian kegiatan yang dilakukan untuk membuktikan kualitas suatu metode pengujian terhadap parameter tertentu, seperti: selektifitas, limit deteksi (LoD) dan limit kuantifikasi (LoQ), daerah kerja, sensitifitas, akurasi, presisi, dan ketangguhan (*ruggeness/robustness*). Selektifitas dimaksudkan untuk mengetahui sejauhmana kemampuan suatu metode uji dalam menganalisis jenis dan atau kandungan unsur tertentu dalam suatu contoh material yang mengandung unsur-unsur lain. Limit Deteksi (LoD) adalah Konsentrasi terendah suatu analit dapat dideteksi oleh suatu metode pada tingkat kepercayaan tertentu. Limit Kuantifikasi (LoQ) merupakan konsentrasi terendah yang masih dapat diterima untuk penggunaan tertentu. Daerah kerja adalah hasil antara (interval) yang dapat diterima pada suatu metode uji. Batas bawah dari daerah kerja adalah nilai LoQ, sedangkan batas atas ditentukan dari nilai konsentrasi analit tertinggi yang masih dapat diterima. Akurasi menunjukkan sejauhmana nilai tunggal yang dihasilkan oleh suatu metode uji dibandingkan dengan nilai yang tertera pada standar (nilai acuan). Nilai akurasi dapat ditentukan dengan cara membandingkan nilai hasil pengukuran dengan nilai acuan. Presisi adalah nilai yang menunjukkan kedekatan hasil analisa yang diperoleh pada pengujian berulang (Magnusson and Ornemark, 2014).

Presisi dapat menggambarkan kemampuan sebaran hasil analisa, dan dapat

ditentukan dengan cara melakukan pengukuran berulang sebanyak 6 – 15 kali dengan menggunakan contoh material atau bahan acuan (Magnusson and Ornemark, 2014). Presisi dapat dibagi menjadi dua bagian, yaitu keterulangan (*repeatability*) dan ketertiruan (*reproducibility*). Pengujian repeatability dilakukan oleh satu personil yang sama terhadap contoh yang dilakukan secara berulang, minimal tujuh kali pengulangan. Reproducibility diuji dengan cara membandingkan hasil pengujian berulang yang dilakukan oleh personil atau laboratorium yang berbeda (Utami, 2017).

3. METODE PENELITIAN

Alat

Peralatan yang digunakan pada pengujian kandungan perak nitrat dalam tinta pemilu ini, adalah: Buret ukuran 25 mL, labu Erlenmeyer ukuran 100 mL, labu ukur, pipet seukuran, pemanas, dan alat-alat gelas (*glassware*) lainnya yang biasa digunakan di laboratorium.

Bahan

Bahan yang digunakan yaitu: contoh tinta pemilu (tinta penanda pemilih) yang diperoleh dari produsen tinta lokal; Larutan ammonium tiosianat 0,1 N – dibuat dengan cara melarutkan sebanyak 7,6 g NH_4SCN dalam 1 liter air, kemudian distandardisasi dengan larutan AgNO_3 0,1 N; Asam nitrat ($\text{bj}=1,42$); HNO_3 pekat; Larutan standar AgNO_3 0,1 N – dibuat dengan cara melarutkan 17,0 g AgNO_3 dalam air sampai 1 liter; Larutan indikator Fe(III) , $\text{NH}_4\text{Fe(SO}_4)_2$ 10% —dibuat dengan cara melarutkan 10 g ferri ammonium sulfat dengan 100 ml air dan ditambahkan 1 ml asam nitrat pekat; dan Aquadest.

Prosedur

Sebanyak 1 g contoh tinta ditimbang di dalam labu Erlenmeyer, kemudian ditambahkan 3 ml asam nitrat pekat. Campuran dipanaskan sampai warna tinta hilang, dan muncul asap putih; kemudian ditambahkan 10 ml aquadest. Setelah dingin, ke dalam larutan ditambahkan 3-5 tetes larutan indikator $\text{NH}_4\text{Fe(SO}_4)_2$ kemudian dititrasi dengan larutan standar ammonium tiosianat 0,1 M sampai mencapai titik akhir yang ditunjukkan dengan terbentuknya larutan berwarna merah-coklat. Sebagai blanko dilakukan titrasi terhadap larutan dengan perlakuan yang sama tanpa ditambahkan contoh tinta (BSN, 2018b).

Pengujian dilakukan di empat laboratorium, dua laboratorium internal instansi yang berbeda peralatan dan analisis (Lab-1 & Lab-2) serta dua laboratorium QC produsen (Lab-3 & Lab-4). Contoh tinta yang diuji sebanyak 2 (dua) buah, yang dihasilkan oleh produsen tinta yang berbeda (Tinta-A & Tinta-B). Contoh untuk keperluan penelitian disediakan oleh produsen tinta pemilu, karena tinta pemilu tidak dijual bebas.

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Tinta pemilu merupakan produk berupa campuran yang berwarna ungu. Warna ungu pekat pada larutan contoh akan mengganggu pengamatan titik akhir titrasi, sehingga perlu dihilangkan terlebih dahulu. Warna ungu pada larutan disebabkan oleh adanya senyawa organik *gentian violet*, untuk menghilangkannya dilakukan destruksi dengan menambahkan asam nitrat pekat kemudian dipanaskan. Larutan setelah destruksi berwarna agak kuning dan sedikit keruh (endapan putih). Larutan hasil destruksi harus bebas dari asam nitrous, yang dapat membentuk warna merah dengan asam tiosianat, sehingga dapat mengganggu pengamatan titik akhir titrasi.

Pelarut yang digunakan pada tinta pemilu bukan air, tetapi senyawa organik yaitu etanol. Etanol bersifat hidrofilik, sehingga contoh tinta mampu bereaksi dengan baik pada lingkungan titrasi berbasis air (H_2O), sehingga larutan penitrasi akan bereaksi dengan sempurna, tanpa mengalami kendala akibat sifat pelarutnya.

Pada saat titrasi, ion Ag^+ dalam larutan akan bereaksi dengan ion tiosianat, seperti ditunjukkan pada reaksi berikut:

Setelah ion Ag^+ bereaksi sempurna (habis), maka ion tiosianat akan bereaksi dengan ion Fe^{3+} (Indikator), sehingga mengalami reaksi berikut:

Larutan berwarna merah-coklat akan dihasilkan dari ion kompleks *fe-tiosianat*. Titrasi dilakukan dalam suasana konsentrasi asam nitrat 0,5 – 1,5 M, untuk menjaga kestabilan pembentukan ion kompleks $[\text{FeSCN}]^{2+}$ dan suhu titrasi dijaga supaya tidak melebihi 25°C untuk mencegah terurainya warna merah-coklat dari ion kompleks $[\text{FeSCN}]^{2+}$ (Jeffery *et al.*, 1989).

Repeatabilitas (*repeatability*) metode ditentukan dengan melakukan pengujian terhadap contoh produk tinta pemilu dari salah dua pabrik lokal. Pengujian dilakukan oleh

empat laboratorium uji terhadap dua contoh tinta, masing-masing laboratorium melakukan sebanyak 10 kali pengulangan, data hasil pengujian dicantumkan pada tabel 1.

Tabel 1 Pengujian Repeatabilitas

NO.	Tinta – A		Tinta – B	
	Lab-1	Lab-2	lab-3	lab-4
1	4.07	4.00	3.69	3.69
2	3.84	3.75	3.69	3.68
3	3.72	3.86	3.70	3.71
4	4.07	3.78	3.71	3.71
5	3.61	3.84	3.63	3.71
6	4.19	3.94	3.70	3.72
7	3.85	3.59	3.67	3.71
8	3.71	4.02	3.63	3.68
9	3.94	3.90	3.68	3.69
10	3.70	4.17	3.63	3.68
Rata-rata =	3.87	3.88	3.67	3.70
Nilai Min =	3.61	3.59	3.63	3.68
Nilai Maks =	4.19	4.17	3.71	3.72
STDEV =	0.192	0.161	0.032	0.015
RSD (%) =	4.965	4.154	0.866	0.408
CV Horwitz (%) =	3.263	3.261	3.289	3.285
1/2 CV Horwitz (%) =	1.631	1.631	1.644	1.643

Presisi Repeatabilitas suatu metode pengujian dinyatakan dapat “**diterima**” apabila nilai $\%RSD < \frac{1}{2}CV$ Horwitz. Tabel 1 menunjukkan nilai $\%RSD_{percobaan}$ dibandingkan dengan $\frac{1}{2}CV$ Horwitz untuk masing-masing laboratorium. yaitu: Lab-1 ($\%RSD > \frac{1}{2}CV$ Horwitz); Lab-2 ($\%RSD > \frac{1}{2}CV$ Horwitz); Lab-3 ($\%RSD < \frac{1}{2}CV$ Horwitz); dan Lab-4 ($\%RSD < \frac{1}{2}CV$ Horwitz); dengan demikian presisi repeatabilitas untuk Lab-1 dan Lab-2, tidak

dapat diterima, sedangkan untuk Lab-3 dan Lab-4; Presisi Repeatabilitasnya dapat diterima.

Reproducibility (reproducibility) metode ditentukan dengan melakukan pengujian terhadap dua contoh tinta pemilu yang berbeda oleh empat laboratorium, masing – masing melakukan pengulangan sebanyak 10 kali. Data hasil pengujian dicantumkan pada Tabel.2.

Tabel 2 Pengujian Reproducibility

NO.	Tinta – A		Tinta – B	
	Lab-1	Lab-2	lab-3	lab-4
1	4.07	4.00	3.69	3.69
2	3.84	3.75	3.69	3.68
3	3.72	3.86	3.70	3.71
4	4.07	3.78	3.71	3.71
5	3.61	3.84	3.63	3.71
6	4.19	3.94	3.70	3.72
7	3.85	3.59	3.67	3.71

8	3.71	4.02	3.63	3.68
9	3.94	3.90	3.68	3.69
10	3.70	4.17	3.63	3.68
Rata-rata =	3.877		3.686	
STDEV =	0.173		0.027	
%RSD =	4.457		0.745	
CV Horwitz (%) =	3.262		3.287	
2/3 CV Horwitz (%) =	2.175		2.191	

Presisi *Reproducibility* dalam laboratorium yang sama dinyatakan dapat diterima apabila nilai %RSD lebih kecil dari 2/3 CV Horwitz dan untuk *reproducibility* antar laboratorium dapat dinyatakan “Diterima” apabila nilai %RSD lebih kecil dari CV Horwitz. Tabel 2 menunjukkan bahwa nilai %RSD dibandingkan dengan CV Horwitz, untuk contoh Tinta - A, pengujian dilakukan oleh Lab-1 dan Lab-2, diperoleh nilai %RSD lebih besar dari 2/3 CV Horwitz ($4,457 > 2,175$); dan untuk contoh Tinta-B, pengujian dilakukan oleh Lab-3 dan Lab-4, diperoleh nilai %RSD lebih kecil dari 2/3 CV Horwitz ($0,745 < 2,191$) dengan demikian presisi *reproducibility* untuk contoh-A yang diuji di Lab-1 dan Lab-2 Tidak dapat Diterima, sedangkan presisi *reproducibility* untuk contoh Tinta-B yang diuji di Lab-3 dan Lab-4 dapat diterima.

Nilai presisi *repeatability* dan *reproducibility* dipengaruhi oleh berbagai faktor, diantaranya: kestabilan contoh, kalibrasi peralatan, reagen yang digunakan, dan personil pengujian. Lab-1 dan Lab-2 merupakan laboratorium yang baru melakukan pengujian dengan metode ini, pada saat pengujian perlu penyesuaian peralatan dan bahan yang digunakan, serta personil yang melaksanakan pengujian belum berpengalaman, sehingga hasil presisinya belum dapat diterima. Lab-3 dan Lab-4 merupakan laboratorium Quality Control pabrik, yang sehari-harinya melaksanakan pengujian sesuai metode ini dan didukung oleh personil yang berpengalaman, sehingga nilai presisinya dapat diterima.

Penentuan kandungan perak nitrat (AgNO_3) dalam tinta pemilu telah dilakukan dengan metode titrasi argentometri cara Volhard terhadap 2 (dua) produk tinta yang dihasilkan dari dua produsen tinta, diuji oleh 4 (empat) laboratorium, masing-masing contoh tinta di uji di dua laboratorium. Tinta pemilu merupakan produk yang diproduksi hanya untuk keperluan pemilihan saja, sehingga pabrik pembuat tinta cukup terbatas. Keterbatasan ketersediaan contoh, blanko, dan standar (CRM); menjadi penyebab

sedikitnya parameter verifikasi metode yang dapat diuji.

5. KESIMPULAN

Validasi metode penentuan kandungan perak nitrat dalam contoh tinta pemilu telah dilakukan. Berdasarkan hasil percobaan penentuan presisi metode pengujian, hasil pengujian *repeatability* diperoleh hasil sebagai berikut: Lab-1 (%RSD $> \frac{1}{2}$ CV Horwitz) = $4,965 > 1,631$; Lab-2 (%RSD $> \frac{1}{2}$ CV Horwitz) = $4,154 > 3,261$; Lab-3 (%RSD $< \frac{1}{2}$ CV Horwitz) = $0,866 < 1,644$; dan Lab-4 (%RSD $< \frac{1}{2}$ CV Horwitz) = $0,408 < 1,643$. Nilai *reproducibility* metode diperoleh dengan membanding hasil uji 4 (empat) lab terhadap 2 (dua) contoh tinta yang berbeda, dan diperoleh hasil sebagai berikut: Tinta - A didapat nilai %RSD lebih besar dari 2/3 CV Horwitz ($4,457 > 2,175$), dan untuk Tinta-B didapat nilai %RSD lebih kecil dari CV Horwitz ($0,745 < 2,191$). *Repeatability* dan *Reproducibility* yang dilakukan oleh Lab-1 dan Lab-2 tidak dapat diterima, sedangkan nilai *Repeatability* dan *Reproducibility* yang dilakukan oleh Lab-3 dan Lab-4 dapat diterima.

Metode ini merupakan metode yang murah dan sederhana, sehingga dapat dengan mudah diterapkan di industri kecil menengah (IKM) yang memproduksi tinta pemilu.

6. SARAN

Presisi pengujian kandungan perak nitrat dalam tinta pemilu dengan metode titrasi argentometri cara Volhard yang mengacu pada SNI 8666:2018 dipengaruhi oleh kondisi laboratorium dan contoh yang digunakan untuk pengujian. Nilai presisi metode yang lebih tepat dapat diperoleh dengan melakukan percobaan terhadap contoh yang sama dan dilakukan di beberapa laboratorium yang telah terakreditasi.

Parameter verifikasi metode yang lain, seperti: selektifitas, limit deteksi (LoD) dan limit kuantifikasi (LoQ), daerah kerja, sensitifitas, akurasi, dan ketangguhan (ruggeness/robustness); belum dapat dilakukan karena belum tersedianya standar atau CRM yang mampu tertelusur untuk produk tinta pemilu. Pengembangan standar atau CRM untuk produk tinta pemilu perlu didorong untuk lebih memperkuat validitas metode dan unjuk kerja laboratorium pengujian.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kepala Balai Besar Bahan dan Barang Teknik, PT. Tintamas, PT. Intimas, PT. Sigma Utama, Momon Darmana, Azis, Erlinda, dan Dwiyanto Wahyu, yang telah membantu penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Aal, L. B. Parmar, J.N, Patel, V.R. and Sen,D.J. (2014). Election Ink: Mechanism Based Reaction in The Playground of Functional Groups of Chemistry on Biochemistry. *WJPPS*, ISSN 2278 – 4357, 3(6), pp. 616–623.
- Arbiser, J. L. (2009) . Gentian Violet is Safe. *Journal of the American Academic of Dermatology*, 61(2), p. 359.
- ASTM. (2009). ASTM D1411-09, *Standard Test Methods for Water-Soluble Chlorides Present as Admixtures in Graded Aggregate Road Mixes*. doi: 10.1520/D1411-09.
- ASTM (2018) ASTM. Available at: <https://www.astm.org/search/fullsite-search.html?query=ink test method silver nitrate&resStart=0&resLength=10&top level=products-and-services&sublevel=standards-and-publications&dltype=allstd&> (Accessed: 3 September 2018).
- Bayrak, C. et al. (2009). A simulation on teaching volhard method., *Turkish Online Journal of Distance Education*. 10(3), pp. 105–116.
- BSN. (2010). *SNI 3556:2010 Garam konsumsi beryodium*.
- BSN. (2018a) SNI. Available at: <http://sispk.bsn.go.id/SNI/DaftarList> (Accessed: 27 June 2019).
- BSN (2018b) *SNI 8666:2018 Tinta penanda khusus pemilih berbahan perak nitrat (AgNO3)*.
- Erdely, H. and Sanders, P. (no date) 5. *Gentian violet*. Available at: www.fao.org/fileadmin/user_upload/ve tdrug/docs/15-2013-gentian-violet.pdf.
- ILO.org (2018) *ICSC 1116 - Silver Nitrate*. from: http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.d isplay?p_version=2&p_card_id=1116.
- ISO. (1996). ISO 1841-1:1996 Meat and meat products -- Determination of chloride content -- Part 1: Volhard method'.
- ISO. (2018) ISO. Available at: https://www.iso.org/search.html?q=silver nitrate determination of ink &hPP=10&idx=all_en&p=0 (Accessed: 3 September 2018).
- Jeffery, G. H. et al. (1989). *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis Fifth Edition, Longman Scientific and Technical*. from: <http://www.jgp.org/cgi/doi/10.1085/jgp.25.4.523>.
- Kemendikbud. (2018). *KBBI online*. Available at: <https://kbbi.web.id/tinta> (Accessed: 3 September 2018).
- KPU RI. (2018a). *Keputusan KPU RI No. 305 tahun 2018*.
- KPU RI. (2018b). *PKPU No.15 Tahun 2018*. doi: 10.15713/ins.mmj.3.
- Kuntari, K. et al. (2018). Validasi Metode Penentuan Amonium Klorida dalam Obat Batuk Hitam secara Titrimetri, *IJCA (Indonesian Journal of Chemical Analysis)*, 1(01), pp. 35–41. doi: 10.20885/ijca.vol1.iss1.art5.
- Magnusson, B. and Ornemark, U. (2014). *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods - A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, eurachem. EURACHEM. Available at: <http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/valid.pdf>.
- Merriam-Webster. (2019). Volhard Method *Merriam-Webster*. Merriam-Webster Incorporated. Available at: <https://www.merriam-webster.com/dictionary/Volhard method>.
- Muchtar, H., Anova, I. T. and Ardinal, A. (2017). Pengaruh Penggunaan

Senyawa Pengomplek dan Bahan Tambahan Terhadap Mutu Tinta Pemilu dari Ekstrak Gambir (*Uncaria gambir* Roxb). *Jurnal Litbang Industri*, 4(2), p. 89. doi: 10.24960/jli.v4i2.641.89-96.

SNI ISO/IEC 17025:2008. (2008). Persyaratan umum kompetensi laboratorium pengujian dan laboratorium kalibrasi',

BSN, pp. 1–32.

Utami, A. R. (2017). Verifikasi Metode Pengujian Sulfat Dalam Air dan Air Limbah Sesuai SNI 6989.20:2009. *Jurnal Teknologi Proses dan Inovasi Industri*. 2(1):19-25.