

EVALUASI HASIL UJI PROFISIENSI KAN XV 2012 UNTUK ANALISIS SULFUR DALAM SAMPEL BATUBARA

Natalia Adventini, Diah Dwiana Lestiani dan Syukria Kurniawati

Pusat Teknologi Nuklir Bahan dan Radiometri – Badan Tenaga Nuklir Nasional

Jln. Tamansari No. 71 – Bandung, 40132

ABSTRAK.

EVALUASI HASIL UJI PROFISIENSI KAN XV 2012 UNTUK ANALISIS SULFUR DALAM SAMPEL BATUBARA. Uji Profisiensi (UP) adalah salah satu cara untuk mengevaluasi unjuk kerja laboratorium dengan cara melakukan uji banding antar laboratorium. Uji ini wajib diikuti oleh laboratorium terakreditasi. Komite Akreditasi Nasional (KAN) pada 2012 menyelenggarakan UP KAN XV dengan contoh uji salah satunya adalah sampel batubara. Lab. PTNBR terakreditasi KAN sejak tahun 2006 dengan lingkup pengujian AAN dan SSA menjadi peserta pada uji ini. Peran serta Lab PTNBR pada UP KAN XV 2012 dengan lingkup pengujian analisis sulfur dalam batubara dimaksudkan untuk meningkatkan kemampuan analisis laboratorium menggunakan spektroskopi ED-XRF. Pada kegiatan ini, verifikasi metode dilakukan menggunakan SRM NIST 1633b Coal memberikan nilai akurasi dan presisi masing-masing sebesar 100 dan 1,4%. Hasil analisis sulfur dalam batubara menggunakan spektrometer ED-XRF MiniPal 4 untuk sampel KAN A dan KAN B yang dilaporkan kepada Badan Penyelenggara UP KAN XV 2012 memiliki kadar masing-masing sebesar 0,22% dan 0,23%. Evaluasi Badan Penyelenggara Uji Profisiensi yang disampaikan melalui Interim Report Program UP KAN XV 2012 menyatakan lab PTNBR tidak lulus Uji Grubbs. Nilai konsensus kadar sulfur dalam batubara UP KAN XV ini adalah 0,33%. Lab PTNBR dengan hasil yang outlier harus melakukan evaluasi dan investigasi. Evaluasi dilakukan dengan mencari kondisi optimum pengukuran. Tindakan perbaikan berdasarkan hasil evaluasi adalah melakukan pengukuran ulang dengan mengganti medium udara dengan helium dan menambah titik standar sulfur pada kurva kalibrasi. Hasil pengukuran ulang memperoleh kadar sulfur dalam batubara untuk sampel KAN A dan KAN B masing-masing sebesar 0,32 dan 0,32 % sehingga berada pada nilai konsensus UP KAN XV 2012. Evaluasi penggunaan medium helium dan penambahan titik standar pada pengukuran ulang, menghasilkan kondisi pengukuran yang optimum untuk penentuan sulfur dalam batubara.

Kata kunci: evaluasi, Uji Profisiensi, sulfur, batubara, spektroskopi ED-XRF

ABSTRACT

EVALUATION OF NAC XV 2012 PROFICIENCY TEST RESULT FOR SULFUR ANALYSIS IN COAL. Proficiency Test (PT) is one way to evaluate performance of a laboratory by means of interlaboratory comparisons. This test must be followed by an accredited laboratory. National Accreditation Committee (KAN) in 2012 held UP KAN XV with one of the samples was coal. PTNBR laboratory accredited KAN since 2006 with Analysis Activation Neutron and Atomic Absorption Spectrometry as the method scope participated in this test. PTNBR lab's participation of this activity was to enhance laboratory competence using an ED-XRF spectroscopy for sulphur analysis in coal. In this activity, the verification method performed using SRM NIST 1633b coal gave accuracy and precision were 100,1% dan 1,4% respectively. Analysis results of sulphur in coal using ED-XRF MiniPal 4 spectrometer for both KAN A and KAN B that submitted to UP KAN XV gave values were 0.22 and 0.227% respectively. Evaluation of organizing committee submitted through Interim Report Program of UP KAN XV stated that PTNBR laboratory failed in Grubbs' test. The consensus value of sulphur in coal was 0.33%. Laboratory with the outlier result must conduct an evaluation and an investigation. Evaluation is done by studying an optimum measurement condition. The improvement

action taken based on the evaluation was doing repeated measurement by replacing air with helium medium and added point standard sulphur on the standard curve. The result of repeated measurement gave sulphur concentration in coal for both KAN A and KAN B were 0,32 dan 0,32 % respectively that means these values were in the consensus value of UP KAN XV. Evaluation of using helium medium and added point standard sulphur on the standard curve in repeated measurement gave an optimum measurement for sulphur analysis in coal.

Key words: evaluation, Proficiency Test, sulphur, coal, ED-XRF spectroscopy

1. PENDAHULUAN

Uji Profisiensi (UP) adalah salah satu cara untuk mengevaluasi unjuk kerja laboratorium dengan cara melakukan uji banding antar laboratorium. Uji ini wajib diikuti oleh laboratorium terakreditasi. Komite Akreditasi Nasional (KAN) pada tahun 2012 menyelenggarakan UP KAN XV dengan contoh uji salah satunya adalah sampel batubara. Ruang lingkup pengujian komoditi batubara ini salah satu diantaranya adalah penentuan sulfur dalam sampel batubara.

Batubara merupakan bahan bakar yang paling efisien sehingga banyak digunakan dalam industri kecil dan menengah dan juga pembangkit listrik tenaga uap. Namun demikian di sisi lain, penggunaan batubara sebagai sumber energi, disinyalir tidak ramah lingkungan karena proses pembakaran batubara menghasilkan emisi gas-gas yang dapat menyebabkan kerusakan lingkungan seperti gas CO₂ yang merupakan *Green House Gas* yang menyebabkan pemanasan global atau efek rumah kaca, serta NO_x, dan SO_x yang dapat menyebabkan hujan asam [1]. Kualitas batubara diantaranya ditentukan oleh kandungan unsur yang terikat pada senyawa pembentuk batubara. Semakin tinggi kadar karbon, nitrogen, dan sulfur akan semakin banyak emisi CO₂, NO_x dan SO_x yang dilepas ke udara [2].

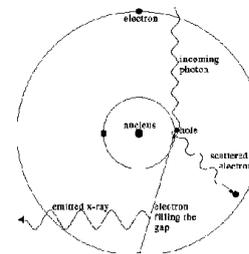
Sulfur dalam batubara dengan kadar antara 1-4% dapat dianalisis menggunakan beberapa metode. Salah satu teknik analisis nuklir yang biasa digunakan adalah metode spektroskopi Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (ED-XRF). Spektroskopi XRF sudah banyak digunakan secara luas untuk analisis unsur baik secara kualitatif maupun kuantitatif di berbagai bidang seperti lingkungan, geologi, biologi, dan industri [3,4,5]. Dibandingkan dengan teknik analisis lain seperti Spektrometri Serapan Atom (SSA), *Inductively Coupled Plasma Spectroscopy* (ICPS) dan Analisis Aktivasi Neutron (AAN),

XRF memiliki keunggulan sebagai metode analisis non-destruktif, cepat, mampu melakukan analisis unsur secara simultan dengan konsentrasi tinggi (%) hingga orde ppm dengan akurasi tinggi.

Lab. PTNBR yang menjadi salah satu peserta UP KAN XV 2012 terakreditasi KAN sejak 2006 untuk lingkup pengujian Analisis Aktivasi Neutron (AAN) dan Spektrometri Serapan Atom (SSA). Beberapa unsur seperti timbal, kadmium, silika dan sulfur tidak dapat dianalisis menggunakan kedua metode tersebut tetapi dapat dianalisis dengan baik oleh spektroskopi ED-XRF. Oleh karena itu, peran serta Lab. PTNBR pada UP KAN XV 2012 dengan lingkup pengujian analisis sulfur dalam batubara dimaksudkan untuk meningkatkan kemampuan analisis laboratorium menggunakan metode spektroskopi ED-XRF.

2. TEORI

Gambar 1 [6] memberikan penjelasan proses eksitasi atom dan pemancaran sinar X. Pada gambar ini dijelaskan terlemparnya elektron dari kulit yang paling dalam akibat terkena sinar X primer sehingga menimbulkan lubang. Kekosongan ini akan diisi oleh elektron dari kulit yang lebih luar dimana pada proses ini akan dipancarkan sinar X karakteristik masing-masing unsur.



Gambar 1. Proses pembentukan sinar X [6]

Sinar X merupakan radiasi gelombang elektromagnetik memiliki rentang energi 0,11–100 eV, dan rentang panjang gelombang 0,01-12 nm, memiliki hubungan yang ditunjukkan dengan persamaan 1:

$$E=h \nu \quad (1)$$

Dimana: h adalah konstanta Planck $=6,62 \cdot 10^{-24}$ J; ν adalah frekuensi dalam Hz. Semua panjang gelombang menggunakan persamaan 2:

$$\nu = c/\lambda \quad (2)$$

Dimana: c = kecepatan cahaya $= 2.99782 \cdot 10^8$ m/s; λ = panjang gelombang (Å).
Sehingga:

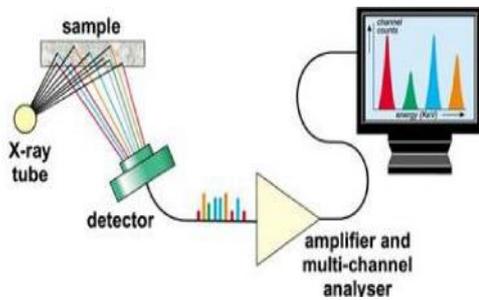
$$E = hc / \lambda = 1.98636 \cdot 10^{-24} / \lambda$$

Dimana E =Joule; sedang λ dalam meter. Dengan menggunakan persamaan 3 (Duane-Hunt) konversi dapat dilakukan:

$$E(\text{eV}) = 12.396 / \lambda \text{ \AA} \quad (3)$$

dengan: $1 \text{ eV} = 1.6021 \cdot 10^{-19}$ Joule

Sistem spektrometer ED-XRF MiniPal 4 terdiri dari beberapa komponen yaitu sumber sinar X, detektor, *amplifier* dan *multi channel analyser* diperlihatkan pada Gambar 2 [6].



Gambar 2. Sistem spektrometer ED-XRF [6]

Sebuah tabung sinar X merupakan tabung vakum yang di dalamnya berisi katoda dan anoda. Pada spektrometer ED-XRF Minipal 4, tabung sinar X yang dibuat merupakan jenis *side-windows tube*. Pada tabung jenis ini, tegangan listrik negatif dikenakan pada katoda. Elektron yang berasal dari katoda dipercepat menuju anoda yang diatur pada tegangan nol sehingga tidak terjadi perbedaan potensial, lalu berkas sinar X yang terkumpul diarahkan

melalui jendela berilium yang terpasang pada ujung anoda. Sinar X primer yang dihasilkan ini digunakan untuk mengeksitasi elektron unsur yang dianalisis.

Detektor digunakan untuk menyeleksi dan mengukur radiasi yang dihasilkan, sedang *amplifier* bersama *multi channel analyser* berfungsi memproses pulsa, intensitas dan jumlah radiasi yang diolah detektor. Instrumen spektrometer ED-XRF MiniPal 4 menggunakan detektor Silikon drift.

Dalam melakukan analisis kuantitatif, metode ini menggunakan standar untuk menghitung kadar unsur.

3. TATA KERJA

3.1. Bahan dan peralatan

Bahan yang dibutuhkan adalah 2 buah sampel batubara UP KAN XV: KAN A, KAN B, SRM NBS 1635, dan SRM NIST 1633b *Coal*. Peralatan yang diperlukan adalah seperangkat spektrometer ED-XRF MiniPal 4 dan neraca analitis.

Tahap pekerjaan dalam penelitian ini meliputi kegiatan preparasi sampel, pembuatan aplikasi batubara, dan pengukuran standar/sampel.

3.1.2. Preparasi sampel, SRM NBS 1635 dan SRM NIST 1633b *Coal*

Sampel batubara, SRM NBS 1635 dan SRM NIST 1633b *Coal* masing-masing ditimbang sejumlah 1 gram, lalu ditempatkan pada *sample holder* yang telah diberi alas plastik millar.

3.1.3. Pembuatan aplikasi untuk analisis batubara

Pembuatan aplikasi untuk analisis batubara menggunakan beberapa parameter seperti kondisi pengukuran: Na-Ca, tegangan: 8kV, arus: 770uA, medium: udara, filter: none dan waktu ukur : 200 detik.

3.1.4. Pembuatan kurva kalibrasi

Pembuatan kurva kalibrasi dilakukan setelah aplikasi dibuat. Pada kegiatan ini, kurva kalibrasi Sulfur dibuat menggunakan 2 titik kadar Sulfur menggunakan SRM NBS 1635 dan SRM NIST 1633b. Waktu pengukuran dilakukan selama 200 detik. Kurva kalibrasi dibuat dengan mengplotkan intensitas terhadap konsentrasi.

3.1.5. Dekonvolusi kurva kalibrasi

Dekonvolusi dilakukan setelah pengukuran standar selesai dengan tujuan untuk melakukan *fitting* pada spektrum sulfur menggunakan program MiniPal 4.

3.1.6. Pengukuran sampel

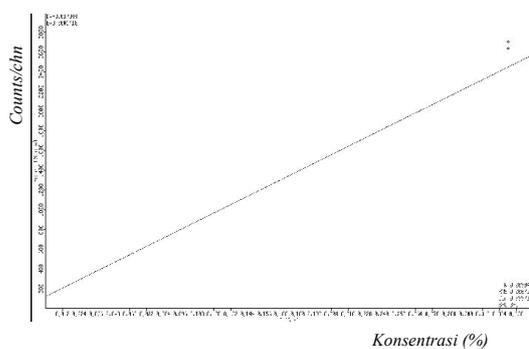
Pengukuran sampel dilakukan selama 200 detik menggunakan spektrometer ED-XRF MiniPal 4 dengan aplikasi batubara. Kadar unsur diperoleh berdasarkan kurva kalibrasi yang dibuat.

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Metode ED-XRF masih menggunakan kurva kalibrasi dalam melakukan perhitungan kadar unsur. Tabel 1 menyampaikan informasi parameter yang digunakan dalam pembuatan kurva kalibrasi sedang Gambar 3 merupakan kurva yang digunakan dalam analisis sampel KAN A dan KAN B dalam sampel batubara.

Tabel 1. Parameter kurva kalibrasi

Standar	Intensitas (cps)	Konsentrasi S (%)
Standar 1	0,00	0,00
Standar 2	384,8	0,2075
Standar 3	396,4	0,2075



Gambar 3. Kurva kalibrasi sulfur

Pada kegiatan ini, kurva kalibrasi sulfur dibuat menggunakan 2 titik kadar sulfur menggunakan SRM NBS 1635 dan SRM NIST 1633b. Kurva kalibrasi di atas memberikan informasi linearitas sebesar 0,999738.

ZS. J. SÁNDOR *et al.* [8] mengkaji

perlu nya kesamaan matriks standar dan sampel misalnya standar tanah untuk sampel tanah, standar ikan untuk sampel ikan karena matriks yang sama akan mengurangi pengaruh matriks pada pengukuran, sehingga akan didapat linearitas intensitas radiasi dengan konsentrasi analit. Hal ini perlu diperhatikan dalam pembuatan kurva kalibrasi.

Tingkat kepercayaan sebuah analisis unsur amat ditentukan oleh hasil verifikasi metode yang digunakan. Pada kegiatan ini, verifikasi metode dilakukan menggunakan SRM NIST 1633b *Coal*. Hasil yang diperoleh memberikan nilai akurasi dan presisi sulfur dalam SRM NIST 1633b *Coal* dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 2. Hasil Verifikasi sulfur dalam SRM NIST 1633b *Coal*

Hasil Analisis (%)	Mean (%)	Nilai Sertifikat (%)	% Akurasi	% RSD
0,3579				
0,3586	0,3620	0,3616	100,1	1,4
0,3629				
0,3687				
0,3687				

Dari Tabel 2 di atas diperoleh akurasi dan presisi hasil analisis masing-masing sebesar 100,1 dan 1,4%. Hal ini menunjukkan metode analisis sulfur yang digunakan dapat dipertanggungjawabkan.

Hasil analisis sulfur dalam batubara menggunakan spektrometer ED-XRF MiniPal 4 untuk sampel KAN A dan KAN B yang dilaporkan kepada badan penyelenggara UP KAN XV 2012 disampaikan dalam Tabel 3.

Tabel 3. Hasil Analisis sulfur dalam sampel batubara

Sampel	Intensitas (cps)	Konsentrasi S (%)	LLD (%)
KAN A	1845,6	0,225	0,0004
KAN B	1817,7	0,227	0,0004

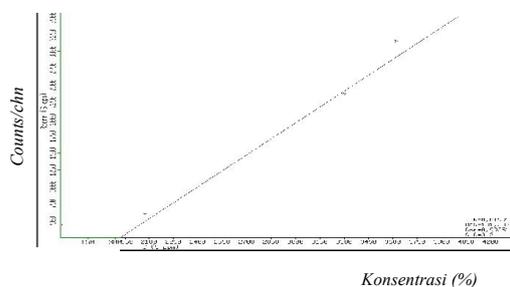
UP KAN XV tahun 2012 untuk analisis sulfur dalam batubara diikuti oleh 43 peserta. Lab PTNBR mendapat kode peserta BB 40. Hasil analisis dari para peserta diuji secara statistik dengan tahapan: uji Grubbs, Z-Score antar lab dan Z-score intra lab. Ringkasan laboratorium yang memperoleh nilai *outlier* setelah dilakukan evaluasi berdasarkan penyampaian Interim Report Program UP KAN XV tahun 2012 adalah lab dengan kode BB 40 [7]. Lab PTNBR tidak lulus uji Grubbs. Nilai

konsensus kadar sulfur dalam batubara pada UP KAN XV ini adalah sebesar 0,33%. Terkait dengan hasil uji laboratorium yang berada di luar batas (*outlier*) maka laboratorium PTNBR harus melakukan evaluasi dan investigasi untuk mengetahui penyebab-penyebabnya dan melakukan tindakan perbaikan. Hasil evaluasi dan investigasi serta tindakan perbaikan tersebut harus diserahkan kepada KAN dalam waktu 30 hari.

Penyebab ketidaksesuaian hasil analisis kemungkinan berasal dari penggunaan medium udara dan titik kurva kalibrasi sehingga menyebabkan kondisi pengukuran menjadi kurang optimum. Oleh karena itu, evaluasi dilakukan untuk mencari kondisi optimum pengukuran dengan mengganti medium udara dengan medium helium serta menambah titik standar pada kurva kalibrasi. Penggunaan gas inert helium akan meningkatkan kepekaan unsur ringan seperti sulfur yang bernomor atom 16 sedang penambahan titik standar akan mengoptimalkan hasil pengukuran dengan berubahnya *slope* kurva kalibrasi. Selain itu, kesesuaian kadar pada titik standar yang dibuat dengan sampel akan memberikan intensitas yang linear sehingga akan memberikan hasil analisis yang baik [8]. Tindak lanjut evaluasi adalah melakukan pengukuran ulang menggunakan medium helium dan membuat kurva kalibrasi yang baru. Hasil pengukuran ulang diperlihatkan pada Tabel 3 dan Gambar 4. Tabel 4 adalah parameter kurva kalibrasi sedang Gambar 4 adalah kurva kalibrasi sulfur yang baru. Kurva kalibrasi yang baru memberikan informasi linearitas sebesar 0,99351.

Tabel 4. Parameter kurva kalibrasi pengukuran ulang

Standar	Intensitas (cps)	Kadar S (%)
Standar 1	559,5	0,2075
Standar 2	2483,9	0,3300
Standar 3	3354,7	0,3616



Gambar 4. Kurva kalibrasi sulfur pengukuran

ulang

Sampel batubara juga diukur ulang lalu dihitung menggunakan kurva kalibrasi yang baru, hasil analisis ulang dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Kadar sulfur dalam sampel batubara hasil pengukuran ulang

Sampel	Intensitas (cps)	Konsentrasi S (%)	LLD (%)
KAN A (1)	2479,3	0,319	0,0004
KAN B (1)	2465,0	0,319	0,0004
KAN A (2)	2356,1	0,312	0,0004
KAN B (2)	2479,7	0,319	0,0004

Pergeseran *slope* kurva kalibrasi memberikan nilai konsentrasi sulfur pengukuran ulang yang berbeda dari kurva kalibrasi pertama. Dari Tabel 5 di atas, hasil pengukuran ulang memberikan kadar sulfur untuk KAN A dan KAN B masing-masing sebesar 0,32% dan 0,32% sehingga sesuai dengan nilai konsensus kadar sulfur dalam batubara UP KAN XV 2012 sebesar 0,33%.

Evaluasi hasil uji untuk tindakan perbaikan berupa penggunaan medium helium dan penambahan titik standar pada pengukuran ulang, menghasilkan kondisi pengukuran yang optimum untuk penentuan sulfur dalam batubara.

5. KESIMPULAN

Evaluasi tindakan perbaikan memberikan kadar sulfur pada pengukuran ulang untuk sampel KAN A dan KAN B masing-masing sebesar 0,32 dan 0,32% sehingga sesuai dengan nilai konsensus kadar sulfur dalam batubara UP KAN XV 2012 sebesar 0,33%. Penggunaan medium helium dan penambahan titik standar pada pengukuran ulang, menghasilkan kondisi pengukuran yang optimum untuk penentuan sulfur dalam batubara.

6. DAFTAR PUSTAKA

1. **FATIMAH, HERUDIYANTO** - PSDG, Badan Geologi, Kandungan Sulfur Dalam Batubara Indonesia, Buletin Sumber Daya Geologi, Vol. 2 No. 1, April, (2007).
2. **NANA DYAH SISWATI, ARETNA FESTIANI**, Desulfurisasi batubara menggunakan udara dan air, Makalah Seminar Nasional Teknik Kimia Soebardjo Brotohardjono, ISSN 1978 – 0427,

- Surabaya, 24 Juni 2010, 1-5.
3. **JEFF SPEAKMAN** et al, Sourcing Ceramic with Portable Spektrometer? A comparison with INAA Using Mimbres Pottery from The American Southwest, *Journal of Archaeological Science* 38 (2011) 3483-3496.
 4. **DAVID COBB** et al, Study on the Effectiveness, Precision, and Reliability of X-ray Fluorescence Spectrometry and Other Alternative Methods for Measuring Lead in Paint, Report of Consumer Product Safety, USA, August (2009).
 5. **IAN CAMPBELL, YOUHONG XIAO, BRUNI VREBOS, LIEVEN KEMPENAERS, DAVID KOLER, KATHERINE MACCHIAROLA**, The Use, of EDXRF for Pharmaceutical Material Elemental Analysis, The Review of American Pharmaceutical Business & Technology.htm, Friday, November 09, 2012, diunduh pada 24 Mei 2013.
 6. **MOUSSA BOUNAKHLA and MOUNIA TAHRI**, X-Ray Fluorescence Analytical Techniques, [http://www.cnstn.rnrt.tn/afra-ict/NAT/xrf/XRF% 20VI](http://www.cnstn.rnrt.tn/afra-ict/NAT/xrf/XRF%20VI). Pdf diunduh pada 24 Mei 2013.
 7. **KOMITE AKREDITASI NASIONAL**, Penyampaian Interim Report UP KAN XV/2012.
 8. **ZSUZSÁNNA J. SÁNDOR, aMÁRIA B. ONCSIK, MÓNKA CZUCZI, ISTVÁN CSENGERI, IVÁN GRESITS**, Comparison of different quantitative X-ray fluorescence methods using reference standard materials, *Journal Radiation of Tehcnology*, Vol. 3, No. 3 (2004) 333–337.