

METODE ANALISIS UNTUK PENENTUAN UNSUR AS DAN SB MENGGUNAKAN ICP AES PLASMA 40

Arif Nugroho, Hendro Wahyono, S. Fatimah

Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir

ABSTRAK

METODE ANALISIS UNTUK PENENTUAN UNSUR As DAN Sb MENGGUNAKAN ICP AES PLASMA 40. Metode analisis ini ditujukan untuk menganalisis unsur yang mempunyai panjang gelombang 200 nm atau dibawahnya. Aliran gas N₂ digunakan untuk menghilangkan pengaruh udara di dalam sistem optik. Pada penelitian ini digunakan variasi tekanan aliran gas N₂ untuk mendapatkan hasil pengukuran dengan limit deteksi yang kecil. Tahapan pengujian meliputi pembatasan spektrum pengukuran, limit deteksi, linieritas standar, presisi dengan uji riptabilitas dan akurasi dengan pengukuran bahan standar yang memiliki konsentrasi pada daerah linier. Pembatasan spektrum pengukuran dilakukan untuk mendapatkan bentuk spektrum yang baik dan ketepatan pengukuran pada panjang gelombangnya. Limit deteksi dihitung dengan cara melakukan pengukuran intensitas setiap unsur sebanyak 7 (tujuh) kali dalam larutan blangko. Linieritas standar dilakukan dengan cara mengukur intensitas larutan standard untuk setiap konsentrasi yang berbeda. Riptabilitas dilakukan dengan cara pengukuran ulang terhadap salah satu standard, kemudian dihitung nilai chi square pada tingkat kepercayaan yang digunakan. Hasil penelitian yang baik diperoleh pada aliran gas N₂ dengan tekanan 20 psi dimana panjang gelombang As dan Sb adalah 193,759 nm dan 206,833 nm. Limit deteksi unsur As dan Sb adalah 1,2844 ppm dan 1,0785 ppm. Linieritas standard unsur As dan Sb diperoleh mulai dari konsentrasi 1,2844 ppm dan 1,0785 ppm. Riptabilitas untuk unsur As dan Sb masuk dalam range tingkat kepercayaan 95%, hal ini didasarkan pada keberterimaan nilai chi square yang diperoleh. Sedangkan akurasi untuk As dan Sb sebesar 97,81 % dan 96,49 %.

ABSTRACT

ANALYSIS METHOD FOR DETERMINATION OF As AND Sb USING ICP AES PLASMA 40. The analysis method is objected to analyze element that have wavelength 200 nm or below. N₂ gas stream is used to eliminate the influence of air presence in optic system. In this research the pressure of N₂ stream is used variably to get the result of measurements that have low detection limit. The examination steps include the limitation of measurement spectrum, detection limit, standard linearity, and precision test by repeatability test and accuracy test by measurement of standard materials which have concentration at the linear area. The limitation of measurement spectrum is conducted to get good spectrum and measurement accuracy at own wavelength. The detection limit is counted by measuring the intensity of blank solution. Standard Linearity test is conducted by measuring intensity of standard solution for different concentrations. The repeatability test is conducted by repeating the measurements one of standard that therefore it is calculated the chi square value at the used trust value. The good result is obtained at pressure of N₂ stream 20 psi, and the wavelength for As and Sb are 193.759 nm and Sb 206.833 nm. Detection limit for As and Sb are 1.2844 ppm and 1.0785 ppm. Standard linearity for As is obtained from the concentration 1.2844 ppm and 1.0785 ppm. Repeatability for As and Sb present in trust level range 95%, this is based on acceptance value of chi square that be resulted. While precision for As and Sb are 97.81 % and 96.49 %.

PENDAHULUAN

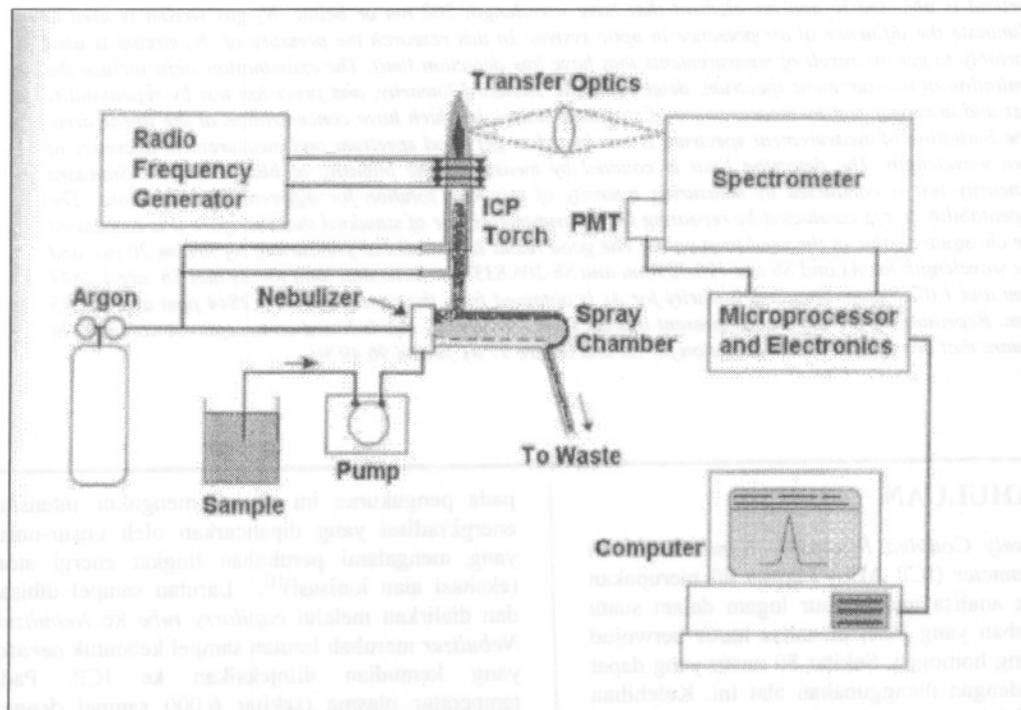
Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer (ICP AES) Plasma 40 merupakan alat untuk analisa unsur-unsur logam dalam suatu bahan. Bahan yang akan dianalisa harus berwujud larutan yang homogen. Sekitar 80 unsur yang dapat dianalisa dengan menggunakan alat ini. Kelebihan alat ini adalah sangat selektif dan dapat digunakan untuk mengukur beberapa unsur sekaligus secara berurutan dalam setiap pengukuran. Prinsip umum

pada pengukuran ini adalah mengukur intensitas energi/radiasi yang dipancarkan oleh unsur-unsur yang mengalami perubahan tingkat energi atom (eksitasi atau ionisasi)^[1]. Larutan sampel dihisap dan dialirkan melalui *capillary tube* ke *Nebulizer*. *Nebulizer* merubah larutan sampel kebentuk *aerosol* yang kemudian diinjeksikan ke ICP. Pada temperatur plasma (sekitar 6.000 sampai dengan 8.000 °C)^[2], sampel-sampel akan teratomisasi dan tereksitasi. Atom yang tereksitasi akan kembali ke keadaan awal (*ground state*) sambil memancarkan

sinar radiasi. Sinar radiasi ini didispersi oleh komponen optik. Sinar yang terdispersi, secara berurutan muncul pada masing-masing panjang gelombang unsur dan dirubah dalam bentuk sinyal listrik yang besarnya sebanding dengan sinar yang dipancarkan oleh besarnya konsentrasi unsur. Sinyal listrik ini kemudian diproses oleh sistem pengolahan data^[3]. Gambar skema alat ICP AES Plasma 40 dapat dilihat pada Gambar 1.

Alat ini mempunyai kelemahan yaitu kurang sensitif terhadap pengukuran unsur yang mempunyai panjang gelombang dibawah 200 nm. Sebagai contoh pada pengukuran As dengan panjang gelombang 193,759 nm dan Sb 206,833 nm (daerah ultraviolet), keterbatasan pengukuran tersebut ditunjukkan dengan nilai limit deteksi yang diperoleh. Pada kondisi pengukuran normal (tanpa asupan gas N₂) diperoleh limit deteksi 2,4370 ppm untuk As dan 3,8625 ppm untuk unsur Sb. Batasan kandungan Arsen (As) dalam limbah cair industri untuk baku mutu limbah cair golongan II adalah 0,5 ppm^[4], sehingga untuk dapat mengukur kandungan As dan Sb dalam sampel limbah diperlukan suatu metode pengukuran tertentu. Di dalam ICP AES Plasma 40 untuk mengatasi keterbatasan pengukuran ini ada dua cara yang digunakan yaitu dengan pengaturan kondisi di sistem plasma dan

sistem optik. Pada penelitian ini dilakukan pengaturan kondisi pengukuran menggunakan asupan aliran gas N₂ di sistem optiknya. Gas N₂ berfungsi untuk mengusir pengaruh uap air yang terkandung dalam udara atmosfer. Uap air akan menyerap sinar emisi yang dihasilkan dari plasma dikarenakan uap air mempunyai serapan transmisi ultraviolet pada panjang gelombang antara 180 - 195 nm^[5], akibatnya jumlah sinar emisi yang ditangkap oleh detektor menjadi berkurang. Dengan mengalirkan gas N₂ pada sistem optik diharapkan jumlah sinar emisi yang dihasilkan akan seluruhnya tertangkap oleh detektor. Tekanan pengaliran gas N₂ diatur sedemikian rupa sehingga diperoleh kondisi optimum pengukuran. Untuk menyelesaikan permasalahan diatas maka pada penelitian ini dipelajari metode analisis menggunakan alat ICP AES Plasma 40 untuk menentukan unsur As dan Sb menggunakan tambahan aliran gas N₂ yang bertujuan untuk meningkatkan efisiensi alat yang meliputi: pembatasan spektrum pengukuran, limit deteksi, linieritas standar, presisi dan akurasi dengan pengukuran bahan standar yang memiliki konsentrasi pada daerah linier^[6]. Pengujian-pengujian di atas perlu dilakukan selain dapat meningkatkan unjuk kerja alat dan kualitas personil juga dapat meningkatkan kepercayaan terhadap hasil pengukuran.



Gambar 1. Skema alat ICP AES Plasma 40.

TATA KERJA

Bahan

Pada penelitian ini digunakan bahan-bahan antara lain: larutan standar As, Sb bersertifikat (produksi SPEX), gas Argon HP, gas N₂ HP, HNO₃ dan aquadest.

Peralatan

Alat yang digunakan adalah ICP AES Plasma 40 dengan merk Perkin Elmer dan beberapa peralatan gelas untuk melakukan preparasi.

Tahapan Kerja

1. Persiapan sampel

Dibuat larutan standar As dan Sb pada berbagai konsentrasi dengan cara mengencerkan larutan standar induk As dan Sb menggunakan larutan HNO₃ 1,5 % ^b/_b, sebagai blangko dipakai larutan HNO₃ 1,5 % ^b/_b.

2. Pelaksanaan Penelitian

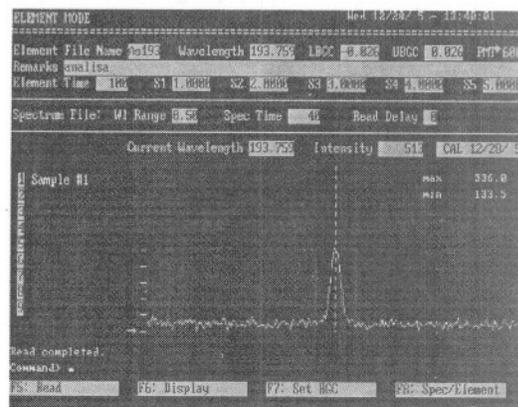
- Sebelum dilakukan pengukuran terhadap larutan standar maka perlu menyiapkan kondisi operasi eksternal diantaranya suhu ruangan berkisar antara 18-20 °C dan exhaust ruangan berfungsi dengan baik.
- Metode analisis dilakukan dengan melakukan pengukuran larutan standar As dan Sb pada berbagai konsentrasi dengan tekanan aliran gas N₂ yang berbeda yaitu 5, 10 dan 20 psi. Pengaliran gas N₂ dilakukan selama 1 jam sebelum pengaliran gas Ar dan selama proses pengukuran berlangsung. Pengujian untuk setiap tekanan aliran gas N₂ meliputi: pembatasan spektrum pengukuran, limit deteksi, linieritas standar, presisi dan akurasi dengan pengukuran bahan standar yang memiliki konsentrasi pada daerah linier. Pembatasan spektrum pengukuran dilakukan dengan melakukan pengukuran sampel standar pada konsentrasi optimum berdasar buku petunjuk alat yaitu 100 ppm, limit deteksi dan linieritas standar dilakukan dengan melakukan pengukuran sampel blangko dan standar pada berbagai macam konsentrasi masing-masing sebanyak 7 (tujuh) kali pengulangan, selanjutnya besaran presisi dan akurasi diperoleh dari pengukuran sampel standar yang memiliki konsentrasi

pada daerah linier sebanyak 7 (tujuh) kali pengukuran dan dihitung nilai *chi square* pada tingkat kepercayaan 95 %.

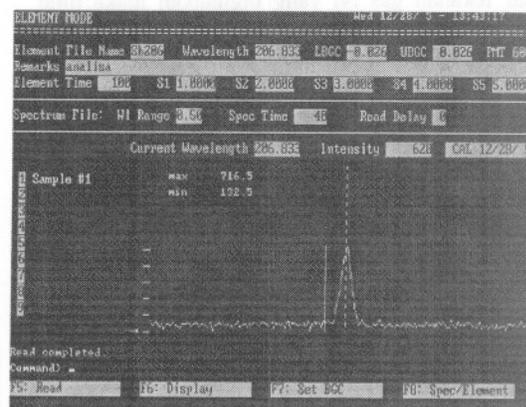
Hasil dan Pembahasan

Pembatasan Spektrum Pengukuran

Pengukuran sampel standar As dan Sb dilakukan pada konsentrasi 100 ppm (sesuai dengan buku petunjuk alat ICP AES Plasma 40) pada λ 193,759 nm untuk As dan 206,833 nm untuk Sb. Pengukuran ini berfungsi untuk mencari kondisi optimum pengukuran. Pengukuran pada panjang gelombang dan mengatur latar yang tepat sehingga memberikan hasil spektrum yang berbentuk lancip dan mempunyai koreksi latar yang kecil. Gambar spektrum As dan Sb ditunjukkan pada Gambar 2 dan 3.



Gambar 2. Spektrum As.



Gambar 3. Spektrum Sb.

Limit Deteksi dan Linieritas Standar

Limit deteksi (*LoD*) diperoleh dengan mengukur intensitas larutan blangko sebanyak 7 (tujuh) kali, selanjutnya dikonversi kepersamaan kurva kalibrasi yang merupakan hubungan antara konsentrasi dan intensitas. Hasil konsentrasi blangko sebanyak 7 data dihitung konsentrasi rata-rata (*Xrt*) dan standar deviasinya (*SD*). Untuk mengetahui nilai limit deteksi dihitung dengan menggunakan rumus^[6]:

$$LoD = Xrt + (3 \times SD) \quad (1)$$

Linieritas standar dilakukan untuk mendapatkan tingkat ketelitian pengukuran yang lebih tinggi, linieritas dilakukan dengan mengukur intensitas standar pada setiap konsentrasi yang berbeda. Hasil linieritas yang baik ditunjukkan dengan nilai koefisien linier regresi yang mendekati 100 % atau 1. Hasil limit deteksi dan linieritas standar untuk setiap pengukuran As dan Sb pada variasi tekanan dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Hubungan tekanan dengan nilai limit deteksi dan koefisien linier regresi.

Tekanan gas N ₂ (psi)	Limit deteksi (ppm)		Koefisien linier regresi (R ²)	
	As	Sb	As	Sb
5	1,7091	2,6317	0,9843	0,9952
10	1,5623	1,4573	0,9941	0,9955
20	1,2844	1,0785	0,9998	0,9925

Dari Tabel 1 terlihat bahwa dengan semakin besar tekanan gas N₂ yang digunakan maka nilai limit deteksi pengukuran yang diperoleh semakin kecil, hal ini dapat dikatakan bahwa asupan gas N₂ dapat berfungsi menghilangkan pengaruh uap air yang terkandung dalam udara atmosfer di lingkungan sistem optik. Jumlah sinar emisi yang dihasilkan dari plasma dapat terukur secara maksimal oleh detektor. Adanya hal tersebut maka dapat dikatakan bahwa adanya gas N₂ dapat menghilangkan pengaruh unsur pengganggu (uap air) dalam sistem optik khususnya untuk pengukuran unsur yang mempunyai panjang gelombang dibawah 200 nm dan meningkatkan sensitifitas pengukuran.

Linieritas standar ditentukan dari pengukuran sampel unsur untuk tiap konsentrasi yang berbeda, dimana pengukuran dilakukan pada

konsentrasi rendah (0,2 ppm) sampai dengan konsentrasi yang tinggi (100 ppm). Konsentrasi tertinggi dibatasi sampai dengan 100 ppm, hal ini untuk menghindari kejenuhan selang pipa masukan pada alat. Pada Tabel 1 terlihat bahwa koefisien regresi dari persamaan linier sekitar 0,9843 hingga 0,9998. Nilai koefisien regresi yang lebih besar dari 0,98 hal ini menunjukkan kesesuaian persamaan linier digunakan untuk evaluasi data pengukuran^[7].

Presisi dan akurasi

Presisi pengukuran ditentukan dengan melakukan uji riptabilitas. Riptabilitas pengukuran dilakukan dengan mengukur sampel standar yang memiliki konsentrasi pada daerah linier. Untuk mengetahui keberterimaan dari hasil yang diperoleh maka dilakukan uji *chi square* (*X*²), yang dihitung dengan menggunakan rumus:

$$X^2 = \sum(Xi - Xrt)^2 / Xrt \quad (2)$$

Pada umumnya derajat kepercayaan yang diambil untuk pengukuran secara spektrometri sebesar 95 %^[6]. Pada tabel *chi square* untuk harga df 6 dan derajat kepercayaan 95 % diperoleh nilai 12,6^[7]. Syarat keterimaan berdasarkan *chi square* adalah nilai *X*² pengukuran lebih kecil atau sama dengan nilai yang diperoleh pada tabel *chi square*.

Tabel 2. Nilai *chi square* dan akurasi.

Tekanan gas N ₂ (psi)	Nilai <i>chi square</i>		Akurasi (%)	
	As	Sb	As	Sb
5	0,8143	1,4921	93,20	89,40
10	4,4485	2,3751	96,69	96,49
20	1,0502	1,2756	97,81	93,55

Pada Tabel 2 terlihat bahwa nilai *chi square* ada dibawah nilai *chi square* tabel sehingga dikatakan bahwa hasil yang diperoleh dari analisis dapat diterima.

Akurasi dilakukan dengan mengukur sampel standar yang memiliki konsentrasi pada daerah linier selanjutnya dibandingkan dengan nilai sertifikat. Pada tabel 2 terlihat bahwa pada tekanan gas N₂ 20 psi diperoleh nilai akurasi yang tinggi. Nilai akurasi yang tinggi menggambarkan bahwa ketepatan pengukuran.

Kesimpulan

Telah dilakukan penelitian metode analisis menggunakan alat ICP AES Plasma 40 untuk penentuan unsur As dan Sb. Adanya pengaliran gas N₂ pada sistem optik dapat menaikkan kinerja alat, hal ini dapat ditunjukkan dengan perolehan limit deteksi yang lebih kecil dibanding tanpa gas N₂. Untuk pengukuran As dan Sb dalam air limbah perlu dilakukan preparasi awal dengan metode penguapan terlebih dahulu. Metode analisis ini valid untuk konsentrasi diatas 1 ppm.

UCAPAN TERIMA KASIH

Kami mengucapkan terima kasih kepada Bapak. Drs. Yusuf Nampira MT., Yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan pada penulisan makalah ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. ANONIM, *Operation Manual ICP AES*, PHILLIPS PV 8030, Netherland, 1989.

2. CHARLES B. BOSS and KENNETH J. FREDEEN, *Concept, Instrumentation, and Technique in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, Second Edition, Perkin Elmer, USA, 1997.
3. SITI AMINI, *Spektrometri Emisi*, Pelatihan dan Keahlian Analisis Kimia Bahan Nuklir secara Spektrometri, PUSDIKLAT BATAN, Serpong, 1997.
4. ANONIM, *Persyaratan Kandungan Unsur Dalam Limbah Cair Industri*, Keputusan Gubernur Jawa Barat No. 6 tahun 1999, Jabar, 1999.
5. GALEN W. EWING, *Instrumental Methods Of Chemical Analysis*, Fifth Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1985.
6. YULIA KANTASUBRATA, *Validasi Metode, Ketidakpastian Pengukuran Hasil Uji Laboratorium*, PUSDIKLAT BATAN, Serpong, 2003.
7. ROBERT L. ANDERSON, *Practical Statistics for Analytical Chemists* Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1987.

Lampiran

Tabel 3. Data analisa unsur As pada tekanan gas N₂ 5 psi.

Sample (ppm), x	Intensitas, y		keterangan
		rata-rata	
Blangko (0,0000)	-20;-11;-14;-7;-18;-15;-21	-15,1429	$R^2 = 0,9843$ $y = 2,7644 x - 4,8250$ LoD = 1,7091 Nilai chi square = 0,8143 Akurasi = 93,20 %
0,2000		-14,1429	
0,5000		-7,1429	
1,0000		-4,7143	
5,0000		11,2857	
10,0000		30,7143	
20,0000		73	
40,0000		119	
50,0000		123,2857	
60,0000		151,7143	
Uji rpitabilitas (50,0000)	127;124;118;114;125;124;136	124	

Tabel 4. Data analisa unsur As pada tekanan gas N₂ 10 psi.

Sample (ppm), x	Intensitas, y		keterangan
		rata-rata	
Blangko (0,0000)	-20;-8;-17;-14;-15;-13;-20	-15,2857	$R^2 = 0,9941$ $y = 2,7869 x - 6,9455$ LoD = 1,5623 Nilai chi square = 4,4485 Akurasi = 96,69 %
0,2000		-14,1429	
0,5000		-7,7143	
1,0000		-4,2857	
5,0000		12,8571	
10,0000		24,5714	
20,0000		61	
40,0000		111,4286	
50,0000		129,2857	
60,0000		153,1429	
Uji rpitabilitas (60,0000)	156;130;140;173;173;139;151	131,7143	

Tabel 5. Data analisa unsur As pada tekanan gas N₂ 20 psi.

Sample (ppm), x	Intensitas, y		keterangan
		rata-rata	
Blangko (0,0000)	-17;-26;-26;-34;-25;-22;-18	-24	$R^2 = 0,9998$ $y = 8,4576 x - 17,6299$ LoD = 1,2844 Nilai chi square = 1,0502 Akurasi = 97,81 %
0,2000		-11,5714	
0,5000		-10,5714	
1,0000		-7,4286	
5,0000		23,8571	
10,0000		70,5714	
20,0000		151,2857	
40,0000		323,5714	
50,0000		397,4286	
60,0000		483,1429	
100,0000		834,5714	
Uji rpitabilitas (50,0000)	358;372;424;411;392;421;394	396	

Tabel 6. Data analisa unsur Sb pada tekanan gas N₂ 5 psi.

Sample (ppm), x	Intensitas, y		keterangan
		rata-rata	
Blangko (0,0000)	-15;-8;-18;-18;-3;-23;-18	-14,7143	$R^2 = 0,9952$ $y = 5,0063 x - 7,2705$ LoD = 2,6317 Nilai chi square = 1,4921 Akurasi = 89,40 %
0,2008		-13,7143	
0,5020		-7,4286	
1,0040		-2,8571	
2,0080		4,2857	
5,0200		18,5714	
10,0400		44,8571	
50,2000		270,8571	
60,2400		311,5714	
80,3200		364,8571	
Uji rpitabilitas (50,2000)	279;274;267;304;276;241;268	272,7143	

Tabel 7. Data analisa unsur Sb pada tekanan gas N₂ 10 psi.

Sample (ppm), x	Intensitas, y		keterangan
		rata-rata	
Blangko (0,0000)	-8;-15;-16;-5;-12;-15;-8	-11,2857	$R^2 = 0,9955$ $y = 5,3058 x - 6,0899$ LoD = 1,4573 Nilai chi square = 2,3751 Akurasi = 96,49 %
0,2008		-6,1429	
0,5020		-5	
1,0040		-3	
2,0080		5,4286	
5,0200		21,1429	
10,0400		43,4286	
50,2000		270,7143	
60,2400		345,7143	
80,3200		289,8571	
Uji rpitabilitas (50,2000)	292,256,240,265,244,302,283	268,8571	

Tabel 8. Data analisa unsur Sb pada tekanan gas N₂ 20 psi.

Sample (ppm), x	Intensitas, y		keterangan
		rata-rata	
Blangko (0,0000)	-27;3;-18;-3;-4;-5;-7	-8,7143	$R^2 = 0,9925$ $y = 12,0389 x - 8,9848$ LoD = 1,0785 Nilai chi square = 1,2756 Akurasi = 93,55 %
0,1004		-6,4286	
0,2008		-4,7143	
0,5020		2	
1,0040		4	
2,0080		15,1429	
5,0200		68,2857	
10,0400		154,1429	
20,0800		305,2857	
30,1200		341,8571	
60,2400		860,5714	
80,3200		994,7143	
100,4000		1123,1429	
Uji ripitabilitas (30,1200)	339;327;327;393;309;365;368	346,8571	