

VALIDASI METODE AAN UNTUK ANALISIS UNSUR DALAM SAMPEL PARTIKULAT UDARA

Woro Yatu Niken Syahfitri, Muhayatun, Diah Dwiana Lestiani dan Natalia Adventini

Pusat Teknologi Nuklir Bahan dan Radiometri – BATAN, Jl. Tamansari 71, Bandung, 40132
Email : woro_syahfitri@yahoo.com

ABSTRAK

VALIDASI METODE AAN UNTUK ANALISIS UNSUR DALAM SAMPEL PARTIKULAT UDARA. Aplikasi teknik analisis nuklir telah banyak digunakan di berbagai negara untuk analisis partikulat udara dalam penentuan sumber pencemar di lingkungan. Metode AAN (analisis aktivasi neutron) merupakan salah satu teknik analisis nuklir yang memiliki limit deteksi rendah, spesifisitas tinggi, presisi dan akurasi yang sangat baik untuk mayoritas unsur-unsur yang terdapat di alam, tidak merusak, multielemen dan dapat menganalisis sampel dengan ukuran kecil (< 1 mg). Untuk menjamin kualitas metode AAN, SRM NIST 1648 Partikulat Udara diperlukan untuk menghasilkan analisis yang valid pada pengujian partikulat udara. Parameter validasi meliputi uji presisi dan akurasi yang dilakukan terhadap 18 unsur (Ti, I, V, Br, Mn, Na, K, Cl, Cu, Al, As, Fe, Co, Zn, Ag, La, Cr, dan Sm) yang terdapat pada partikulat udara. Hasil validasi metode yang dilakukan melalui pengujian presisi dari 18 unsur, menunjukkan RSD 2-14,8%, HORRAT value hasil analisis berada dalam range 0,3-1,3. Dari pengujian akurasi menunjukkan bias relatif (BR) -11,1 sampai 3,6%. Berdasarkan hasil validasi, metode AAN dipercaya untuk karakterisasi sampel partikulat udara atau sampel dengan matriks yang serupa partikulat udara dalam mendukung monitoring kualitas udara.

Kata kunci: AAN, validasi, partikulat udara, pengujian unsur

ABSTRACT

VALIDATION OF NAA METHOD FOR URBAN PARTICULATE MATTER. Nuclear analytical techniques have been applied in many countries for determination of environmental pollutant. Method of NAA (neutron activation analysis) representing one of nuclear analytical technique of that has low detection limits, high specificity, high precision, and accuracy for large majority of naturally occurring elements, and ability of non-destructive and simultaneous determination of multi-elemental, and can handle small sample size (< 1 mg). To ensure quality and reliability of the method, validation are needed to be done. A standard reference material, SRM NIST 1648 Urban Particulate Matter, has been used to validate NAA method. Accuracy and precision test were used as validation parameters. Particulate matter were validated for 18 elements: Ti, I, V, Br, Mn, Na, K, Cl, Cu, Al, As, Fe, Co, Zn, Ag, La, Cr, and Sm,. The result showed that the percent relative standard deviation of the measured elemental concentrations are found to be within ranged from 2 to 14,8% for most of the elements analyzed whereas Horrat value in range 0,3-1,3. Accuracy test results showed that relative bias ranged from -11,1 to 3,6%. Based on validation results, it can be stated that NAA method is reliable for characterization particulate matter and other similar matrix samples to support air quality monitoring.

Key words : NAA, validation, particulate matter, assay

1. PENDAHULUAN

Peningkatan urbanisasi, aktivitas ekonomi,

pertumbuhan penduduk dan transportasi menyebabkan polusi udara. Parameter polusi udara yang utama disamping CO, SO₂, NO, dan

O₃, komponen terbesar adalah *particulate matter* (PM). Partikel dengan diameter aerodinamik < 10 µm disebut PM₁₀ sedangkan partikel mempunyai diameter aerodinamik < 2,5 µm, disebut PM_{2,5} atau partikel halus. Konsentrasi PM_{2,5} potensial mempengaruhi kesehatan, karena bersifat karsinogenik dan mampu berpenetrasi ke bagian dalam paru-paru [1,2]. Oleh karena itu, penanggulangan secara dini dan tepat perlu dilakukan dengan penentuan sumber pencemar, untuk menekan tingkat pencemaran.

Saat ini beberapa negara seperti Australia, Bangladesh, Cina, India, Indonesia, Korea, Malaysia, New Zealand, Pakistan, Philipina, Sri Lanka, Thailand, dan Vietnam melakukan monitoring kontrol kualitas udara di bawah koordinasi IAEA. Kegiatan yang dilakukan adalah karakterisasi sampel partikulat udara menggunakan teknik nuklir untuk penentuan sumber pencemar [1,3]. Teknik nuklir yang digunakan antara lain AAN (analisis aktivasi neutron), *particle induced X-ray emission* (PIXE), *X-ray fluorescence* (XRF), dan *ion beam analysis* (IBA). Pengukuran yang simultan, kemampuan multielemen, sensitivitas tinggi, analisis dalam waktu singkat, tidak merusak sampel, relatif rendah akan kontaminasi, kehilangan sampel saat analisis, dan dapat menganalisis sampel dengan ukuran kecil (< 1 mg) menjadikan teknik AAN ideal untuk analisis partikulat udara [1,2].

Di Indonesia, aplikasi teknik nuklir AAN belum banyak digunakan secara luas dalam analisis partikulat udara dan merupakan teknik yang komplementer dengan teknik non nuklir lainnya seperti *Induced Coupled Plasma Mass Spectrometry* (ICP-MS) atau *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS) [4]. Untuk memenuhi pengendalian mutu pengukuran analitis dengan metode AAN, maka pada kegiatan ini dilakukan validasi metode AAN dengan bahan acuan standar yang dikeluarkan oleh *National Institute of Standard Technology* (NIST) yaitu SRM NIST 1648 Partikulat Udara. Dari kegiatan ini diharapkan analisis unsur dalam partikulat udara dengan AAN memberikan hasil yang valid. Evaluasi dilakukan dengan melakukan uji akurasi dan presisi 18 unsur didalam SRM NIST 1648 Partikulat Udara.

2. TEORI

AAN merupakan teknik analisis yang memanfaatkan berkas neutron termal yang dihasilkan oleh suatu reaksi fisi yang

berlangsung dalam reaktor nuklir. AAN didasarkan pada reaksi penangkapan neutron termal oleh inti sasaran melalui reaksi (n, γ) . Inti nuklida yang terinduksi, akan teraktifkan dan ada dalam keadaan metastabil. Untuk mencapai keadaan stabil, inti tersebut akan melepaskan kelebihan energinya melalui transisi isomerik, atau melalui peluruhan β^- atau β^+ yang umumnya diikuti pula oleh emisi sinar- γ . Dari kedua keadaan ini, sinar- γ yang diemisikan umumnya bersifat karakteristik untuk suatu radionuklida tertentu, dan sifat ini digunakan untuk mengidentifikasi suatu radionuklida hasil aktivasi baik kualitatif maupun kuantitatif, secara simultan tanpa dipengaruhi sifat-sifat kimia dari cuplikan [6,7].

Validasi metode merupakan suatu proses konfirmasi melalui pengujian dan pengadaan bukti yang objektif bahwa suatu metode mempunyai unjuk kerja yang konsisten, sesuai dengan apa yang dikehendaki dalam penerapan metode tersebut. Dalam ISO/IEC 17025:2005 butir 5.4.5.2 dinyatakan bahwa laboratorium harus melakukan validasi terhadap metode tidak baku, metode yang didesain/dikembangkan laboratorium, metode baku yang dikembangkan di luar lingkup yang dimaksudkan, metode baku yang dimodifikasi metode baku untuk menegaskan dan mengkonfirmasi bahwa metode tersebut sesuai untuk penggunaan yang dimaksudkan [4,8,9]. Selanjutnya dinyatakan bahwa laboratorium harus merekam hasil yang diperoleh, prosedur yang digunakan untuk validasi, dan pernyataan bahwa metode tersebut tepat untuk penggunaan yang dimaksud [8,9].

Parameter unjuk kerja metode meliputi *repeatability* dan *reproducibility*, akurasi, perolehan kembali, limit deteksi, limit kuantitasi, daerah pengukuran dan daerah kerja, konfirmasi identitas, selektifitas, spesifisitas [8,10,11]. Parameter yang dilakukan dalam validasi metode ini meliputi presisi dan akurasi. 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 diukur sebagai simpangan baku atau simpangan baku relatif (koefisien variasi). Presisi dinyatakan sebagai keterulangan (*repeatability*) atau ketertiruan (*reproducibility*) [11]. Parameter presisi dalam validasi metode, selain RSD dilakukan pula uji HORRAT *value* terhadap hasil analisis sesuai Pers. (1).

$$\text{HORRAT} (r) = \text{RSD}r / \text{PRSD}(R) \quad (1)$$

RSDr merupakan relatif standar deviasi dalam laboratorium sedangkan PRSD(R) merupakan prediksi relatif standar deviasi dari Horwitz sesuai Pers. (2).

$$PRSD(R) = 2C^{-0.15} \quad (2)$$

Dimana C merupakan fraksi konsentrasi (sebagai fraksi desimalnya). Keberterimaan berdasarkan *HORRAT value* antara 0,3 – 1,3. Bila *HORRAT value* rendah, nilai rata-rata pengujian diperiksa kembali, dan bila tinggi defisiensi metode diperiksa seperti waktu pengujian, temperatur, massa, volume, konsentrasi, dan pengotor lain yang tidak diketahui [12].

Akurasi menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya. Kecermatan hasil analisis sangat tergantung kepada sebaran galat sistematis di dalam keseluruhan tahapan analisis. Oleh karena itu untuk mencapai kecermatan yang tinggi hanya dapat dilakukan dengan cara mengurangi galat sistematis tersebut seperti menggunakan peralatan yang telah dikalibrasi, menggunakan pereaksi dan pelarut yang baik, pengontrolan suhu, dan pelaksanaannya yang cermat, taat asas sesuai prosedur [11]. Kriteria penerimaan untuk pengujian tingkat akurasi, meliputi pengujian BR (bias relatif) antara hasil analisis dengan nilai target. BR diperoleh sesuai dengan Pers. (3).

$$\left(BR = \frac{\text{Nilai analisis} - \text{Nilai target}}{\text{Nilai target}} \times 100\% \right) \quad (3)$$

3. TATAKERJA

Bahan yang digunakan dalam kegiatan ini SRM NIST 1648 *Urban Particulate Matter* dan standar tetes dengan konsentrasi yang sudah ditentukan.

Alat yang digunakan dalam kegiatan ini spektrometer sinar gamma multialuran dengan detektor HPGe

3.1 Preparasi sampel

Bahan SRM NIST 1648 partikulat udara ditimbang sebanyak 50 mg, dimasukkan ke dalam vial polietilen berukuran 0,273 mL, kemudian *diseal* untuk menutupnya. SRM ini siap untuk diiradiasi.

3.2 Preparasi standar

Standar untuk AAN dibuat standar tetes campuran dengan konsentrasi berkisar antara 0,1-0,2 µg sedangkan untuk I, Al, Fe, dan Ti berkisar 10-40 µg, baik standar untuk iradiasi pendek maupun iradiasi panjang di dalam vial polietilen, kemudian *diseal* untuk menutupnya. Standar siap diiradiasi bersama SRM.

3.3 Iradiasi sampel dan standar

SRM beserta standar diiradiasi pada reaktor TRIGA 2000 Bandung dan di fasilitas rabbit reaktor GA Siwabessy Serpong.

3.4 Pengukuran sampel dan standar

SRM dan standar setelah iradiasi dan *cooling*, kemudian dicacah menggunakan spektrometer sinar gamma dengan detektor HPGe selama 100-200 detik untuk iradiasi pendek, 1000-1500 detik untuk medium dan 10000 detik untuk panjang. Analisis spektrum gamma dan *interpretasi* dilakukan menggunakan *software* Aptec dan Genie-2000. Kemudian dilakukan pengolahan data untuk penentuan akurasi, presisi, dan pembuatan kontrol kendali antar waktu untuk unsur dengan waktu paruh pendek, medium, dan panjang dengan batas statistik didasarkan pada distribusi kemungkinan dari nilai yang diperoleh melalui data pengukuran [13].

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Perbandingan terhadap suatu evaluasi akurasi dan presisi hasil analisis sampel SRM NIST 1648 terdeteksi 18 unsur. Hasil analisis dan nilai sertifikatnya ditunjukkan pada Tabel 1.

Hasil ini menunjukkan terdapat kesesuaian antara nilai pengujian dengan nilai sertifikat. Pengujian presisi dari 18 unsur menunjukkan RSD 1,9 – 14,8%, dan *HORRAT value* antara 0,3 – 1,3. Hal ini menunjukkan bahwa hasil analisis memenuhi kriteria presisi. Kriteria presisi diberikan jika metode memberikan simpangan baku relatif atau koefisien variasi 2% atau kurang. Akan tetapi kriteria ini sangat fleksibel tergantung pada konsentrasi analit yang diperiksa, jumlah sampel, dan kondisi laboratorium. Koefisien variasi meningkat dengan menurunnya kadar analit yang dianalisis. Pada metode yang sangat kritis, secara umum diterima apabila RSD harus lebih dari 2% [11].

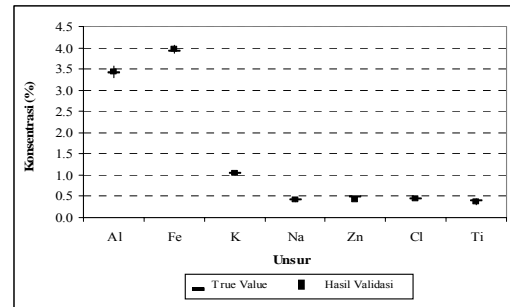
Untuk uji akurasi dengan parameter bias

relatif dari 18 unsur yang diuji didapat antara -11,1 sampai 3,8%. Unsur yang memiliki nilai bias relatif > 10 % yaitu Zn (-10,70%) dan Br (-11,06%), tetapi kedua unsur ini memiliki presisi yang baik berdasarkan RSD dan *HORRAT value*. Bias relatif menunjukkan besarnya kesalahan hasil analisis dibandingkan dengan nilai sebenarnya. Bias relatif mempengaruhi kualitas data dari suatu metode. Nilai bias relatif yang mendekati nilai nol jauh lebih baik jika dibandingkan dengan nilai yang lebih jauh dari nol. Hal ini berarti metode uji yang digunakan valid dan dapat dipercaya untuk pengujian sampel partikulat udara.

Hasil dari validasi SRM NIST 1648 Partikulat Udara yang meliputi parameter presisi dan akurasi ditampilkan dalam diagram kendali pada Gambar 1, Gambar 2 dan Gambar 3.

Dari diagram kendali pada Gambar 1-3 dapat dilihat sebaran data untuk hasil analisis memiliki presisi dan akurasi yang cukup baik karena kadar unsur berada disekitar *true value*.

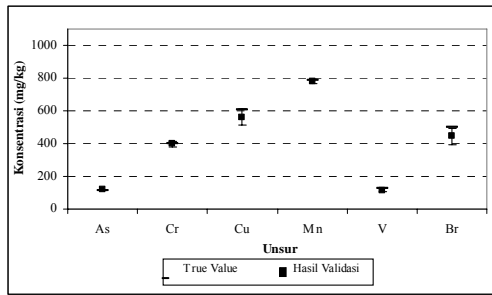
Hasil pengujian beberapa unsur dalam partikulat udara antar waktu, dilihat secara berkala. Sebagai perwakilan, ditampilkan dalam diagram kendali dalam Gambar 3 unsur Mn dengan waktu paruh pendek, Gambar 4 unsur As dengan waktu paruh medium, dan Gambar 5 unsur Ag dengan waktu paruh panjang.



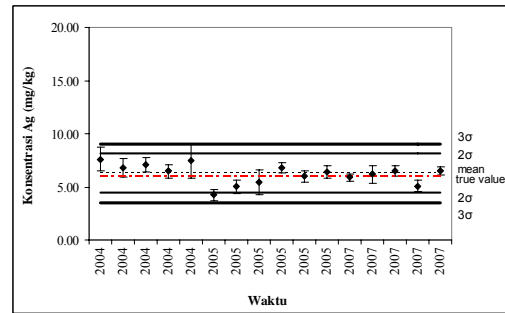
Gambar 1. Hasil validasi unsur Al, Fe, K, Na, Zn, Cl, Ti dalam SRM NIST 1648 Partikulat Udara

Tabel 1. Hasil Validasi SRM NIST 1648 Partikulat Udara Dan Nilai Sertifikatnya

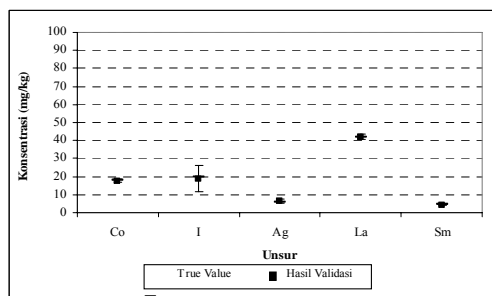
No.	Unsur	Satuan	Nilai Sertifikat	Nilai Analisis			Presisi		Akurasi
				Mean	Unc.	RSD	Horrat value	% BR	
1.	Al	%	3,42 ± 0,11	3,43 ± 0,15		4,4	1,3	0,4	
2.	Fe	%	3,91 ± 0,1	3,96 ± 0,09		3,6	1,1	1,4	
3.	K	%	1,05 ± 0,01	1,04 ± 0,05		2,9	0,7	-0,5	
4.	Na	%	0,425 ± 0,002	0,41 ± 0,03		5,3	1,2	-3,8	
5.	Zn	%	0,476 ± 0,014	0,43 ± 0,005		2,7	0,6	-10,7	
6.	Cl	%	0,45	0,44 ± 0,03		5,3	1,2	-1,3	
7.	Ti	%	0,4	0,4 ± 0,1		6,2	1,3	-8,3	
8.	As	mg/ kg	115 ± 10	118 ± 2		4	0,5	2,5	
9.	Cr	mg/ kg	403 ± 12	397 ± 18		2,7	0,4	-1,4	
10.	Cu	mg/ kg	609 ± 27	560 ± 50		2	0,3	-0,6	
11.	Mn	mg/ kg	786 ± 17	782 ± 14		2	0,3	-0,6	
12.	V	mg/ kg	127 ± 7	116 ± 10		9,4	1,2	-8,7	
13.	Br	mg/ kg	500	445 ± 48		3,2	0,5	-11,1	
14.	Co	mg/ kg	18	17,7 ± 0,9		6,4	0,6	-1,7	
15.	I	mg/ kg	20	18,9 ± 7,46		9,4	0,9	-5,6	
16.	Ag	mg/ kg	6	6,2 ± 1,26		14,8	1,2	3,6	
17.	La	mg/ kg	42	42 ± 1,30		9,6	1,1	0,2	
18.	Sm	mg/ kg	4,4	4,3 ± 0,09		7,6	0,6	-1,9	



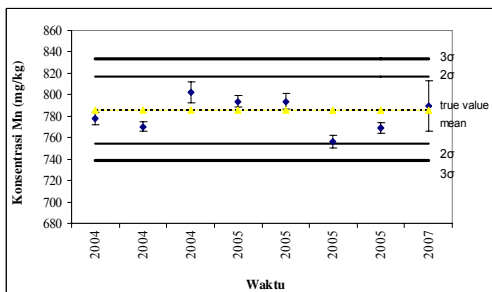
Gambar 2. Hasil validasi unsur As, Cr, Cu, Mn, V, Br dalam SRM NIST 1648 Partikulat Udara



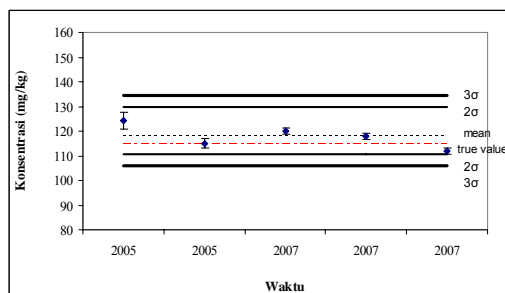
Gambar 6. Kontrol kendali Ag dalam SRM NIST 1648 Partikulat Udara



Gambar 3. Hasil validasi unsur Co, I, Ag, La, Sm dalam SRM NIST 1648 Partikulat Udara



Gambar 4. Kontrol kendali Mn dalam SRM NIST 1648 Partikulat Udara



Gambar 5. Kontrol kendali As dalam SRM NIST 1648 Partikulat Udara

Dari diagram kendali pengujian berkala pada Gambar 4-6 menunjukkan bahwa hasil pengujian pada beberapa titik memiliki akurasi dan presisi yang cukup baik karena kadar unsur berada diantara garis UWL (*upper warning limit*) dan LWL (*lower warning limit*) 2σ .

5. KESIMPULAN

Validasi AAN untuk unsur Ti, I, V, Br, Mn, Na, K, Cl, Cu, Al, As, Fe, Co, Zn, Ag, La, Cr, dan Sm dalam SRM NIST 1648 Partikulat Udara dengan parameter RSD, HORRAT *value*, dan bias relatif menghasilkan analisis yang akurat dan presisi. AAN dapat digunakan untuk analisis partikulat udara dalam mendukung kegiatan monitoring kualitas udara. Hal ini menyatakan bahwa teknik AAN valid dan dapat diaplikasikan untuk sampel partikulat udara.

6. DAFTAR PUSTAKA

1. SANTOSO M., PHILIP K.H., ANDREAS M., DIAH D.L., Instrumental neutron activation analysis and particles induced x-ray emission for monitoring airborne particulate matter in Indonesia (Proc. of The International Seminar on Chemistry, 2008), PTNBR, BATAN (2008) 103.
2. SCHWELA DIETER, CHRISTINA NELIMA O., ANDRZEJ M., FLORA L.S., Particle air pollution monitoring with nuclear analytical techniques: challenges dan opportunities, Vienna.
3. HOPKE P.K., DAVID D.C., BILKIS A.B., SWAPAN K.B., BANGFA NI, GAURI G.P., MUHAYATUN S., YONG-SAM C., PERRY D., ANDREAS M., SHAHIDA W., NAILA S., FLORA

- L.S., PRECIOSA C.B., MANIKKUWADURA C.S.S., WANNA W., SUPAMATTHREE B., THU BAC V., PHAM D.H., ANDRZEJ M.**, Urban air quality in the asian region, *Science of Total Environment* 404 (2008) 103-112
4. **FORUM AAN INDONESIA**, Uji Banding Antar Laboratorium AAN, Batan (2008).
 5. **SIONG WEE BOON, ABDUL KHALIK HJ. WOOD, MOHD. SUHAIMI H., SHAMSAH A.R., MD. SUHAIMI ELIAS, AND NAZARATUL ASHIFA A.S.**, Certified reference materials for analytical quality Control in neutron activation analysis, (*The Malaysian Journal of Analytical Sciences, Vol 11, No 1 (2007): 17-22*), *Malaysian Institute for Nuclear Technology Research (MINT, Malaysia* (2007)
 6. **SUTISNA DAN YUSTINA, T.H.**, Prinsip analisis aktivasi neutron, BATAN (2006).
 7. **WEIZHI, T.** Reactor neutron activation analysis (NAA) of airborne particulate matter (APM), IAEA, Vienna (2000).
 8. **KARTASUBRATA J.** Validasi metode, LIPI (2005).
 9. **HANDAYANI, Y.T.**, Prinsip umum validasi metode, BATAN (2007).
 10. **MUHAYATUN**, Riptabilitas & reprobilitas, BATAN (2007).
 11. **HARMITA**, Petunjuk pelaksanaan validasi metode dan cara perhitungannya, *Majalah Ilmu Kefarmasian I:3 (2004) 117-135*
 12. **ANONYMOUS**, Definition and calculations of horrat values from intralaboratory data [serial online] 2004 [cited 2009 March 18];1(1);Available from: URL: <http://www.aoac.org/dietary.Suplement.web-site> 8.
 13. **SUSANTO R.** Quality assurance/ quality control metode AAS, LIPI (2008).