

ANALISIS KECENDERUNGAN PRESISI DAN AKURASI METODE k_0 -AAN UNTUK BAHAN ACUAN

Sri Wardani, Sunarko, Saleh Hartaman, Rohidi, Kawkab M

ABSTRAK

ANALISIS KECENDERUNGAN PRESISI DAN AKURASI METODE k_0 -AAN UNTUK BAHAN ACUAN. Analisis kecenderungan presisi dan akurasi metode k_0 -AAN dapat ditentukan dari eksperimen untuk perhitungan besarnya penyimpangan hasil analisis, yaitu: perhitungan nilai bias, akurasi dan presisi setiap unsur yang terkandung dalam cuplikan. Dalam eksperimen ini dilakukan analisis cuplikan SRM 1648 untuk mengetahui kecenderungan presisi dan akurasi metode yang diterapkan. Unsur-unsur yang dapat dianalisis antara lain: Na, Zn, Cl (grafik 1), Co, Sc, Sb, Sm (grafik 2), Br, Ba, Cr, As dan V (grafik 3). Hasil analisis dicapai dengan nilai bias < 10 %, kecuali untuk Na diperoleh dengan nilai bias > 14 %. Dan hasil analisis juga dicapai dengan tingkat akurasi yang baik kecuali untuk unsur Ba dicapai dengan tingkat akurasi rendah, sedangkan hasil analisis dicapai dengan tingkat presisi tinggi hanyalah untuk unsur-unsur Sc, Br, Sb, Ba, dan V dan untuk unsur-unsur yang lain dicapai dengan tingkat presisi rendah.

Kata kunci: metode k_0 -AAN, bias, akurasi, presisi

ABSTRACT

A TENDENCY ANALYSIS OF A PRECISION AND ACCURACY OF k_0 -NAA METHOD FOR A REFERENCE MATERIAL A tendency analysis of a precision and accuracy of k_0 -NAA method could determine by experiment to calculate a bias of analysis results, namely: a calculation of bias and accuracy and precision values of each element in a sample. In this experiment performed an analysis of SRM 1648 to know a tendency of precision and accuracy of the application method. The elements it could analysis, namely: Na, Zn, Cl (chart 1), Co, Sc, Sb, Sm (chart 2), Br, Ba, Cr, As and v (chart 3). An analysis results attained with a bias values of < 10 %, except for Na attained with a bias value of > 14 %. And an analysis results also attained with a good accuracy level except for Ba attained with a low accuracy, while an analysis results attained with a high precision level only for Sc, Br, Sb, Ba and V elements and for others attained with a low precisions.

Key word : k_0 -NAA, bias, accuracy, precision.

PENDAHULUAN

Pada penelitian tahun 2005 telah dilakukan penelitian untuk tujuan evaluasi metode k_0 -AAN dan peralatan yang digunakan di RSG-GAS dengan menganalisis bahan acuan SRM 1648 (NIST). Untuk penelitian tahun 2006 merupakan kelanjutan dari penelitian tahun 2005 dengan tujuan untuk analisis kecenderungan presisi dan akurasi multi-unsur yang terkandung dalam cuplikan acuan.

Nilai kecenderungan presisi dan akurasi dari hasil analisis multi-unsur yang terkandung dalam bahan acuan menunjukkan bahwa hasil analisis yang diperoleh dapat dicapai dengan tingkat presisi dan akurasi yang baik apabila nilai kuantitatif dari masing-masing unsur mempunyai tingkat kesalahan serendah mungkin (< 10 %) dan hasil analisis dari setiap unsur yang terkandung mempunyai nilai presisi dan akurasi yang baik.

Untuk menentukan konsentrasi unsur dengan akurasi dan presisi yang baik dapat dilakukan dengan mencari kondisi optimum proses analisisnya. Adapun perhitungan konsentrasi dengan metode k_0 -AAN memerlukan nilai beberapa parameter reaktor yang akan digunakan dalam perhitungannya yang meliputi antara lain: harga parameter f (rasio dari laju alir neutron termal ke epitermal), α (pengukuran harga deviasi distribusi laju alir pada neutron epitermal), dan $F_{c,Au}$ (faktor komparator) yang dapat diperoleh dengan program KAYZERO/SOLCOI.. Luas dari puncak-puncak sinar- γ ditentukan dengan bantuan program HYPERLAB-PC.

TEORI

Prinsip dasar

Konsentrasi unsur, ρ_a dalam mg/kg dapat dihitung dari luas puncak garis gamma tunggal dengan persamaan berikut:

$$\rho_a = \frac{[\frac{N_p/t_m}{SDC.W}]_a k_{0,Au}(m)(G_{th,m} \cdot f + G_{e,m} \cdot Q_{0,m}(\alpha)) \cdot \epsilon_{p,m}}{[\frac{N_p/t_m}{SDC.w}]_m k_{0,Au}(a)(G_{th,a} \cdot f + G_{e,a} \cdot Q_{0,a}(\alpha)) \cdot \epsilon_{p,a}} \cdot 10^6 \dots\dots\dots (1)$$

dengan:

- N_p : luas puncak (net) dari garis-gamma terkoreksi untuk kehilangan waktu mati dan *true Coincidenc* (menggunakan faktor koreksi koinsiden);
- t_m : waktu pengukuran ;
- S,D dan C : adalah saturasi, peluruhan dan faktor pengukuran;
- W : massa cuplikan (gram);
- w : massa unsur monitor (gram);
- G_{th} dan G_e : faktor koreksi thermal dan epithermal neutron absorpsi dir;
- Q_0 : rasio penampang lintang *thermal-to-epithermal*;
- f dan α : parameter-parameter yang diuraikan dalam distribusi fluks neutron ;
- ϵ_p : efisiensi puncak energi-penuh.

Dalam persamaan ini, ‘a’ untuk analit (unsur teranalisis), dan ‘m’ untuk monitor, dan harga k_0 diambil dari referensi [2]

Perhitungan akurasi dan presisi pada kriteria penerimaan

Akurasi dari metode yang digunakan pada analisis multi-unsur dalam cuplikan dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$| \text{Value}_{\text{target}} - \text{Value}_{\text{analyst}} | \leq 1.95 \times \sqrt{\text{Unc}_{\text{target}}^2 + \text{Unc}_{\text{analyst}}^2} \dots\dots\dots(2)$$

Sedangkan untuk menghitung presisi dari metode yang digunakan pada analisis multi-unsur dalam cuplikan dapat dihitung dengan rumus:

$$\sqrt{\left(\frac{\text{Unc}_{\text{target}}}{\text{Value}_{\text{target}}}\right)^2 + \left(\frac{\text{Unc}_{\text{analyst}}}{\text{Value}_{\text{analyst}}}\right)^2} \times 100\% \leq \sqrt{\left(\frac{\text{Unc}_{\text{target}}}{\text{Value}_{\text{target}}}\right)^2 + (\sigma_H)^2} \times 100\% \dots\dots\dots(3)$$

Perhitungan nilai ketidakpastian.

Untuk perhitungan harga ketidakpastian dari masing-masing-unsur (uncertainty budget) dalam cuplikan dapat digunakan rumus perhitungan dibawah ini :

$$U(k=2) = 2 * \sqrt{(u(Np_{\text{sample}}(1)^2)/n + (u(Np_{\text{stad}}(1)^2)/n + u_m^2)} \dots\dots\dots(4)$$

Dimana:

Np : luas puncak (counting statistic) dan jumlah subsamples n ;

U_m : suatu factor yang diperoleh dari k_0 -model (efisiensi detektor, koreksi koinsiden, harga k_0).

Perhitungan relatif bias

Pada perhitungan hasil analisis, untuk mengetahui besarnya penyimpangan dari hasil kuantitatifnya ditunjukkan dengan besarnya relatif bias, Z score dan μ test dari konsentrasi masing-masing unsur dalam cuplikan dengan rumus sebagai berikut:

$$\text{Relatif bias} = \frac{H \text{ arg } a \alpha_{\text{analisis}} - H \text{ arg } a \alpha_{\text{sasaran}}}{H \text{ arg } a \alpha_{\text{sasaran}}} \times 100\%$$

Perhitungan z_{score} dan u_{score}

$$Z_{\text{score}} = \frac{H \text{ arg } a_{\text{analisis}} - H \text{ arg } a_{\text{sasaran}}}{\sigma}$$

dimana: $\sigma_H = 0.02 \cdot c^{0.8495}$ (fungsi Horwitz)

$$u_{\text{test}} = \frac{| H \text{ arg } a_{\text{target}} - H \text{ arg } a_{\text{analisis}} |}{\sqrt{\text{Unc}_{\text{sasaran}}^2 + \text{Unc}_{\text{analisis}}^2}}$$

Kalibrasi Spektrum Neutron

Dengan mengiradiasi monitor-monitor *Al-Au wire* dan *Zr foil* kemudian dilakukan pengukuran untuk mendapatkan harga parameter-parameter spectrum neutron yang diperlukan dalam perhitungan dengan k_0 . Kalibrasi spectrum neutron dilakukan dengan

Zirconium bare triple method dan besarnya parameter spectrum α adalah $-0,022$ dan f adalah 39.565 .

METODOLOGI

Persiapan cuplikan

Pada eksperimen ini telah dilakukan analisis terhadap cuplikan standard acuan dari NIST SRM 1648 (*air particulate matter*) Berat cuplikan berkisar antara $50 - 100$ mg dibungkus dengan kantung polietilen kemurnian tinggi rangkap dua dan di seal kedua sisinya dan siap untuk diiradiasi.

Persiapan monitor- k_0

Pada analisis unsur dengan metode k_0 -AANI menggunakan monitor *Al-Au wire* 0.015 g (Au 0.1% , IRMM-530) dan 0.09 g keping Zr (tebal 0.1 mm, purity 99.7%) sebagai monitor spektrum neutron (monitor- k_0) untuk perhitungan parameter-parameter reaktor, yaitu: α , f , dan $F_{c,Au}$. Bahan monitor masing-masing dibungkus dengan kantung polietilen kemurnian tinggi rangkap dua dan siap untuk diiradiasi bersama-sama dengan cuplikan standar.

Iradiasi

Untuk perhitungan parameter-parameter k_0 dilakukan iradiasi monitor Al-Au 0.1% alloy dengan berat 0.015 g (IRMM-530) dan foil Zr (99.97%) sebesar $0,09$ g bersama-sama dengan bahan acuan di iradiasi di reaktor RSG.GAS. Iradiasi neutron dilakukan dengan fluks neutron $3,5 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ pada posisi rabbit hidrolis.

Untuk analisis unsur umur-paro pendek cuplikan diiradiasi selama 1 menit, sedangkan untuk analisis unsur umur-paro sedang cuplikan diiradiasi selama 15 menit dan untuk analisis unsur umur-paro panjang cuplikan diiradiasi selama 2 jam Untuk analisis kuantitatif bahan acuan dan monitor diiradiasi secara simultan dalam kapsul yang sama.

Pengukuran sinar- γ dan analisis data

Cuplikan pasca iradiasi setelah mengalami pendinginan selama periode tertentu selanjutnya dilakukan pengukuran terhadap spektrum sinar- γ untuk unsur-unsur target yang terkandungnya dengan menggunakan spektrometer sinar- γ yang dilengkapi dengan detektor HPGe. Spektra diperoleh dengan menggunakan *software* APTEC dan didekonvolusi menggunakan *software* komersial Hyperlab yang dibeli dari KFKI

(Budapest, Hungaria). Sedangkan kandungan unsur dalam cuplikan dihitung dengan metode k_0 -AAN. Pada metode ini digunakan *software* KAYZERO dan SOLCOI yang dibeli dari DSM (Geelen,NL). Pada penerapan metode k_0 -AAN, spektra yang diperoleh dan *peak table files* yang dicapai dalam *software* KAYZERO/SOLCOI dipergunakan untuk menghitung konsentrasi unsur.

Kalibrasi Detektor

Karakteristik pengukuran detektor HPGe seperti: efisiensi deteksi dan kurva *peak to total ratio* (P/T) dilakukan dengan bantuan program SOLCOI. Efisiensi deteksi (ϵ) ditentukan pada posisi 10 dan 20 cm dengan mengukur sumber standar Ra-226.

Kalibrasi Spektrum Neutron

Dengan mengiradiasi monitor Al-Au dan foil Zr kemudian dilakukan pengukuran terhadap nilai parameter-parameter spektrum neutron yang diperlukan dalam perhitungan dengan k_0 . Kalibrasi spektrum neutron dilakukan dengan *Zirconium bare triple method* dan besarnya parameter spektrum adalah α adalah -0,022 dan f adalah 39,565.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil perhitungan presisi dan akurasi dari hasil analisis cuplikan SRM 1648 ditunjukkan dalam Tabel 2 dan hasil perhitungan konsentrasi unsur dalam cuplikan ditunjukkan dalam Tabel 3.

Dari Tabel 3, pada bias < 10 % dicapai untuk analisis Sc, Co, Zn, Br, Sb, Ba, Cl dan V, sedangkan untuk Cr, Na dan As diperoleh pada nilai bias > 11 %. Sedangkan hasil analisis dicapai dengan tingkat akurasi yang baik, akan tetapi dicapai dengan kegagalan pada tingkat presisinya.

Dari hasil analisis tingkat kecenderungan masing-masing unsur yang terkandung dalam SRM 1648 tersebut diperoleh seperti pada grafik 1, 2 dan 3. Untuk unsur-unsur Co, Sc, Sm, V, As dan Cr dapat dicapai dengan nilai kecenderungan yang baik, untuk Zn dan Sb dicapai dengan nilai yang kurang baik, sedangkan untuk unsur Br, Ba, Na dan Cl menunjukkan kegagalan analisis. Untuk unsur Br dan Sb untuk masing-masing dalam 5 replikat diperoleh dengan presisi dan akurasi yang hampir sama hanya untuk 3 replikat. Sedangkan untuk unsur Na dan Cl dari masing-masing 5 replikat semuanya memberikan hasil yang berbeda.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian diketahui bahwa untuk penentuan unsur-unsur Sc, Co, Zn, Br, Sb, Ba, V, Cr, Na dan As dapat dicapai dengan nilai bias yang baik

Hasil analisis dicapai dengan tingkat akurasi yang baik dan tingkat presisi yang kurang baik, sehingga nilai kecenderungan dari unsur-unsur yang diperoleh perlu dilakukan penelitian ulang untuk mendapatkan hasil yang lebih baik.

DAFTAR PUSTAKA

1. F. DE CORTE, A. SIMONITS: "Vade Mecum For k_0 -Users, Addendum to the KAYZERO/SOLCOI software package (version 3.0)", DSM Research, Geleen (NL), (1994). .
2. F. DE CORTE, A. SIMONITS, J. Radional, Nucl. Chem., 133 (1989) 43-130.
3. SRI WARDANI, "Final technical report of IAEA fellowship in the field of Quality Assurance, C6/INS/03028", at SCK•CEN, Belgium, November, 2004
4. P. ROBOUCH, N.ETXEBARRIA,S POMME, F HARDEMAN, Prof. F.De Corte, "k₀ Neutron Activation Analysis at IRMM & SCK•CEN", European Commission Joint Research Centre, IRMM, B-2440 Geell, Belgium, August

Tabel 1 Hasil Perhitungan Parameter spektrum neutron pada fasilitas iradiasi

Fasilitas iradiasi	Posisi iradiasi	T _{iradiasi}	T _{peluruhan} (jam / hari)	α	f	$\phi_{th}(n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1})$
RSG.GAS	Rabbithidrolik	2 jam	7– 10 hari	0.032	41.565	3.5×10^{13}
	Rabbithidrolik	15 mt	34 -66 jam	0,031	40,347	$3,5 \times 10^{13}$
	Rabbithidrolik	1 mt	3 – 10 mt	0,026	39,296	$3,5 \times 10^{13}$

Tabel 2 Hasil Perhitungan Konsentrasi dan Relatif Bias Multi-Unsur Dalam SRM 1648

No.	Unsur	NIST $\mu g/g(p)$ atau % wt(w)		P2TRR		Relatif Bias (%)
				$\mu g/g(p)$ atau % wt(w)		
1	Sc	7	(p)	7,02	(p)	0,3
2	Cr	403 ± 12	(p)	356,3±10,5	(p)	11,6
3	Co	18	(p)	17,3	(p)	3,9
4	Zn	0,476±0,014	(w)	0,433±0,033	(w)	9,0
5	Br	500	(p)	489,25	(p)	2.1
6	Sb	45	(p)	46,24	(p)	2,8
7	Ba	737	(p)	770,5	(p)	4,5
8	Na	0.425± 0.002	(w)	0,487±0,001	(w)	14,6
9	V	140±3	(p)	143,3±1,8	(p)	2,4
10	As	115±10	(p)	128,6±1	(p)	11,8

Tabel 3. Akurasi dan presisi multi-unsur dalam cuplikan SRM 1648

No	Unsur	Akurasi kriteria			Presisi kriteria	
		A _A	A _B	Status	P _A (%)	Status
1	Cr	1 50.24	194,3	pass	20,95	fail
2	Zn	0,035	0,183	pass	20.22	fail
3	Na	0,06	0,282	pass	29,7	fail
4	V	3,30	20,455	pass	17,7	pass
5	As	13,60	60,952	pass	24,3	fail