

KARAKTERISASI SAMPEL UJI BANDING MATRIKS LINGKUNGAN

Syukria Kurniawati, Diah Dwiana Lestiani, Natalia Adventini,
Indah Kusmartini dan Woro Yatu Niken Syahfitri

Pusat Sains dan Teknologi Nuklir Terapan-BATAN, Jl. Tamansari no. 71 Bandung

ABSTRAK

KARAKTERISASI SAMPEL UJI BANDING MATRIKS LINGKUNGAN. Analisis Aktivasi Neutron (AAN) merupakan salah satu metode analisis unsur yang penggunaannya meluas di berbagai bidang salah satunya lingkungan. Aplikasi AAN pada sampel lingkungan berupa abu terbang batubara dan sedimen dilakukan dalam rangka uji banding antar laboratorium BATAN. Sampel diperoleh dari PSTBM selaku koordinator uji banding. Sampel dikeringkan dalam oven bersuhu 110°C selama 2 jam dan dihomogenkan. Iradiasi sampel dilakukan di rabbit system PRSG G.A Siwabessy, selama 1-2, 15 dan 120 menit kemudian dicacah menggunakan spektrometer gamma detektor resolusi tinggi HPGe. Evaluasi kinerja laboratorium berdasarkan Z-score. Dilakukan pula evaluasi terhadap akurasi dan presisi berdasarkan kriteria IAEA. Dari hasil analisis, diperoleh unsur-unsur yang terkandung dalam abu terbang batubara adalah Al, As, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sb, Se, Sr, Th, Ti, U dan V. Unsur-unsur yang terkandung dalam sampel sedimen adalah Al, As, Cr, Co, Fe, K, Sb, Ti, U, V dan Zn. Hasil evaluasi menggunakan z-score, hampir semua unsur yang dilaporkan pada kedua sampel masuk kategori memuaskan ($-2 < Z < 2$), kecuali 4 unsur pada sampel abu terbang batubara yaitu Al, Cr, Fe dan Sr masuk kategori kurang memuaskan ($-3 \leq Z \leq 3$). Unsur Mg dan Se pada sampel abu terbang batubara tidak dinyatakan statusnya oleh penyelenggara terkait adanya variasi data dari lab peserta uji banding sehingga tidak dilakukan pengolahan data lebih lanjut.

Katakunci : karakterisasi, AAN, uji banding

ABSTRACT

CHARACTERIZATION ENVIRONMENTAL MATRIX SAMPLES OF LABORATORY INTERCOMPARISON. Neutron Activation Analysis (NAA) is one of elemental analysis method that widely applied in several field including environment. NAA application in environmental samples coal fly ash and sediment was carried out in order to BATAN laboratory intercomparison. The samples were obtained from PSTBM as coordinator. Samples were dried in oven with temperature 110°C for 2 hours and homogenized. Samples were irradiated in rabbit system PRSG G.A Siwabessy, for 1-2, 15 and 120 minutes then counted using gamma spectrometer with HPGe detector. Laboratory performance evaluation based on z-score. accuracy and precision evaluation based on IAEA criteria were also performed. From the analysis, the elements in fly ash Al, As, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sb, Se, Sr, Th, Ti, U and V were obtained. The elements in the sediment samples Al, As, Cr, Co, Fe, K, Sb, Ti, U, V and Zn were also obtained. Evaluation results using the z-score, almost all the elements reported in the second samples categorized as satisfactory ($-2 < Z < 2$), except the 4 elements in fly ash samples Al, Cr, Fe and Sr are categorized not satisfactory (≤ -3

3≤Z). The status of Mg and Se in fly ash samples are not declared by the organizers related to the variation of data from comparative lab test participants so that no further data processing performed.

Keywords: characterization, NAA, laboratory intercomparison

1. PENDAHULUAN

Seiring meningkatnya permasalahan lingkungan akibat aktivitas manusia seperti transportasi dan industri, diperlukan langkah-langkah yang konkrit dalam mengatasi permasalahan tersebut. Kebijakan yang diambil akan sangat bergantung pada jenis dan sumber pencemaran lingkungan. Untuk itu diperlukan analisis yang tepat untuk menentukan jenis dan sumber pencemar melalui kegiatan karakterisasi sampel lingkungan seperti sampel tanah, sedimen, udara, abu terbang batubara dan sebagainya [1].

Salah satu metode analisis yang banyak digunakan untuk karakterisasi sampel lingkungan adalah analisis aktivasi neutron (AAN), yaitu suatu teknik analisis nuklir yang memiliki beberapa keunggulan diantaranya: tidak memerlukan *treatment* secara kimia baik sebelum dan sesudah iradiasi (sering disebut dengan analisis non-destruktif), dapat mendeteksi sampai *trace level*, memiliki selektivitas tinggi, serta dapat mendeteksi multi-elemen secara simultan [2].

Pemilihan metode untuk analisis unsur dalam sampel lingkungan harus memenuhi *fitness for purpose* yang meliputi *quality assurance/QA* dan *quality control/QC*. Tujuan dari prosedur QA/QC adalah untuk meminimalisir kesalahan random dan kesalahan sistematis terkait dengan beberapa tahapan yang terlibat dalam proses analisis [3].

Jaminan mutu hasil pengujian ditentukan oleh kemampuan laboratorium dalam membuktikan kualitas data analisisnya, salah satunya dengan mengikuti uji banding antar laboratorium maupun uji profisiensi. Uji banding juga merupakan pendekatan yang tepat untuk mengevaluasi unjuk kerja suatu metode analisis [4].

Uji banding maupun uji profisiensi merupakan salah satu prosedur yang efektif untuk penjaminan mutu/quality assurance (QA) dan pemantauan kinerja di laboratorium pengujian.

Sedangkan untuk laboratorium peserta, uji profisiensi bermanfaat untuk meningkatkan kualitas kinerja laboratorium. Oleh karena itu kegiatan uji banding maupun uji profisiensi dilakukan secara luas untuk sampel berbagai matriks seperti pangan, medis, lingkungan, industri dan geologi [5].

Laboratorium Pusat Sains dan Teknologi Nuklir Terapan (PSTNT) sebagai salah satu laboratorium pengujian yang menggunakan metode AAN dan telah terakreditasi Komite Akreditasi Nasional (KAN) sejak tahun 2006 mengikuti uji banding antar laboratorium AAN di lingkup BATAN. Uji banding antar laboratorium BATAN diselenggarakan oleh Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju (PSTBM). Sampel uji adalah abu terbang batubara dan sedimen. Karakterisasi sampel dilakukan menggunakan metode AAN.

Uji banding dilakukan untuk meningkatkan kemampuan laboratorium AAN dalam analisis unsur, khususnya unsur dalam cuplikan lingkungan dan mengetahui unjuk kerja metode AAN yang dikembangkan sesuai dengan persyaratan SNI ISO/IEC 17025:2008. Selain itu, uji banding bertujuan untuk mempererat jalinan kerja sama di antara laboratorium AAN, khususnya BATAN serta meningkatkan kemampuan laboratorium dalam menyelenggarakan uji profisiensi. Dengan meningkatnya kemampuan laboratorium penyelenggara uji banding di lingkup BATAN, diharapkan kedepannya dapat menjadi Laboratorium Penyelenggara Uji Profisiensi (LPUP)-KAN, mengingat kompetensi AAN di Indonesia hanya dapat dilakukan oleh BATAN.

2. TEORI

Analisis aktivasi adalah suatu metode penentuan unsur berdasarkan konversi inti stabil

menjadi inti radioaktif melalui reaksi inti dan pengukuran hasil reaksi tersebut. Pada AAN, reaksi inti terjadi melalui penembakan bahan yang akan dianalisis dengan neutron dan menghasilkan radioaktivitas imbas [2]. Besarnya radioaktivitas imbas dinyatakan dengan persamaan:

$$A = N\phi\sigma(1 - e^{-0,693\frac{t_i}{T}})e^{-0,693\frac{t_d}{T}} \quad (1)$$

di mana A radioaktivitas imbas pada saat iradiasi selesai (*disintegration per second*), N jumlah atom yang diiradiasi dalam sampel, ϕ fluks neutron (neutron $\text{cm}^{-2}\text{detik}^{-1}$), σ tampang lintang serapan neutron (cm^2), t_i waktu iradiasi (detik), t_d waktu peluruhan (detik) dan T umur paro radionuklida yang terbentuk (detik) [1]. Teknik AAN mempunyai spesifitas dan sensitifitas yang tinggi untuk analisis unsur dengan konsentrasi yang sangat rendah hingga orde pikogram [6].

Uji banding AAN yang diikuti oleh lab PSTNT, menggunakan uji statistika untuk menilai hasil dari laboratorium peserta meliputi z-score serta penilaian yang mengacu pada uji profisiensi yang dilakukan oleh Badan Tenaga Atom Internasional (IAEA = *International Atomic Energy Agency*) meliputi bias relatif, μ -test, akurasi dan presisi [7]. Bias relatif digunakan untuk mengevaluasi bias dari hasil laboratorium terhadap nilai referensi dan dinyatakan dalam persen.

$$\text{Biasrelatif} = \frac{\text{nilai}_{\text{analisis}} - \text{nilai}_{\text{sertifikat}}}{\text{nilai}_{\text{sertifikat}}} \times 100\% \quad (2)$$

Nilai μ_{test} ditentukan dengan persamaan berikut:

$$\mu_{\text{test}} = \frac{|\text{nilai}_{\text{sertifikat}} - \text{nilai}_{\text{analisis}}|}{\sqrt{\text{Unc}_{\text{sertifikat}}^2 + \text{Unc}_{\text{analisis}}^2}} \quad (3)$$

Nilai analisis merupakan nilai yang dikeluarkan oleh laboratorium peserta; *Unc* sertifikat menunjukkan ketidakpastian dari nilai sertifikat dan *Unc* analisis menunjukkan ketidakpastian dari nilai yang dikeluarkan oleh laboratorium. Status hasil analisis dibandingkan dengan nilai sertifikat menggunakan μ -test ditampilkan pada Tabel 1 [8].

Tabel 1. Nilai μ -test dan statusnya

Nilai μ -test	Probabilitas	Status
$\mu < 1,64$	Lebih dari 0,1	Hasil yang dilaporkan tidak berbeda nyata dari nilai sertifikat
$1,95 > \mu > 1,64$	Antara 0,1 dan 0,05	Hasil yang dilaporkan kemungkinan tidak berbeda nyata dari nilai sertifikat
$2,58 > \mu > 1,95$	Antara 0,05 dan 0,01	Tidak jelas beda nyata antara hasil yang dilaporkan dengan nilai sertifikat
$3,29 > \mu > 2,58$	Antara 0,01 dan 0,001	Hasil yang dilaporkan kemungkinan beda nyata dari nilai sertifikat
$\mu > 3,29$	Kurang dari 0,001	Hasil yang dilaporkan beda nyata dari nilai sertifikat

Uji presisi dan akurasi berdasarkan metode IAEA dengan kriteria hasil pengujian yang diterima [7]:

- a. Akurasi hasil pengujian lulus bila nilai $A \leq B$ di mana:

$$A = |\text{Nilai}_{\text{sertifikat}} - \text{Nilai}_{\text{analisis}}| \quad (3)$$

$$B = 1,95 \times \sqrt{\text{Unc}_{\text{sertifikat}}^2 + \text{Unc}_{\text{analisis}}^2} \quad (4)$$

- b. Presisi hasil pengujian lulus bila nilai $C \leq D$ di mana:

$$C = \sqrt{\left(\frac{\text{Unc}_{\text{sertifikat}}}{\text{Nilai}_{\text{sertifikat}}}\right)^2 + \left(\frac{\text{Unc}_{\text{analisis}}}{\text{Nilai}_{\text{analisis}}}\right)^2} \times 100\% \quad (5)$$

$$D = \sqrt{\left[\left(\frac{\text{unc}_{\text{sert}}}{\text{nilai}_{\text{sert}}}\right)^2 + (\sigma_H)^2\right]} \times 100\% \quad (6)$$

$$\sigma_H = 0,02 \times c^{0,8495} \quad (7)$$

- c. Hasil pengujian diterima jika akurasi dan presisi, kedua-duanya lulus.

Kinerja masing-masing laboratorium pada uji banding AAN ini juga dinilai menggunakan parameter Z-score, yang dihitung menggunakan persamaan berikut [7]:

$$z - score = \frac{x_i - X}{s} \quad (8)$$

di mana x_i adalah nilai yang dilaporkan peserta, X adalah nilai acuan dan s adalah simpangan baku target. Penilaian z-score digolongkan menjadi tiga kategori :

1. Nilai z-score antara -2 dan 2 dikategorikan memuaskan
2. Nilai z-score antara 2 dan 3 serta antara -2 dan -3 dikategorikan meragukan dan diberi lambang \$
3. Nilai z-score lebih besar dari 3 dan kurang dari -3 dikategorikan kurang memuaskan dan diberi lambang \$\$.

Investigasi dan tindakan perbaikan dilakukan untuk hasil uji profisiensi atau uji banding yang kurang memuaskan [9]. Investigasi tersebut erat kaitannya dengan *internal quality control* (IQC). Dengan menerapkan prosedur IQC, setiap permasalahan yang muncul pada analisis rutin yang dapat mempengaruhi keseluruhan proses pengukuran dapat segera terdeteksi serta penyebab permasalahan dapat segera diatasi dengan melakukan tindakan perbaikan. Tindakan perbaikan dapat dilakukan dengan menguji ulang sampel dengan prosedur yang telah dievaluasi kemudian hasilnya dianalisis kembali [10].

3. TATA KERJA (BAHAN DAN METODE)

Bahan yang digunakan pada kegiatan ini terdiri dari sampel uji banding yang tidak diketahui secara spesifik jenisnya, berupa sedimen dan abu terbang batubara, standar ICP, standar tritisol, vial polietilen Cole Palmer berukuran 0.3 ml, SRM NIST 1633b coal fly ash dan SRM NIST 2711a Montana soil. Peralatan yang digunakan meliputi spektrometer gamma HPGe dan fasilitas *system* reaktor PRSG G.A. Siwabessy.

Preparasi sampel dan SRM dilakukan sesuai prosedur pelaksanaan uji banding yaitu sampel

tanah dan sedimen dikeringkan menggunakan oven bersuhu 110°C selama 2 jam. Setelah itu sampel dihomogenkan. Sampel dan SRM yang telah selesai dipreparasi kemudian ditimbang dan dimasukkan ke dalam vial polietilen, lalu *diseal* panas untuk menutupnya. Sampel dan bahan acuan siap untuk diiradiasi bersama standar.

Sampel beserta bahan acuan dan standar diiradiasi di *rabbit system* reaktor PRSG G.A. Siwabessy Serpong dengan fluks neutron $\sim 10^{13}$ n.cm².s⁻¹ selama 1-2, 15 dan 120 menit. Karakterisasi kandungan unsur-unsur dalam tanah dan sedimen serta validasi metode dilakukan dengan mencacah sampel beserta bahan acuan dan standar menggunakan Spektrometer Gamma HPGe selama 100 – 200, 1000 – 2000 dan 3000 – 5000 detik.

Analisis spektrum Gamma dan interpretasi dilakukan menggunakan *software* Genie-2000.

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada karakterisasi sampel abu terbang batubara dan sedimen menggunakan metode AAN, dilakukan pula validasi metode, dengan tujuan mendapatkan metode uji yang valid serta menjamin mutu hasil pengujian. Validasi metode dilakukan dengan pengujian SRM NIST 1633b coal fly ash dan SRM NIST 2711a Montana soil yang memiliki matriks serupa dengan sampel abu terbang batubara dan sedimen, yang dianalisis menggunakan metode seperti pada sampel. Validasi dilakukan untuk beberapa unsur yang dilaporkan pada uji banding AAN, meliputi pengujian akurasi dan presisi.

Akurasi menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya. Kriteria penerimaan untuk pengujian tingkat akurasi dapat dinyatakan dengan % *recovery* atau % perolehan kembali, yaitu rasio antara hasil yang diperoleh dengan hasil yang sebenarnya. Tingkat akurasi dinyatakan dalam persamaan 9. Batas keberterimaan akurasi berdasarkan *AOAC guidelines for single laboratory validation* tertera pada Tabel 2 [11].

$$\% Recovery = \frac{Nilai_{analisis}}{Nilai_{target}} \times 100\% \quad (9)$$

Presisi adalah ukuran derajat kesesuaian antara hasil uji individual, diukur melalui penyebaran hasil individual dari rata-rata jika prosedur diterapkan secara berulang pada sampel-sampel yang diambil dari campuran yang homogen. Presisi dinyatakan sebagai keterulangan (*repeatability*) atau ketertiruan (*reproducibility*). Presisi diukur sebagai simpangan baku, varian, simpangan baku relatif (*relative standard deviation – RSD*) atau koefisien variasi (*coefficient of variance–CV*). Presisi mengukur kesalahan acak pada prosedur analisis cuplikan [12]. Parameter presisi dalam validasi metodedyatakan dalam %RSDatau %CVsesuai Persamaan 10. Keberterimaan presisi berdasarkan nilai %RSD tertera dalam Tabel 3.

$$\%RSD = \frac{SD_{analisis}}{Mean_{analisis}} \times 100\% \quad (10)$$

Uji akurasi dan presisi yang dilakukan terhadap bahan acuan standar matriks lingkungan, diperoleh 17 dan 11 unsur masing-masing untuk

SRM NIST 1633b Coal Fly Ash dan SRM NIST 2711a Montana Soil II. Hasil validasi metode untuk bahan acuan standar SRM NIST 1633b coal fly ash dan SRM NIST 2711a Montana soil dan nilai sertifikat ditunjukkan pada Tabel 4 dan Tabel 5. Pada SRM NIST 1633b, unsur Sb merupakan *noncertified element*.Adanya unsur yang tidak tersertifikasi dapat disebabkan karena ada dugaan bias pada satu atau lebih metode yang digunakan untuk sertifikasi SRM atau apabila dua metode yang independen untuk sertifikasi unsur tersebut tidak tersedia [13].

Uji akurasi yang dilakukan terhadap SRM NIST 1633b Coal Fly Ash dan SRM NIST 2711a Montana Soil II masing-masing menghasilkan %perolehan kembali berkisar antara 85,7-106,3% dan 94,13-104,86%. Berdasarkan kriteria keberterimaan akurasi pada Tabel 2, nilai %perolehan kembali masih berada pada rentang yang dipersyaratkan. Hasil uji presisi pada kedua SRM tersebut secara umum memberikan hasil yang baik berdasarkan kriteria keberterimaan %RSD pada Tabel 3.

Tabel 2. Batas keberterimaan akurasi [11]

Konsentrasi	Perolehan kembali (%)
100%	98-102
10%	98-102
1%	97-103
0,1%	95-105
0,01%	90-107
10 ppm	80-110
1 ppm	80-110
100 ppb	80-110
10 ppb	60-115
1 ppb	40-120

Tabel 3. Batas keberterimaan presisiberdasarkanpersamaan Horwitz [12]

Konsentrasi	%RSD Horwitz
100%	2
10%	2,8
1%	4
0,1%	5,7
100 ppm	8
10 ppm	11,3
1 ppm	16
100 ppb	22,6
10 ppb	32
1 ppb	45,3

Tabel 4. Hasil uji akurasi dan presisi SRM NIST 1633b Coal Fly Ash

Unsur	Hasil analisis		Nilai sertifikat		Akurasi	Presisi
	Kadar (mg/kg)	Unc (mg/kg)	Kadar (mg/kg)	Unc (mg/kg)	% Rec	%RSD
Al	150607	1152	150500	2700	100,07	0,76
As	116,72	7,35	136,2	2,6	85,70	6,30
Ba	754	60	709	27	106,33	7,94
Ca	15681	618	15100	600	103,85	3,94
Cr	170,7	3,9	198,2	4,7	86,15	2,31
Fe	77804	2858	77800	2300	100,01	3,67
K	19797	310	19500	300	101,52	1,56
Mg	4983	219	4820	80	103,39	4,40
Mn	134,5	2,6	131,8	1,7	102,05	1,90
Na	2139	24,0	2010	30	106,43	1,12
Sb	6,08	0,42	6		101,41	6,87
Se	10,33	0,83	10,26	0,17	100,67	8,01
Sr	1041,4	39,9	1041	14	100,04	3,83
Th	22,3	1,0	25,7	1,3	86,89	4,60
Ti	7877	446	7910	140	99,58	5,66
U	9,23	0,74	8,79	0,36	105,06	8,04
V	285,4	7,2	295,7	3,6	96,51	2,51

Tabel 5. Hasil uji akurasi dan presisi SRM NIST 2711a Montana Soil II

Unsur	Hasil analisis		Nilai sertifikat		Akurasi	Presisi
	Kadar (mg/kg)	Unc (mg/kg)	Kadar (mg/kg)	Unc (mg/kg)	% Rec	%RSD
Al	63257	1452	67200	600	94,13	2,29
As	106,08	5,65	107	5	99,14	5,33
Cr	51,09	2,07	52,3	2,9	97,69	4,05
Co	9,81	0,20	9,89	0,18	99,23	2,01
Fe	28226	471	28200	400	100,09	1,67
K	25217	1005	25300	1000	99,67	3,98
Sb	23,81	1,10	23,8	1,4	100,02	4,64
Ti	3201	182	3170	80	100,97	5,68
U	3,16	0,50	3,01	0,12	104,86	15,85
V	82,85	4,85	80,7	5,7	102,66	5,85
Zn	414,03	12,02	414	11	100,01	2,90

Tabel 6. Hasil perhitungan z-score pada sampel uji abu terbang batubara

Unsur	Kadar (mg/kg)	unc (mg/kg)	z-score	status
Al	68995	696	-13,55	\$\$
As	21,9	0,97	-0,43	
Ba	754	117	-0,69	
Ca	39391	1933	0	
Cr	137	1,67	3,45	\$\$
Fe	80845	150	-3,82	\$\$
K	6109	180	-0,2	
Mg	23897	2288	tidak diolah	
Mn	1021	6,81	-0,29	
Na	9064	11,4	0,01	
Sb	1,3	0,13	-0,47	
Se	1,77	0,31	tidak diolah	
Sr	933	48	6,47	\$\$
Th	14,9	0,16	-0,19	
Ti	5001	575	-0,56	
U	4,46	0,72	-0,94	
V	121	5,93	0,01	

Sampel uji banding berupa abu terbang batubara dan sedimen yang telah mempunyai nilai tertentu. Jenis sampel secara detil baru diketahui setelah laporan evaluasi hasil uji banding dibagikan ke masing-masing laboratorium. Sampel abu terbang batubara merupakan sampel kandidat reference material yang sedang dikembangkan dan akan disertifikasi sedangkan sampel sedimen merupakan SRM NIST 2704 River Sediment. Karakterisasi sampel abu terbang batubara menggunakan teknik AAN menghasilkan 17 unsur meliputi Al, As, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sb, Se, Sr, Th, Ti, U dan V.

Kinerja laboratorium untuk sampel abu terbang batubara diukur melalui pengolahan data hasil analisis masing-masing lab, termasuk lab PSTNT menggunakan statistika z-score. Abu terbang batubara merupakan kandidat RM yang belum memiliki suatu nilai acuan sehingga dalam pengolahan data menggunakan teknik z-score, nilai acuan merupakan nilai median dari keseluruhan data hasil analisis yang dilaporkan oleh laboratorium peserta [7].

Hasil pengolahan data untuk sampel uji abu

terbang batubara ditampilkan dalam Tabel 6. Untuk sampel abu terbang batubara, laboratorium PSTNT melaporkan 17 unsur dari 18 yang diminta oleh panitia. Unsur yang tidak dilaporkan yaitu Hg terkait nilai A_0 yang tidak stabil sehingga pada saat pengolahan data, tidak diperoleh hasil yang homogen.

Dari hasil analisis sampel sedimen yang ditampilkan pada Tabel 7, ada dua unsur yaitu Mg dan Se yang tidak diolah lebih lanjut oleh penyelenggara uji banding. Pada unsur Mg, hasil analisis yang diperoleh dari keseluruhan laboratorium peserta (8 lab) memiliki rentang data yang sangat besar sehingga sebaran data hasil analisis sangat bervariasi. Oleh karena itu data Mg tidak dapat diolah lebih lanjut. Untuk data Selenium, data hasil analisis tidak dapat diolah lebih lanjut karena jumlah data tidak mencukupi secara statistik terkait dengan hanya 4 laboratorium yang melaporkan hasil analisis [7].

Hasil penilaian kinerja laboratorium menggunakan z-score pada Tabel 6 untuk sampel abu terbang, 13 unsur masuk dalam kategori memuaskan sedangkan empat unsur yaitu Al, Cr, Fe dan Sr masuk kategori kurang memuaskan.

Tabel 7. Perbandingan hasil analisis sampel sedimen terhadap nilai benar pada sertifikat

Unsur	Nilai analisis		Nilai sertifikat		z score	bias relatif (%)	u-test
	Kadar (mg/kg)	unc (mg/kg)	Kadar (mg/kg)	unc (mg/kg)			
Al	64151	1138	61100	1600	-0,07	4,99	-1,55
As	21,8	1,71	23,4	0,8	-0,69	6,84	0,85
Cr	138	1,54	135	5	0,29	2,22	-0,57
Co	14,5	0,25	14	0,6	0,33	3,57	-0,77
Fe	42781	218	41100	1000	1,26	4,09	-1,64
K	20271	327	20000	400	0,38	1,36	-0,52
Sb	4,37	0,31	3,79	0,15	1,17	15,3	-1,68
Ti	4291	141	4570	180	-1,36	6,11	1,22
U	3,45	0,32	3,13	0,13	0,76	10,22	-0,93
V	89,9	1,82	95	4	-0,67	5,37	1,16
Zn	437	8,52	438	12	-0,04	0,23	0,07

Tabel 8. Status hasil pengujian sampel sedimen

Unsur	akurasi			presisi		hasil akhir
	A	B	status	C	D	
Al	-3051	3829	lulus	3,16	4,02	diterima
As	1,6	3,68	lulus	8,56	10,52	diterima
Cr	-3	10,2	lulus	3,87	8,5	diterima
Co	-0,5	1,27	lulus	4,62	11,58	diterima
Fe	-1681	1996	lulus	2,49	4,05	diterima
K	-271	1007	lulus	2,57	4,12	diterima
Sb	-0,58	0,67	lulus	8,12	13,68	diterima
Ti	279	446	lulus	5,13	5,98	diterima
U	-0,32	0,67	lulus	10,16	14,1	diterima
V	5,1	8,57	lulus	4,67	9,09	diterima
Zn	1	28,7	lulus	3,36	6,97	diterima

Karakterisasi sampel uji banding matriks sedimen menggunakan AAN, diperoleh 11 unsur yaitu Al, As, Cr, Co, Fe, K, Sb, Ti, U, V dan Zn. Terhadap sampel ini dilakukan beberapa uji statistik yang mengacu pada UP IAEA meliputi perhitungan z-score, bias relative dan μ -test. Pengujian akurasi dan presisi untuk sampel sedimen juga dilakukan dengan cara perhitungan pada persamaan 3 sampai dengan persamaan 7. Pengujian statistik pada sampel sedimen ini lebih lengkap dibandingkan sampel abu terbang batubara dikarenakan sampel sedimen yang diujikan merupakan SRM yang telah memiliki

nilai sertifikat dan nilai ketidakpastian yang diakui secara internasional. Hasil pengolahan data sampel sedimen ditampilkan pada Tabel 7. Hasil penilaian kinerja laboratorium menggunakan z-score untuk sampel sedimen menunjukkan bahwa 11 unsur yang dilaporkan masuk dalam kategori memuaskan. Hasil perhitungan bias relatif untuk sampel sedimen pada Tabel 7 menunjukkan, 10 unsur yaitu Al, As, Cr, Co, Fe, K, Sb, Ti, V dan Zn memiliki nilai bias relatif dibawah 10%, sedangkan unsur U di atas 10%. Dari hasil μ -test didapatkan 9 unsur yaitu Al, As, Cr, Co, K, Ti, U, V dan Zn berada pada daerah $\mu < 1,64$ yang artinya

hasil analisis tidak berbeda nyata dari nilai sertifikat. Dua unsur yaitu Sb dan Fe berada pada rentang $1,95 > \mu > 1,64$ maka dapat dinyatakan bahwa hasil analisis kemungkinan tidak beda nyata dengan nilai sertifikat.

Berdasarkan akurasi dan presisi yang dihitung dari data hasil analisis dan nilai sertifikat, dapat ditentukan status akhir untuk setiap unsur. Status akhir dinyatakan dengan notasi diterima atau ditolak. Status hasil pengujian sedimen ditunjukkan pada Tabel 8, di mana semua unsur yang diujikan mendapat status lulus pada uji akurasi dan presisi sehingga status akhirnya diterima.

Hasil keseluruhan dari uji banding AAN VI yang diikuti oleh laboratorium PSTNT, diperoleh hasil memuaskan untuk semua unsur dalam sampel sedimen dan 13 dari 17 unsur dalam sampel abu terbang batubara. Terhadap hasil uji banding yang kurang memuaskan atau *outlier* perlu dilakukan investigasi dan tindakan perbaikan, dalam hal ini untuk empat unsur Al, Cr, Fe dan Sr pada sampel abu terbang [9].

Setelah dilakukan kaji ulang terhadap data perhitungan unsur Al, diketahui bahwa nilai z-score yang cukup jauh (-13,55) dari yang dipersyaratkan disebabkan oleh kadar Al hasil pengukuran lab PSTNT lebih kecil dibandingkan nilai median dari keseluruhan data lab yang dilaporkan. Sedangkan Cr memiliki nilai z-score lebih besar dari yang dipersyaratkan (3,45) karena hasil analisis yang dilaporkan oleh lab PSTNT lebih besar dari median keseluruhan data lab yang dilaporkan. Unsur Fe yang dilaporkan oleh lab PSTNT mendapat z-score yang lebih kecil dari syarat keberterimaan (-3,82). Unsur Sr juga mendapat z-score yang cukup jauh (lebih besar) dari nilai acuan (6,47) [7].

Setelah dilakukan investigasi pada hasil analisis keempat unsur yang *outlier* tersebut, diketahui terdapat beberapa penyebab kesalahan. Pada Al, Cr dan Fe, standar yang digunakan untuk menghitung kadar unsur memiliki rasio A_o yang tidak sebanding dengan A_o sampel sehingga mempengaruhi hasil perhitungan. Permasalahan lain yang ditemukan pada Al dan Cr adalah nilai A_o pada replikat sampel memiliki reprodusibilitas yang kurang baik. Pada unsur Sr, perhitungan kadar unsur dilakukan menggunakan SRM karena

di dalam standar campuran yang dibuat di laboratorium tidak terdapat unsur Sr. Adanya perbedaan matriks antara SRM dengan sampel mempengaruhi hasil perhitungan kadar unsur.

Dari hasil investigasi tersebut, selanjutnya dilakukan evaluasi dan tindakan perbaikan terkait pembuatan standar campuran untuk AAN, meliputi penentuan bobot standar serta melengkapi unsur-unsur yang belum ada pada standar campuran. Sedangkan nilai A_o pada replikat sampel yang kurang baik, kemungkinan disebabkan oleh kurangnya bobot sampel yang ditimbang. Dilakukan pula reanalisis atau perhitungan ulang pada sampel kandidat RM abu terbang batubara. Sehingga diperoleh kadar unsur yang lebih baik dan lebih sesuai dengan median dari keseluruhan data hasil analisis unsur sampel tersebut.

5. KESIMPULAN

Hasil analisis menunjukkan unsur-unsur yang terkandung dalam abu terbang batubara adalah Al, As, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sb, Se, Sr, Th, Ti, U dan V. Unsur-unsur yang terkandung dalam sampel sedimen adalah Al, As, Cr, Co, Fe, K, Sb, Ti, U, V dan Zn. Hasil evaluasi menggunakan z-score, hampir semua unsur yang dilaporkan pada kedua sampel masuk kategori memuaskan ($-2 < Z < 2$), kecuali 4 unsur pada sampel abu terbang batubara yaitu Al, Cr, Fe dan Sr masuk kategori kurang memuaskan ($-3 \leq Z \leq 3$). Unsur Mg dan Se pada sampel abu terbang batubara tidak dinyatakan statusnya oleh penyelenggara karena adanya variasi data dari lab peserta uji banding sehingga tidak dilakukan pengolahan data lebih lanjut.

Dilakukan investigasi penyebab untuk unsur Al, Cr, Fe dan Sr dan diketahui bahwa penyebab *outlier* nya nilai keempat unsur tersebut yaitu pemilihan standar pada saat perhitungan kadar unsur, perbedaan rasio nilai A_o pada sampel dan standar, serta kurangnya bobot dan jumlah replikat sampel.

Perlu dilakukan tindakan perbaikan dan pencegahan pada hasil *outlier* sehingga diperoleh kadar unsur yang lebih baik dan lebih sesuai dengan median dari keseluruhan data hasil

analisis unsur sampel tersebut. Hasil uji profisiensi yang baik menunjukkan adanya peningkatan kemampuan laboratorium dalam mengaplikasikan metode AAN untuk analisis unsur, khususnya unsur dalam cuplikan lingkungan.

6. DAFTAR PUSTAKA

1. LESTIANI, DD., MUHAYATUN and ADVENTINI, N., Application of Neutron Activation Analysis in Characterization of Environmental SRM Samples, *Indo. J. Chem.*, 2(2) (2009), 231-235.
2. ROBERT R. GREENBERG, PETER BODE, ELISABETE A. DE NADAI FERNANDES, Neutron activation analysis: A primary method of measurement: A review, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 66, Issues 3–4, March–April 2011, Pages 193–241.
3. DANIEL SÁNCHEZ-RODAS, ANA SÁNCHEZ DE LA CAMPA, LOUAY ALSIOUFI, Analytical approaches for arsenic determination in air: a critical review, *Analytica Chimica Acta*, In Press, Accepted Manuscript, Available online 2 October 2015.
4. PEREIRA, E., RODRIGUES, S.M, OTERO, M., VA'LEGA, M., LOPES, C.B., PATO, P., COELHO, J.P., LILLEBØ, A.I., PARDAL, M.A., ROCHA, R. and DUARTE, A.C., Evaluation of an interlaboratory proficiency-testing exercise for total mercury in environmental samples of soils, sediments and fish tissue, *Trends in Analytical Chemistry*, 27 (10) (2008).959-970.
5. YANBEI ZHU, TAKAYOSHI KUROIWA, TOMOHIRO NARUKAWA, KAZUMI INAGAKI, KOICHI CHIBA, Proficiency test in Japan for the elements in tea-leaf powder, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 34, (2012).
6. C. BHATIA, S.H. BYUN, D.R. CHETTLE, M.J. INSKIP, W.V. PRESTWICH, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 31 (2015) 204–208 10th NTES Symposium A neutron activation technique for manganese measurements in humans.
7. MUHAYATUN SANTOSO, GUNAWAN dan SAIFUL YUSUF, “Laporan Program Uji Banding Antar Laboratorium Analisis Aktivasi Neutron VI”, FAANI dan BATAN (2013).
8. SHAKHASHIRO, A., TRINKL, A. and SANSONE, U., The IAEA's 'ALMERA Network' proficiency test on the determination of gamma-emitting radionuclides: A test of results comparability, *Applied Radiation and Isotope*, 66 (2008) 1722-1725.
9. DYAH SETYARINI, 2010, “Uji Profisiensi Laboratorium” Available : <http://kimia.lipi.go.id/wp-content/uploads/2010/05/uji-profisiensi-laboratorium-dyah-styarini-rev.pdf>, diunduh pada 28-10-2015
10. MICHAEL THOMPSON, STEPHEN L. R. ELLISON, AND ROGER WOOD, The International Harmonized Protocol for The Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories (IUPAC Technical Report) *Pure Appl. Chem.*, Vol. 78, No. 1, pp. 145–196, 2006.
11. AOAC Official Methods Of Analysis (2012), “AOAC International” Available at http://www.eoma.aoac.org/app_f.pdf, accessed at 26-10-2015
12. GONZÁLEZ AG and HERRADOR MA., A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles, *Trends in Analytical Chemistry*, 26(3) (2007):227-238
13. NIST Certificate of Analysis SRM 1633b Constituents Elements in Coal Fly Ash (1993)