

# PEMUTAKHIRAN METODE SSA, UV-VIS DAN POTENSIOMETRI-ESI UNTUK KONTROL KUALITAS AIR TANGKI REAKTOR

**Samin, Supriyanto dan Alifah\***

Pusat Sains dan Teknologi Akselerator-BATAN

Jl. Babarsari Kotak Pos 6101 Ykbb Yogyakarta

\* Universitas Negeri Yogyakarta

samin@batan.go.id

## ABSTRAK

**PEMUTAKHIRAN METODE SSA, UV-VIS DAN POTENSIOMETRI-ESI UNTUK KONTROL KUALITAS AIR TANGKI REAKTOR.** Telah dilakukan pemutakhiran metode SSA (Spektrometri Serapan Atom), UV-VIS (Ultra Violet – Visible) Spektrofotometri dan Potensiometri ESI (Elektroda Selektif Ion) untuk penentuan unsur-unsur Ca, Cr, Fe, Mg, Na, Cl dalam air tangki reaktor (ATR). Metode SSA untuk penentuan Ca, Cr, Fe, Mg, Na, UV-VIS untuk penentuan Si dan potensiometri ESI untuk penentuan Cl. Parameter pemutakhiran metode F-AAS, UV-VIS dan potensiometri-ESI meliputi kalibrasi alat, penentuan presisi, akurasi dan batas deteksi. Kalibrasi SSA terdiri dari penentuan kepekaan, presisi dan rentang konsentrasi terukur. Kalibrasi UV-VIS terdiri dari kalibrasi panjang gelombang dan absorbansi. Kalibrasi potensiometer-ESI terdiri dari penentuan slope kurva potensial lawan log [Cl]. Hasil kalibrasi SSA diperoleh kepekaan 0,032 ppm, presisi 0,61 % dan rentang konsentrasi terukur 0,1 - 5 ppm. Kalibrasi UV-VIS dengan larutan standar holmium diperoleh 7 panjang gelombang maksimum dengan 7 puncak absorbansi yang mendekati dengan acuan. Kalibrasi potensiometer-ESI dengan larutan standar Cl diperoleh slope kurva potensial lawan log konsentrasi adalah 56,37 yang sesuai acuan. Validasi metode SSA untuk penentuan Ca, Cr, Fe, Mg, Na diperoleh akurasi (96 – 100,9) %, presisi (0,05 -3,18) % dan batas deteksi Ca : 0,16 ppm, Mg : 0,2 ppm, Fe : 0,2 ppm, Cr : 0,3 ppm, Na : 4,9 ppm. Validasi metode UV-VIS untuk penentuan Si diperoleh akurasi 98,457 %, presisi 2,853 % dan batas deteksi : 2,2 ppb. Validasi metode potensiometri ESI untuk penentuan Cl diperoleh batas deteksi 0,040 ppm, presisi (0 - 5,129) %, akurasi (93 – 109) %. Metode SSA memenuhi jaminan mutu untuk penentuan Ca, Cr, Fe, Mg, metode UV-VIS untuk penentuan Si dan metode potensiometri ESI untuk penentuan Cl dalam air tangki reaktor. Kandungan unsur-unsur dalam air tangki reaktor Ca < 0,16 ppm, Cr < 0,3 ppm, Fe < 0,2 ppm, Mg < 0,2 ppm, Na < 4,9 ppm, Si (0,280 ± 0,008) ppm dan Cl (0,620 ± 0,005) ppm. Berdasarkan data tersebut dapat disimpulkan bahwa ATR masih memenuhi salah satu spesifikasi Laporan Analisis Keselamatan.

**Kata Kunci :** Pemutakhiran metode SSA, UV-Vis, ESI, Air Tangki Reaktor

## ABSTRACT

**UPDATING OF AAS, UV-VIS AND POTENSIOMETRIC-ISE METHODS FOR QUALITY CONTROL OF THE WATER TANK REACTOR.** Updating of AAS (Atomic Absorption Spectrometry), UV-VIS (Ultra Violet – Visible) Spectrophotometric and ISE (Ion Selective Electrode) - Potensiometric methods for the determination of elements (Ca, Cr, Fe, Mg, Na, Si) in the water tank reactor have been carried out. The AAS method for the determination of Ca, Cr, Fe, Mg, Na, the UV-Vis method for the determination of Si and the ISE-potensiometric method for the determination of Cl. The updated parameters of those methods include the instrument calibration and the determination of precision, accuracy and detection limit. The AAS calibration consists of sensitivity, precision and useful concentration range (UCR) determination. The UV-VIS calibration consists of wavelength and absorbance calibrations. The ISE-potensiometric calibration consists of slope determination of potential versus log [Cl] curve. The calibration result of AAS were sensitivity 0.032 ppm, precision 0.61 % and UCR 0.1 to 5 ppm. The calibration result of UV-VIS with holmium standard solution it was 7 of the maximum wavelength with 7 absorbance nearly the same as the reference. The calibration result of ISE-potensiometric with Cl standard solution it was found the slope was 56.37 nearly the same as the reference. The validation of AAS method for the determination of Ca, Cr, Fe, Mg, Na it were accuracy (96 – 100.9) %, precision (0.05 -3.18) % and detection limit : Ca : 0.16 ppm, Cr : 0.3 ppm, Fe : 0.2 ppm, Mg : 0.2 ppm and Na : 4.9 ppm. The validation of UV-VIS method for the determination of Si it was found the sensitivity : 2.2 ppb, accuracy : 98.457 %, precision : 2.853 % and detection limit : 2.2 ppb. The validation of ISE- potensiometri method for the determination of Cl it was found the sensitivity : 0.04 ppm, accuracy : (93 -109) %, precision : (0 – 5.129) % and detection limit : 0.04 ppm, AAS method was fulfil the quality assurance for the determination of Ca, Cr, Fe, Mn, UV-VIS method fulfil for the determination of Si and ISE method fulfil for the determination of Cl in the reactor water tank. The contain of elements in reactor tank water were Ca < 0.16 ppm, Cr < 0.3 ppm, Fe < 0.2 ppm, Mg < 0.2 ppm, Na <

4.9 ppm, Si : (0.280 ± 0.008) ppm and Cl : (0.620 ± 0.005) ppm. Based on the data show that quality of reactor tank water fulfilled one of the specification of Safety Analysis Report.

**Keywords** : Updating, methods of AAS, UV-Vis, ISE, reactor tank water.

## PENDAHULUAN

Untuk mendukung keselamatan Reaktor Kartini, salah satu parameternya adalah komposisi air tangki reaktor harus diketahui setiap bulan<sup>[1]</sup>. Persyaratan dalam Laporan Analisis Keselamatan (LAK) Reaktor Kartini, kandungan unsur-unsur Ca, Cr, Fe, Mg, Na, Si, Cl dalam air tangki reaktor Kartini masing-masing lebih kecil 1 ppm<sup>[2]</sup>. Untuk mengetahui komposisi unsur-unsur dalam air tangki reaktor, harus digunakan metode analisis yang mempunyai kepekaan tinggi, yaitu dapat digunakan untuk menentukan kadar unsur di bawah 1 ppm. Untuk mendapatkan metode analisis tersebut perlu dilakukan pemilihan dan pemutakhiran metode. Dalam penelitian ini dipilih metode Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) untuk penentuan Ca, Cr, Fe, Mg, Na, metode UV-VIS untuk penentuan Si dan metode potensiometri ESI (Elektroda Selektif Ion) untuk penentuan Cl. Alat Spektrofotometer Serapan Atom yang digunakan di PSTA adalah AA 50 Agilent yang relatif baru dan belum dilakukan validasi. Untuk memenuhi jaminan mutu metode analisis dalam laboratorium di Indonesia dipersyaratkan untuk mengikuti suatu standar, yaitu ISO/IEC 17025-2005 yang berlaku secara nasional dan internasional<sup>[3]</sup>, yaitu metode analisis yang digunakan harus divalidasi. Standar tersebut secara rinci menjelaskan bagaimana dan persyaratan apa yang harus dipenuhi oleh laboratorium dalam meningkatkan mutu metode pengujian untuk mendapatkan hasil uji yang dapat dipercaya. Dalam rangka memenuhi persyaratan yang termuat dalam ISO/IEC 17025-2005, metode pengujian harus mempunyai sistem mutu yang sesuai dengan jenis kegiatan analisis yang dilakukan<sup>[3]</sup>.

Validasi adalah konfirmasi melalui pengujian dan penyajian bukti yang obyektif bahwa persyaratan tertentu untuk maksud tertentu sudah dipenuhi. Laboratorium melakukan validasi metode yang tidak baku, metode yang dikembangkan laboratorium. Validasi harus seluas yang diperlukan untuk memenuhi kebutuhan, hasil validasi dan prosedur yang digunakan untuk validasi direkam oleh laboratorium<sup>[3]</sup>.

Rentang ukur dan akurasi nilai yang diperoleh dari metode yang divalidasi (misalnya ketidakpastian hasil, batas deteksi, selektivitas metode, linearitas, batas reproduksibilitas dan sensitivitas silang

terhadap gangguan matriks) harus relevan dengan kebutuhan.

Laboratorium menetapkan ketertelusuran dari standar pengukuran dan peralatan ukurnya ke SI melalui rantai yang tidak terputus. Hubungan ke SI diperoleh melalui acuan ke *Standard Reference Materials (SRM)* atau *CRM (Certified Reference Materials)*<sup>[3]</sup>.

Alat SSA (Spektrofotometer Serapan Atom-Flame) masih memenuhi standar mutu untuk digunakan pengujian, jika kepekaannya (S) lebih rendah dari acuan maksimum (0,04 mg/l), presisi absorbansi (P) di bawah 1% dan *Relative Concentration Equivalent (RCE)* lebih kecil 1%. Kepekaan dianggap cukup, jika nilainya sesuai dengan yang ditetapkan dalam manual atau minimal 75% dari nilai tersebut. Kepekaan (S) adalah konsentrasi analit yang memberikan nilai absorbansi = 0,0044 ekivalen dengan 1% T (transmitansi). Kepekaan dapat dihitung dengan persamaan<sup>[4,5,6]</sup>:

$$S = 0,0044 (C_1/A_1)$$

$C_1$  : Konsentrasi analit dalam larutan kalibrasi  
 $A_1$  : Absorbansi rata-rata larutan kalibrasi  $C_1$

*Relative Concentration Equivalent (RCE)* dari setiap larutan kalibrasi dengan rumus<sup>[4,5,6]</sup>:

$$RCE = 100 \times [(C_2 - C_1) / (A_2 - A_1)] (\sigma_A/C_2)$$

$C_1$  : Konsentrasi larutan kalibrasi terdekat yang lebih rendah dengan absorbansi  $A_1$   
 $C_2$  : Konsentrasi larutan kalibrasi terdekat yang lebih rendah dengan absorbansi  $A_2$   
 $\sigma_A$  : Simpangan baku untuk  $A_2$

Faktor yang terpenting untuk peningkatan mutu Spektrofotometer serapan atom adalah penentuan rentang konsentrasi terpakai atau *Useful Concentration Range (UCR)*. *UCR* adalah konsentrasi unsur yang mempunyai harga *RCE* lebih kecil 1%.

### Validasi Metode Spektrofotometri UV-Vis

Atribut metode spektrofotometri UV-Vis antara lain memiliki akurasi, presisi dan batas deteksi.

Nilai akurasi dapat diterima, jika diperoleh 80 – 120% dan presisi dapat diterima jika diperoleh ≤ 20%<sup>[7]</sup>.

Nilai akurasi dihitung dengan persamaan :

$$\text{Akurasi} = (\text{nilai hasil} / \text{nilai sebenarnya}) \times 100 \%$$

### Validasi Metode Potensiometri ESI

Batas pengukuran % *recovery* untuk pengukuran anion dengan potensiometri berada pada rentang 80-120%. Persyaratan presisi yang diberikan oleh Tri Budhi, toleransi pengukuran % RSD untuk analit sebesar 1 ppm hingga 11%.<sup>[7]</sup>

### TATA KERJA

Bahan yang digunakan adalah larutan spektrosol Cu katalog BDH, larutan standar holmium, larutan spektrosol Si buatan BDH, ammonium hepta molibdat,  $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  buatan Merck, asam oksalat,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  buatan Merck. Asam askorbat,  $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6$  buatan Merck. HCl 1 : 1, larutan standar titrisol Ca, Cr, Fe, Na dan Mn, buatan Merck, larutan  $\text{KNO}_3$  2 M, larutan standar (induk) ion klorida 1000 ppm dan Air tangki reaktor Kartini.

Peralatan yang digunakan adalah satu unit alat Spektrofotometer Serapan Atom, AA-50, Agilent, Australia, Spektrofotometer UV-1601 PC 160, Shimadzu, potensiometer Elektrode Spesifik Ion tipe Metrohm 360 buatan Switzerland, mikropipet, pipet volume dan labu ukur .

### Cara Kerja

#### I. Pemutakhiran metode Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)

##### 1. Kalibrasi Spektrofotometer Serapan Atom

##### 1.1. Penentuan nilai Blanko, Kepekaan, Presisi dan UCR

- Disiapkan 6 buah larutan Cu dengan 6 macam konsentrasi (0,1; 0,5; 1,0; 1,5 dan 2,0 ppm), dimana absorbansinya di antara 0,020 – 1, 00.
- Disiapkan alat SSA sesuai petunjuk operasionalnya<sup>[6]</sup>.
- Diaspirasikan larutan pembanding dan nol kan skala absorbansi ( atau 100 % T), teruskan aspirasi sampai diperoleh sinyal yang stabil
- Dipilih salah satu larutan kalibrasi yang mempunyai nilai absorbansi A : 0,2 – 0,4.
- Dengan larutan ini tentukan kondisi SSA yang optimal (tinggi dan posisi horizontal burner, nebulazer, laju alir, gas-gas, dll). Dengan 3 kali ulangan, ukurlah absorbansi larutan kalibrasi yang terpilih itu, memakai larutan pembanding untuk menge nol kan skala absorbansi setiap kali satu pengukuran. Hitung nilai absorbansinya rata-rata.
- Dengan cara seperti (d) diukur larutan blanko ( 3 kali). Hitung nilai absorbansi rata-rata.
- Hitung konsentrasi analit dalam larutan blanko.
- Hitung kepekaan atau sensitivitas alat SSA.

#### Penentuan nilai blanko

Konsentrasi analit dalam larutan blanko ( $C_B$ ) dihitung dari :

$$C_B = A_B (C_1/A_1) \quad (1)$$

- $A_B$  : rerata absorbansii larutan blanko  $C_B$   
 $C_1$  : konsentrasi analit dalam larutan kalibrasi  
 $A_1$  : rerata Absorbansi larutan kalibrasi  $C_1$

#### Penentuan nilai kepekaan (sensitivitas)

Kepekaan (S) adalah nilai konsentrasi analit yg memberikan nilai absorbansi = 0,0044 (ekivalen 1 % T).

$$S = 0,0044 (C_1 / A_1) \quad (2)$$

Kepekaan dianggap cukup jika sesuai dengan yg ditetapkan dalam manual atau minimal 75 % dari nilai tersebut.

#### Penentuan Presisi

- Aspirasikan larutan pembanding dan nol kan skala absorbansinya.
- Ukur absorbansi larutan kalibrasi yg terpilih di atas
- Ulang a) dan b) secara berurutan sebanyak 5 kali sehingga didapatkan 6 nilai absorbansi larutan kalibrasi tersebut.
- Hitung simpangan baku dari 6 nilai tersebut

Jika simpangan baku relatif ( $RSD = \text{Relative Standard Deviation}$ ) melebihi 1 % dari absorbansi larutan kalibrasi, mungkin ada penyebab dari alat yang perlu diperbaiki (kapiler tersumbat, burner terhambat oleh deposit, konsentrasi zat terlarut yg tinggi dlm larutan, dsb).

Cara pendekatan yang cepat untuk menghitung simpangan baku (S) tersebut, yaitu :

$$S = (A - B) \times 0,40 \quad (3)$$

A : nilai tertinggi, B : nilai terendah (dari 6 nilai absorbansi di atas)

#### Penentuan UCR (useful concentration range = rentang konsentrasi terukur)

- Diatomisasikan larutan pembanding dan skala absorbansi di buat nol
- Diatomisasikan 6 larutan kalibrasi yang telah dibuat dan diukur absorbansinya masing-masing
- Dilakukan 6 kali pengukuran absorbansi untuk 6 larutan kalibrasi, dihitung nilai reratanya untuk setiap larutan dan simpangan baku masing-masing ( $\sigma_A$ )
- dihitung RCE (Relative Concentration Equivalent) dari setiap larutan kalibrasi dengan rumus :

$$RCE = 100 \times [(C_2 - C_1) / (A_2 - A_1)] (\sigma_A / C_2) \quad (4)$$

UCR adalah konsentrasi unsur yang mempunyai harga RCE lebih kecil 1 %.

### Batas deteksi unsur

Pada metoda SSA batas deteksi (*LOD*) unsur ditentukan berdasarkan perhitungan secara statistik dari kurva kalibrasi masing-masing unsur. Berdasarkan kurva kalibrasi masing-masing unsur diperoleh persamaan garis linier  $y = ax + b$ , harga standar deviasi penyimpangan ( $S_{y/x}$ ), besar serapan pada batas deteksi ( $Y_{bd}$ ), kadar pada batas deteksi ( $X_{bd}$ ) dihitung dengan persamaan (5), (6) dan (7) <sup>[11]</sup>.

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

$$Y_{bd} = a + 3 S_{y/x} \quad (6)$$

$$X_{bd} = \frac{Y_{bd} - b}{a} \quad (7)$$

### 2. Validasi Metode SSA dengan uji rekoveri

Uji rekoveri dilakukan dengan teknik adisi terhadap larutan standar, kemudian hasil yang diperoleh dibandingkan dengan konsentrasi dari larutan standar masing-masing unsur.

### 3. Penentuan kandungan unsur- unsur dalam air tangki reaktor dengan SSA

Sampel air tangki raktor langsung diatomisasikan pada alat Spektrofotometer serapan atom pada kondisi yang optimal. Berdasarkan kurva standar absorbansi lawan konsentrasi unsur yang bersangkutan, maka konsentrasi setiap unsur dapat ditentukan.

## II. Pemutakhiran metode Spektrofotometer UV-VIS

### 1. Kalibrasi Spektrofotometer UV-Vis

Untuk melakukan kalibrasi Spektrofotometer UV-VIS digunakan larutan standar holmium yang telah memiliki 7 puncak spektra pada 7 panjang gelombang tertentu, diamati absorbansinya pada setiap panjang gelombang, kemudian ditentukan nilai koreksinya <sup>[8]</sup>.

### 2. Optimasi analisis Si dengan Spektrofotometer UV-VIS

Untuk optimasi penentuan Si dilakukan 3 jenis optimasi, yaitu :

- Optimasi kestabilan kompleks, variasi waktu : 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 dan 35 menit.
- Optimasi konsentrasi kompleks, variasi konsentrasi : 0,06; 0,07; 0,8; 0,09; 0,10 M.
- Optimasi konsentrasi reduktor dengan variasi konsentrasi :  $1,425 \cdot 10^{-2}$ ;  $2,850 \cdot 10^{-2}$ ;  $4,275 \cdot 10^{-2}$ ;  $5,700 \cdot 10^{-2}$ ;  $7,125 \cdot 10^{-2}$  M.

Pada setiap optimasi, larutan standar Si dibuat kompleks berwarna dengan ammonium heptamolibdat pada pH 1,2 dengan 0,5 ml HCl 1:1.

Ditambahkan asam oksalat untuk merusak kompleks fosfomolibdat, tetapi tidak merusak kompleks silikomolibdenum. Senyawa kompleks yang berwarna kuning kemudian direduksi dengan asam askorbat sehingga menjadi larutan kompleks silikomolibdenum yang berwarna biru dan diukur absorbansinya pada panjang gelombang 813 nm<sup>[9]</sup>.

### 3. Validasi Metode Analisis Si dengan Spektrofotometri UV-VIS.

Untuk validasi metode analisis Si digunakan larutan Standar Spektrosol Si 0,3 ppm, perlakuan analisis diulangi 7 kali, ditentukan nilai akurasi, presisi dan batas deteksinya.

### 4. Penentuan kandungan Si dalam air tangki reaktor dengan Spektrofotometri UV-VIS

Disiapkan satu deret larutan standard Si dengan variasi konsentrasi 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 dan 0,5 ppm. Masing-masing larutan standard Si dibuat kompleks berwarna dengan ammonium molibdat (0,09 M) pada pH 1,2 dengan 0,5 ml HCl 1:1. Ditambahkan asam oksalat untuk merusak kompleks fosfomolibdat tetapi tidak merusak kompleks siliko molibdat, senyawa kompleks yang berwarna kuning kemudian direduksi dengan asam askorbat ( $2,85 \cdot 10^{-2}$  M) sehingga menjadi larutan kompleks silikomolibdenum berwarna biru. Serapan kompleks tersebut diukur absorbansinya pada panjang gelombang 813 nm. Dibuat kurva standar absorbansi lawan konsentrasi Si. Sampel air tangki reaktor dibuat kompleks berwarna seperti pembuatan standarnya. Berdasarkan kurva standar absorbansi lawan konsentrasi Si yang bersangkutan, maka konsentrasi Si dapat ditentukan.

## III. Pemutakhiran Metode Potensiometri ESI

### 1. Optimasi waktu Tanggap Elektrode

- Elektroda yang telah terpasang dicelupkan kedalam akuades kemudian dihidupkan milivolt dan ditunggu hingga potensial elektroda yang ditunjukkan stabil.
- Elektroda kemudian dikeringkan dengan tisu dan di celupkan kedalam larutan standar. Hitung waktu tanggap elektroda terhadap larutan yakni dengan mengukur waktu hingga potensial yang ditunjukkan stabil.

### 2. Penentuan Kurva Kalibrasi <sup>[10]</sup>

- Dibuat deret larutan standar klorida dengan konsentrasi 2, 5, 10, 20, 50 dan 100 ppm dalam labu ukur 25 ml.
- Masing-masing larutan standar diukur potensialnya dengan menggunakan elektroda selektif ion klorida yang telah terpasang bersama elektroda kalomel.

- c. Dibuat kurva kalibrasi standar antara potensial terukur vs log konsentrasi. Kemudian dihitung slope nya yang merupakan faktor Nernst.

### 3. Penentuan Indikator Validasi Metode

- a. Linearitas dan Rentang
- 1) Dibuat 12 deret larutan standar klorida konsentrasi 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 dan 1000 ppm dalam labu ukur 25 ml.
  - 2) Masing-masing larutan diukur potensialnya dengan elektroda kalomel dan elektroda selektif ion dengan menyalakan *magnetic stirrer* serta kedua batang elektroda dicelup kedalam larutan.
  - 3) Diulangi pengukuran untuk 12 larutan lainnya.
  - 4) Diplotkan hasil pengukuran potensial larutan kedalam kurva potensial vs log konsentrasi. Ditentukan daerah kerjanya.
- b. Batas Deteksi dan Batas Kuantisasi
- 1) Diukur potensial larutan  $\text{KNO}_3$  0,2 M 25 ml dan diulangi sebanyak 7 kali.
  - 2) Dihitung simpangan baku dan dihitung batas deteksinya dengan rumus LOD dan LOQ.
- c. Presisi
- 1) Dibuat campuran 20 ml air tangki reaktor dan 50  $\mu\text{L}$  larutan standar dan diencerkan dengan larutan  $\text{KNO}_3$  0,2 M hingga 25 ml dalam labu ukur.
  - 2) Diukur potensial larutan dengan elektroda kalomel dan elektroda selektif ion dengan menyalakan *magnetic stirrer* serta kedua batang elektroda dicelup kedalam larutan.
  - 3) Diukur potensialnya dengan pengulangan sebanyak 10 kali.
- d. Akurasi
- 1) Dipipet 20 ml air tangki reaktor dan 5 ml  $\text{KNO}_3$  0,2 M dalam labu ukur 25 ml.
  - 2) Diukur potensial larutan dengan elektroda kalomel dan elektroda selektif ion dengan menyalakan *magnetic stirrer* serta kedua batang elektroda dicelup kedalam larutan.
  - 3) Pengulangan dilakukan sebanyak 10 kali.
  - 4) Dipipetkan 20 ml air tangki reaktor dan 50  $\mu\text{L}$  standar  $\text{Cl}^-$  1000 ppm kemudian dilarutkan dengan  $\text{KNO}_3$  0,2 M dalam labu ukur 25 ml hingga tanda batas.
  - 5) Diukur potensial larutan dengan elektroda kalomel dan elektroda selektif ion dengan menyalakan *magnetic stirrer* serta kedua batang elektroda di celup ke dalam larutan.
  - 6) Pengulangan dilakukan sebanyak 10 kali. Dihitung % *recovery* nya.

### 4. Penentuan Konsentrasi Klorida dalam Air Tangki Reaktor

- 1) Dipipet 20 ml air tangki reaktor ke dalam labu ukur 25 ml kemudian ditambahkan  $\text{KNO}_3$  0,2 M hingga tanda batas.

Setelah larutan tercampur homogen, elektroda kalomel dan elektroda kerja kerja dicelupkan kedalam larutan sambil dihidupkan *magnetic stirrer*, kemudian diukur potensialnya. Potensial yang didapat diplotkan kedalam persamaan regresi linear dari kurva kalibrasi standar.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Tabel 1. Data absorbansi Cu pada 324,8 nm, untuk penentuan kepekaan dan presisi SSA

Larutan Standar Cu		Kepekaan (ppm)	Syarat Acuan (ppm)	Simp Baku Relatif (%)	Syarat Acuan (%)
[Cu] (ppm)	Rerata A				
5,0	0,678	0,032	maks : 0,04	0,61	maks : 1

Kepekaan alat SSA diperoleh 0,032 dengan presisi 0,61 %, jadi masing-masing memenuhi persyaratan acuan.

Tabel 2. Data simpangan baku relatif dan RCE untuk penentuan UCR

Larutan Standar Cu		Simpangan Baku Relatif (%)	RCE (%)
Konsentrasi (ppm)	Absorbansi		
0,1	0,014	5,66	0,654
0,5	0,065	0,68	0,329
1,0	0,138	0,33	0,459
2,0	0,260	0,44	0,621
5,0	0,660	0,59	-

Berdasarkan data kalibrasi di atas SSA masih memenuhi persyaratan acuan, sehingga layak digunakan dan memenuhi jaminan mutu untuk control kualitas air tangki reaktor dengan harga UCR : 0,1 – 5 ppm.

Berdasarkan pada Tabel 3, Tabel 4 dan Tabel 5 di bawah, menunjukkan nilai akurasi dan presisi masing-masing memenuhi persyaratan acuan yaitu dengan rentang 90 - 110 % dan presisi < 5 %, Persyaratan dalam Laporan Analisis Keselamatan (LAK) Reaktor Kartini, kandungan unsur-unsur Ca, Cr, Fe, Mg, Na, Si, Cl dalam air tangki reaktor Kartini masing-masing lebih kecil 1 ppm<sup>[2]</sup>. Jadi hasil validasi metode SSA memenuhi persyaratan jaminan mutu untuk penentuan Ca, Cr, Fe, Mg dalam air tangki reaktor, sedangkan untuk penentuan Na tidak memenuhi persyaratan jaminan mutu, karena aquadest yang digunakan sebagai media sampel terdeteksi mengandung Na. Ketidakpastian  $\pm 0,6$  nm, pada tingkat kepercayaan 95 % dengan faktor cakupan  $k = 2$

Hasil kalibrasi UV-VIS dengan larutan standard holmium diperoleh 7 panjang gelombang maksimum dengan 7 puncak absorbansi yang mendekati acuan.

Tabel 3. Data validasi metode SSA ( presisi, akurasi dan batas deteksi) pada penentuan unsur-unsur Mg, Ca, Fe, Cr dan Na dengan uji rekoveri.

Unsur	Adisi (ppm)	Hasil uji (ppm)	Akurasi (%)	Presisi (%)	Batas deteksi (ppm)
Mg	0,5	0,490 ± 0,013	98,0	2,65	0,2
	2,5	2,509 ± 0,051	100,3	2,03	
Ca	2,0	1,980 ± 0,063	99,0	3,18	0,16
	10,0	9,993 ± 0,007	96,0	1,45	
Fe	0,5	0,503 ± 0,003	100,4	0,59	0,2
	2,5	2,507 ± 0,044	100,28	1,76	
Cr	2,0	2,070 ± 0,011	103,5	0,053	0,3
	10,0	10,090 ± 0,112	100,9	1,18	
Na	10,0	10,059 ± 0,101	100,59	1,01	4,9
	50,0	50,700 ± 0,692	98,34	1,41	

Tabel 4. Data kalibrasi panjang gelombang Spektrofotometer UV-VIS (Std. Holmium)

No	Standard Panjang Gelombang (nm)	Hasil (nm)	Koreksi (nm)
1	360,0	360,5	- 0,5
2	418,2	419,0	- 0,8
3	445,2	446,3	- 1,1
4	453,0	452,8	0,2
5	459,4	460,7	- 1,3
6	536,2	536,1	0,1
7	637,2	637,6	- 0,4

Tabel 5. Data Absorbansi dengan standard holmium pada Spektrofotometer UV-VIS

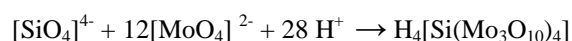
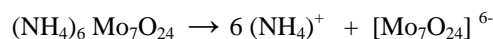
No	Standard Absorbansi (A)	Hasil (A)	Koreksi (A)
1	0,250	0,1984	0,0516
2	0,561	0,5126	0,0484
3	1,076	1,0191	0,0569
4	1,509	1,4563	0,0527
5	2,119	2,0643	0,0547
6	2,745	2,7264	0,0186

Ketidakpastian ± 0,0051 A, pada tingkat kepercayaan 95 % dengan faktor cakupan k = 2

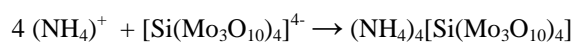
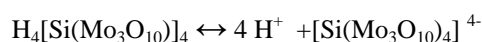
Berdasarkan spektra holmium pada alat Spektrofotometer, ternyata puncak spektra terletak pada panjang gelombang yang masih sesuai dengan syarat acuan.

Jadi metode spektrofotometri UV-Vis cukup valid digunakan untuk penentuan Si dalam ATR.

#### Reaksi pembentukan kompleks silikomolibdenum [9].



asam silikomolibdenum



garam ammonium silikomolibdenum

Berdasarkan hasil penelitian, kondisi optimal analisis silikon 0,3 ppm, kestabilan kompleks silikomolibdenum biru serapan kompleksnya stabil setelah 20 – 35 menit, dengan penambahan reduktor sebesar  $2,850 \cdot 10^{-2}$  M serapan kompleksnya relatif paling tinggi dan penambahan kompleksan  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  sebesar 0,09 M

Tabel 6. Data Validasi Metode Spektrofotometri UV-VIS (presisi, akurasi dan batas deteksi) pada penentuan silikon dalam larutan standard spectrosol.

[Si] (ppm)	Rerata Hasil Uji (ppm)	Presisi (%)	Akurasi (%)	Batas Deteksi (ppb)
0,300	0,295 ± 0,008	2,85	98,457	2,2

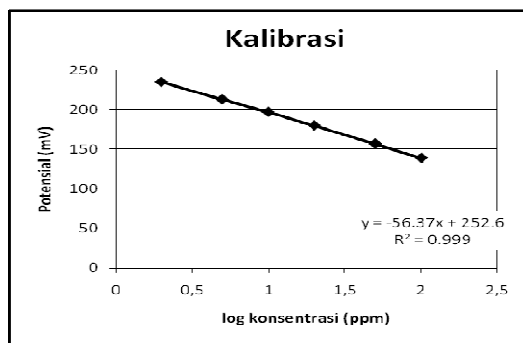
Berdasarkan data validasi pada tabel 6, metode UV-VIS memenuhi persyaratan untuk penentuan Si dalam air tangki reaktor.

Untuk penentuan klorida digunakan metode potensiometri ESI. Kurva kalibrasi potensiometer ESI disajikan pada Gambar 1. Kurva kalibrasi bergerak menurun ke bawah apabila konsentrasi ion klorida semakin besar, karena semakin besar konsentrasinya maka potensial yang dihasilkan akan semakin kecil, hal ini sesuai dengan persamaan Nernst yang digunakan yakni

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303RT}{nF} \times \log a$$

Dimana apabila nilai  $a$  semakin besar, sementara nilai  $E^0$  tetap, maka nilai  $E$  menjadi semakin kecil. Oleh sebab itu nilai slopenya negatif dan kurva menurun kebawah.

Persamaan regresi linear didapat rumus  $Y = -56,37X + 252,6$ . Dari perhitungan dapat diketahui bahwa slope yang diberikan bernilai 56,37, ini berarti elektroda memenuhi syarat yaitu faktor Nernst antara 56 – 59, maka metode tersebut dapat digunakan untuk menghitung klorida dalam air tangki reaktor.



Gambar 1. Kurva kalibrasi potensiometer pada penentuan klorida

Pengukuran batas deteksi (*limit of detection*) dan batas kuantisasi (*limit of quantitation*) dengan mengulangi pengukuran blanko sebanyak 7 kali, memberikan hasil pada tabel 7.

Tabel 7. Hasil pengukuran potensial blanko untuk penentuan batas deteksi dan kuantisasi.

Pengulangan	Potensial (mV)
1	268
2	268
3	268
4	268
5	268
6	267
7	267

Berdasarkan data pada tabel 7, kemudian dihitung dengan rumus perhitungan statistik, maka diperoleh hasil LOD : 0,040 ppm dan LOQ : 0,1358 ppm.

Tabel 8. Data presisi dan akurasi metode potensiometri ESI untuk penentuan Cl

SubSampel	% RSD	% Recovery
1	4,351	104,44
2	2,966	95,59
3	5,129	105,5
4	3,770	93,81
5	0	106,4
6	4,349	107,22
7	4,620	105,81
8	4,847	106,06
9	3,725	109
10	3,312	101,36

Berdasarkan data presisi (% RSD) dan akurasi (% Recovery) dengan pengulangan 10 kali pada tabel 8 diperoleh RSD berada pada kisaran 0 sampai 5,129 % dan Recovery 93 % -109 %. Hal ini menunjukkan bahwa presisi dan akurasi yang diperoleh masing-masing masih dibawah acuan (untuk penentuan analit 1 ppm, toleransi RSD hingga 11% dan recovery yang dipersyaratkan yaitu 80-120 % )<sup>[7]</sup>.

Tabel 9. Kadar Ca, Mg, Fe, Cr, Na, Si dan Cl dalam air tangki reaktor Kartini

Contoh Uji	Unsur	Kadar	Satuan
ATR	Ca	< 0,16	ppm
	Mg	< 0,20	ppm
	Fe	< 0,20	ppm
	Cr	< 0,30	ppm
	Na	< 4,90	ppm
	Si	0,280 ± 0,008	ppm
	Cl	0,620 ± 0,005	ppm

Berdasarkan data kalibrasi dan validasi metode, diperoleh metode SSA, UV-Vis dan potensiometri-ESI cukup mutakhir untuk mendukung kontrol kualitas air tangki reaktor.

Berdasarkan kadar Ca, Mg, Fe, Cr, Si dan Cl pada tabel 9, kualitas air tangki reaktor Kartini masih memenuhi salah satu persyaratan LAK.

## KESIMPULAN

- Berdasarkan data kalibrasi dan validasi metode, diperoleh metode SSA cukup mutakhir untuk menentukan Ca, Cr, Fe, Mg, metode UV-Vis cukup mutakhir untuk menentukan Si, metode potensiometri ESI cukup mutakhir untuk menentukan Cl dalam air tangki reaktor
- Kandungan unsur-unsur dalam air tangki reaktor Kartini adalah Ca < 0,16 ppm, Cr < 0,30 ppm, Fe < 0,20 ppm, Mg < 0,20 ppm, Na < 4,90 ppm, Si : 0,280 ± 0,008 ppm dan Cl : 0,620 ± 0,005 ppm.
- Kualitas air tangki reaktor masih memenuhi spesifikasi Laporan Analisis Keselamatan.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Dengan tersusunnya makalah ini, penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada Farida Ernawati yang telah membantu penelitian ini sampai selesai.

## DAFTAR PUSTAKA

- Basuki K.T., Sardjono, Sucipto, Supriyanto dan Sukarman, A,(2003), *Kimia Air Reaktor Kartini di Yogyakarta*, Seminar Kimia Air – PPTKN Serpong, Jakarta.

2. Supriyanto,C dan Iswani,(2007), *Kualifikasi Air Tangki Reaktor (ATR) Kartini Berdasarkan Data Dukung Metoda Nyala Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) dan Ion Selective Elektrode (ISE)*, Prosiding PPI-PDIPTN, PTAPB-BATAN Yogyakarta.
3. ISO/IEC 17025, (2005), *Persyaratan Umum Kompetensi Laboratorium Pengujian dan Laboratorium Kalibrasi*.
4. ASTM E 663-86, (^1991), *Standard Practice For Flame Atomic Absorption Analysis* “.
5. ASTM E 1812-96, (1996), *Optimization of Flame Atomic Absorption Spectrometric Equipment*.
6. ASTM E 663-86 , (^1991), *Standard Practice For Flame Atomic Absorption Analysis* .
7. Tri Budi Murdiani, (2002), *Validasi Metode Uji*, Balai Penelitian Veterine, Bogor.
8. Shimadzu, (1998), *Instruction Manual UV-1601 PC* , Users System Guide, Shimadzu Corporation , Analytical Instrumen Division, Kyoto.
9. Fanning, K.A. and Pilson, M.E.Q.,(1973), *On The Spektrophotometric Determination of Dissolved Silica in Natural Waters*, Analytical Chemistry, Vol 45, No. 1, pp 136 – 140.
10. Iswani, S dan Susanna T.S. (2006), *Jaminan Mutu Elektroda Selektif Ion (ISE) untuk Mendukung Akreditasi Pengujian Sesuai SNI 17025*, Prosiding PPI-PDIPTN BATAN Yogyakarta.
11. J.C.Miller, (1991), *Statistika Untuk Kimia Analitik*, ITB, Bandung.

## TANYA JAWAB

### Sahat Simbolon

- Mana pemutakhiran metodenya?
- Kalau sudah rutin, seyogyanya tidak dijadikan penelitian?

### Samin

- Metode analisis yang dimutakhirkan adalah teknik memperkecil batas deteksi masing-masing unsur, sehingga mampu mendeteksi unsur < 1 ppm.
  - a) Pada metode analisis Si yang dimutakhirkan agar bebas dari gangguan fosfat, karena fosfat dapat membentuk kompleks yang mirip sama dengan silikat yaitu fosfomolibdat, makanya ditambah asam oksalat. Asam oksalat ini berguna untuk merusak kompleks fosfomolibdat dan tidak merusak kompleks silikomolibdat, selain itu dapat meningkatkan kepekaan Si yaitu mempunyai batas deteksi Si 2,2 ppb.
  - b) Pada metode analisis Cl yang dimutakhirkan adalah metodenya yaitu dipilih potensiometri yang khusus menggunakan elektroda selektif ion Cl, yang mempunyai batas deteksi 0,048 ppm, bukan titrasi atau HPLC yang batas deteksinya di atas 1 ppm.
- Metode analisi ini setelah dimutakhirkan akan digunakan untuk analisis rutin, yaitu mendukung kualitas air tangki reaktor.