

PERBANDINGAN NAA DENGAN ICP-MS UNTUK ANALISIS UNSUR KELUMIT DALAM BERBAGAI JENIS BAHAN

Rukihati

*Puslitbang Iptek Bahan (P3IB) – BATAN
Kawasan Puspipetek, Serpong, Tangerang 15314*

ABSTRAK

PERBANDINGAN NAA DENGAN ICP-MS UNTUK ANALISIS UNSUR KELUMIT DALAM BERBAGAI JENIS BAHAN. NAA (*Neutron Activation Analysis*) dan ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) adalah dua metode analisis multi-unsur untuk menentukan unsur-unsur kelumit (*trace elements*) dalam suatu bahan pada tingkat konsentrasi *ppb* (*part per billion* = 10^{-7} %) atau kurang. Kedua metode ini mempunyai kelebihan spesifik, dan dapat dipilih untuk keperluan analisis bahan tertentu. Tidak seperti ICP-MS, NAA tidak bergantung pada matriks, dan tidak bergantung pada pengkalibrasi. ICP-MS masih terus dikembangkan dan banyak diminati untuk analisis rutin. Sedangkan NAA masih tergolong penting sebagai metode acuan yang mempunyai ketepatan dan ketelitian tinggi.

Kata kunci : NAA, ICP-MS, unsur kelumit.

ABSTRACT

THE COMPARISON OF NAA AND ICP-MS FOR TRACE ELEMENT ANALYSIS IN VARIOUS OF MATERIALS. NAA (*neutron activation analysis*) and ICP-MS (*inductively coupled plasma-mass spectrometry*) are both multi-element analysis for trace element determination. The concentration of element in order of *ppb* (*part per billion* = 10^{-7} %) or less. Both methods have specific advantages that put them beyond competition for certain applications. Unlike ICP-MS, NAA is matrix independent, and calibration independent. ICP-MS is further being developed and favourable for many routine analyses. However, NAA remains essential as a highly reliable and accurate reference method.

Key words : NAA, ICP-MS, trace element

PENDAHULUAN

Sesungguhnya sulit untuk membandingkan dua metode seperti NAA dan ICP-MS. Kelebihan dan kekurangan kedua metode ini sangat bergantung pada jenis sampel dan jenis unsur yang akan ditentukan. Perbandingan kedua metode ini ada gunanya diketahui mengingat NAA dan ICP-MS sama-sama mempunyai kemampuan analisis multi-unsur kelumit, kepekaan tinggi dan mempunyai kekhasan sendiri-sendiri. Dengan demikian, kita dapat memilih metode yang tepat, sesuai dengan kemampuan metode yang dipilih untuk sampel dan unsur tertentu.

NAA dapat menganalisis sampel berbentuk padatan tanpa perlakuan kimia terhadap sampel tersebut. ICP-MS dapat juga digunakan untuk menganalisis sampel padatan bila menggunakan penguapan elektrotermal (*electrothermal vaporization* = ETV) [1-5] atau ablasi laser (*laser ablation* = LA) [6-9] sebagai media pembentuk ion yang akan masuk ke dalam spektrometer massa untuk dipilah dan dicacah. Sampel padatan yang dianalisis dengan ICP-MS baik menggunakan ETV

maupun LA harus menggunakan standardisasi. Hasil analisis yang tepat dan teliti hanya mungkin diperoleh setelah dilakukan optimasi untuk setiap jenis sampel padatan. Umumnya metode ICP-MS digunakan untuk penentuan unsur dalam larutan, sedangkan kebanyakan reaktor tidak mengizinkan sampel dalam bentuk larutan diiradiasi untuk NAA, karena alasan keselamatan.

NAA dan ICP-MS masing-masing mempunyai spesifik untuk analisis sampel padatan dan larutan, kedua metode analisis ini dapat dipilih untuk analisis bahan tertentu. Untuk bahan yang sukar larut atau tidak mungkin dilarutkan maka dianalisis dengan metode NAA, sedangkan untuk larutan dianalisis dengan metode ICP-MS. Dalam banyak hal kedua metode ini berkompetisi, tetapi untuk keperluan khusus salah satu dapat dipilih.

Kedua metode dapat digunakan untuk menentukan unsur-unsur kelumit yang terkandung dalam berbagai jenis bahan seperti bahan : arkeologi, lingkungan, geologi, forensik, produk industri, biologi,

nutrisi dan digunakan dalam sertifikasi kandungan unsur dalam bahan acuan (*reference materials*).

Dalam makalah ini dibandingkan metode NAA dan ICP-MS mengenai keunggulannya serta keterbatasan kedua metode ini untuk penentuan unsur kelumit yang terkandung dalam suatu bahan. Hanya analisis metode ICP-MS yang diuraikan secara ringkas, sedangkan metode NAA diasumsikan sudah dipahami.

Disajikan juga perbandingan batas deteksi (*detection limit*) unsur dan hasil analisis terhadap sampel standar bahan acuan (SRM = *standard reference materials*), hasil analisis NAA dan ICP-MS terhadap unsur tanah jarang, serta hasil analisis perbandingan isotop dengan metode ICP-MS.

SISTEM ICP-MS

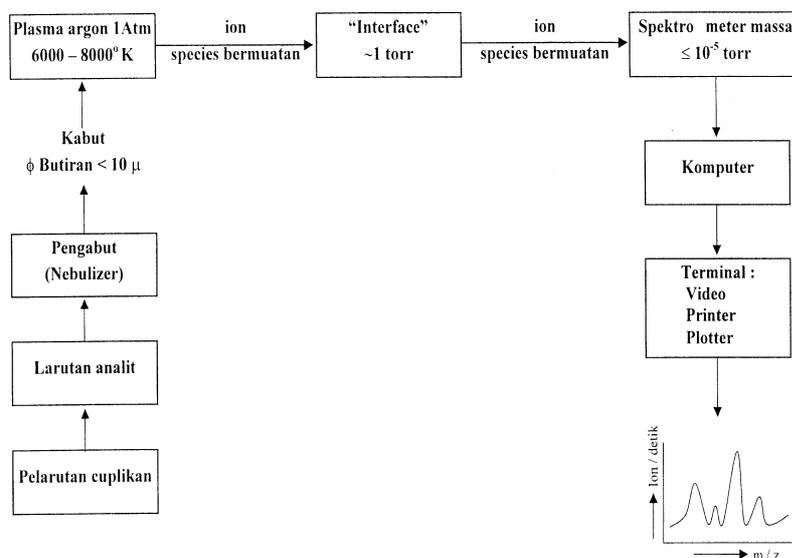
Penganalisis massa (*mass analyzer*) sistem ICP-MS berfungsi sebagai pemilah dan pencacah ion yang diekstrak dari plasma argon. Ion-ion yang telah dipilih massanya masuk ke dalam detektor, biasanya digunakan detektor pelipatganda elektron (*electron multiplier*). Hampir semua peralatan ICP-MS menggunakan *quadrupol* sebagai pemilah massa, ion-ion dengan beda massa kurang dari 0,5 *amu* (*atomic mass unit*) dapat dipisahkan.

Ada dua cara operasi normal *quadrupol* yaitu cara *scanning* dan *peak hopping*. Cara pertama (*scanning mode*) meliputi *scanning* pada kisaran massa tertentu. Untuk setiap puncak massa (*mass peak*) dengan jarak massa 0,8 *amu* dikumpulkan data dari 20–40 titik massa (*mass channel*). Setiap pengukuran dilakukan *sweeping* yang cukup banyak, yaitu 200, seringkali digunakan *dwell times* dalam kisaran 100 dan 400 mikrodetik per *mass channel*. Operasi *quadrupol* dengan cara *peak hopping* atau disebut juga *peak jumping*, daerah massa antara

puncak-puncak massa dilompati dan pengukuran dilakukan pada setiap puncak massa. Dengan cara *peak hopping*, waktu pengukuran lebih cepat dan akurat dari pada cara *scanning* asalkan tidak ada perubahan posisi puncak massa selama pengukuran.

Biasanya larutan sampel dijadikan kabut oleh *pneumatic nebulizer*, butir-butir kabut yang kasar dari kamar pengabut akan ditampung sedangkan butir-butir yang halus (< 10 μm) diteruskan ke dalam plasma dalam jumlah yang tidak banyak, yaitu 1 – 2 %. Kabut yang berada di antara kamar pengabut dan bambung plasma (*plasma torch*) didesolvasi, untuk mengurangi pelarut yang masuk ke dalam plasma sehingga penimbrungan (*interferences*) yang disebabkan oleh pelarut dapat dikurangi.

ICP-MS termasuk metode analisis komparatif yang memerlukan standar unsur pembanding. Untuk menganalisis larutan sampel digunakan larutan standar multi-unsur. Ada tiga cara standardisasi yang dapat dilakukan : kalibrasi eksternal (*external calibration*), penambahan standar (*standard additions*) dan pengenceran isotop (*isotope dilution*). Larutan standar, dan larutan sampel yang ditambah sejumlah tertentu unsur standar (*spike solution*) secara berurutan diukur dalam satu rangkaian pengukuran yang sama. Pengukuran larutan blanko dimaksudkan untuk koreksi cacah latar dan koreksi terhadap penimbrungan spektra (*spectra interferences*). Pengukuran untuk setiap larutan biasanya dilakukan 5 kali ulangan. Untuk mengatasi penyimpangan karena alat (*instrumental drift*) atau karena gangguan matriks yang bisa memperkecil atau memperbesar sinyal/intensitas, maka ke dalam semua larutan ditambahkan standar internal (*internal standard*) dengan konsentrasi yang sama. Standar internal adalah unsur yang tidak terdapat di dalam larutan sampel. Selain penentuan unsur, ICP-MS dapat menentukan komposisi



Gambar 1. Prinsip dasar metode ICP-MS

isotop dari suatu unsur, yang hampir tidak mungkin dilakukan dengan metode NAA. Ketelitian (*precision*) penentuan nisbah isotop (*isotope ratio*) dengan metode ICP-MS berkisar 0,2 % [10,11]. Prinsip dasar metode ICP-MS dapat dilihat pada Gambar 1.

GANGGUAN ANALISIS

Penimbrungan (*Interference*) Spektra

Daya pisah spektra (*spectra resolution*) sebesar 1 *amu* adalah cukup untuk memisahkan satu isotop terhadap isotop lainnya dari unsur yang sama, tetapi unsur-unsur isobarik (unsur-unsur yang mempunyai nomor massa yang sama, dari unsur yang berbeda) tidak dapat dipisahkan. Sebagai contoh tidak mungkin memisahkan ⁴⁰Ca (massa = M = 39,9625906, dengan kelimpahan isotop 96,9 %) dari ⁴⁰Ar (M = 39,9623837, dengan kelimpahan isotop 99,6 %). Untungnya semua unsur, kecuali In (indium) mempunyai paling tidak satu isotop yang bebas dari gangguan isobarik. Isotop-isotop yang dipilih untuk ditentukan tidak perlu isotop kelimpahan tinggi; gangguan isobarik pada umumnya menurunkan kepekaan.

Penimbrungan yang disebabkan oleh spesies poli-atom lebih banyak dari pada penimbrungan isobarik. Telah diketahui bahwa suhu nyala plasma adalah sangat tinggi (6000 – 8000 K), pada suhu tersebut dapat terbentuk spesies poli-atom di dalam nyala plasma. Poli-atom dapat berasal dari gas plasma (gas argon, Ar), pelarut, pereaksi, unsur atau konstituen lain yang ada dalam sampel.

Sebagai contoh adanya penimbrungan spektra terhadap isotop-isotop Fe yang terjadi pada analisis serum darah. Gangguan poli-atom terhadap isotop Fe tercantum dalam Tabel 1.

Tabel 1. Gangguan poli-atom terhadap ⁵⁶Fe dan ⁵⁴Fe metode ICP-MS

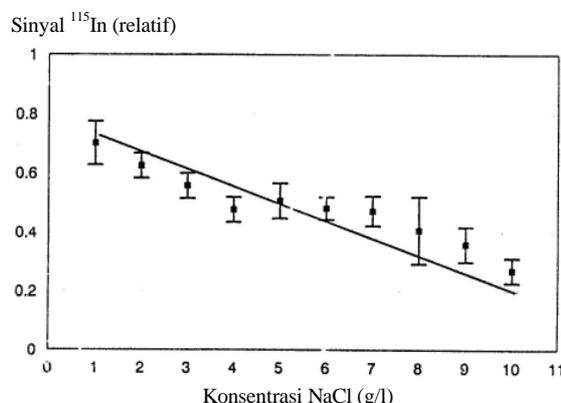
Spesies	Massa
⁵⁶ Fe (91,52 %)	55,9349393
⁴⁰ Ar ¹⁶ O	55,9572977
⁴⁰ Ca ¹⁶ O	55,9575034
⁵⁴ Fe (5,90 %)	53,9396121
⁴⁰ Ar ¹⁴ N	53,9654571
³⁷ Cl ¹⁶ O ¹ H	53,9686423

Gangguan spesies ArO⁺ terhadap Fe massa 56 adalah sangat kuat, sedangkan kandungan Fe dalam serum juga tinggi, Fe hanya dapat ditentukan dengan menggunakan isotop ⁵⁴Fe yang kelimpahan isotopnya lebih kecil. Penimbrungan spektra sangat berpengaruh

terhadap ketepatan penentuan unsur kelumit, seperti halnya unsur-unsur V (⁵¹V⁺), Cr (⁵²Cr⁺) atau As (⁷⁵As⁺) sulit untuk ditentukan dari sampel serum dan bahan biologi lainnya karena masing-masing akan diganggu oleh (³⁵Cl¹⁶O⁺), (⁴⁰Ar¹²C⁺) dan (⁴⁰Ar³⁵Cl⁺). Gangguan atau penimbrungan spektra dapat diatasi dengan beberapa cara : 1). *desolvation* (penghilangan pelarut) [12], 2). menggunakan ETV, 3). simulasi matriks terhadap blanko, 4). matriks dieliminasi sebelum dilakukan pengukuran [13-16], 5). koreksi matematik [17,18] atau dengan 6). cara modifikasi kondisi plasma [19-24].

Penimbrungan Non-Spektra

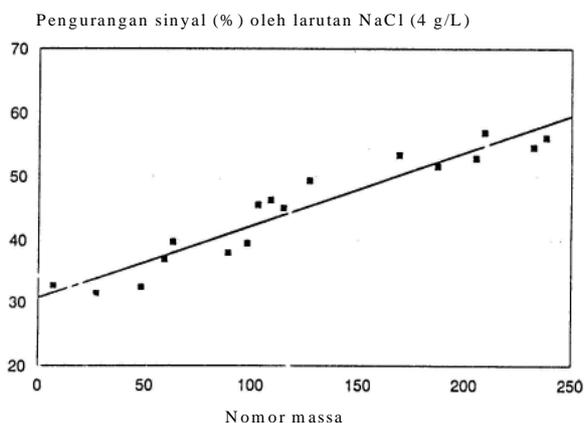
Penimbrungan non-spektra atau efek matriks (*matrix effect*) dapat memperbesar atau memperkecil sinyal/intensitas dari sampel. Pada Gambar 2 dapat dilihat pengurangan sinyal ¹¹⁵In di dalam larutan NaCl dengan konsentrasi NaCl bertambah naik. Efek matriks dapat dihindari dengan mengencerkan larutan sampel hingga mengandung jumlah bahan terlarut (*total dissolved material*) ≤ 0,1 %. Pengaruh matriks yang tak menentu terjadi bila larutan pekat atau pelarut organik masuk ke dalam plasma, menyebabkan penyumbatan atau terbentuk endapan pada lubang-masuk ke spektrometer massa. Untuk mengatasi masalah ini dapat digunakan penyuntikan aliran (*flow injection*) larutan sampel ke dalam plasma [25,26]



Gambar 2.Data ICP-MS, sinyal relatif ¹¹⁵In sebagai fungsi konsentrasi NaCl.

Bila digunakan kalibrasi eksternal, standar internal dengan konsentrasi yang sama ditambahkan kedalam setiap larutan yang akan dianalisis. Penambahan standar internal ke dalam larutan sampel juga berguna untuk menghindari efek matriks. Gambar 3 memperlihatkan efek matriks bergantung pada nomor massa unsur yang ditentukan. Efek matriks bertambah besar dengan naiknya nomor massa unsur. Dengan demikian penggunaan satu jenis standar internal tidak dapat mencakup untuk semua massa unsur, efek matriks untuk analisis multi unsur dapat dikurangi dengan cara pengenceran larutan sampel dan gunakan tiga atau lebih

standar internal. Pada kondisi ini dimungkinkan diperoleh pengukuran yang tepat dan teliti. Sedapat mungkin potensial ionisasi standar internal berdekatan dengan unsur yang akan ditentukan [27]. Efek matriks secara otomatis akan dikoreksi bila dilakukan standarisasi menggunakan penambahan standar (*standard addition*) atau pengenceran isotop (*isotope dilution*).



Gambar 3. Pengurangan sinyal oleh larutan NaCl (4g/L) sebagai fungsi nomor massa atom

BATAS DETEKSI

Batas deteksi unsur (*elemental detection limits*) dinyatakan sebagai jumlah unsur terkecil yang menghasilkan sinyal yang signifikan lebih tinggi dari pada latar (*background*), dengan asumsi tidak ada penimbrangan oleh unsur lain yang berasal dari sampel. Sedangkan batas deteksi instrumen (*instrumental detection limits*) didefinisikan sebagai konsentrasi unsur paling rendah dalam suatu sampel yang dapat diukur. Batas deteksi instrumental berguna untuk membandingkan batas deteksi dari metode yang berbeda.

Bila menggunakan spektrometer sinar- γ , NAA dapat menentukan kebanyakan unsur yang tercantum dalam tabel periodik, tetapi kepekaan (*sensitivity*) unsur-unsur sangat bervariasi. Unsur-unsur ringan (nomor atom ≤ 9), Tl, Pb dan Bi tidak dapat ditentukan, dan tidak sensitif terhadap unsur-unsur Si, S, P, Ca dan Fe. Dilain pihak NAA sangat sensitif terhadap unsur-unsur seperti Rh, In, Eu, Dy atau Lu. NAA dengan cara pengukuran Curie [28] sering kali digunakan untuk menentukan jumlah cacah di bawah puncak sinar- γ yang signifikan berbeda dari cacah latar (*background*). Batas deteksi NAA yang diperlihatkan pada Gambar 4 dihasilkan dari perhitungan pada densitas neutron (*neutron flux*) $10^{13} \text{ cm}^{-1}\text{det}^{-1}$ [29].

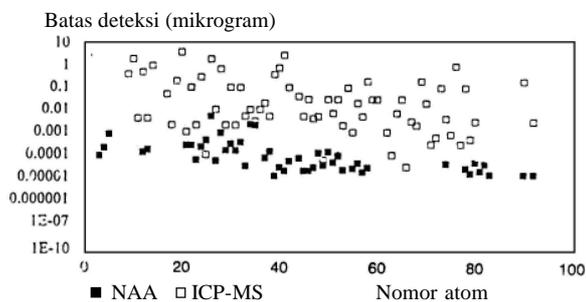
Metode ICP-MS mempunyai kepekaan (*sensitivity*) tinggi. Untuk larutan In dengan konsentrasi 1 mg/L (ppm) dihasilkan $5 \times 10^6 \text{ cps}$ (*count per second* = cacah per detik) dengan menggunakan *pneumatic nebulization*, tetapi dengan peralatan sistem ICP-MS

yang lebih maju, bisa dicapai 10^8 cps per ppm. Batas deteksi ICP-MS pada umumnya diperoleh berdasarkan pengukuran yang banyak (20 kali) dari larutan blanko, HNO_3 1%. Batas deteksi instrumental ICP-MS biasanya dihitung sebagai konsentrasi yang setara dengan 3 kali simpangan baku (*standard deviation*) dari pengukuran larutan blanko tersebut. Batas deteksi ICP-MS sangat rendah karena cacah latar dari larutan blanko berkisar antara 10 – 20 cps, setara dengan 2 – 4 nanogram/L (*ppt = part per trillion*). Tidak seperti NAA, batas deteksi ICP-MS untuk unsur-unsur yang tercantum dalam tabel periodik tidak terlalu menyebar. Kepekaan (*sensitivity*) akan naik dengan naiknya nomor massa, dan menjadi turun untuk unsur-unsur yang mempunyai potensial ionisasi tinggi (derajat ionisasi lebih rendah 50% untuk unsur gas mulia, halogen, N, O, H, C, P, S, I dan Hg). He, Ne dan F tidak dapat ditentukan dengan ICP-MS karena potensial ionisasi unsur-unsur tersebut lebih rendah dari pada Ar. O, N and C adalah unsur-unsur yang ada di dalam udara sehingga sangat sulit untuk menentukan unsur-unsur tersebut yang terkandung di dalam sampel.

Gambar 4 memperlihatkan batas deteksi ICP-MS lebih rendah dari pada NAA [29]. Data dalam Gambar 4 ini dapat ditingkatkan dengan cara pemilihan kondisi percobaan yang optimal baik untuk NAA maupun ICP-MS.

KETEPATAN (ACCURACY)

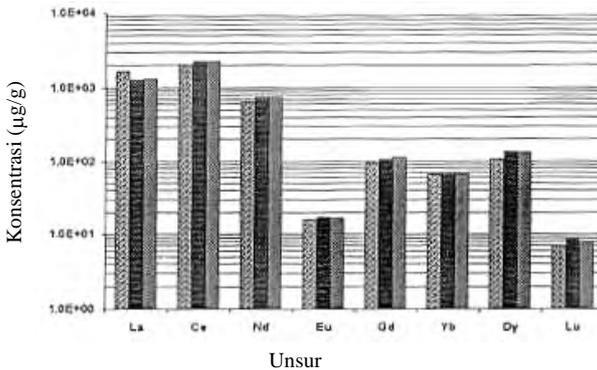
Sejak lama NAA telah teruji ketepatannya sehingga metode ini menjadi metode acuan (*reference method*). Semua potensi sumber kesalahan (*error*) telah diketahui dan metode yang tepat dikembangkan untuk mengatasi kesalahan sistematik (*systematic errors*). Untuk sertifikasi standar bahan acuan (*standard reference materials = SRM*), NAA adalah metode yang penting dan masih digunakan terutama untuk sertifikasi kandungan unsur dalam bahan acuan [30].



Gambar 4. Batas deteksi NAA dan ICP-MS fungsi nomor atom

Pada dasarnya ICP-MS juga adalah metode yang mempunyai ketepatan tinggi. Adanya penimbrangan spektra mengharuskan dilakukan penelitian untuk mengetahui spesies poli-atom yang berasal dari matriks sampel. Koreksi terhadap efek matriks memerlukan

pemilihan standar internal yang tepat. Telah diketahui bahwa walaupun massa dan potensial ionisasi standar internal berdekatan dengan unsur analit, tidaklah menjadi jaminan terhadap ketepatan metode ICP-MS [31]. Oleh sebab itu seringkali dilakukan standardisasi menggunakan penambahan standar (*standard addition*) atau pengenceran isotop (*isotope dilution*). Namun bila efek matriks dan penimbrungan spektra telah dipelajari dan dapat diatasi, maka akan diperoleh hasil ICP-MS yang akurat. Pada Gambar 5 dapat dilihat hasil analisis NAA dan ICP-MS, penentuan unsur-unsur tanah jarang dalam batuan, dibandingkan dengan data sertifikat *Canmet CRM SY 3*.



Gambar 5. Data ICP-MS dan NAA dari standar acuan bersertifikat, CRM SY3

KETELITIAN (PRECISION)

Ketelitian metode NAA dipengaruhi oleh homogenitas sampel, penimbangan, kandungan unsur, dan statistik pencacahan untuk sampel dan standar. Di dalam praktek sumber ketidaktelitian adalah posisi sampel atau standar selama iradiasi dan pencacahan [32-34]. Hal ini sulit untuk memperoleh kedapat-ulangan (*repeatability*) kurang dari 2 %.

Di dalam ICP-MS, kestabilan instrumen yang baik didefinisikan sebagai simpangan baku relatif (*relative standard deviation* = RSD) dari 10 kali ulangan pengukuran yang menghasilkan RSD ± 2 %. Bila digunakan standar internal, kestabilan instrumen terkoreksi, dan RSD pengukuran nisbah sinyal (*signal ratios*), analit/standar internal adalah berkisar antara 0,5 dan 1 % untuk standar internal tertentu. Untuk analisis rutin, ketelitian (RSD) 1 – 2 % sudah mencukupi.

Perbandingan ketepatan dan ketelitian metode NAA dan ICP-MS, dapat dilihat pada Tabel 2 dan Tabel 3, masing-masing mencantumkan hasil analisis unsur dalam SRM 1648 (NIST-USA) serta hasil penentuan nisbah isotop Fe dan Zn dengan ICP-MS.

BLANKO DAN KONTAMINASI

Dalam NAA, perlakuan terhadap sampel padatan sebelum dilakukan iradiasi harus diwadahi dalam wadah (*vial*) dari plastik-murni atau *quartz*. Sesudah iradiasi

Tabel 2. Hasil analisis beberapa unsur dalam SRM 1648 dengan NAA dan ICP-MS

Unsur	*NAA, ppm	**ICP-MS, ppm	Harga Sertifikat, ppm
Al, %	3,47 ± 0,15	3,52 ± 0,06	3,42 ± 0,11
AS	114,90 ± 0,18	117 ± 4	115 ± 10
Ba	738 ± 0,3	735 ± 3	(737)
Cd	76,57 ± 0,12	76 ± 2	75 ± 7
Co	17,62 ± 0,06	18 ± 0,7	(18)
Cr	404 ± 0,03	399 ± 14	403 ± 12
Cs	3,11 ± 0,12	3,5 ± 0,5	(3)
Cu	609 ± 0,30	701 ± 3	609 ± 27
Fe, %	3,60 ± 0,04	3,28 ± 0,15	3,91 ± 0,10
In	1,12 ± 0,13	1,01 ± 0,01	(1)
K, %	1,05 ± 0,09	1,41 ± 0,32	1,05 ± 0,01
Mn	861 ± 0,16	859 ± 3	(860)
Na, %	0,406 ± 0,15	0,422 ± 0,020	0,425 ± 0,002
Pb, %	tdd	0,650 ± 0,010	0,655 ± 0,008
Rb	53,7 ± 0,1	53 ± 1	(52)
V	139 ± 0,6	136 ± 6	140 ± 3
Zn, %	0,473 ± 0,069	0,479 ± 0,005	0,476 ± 0,014

* Laporan IAEA/UNDP – RAS/92/073-03, ANSTO, Australia, 1995.
 ** Proceedings The 5th Asian Symposium on Research Reactor, Korea, 1996.
 tdd = tidak dapat ditentukan.
 Harga dalam () menyatakan bukan harga sertifikat karena harga yang tercantum bukan harga yang berasal dari metode acuan dan juga bukan berasal dari dua metode atau lebih yang independen. Harga-harga tersebut hanya untuk informasi.

Tabel 3. Hasil penentuan nisbah isotop Fe dan Zn menggunakan ICP-MS

Nisbah Isotop	ICP-MS	Simpangan baku relatif (RSD, %)	Sisbah isotop di alam ⁽¹⁾	Diskriminasi massa ⁽²⁾ A/B
⁵⁶ Fe/ ⁵⁴ Fe	15,9274 ± 0,0876	0,55	15,7491	0,9888
⁵⁷ Fe/ ⁵⁴ Fe	0,3698 ± 0,0041	1,11	0,3763	1,0175
⁵⁸ Fe/ ⁵⁴ Fe	0,0542 ± 0,0006	1,11	0,0567	1,0461
⁶⁴ Zn/ ⁶⁷ Zn	11,8279 ± 0,0937	0,79	11,8954	1,0057
⁶⁶ Zn/ ⁶⁷ Zn	6,8109 ± 0,0525	0,77	6,7664	0,9934
⁶⁸ Zn/ ⁶⁷ Zn	4,4987 ± 0,0375	0,83	4,5182	1,0043
⁷⁰ Zn/ ⁶⁷ Zn	0,1491 ± 0,0011	0,74	0,1509	1,0120

* Dipresentasikan di Seminar Nasional Keselamatan, Kesehatan Dan Lingkungan, Puslitbang Keselamatan Radiasi Dan Biomedika Nuklir-Batan, Jakarta, 2001.
⁽¹⁾ *Relative Abundance of the Natural Isotope*, Perkin Elmer-Sciex.
⁽²⁾ A = nisbah isotop di alam
 B = nisbah isotop hasil pengukuran ICP-MS
 A/B adalah faktor koreksi untuk penentuan nisbah isotop dengan ICP-MS.

tidak terjadi kontaminasi, kecuali kontaminasi oleh radioisotop yang berasal dari pencacahan sebelumnya, hal ini adalah merupakan keunggulan NAA dari metode lainnya. Metode *Radiochemical NAA* (RNAA) dapat dipakai untuk mengeliminasi penimbrungan spektra serta mengisolasi dan memperkaya unsur analit, dengan demikian meningkatkan batas deteksi, ketepatan dan ketelitian.

Dalam metode ICP-MS, pelarutan sampel batuan atau paduan-logam adakalanya sulit dan memungkinkan

adanya kehilangan unsur analit disebabkan pelarutan yang tidak sempurna atau terjadi penguapan (misal unsur Hg, As dan Se). Untuk menghindari kontaminasi, pereaksi dan pelarut air harus kemurnian tinggi (*high purity*), pelarut-pelarut asam seperti HNO₃ dan HCl harus dimurnikan dengan *sub-boiling distillation*. Umumnya air dan HNO₃ adalah sebagai sumber B, Sn, Ba dan Pb sedangkan Hg biasanya sebagai kontaminan gas Ar. Efek memori juga mungkin terjadi tetapi bisa direduksi atau dieliminasi dengan cara memasukkan HNO₃ 1 % ke dalam plasma selama 2 menit di antara pengukuran satu sampel dengan sampel lainnya. Larutan blanko harus dibuat dan diukur untuk setiap analisis.

Pemisahan kimia dan pengayaan unsur analit sebelum pengukuran dengan ICP-MS adakalanya diperlukan, tetapi perlu dipertimbangkan karena konsentrasi unsur kelumit rawan terhadap kontaminasi. Untuk penentuan unsur secara simultan, teknik analisis menggunakan pengenceran isotop stabil dapat dipakai, hanya saja standar unsur yang komposisi isotop stabilnya dimodifikasi, harganya sangat mahal.

BEBERAPA ASPEK PRAKTIS

Biaya operasi reaktor antara lain terdiri dari biaya untuk bahan bakar nuklir (*nuclear fuel*) yang diganti secara periodik, perawatan dan kontrol keselamatan. Secara faktual banyak reaktor riset digunakan juga untuk keperluan lain selain untuk NAA. Untuk pelaksana NAA diperlukan pelatihan khusus, termasuk penanganan bahan radioaktif.

Biaya rutin untuk ICP-MS : gas argon (Ar) dan bahan habis pakai lainnya serta untuk perawatan, biaya suku-cadang perlu-ganti. Namun untuk pelaksanaan metode ICP-MS tidak diperlukan pelatihan khusus bagi operator. Sepuluh tahun yang lalu (1992-an) sejumlah 400 ICP-MS telah dipakai [35], satu diantaranya telah terpasang di Batan Serpong sejak 1990, sedangkan setiap tahun terjual tidak kurang dari 100 perangkat ICP-MS.

Berdasarkan data tersebut dapat dilihat bahwa pengukuran nisbah isotop dengan ICP-MS diperoleh hasil RSD < 2 %, ini berarti pengukuran ICP-MS cukup baik ketelitiannya.

Dengan NAA, beberapa unsur memerlukan waktu analisis yang cukup lama, untuk keperluan analisis rutin masih memerlukan pertimbangan. Bila menggunakan ICP-MS dengan baik dan benar, untuk analisis 20 unsur dari 5 sampel diperlukan tidak kurang dari 1 jam, termasuk 5 kali ulangan pengukuran untuk sampel, standar dan blanko. Beberapa laboratorium secara rutin dapat menganalisis air minum untuk menentukan 15 unsur dalam 75 sampel setiap hari. Pelarutan sampel bisa memerlukan waktu cukup lama, tetapi untuk keperluan rutin dapat dilakukan perlakuan-perlakuan sejalan (*parallel*), dan bila diperlukan dapat menggunakan *microwave* untuk mempercepat pelarutan sampel.

KESIMPULAN

Batas deteksi instrumen ICP-MS adalah lebih baik (*superior*) dari pada NAA tetapi bisa diperburuk karena pelarutan sampel atau pengenceran larutan hingga ke tingkat dimana efek matriks dapat dikoreksi dengan tepat. Namun demikian batas deteksi NAA dan ICP-MS adalah kompetitif satu terhadap lainnya. Tidak seperti NAA, untuk metode ICP-MS, setiap jenis sampel yang baru memerlukan investigasi terlebih dahulu untuk menjamin bahwa sumber kesalahan telah diketahui dan dapat dikoreksi seperlunya. Sedangkan ketelitian metode ICP-MS sama baiknya dengan metode NAA.

NAA sering digunakan untuk berbagai jenis sampel padatan, tanpa perlakuan preparasi kimia terhadap sampel, hal ini merupakan nilai tambah untuk NAA. Dan NAA relatif bebas dari masalah kontaminasi. Di lain pihak ICP-MS mampu menentukan komposisi atau nisbah isotop (*isotope ratio*) suatu unsur dalam suatu sampel, penentuan komposisi isotop ini hampir tidak pernah dilakukan dengan NAA. ICP-MS dapat digunakan untuk analisis rutin, terutama bila jumlah sampel cukup banyak. Sedangkan NAA digunakan untuk sampel yang sukar larut atau tidak boleh dilarutkan, dan sangat berperan dan diperlukan untuk sertifikasi standar bahan acuan (seperti SRM = *standard reference materials*).

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis tidak akan lupa mengucapkan terima kasih kepada rekan sekerja, Sdr. Sumardjo, A.Md. yang senantiasa bekerja sama dalam pemakaian ICP-MS di PPSM (sekarang P3IB). Penulis juga menyampaikan ucapan terima kasih kepada staf Bidang Keselamatan Kerja Dan Instrumentasi-P3IB atas kerjasama dalam perawatan atau perbaikan ICP-MS. Kepada Drs. Sutisna, DEA, penulis menyampaikan ucapan terima kasih atas diskusi yang berharga, dan ucapan yang sama Penulis sampaikan kepada Dr. Mohammad Dani, Kepala Bidang Bahan Industri-P3IB atas ketersediaan fasilitas sehingga makalah ini dapat tersusun.

DAFTARACUAN

- [1]. D.C. GREGOIRE, *J. Anal. At. Spectrom.*, **3** (1988)30
- [2]. R.TSUKAHARA, KUBOTA, *Spectrochim. Acta*, **45B** (1990)779
- [3]. P. HULMSTON, R.C. HUTTON, *Spectrosc. Int.*, **3** (1991)35
- [4]. J.M. CAREY, E.H. EVANS, J.A. CARUSO, W.L. SHEN., *Spectrochim. Acta*, **46B** (1991)1711
- [5]. J.M. CAREY, J.A. CARUSO, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **23** (1992)397
- [6]. A.L. GRAY, *Analyst*, **110** (1985)551

- [7]. P. ARROWSMITH, *Anal. Chem.* **59** (1987) 1437
- [8]. J. MARSHALL, J. FRANKS, I. ABELL, C. TYE, *J. Anal. At. Spectrom.*, **6** (1991) 145
- [9]. J.W. HAGER, *Anal. Chem.*, **61** (1992) 119
- [10]. T.A. HINNERS, E.M. HEITHMAR, T.M. SPITTLER, *Anal. Chem.*, **59** (1987) 2658
- [11]. G.P. RUSS III, J.M. BAZAN, *Spectrochim. Acta*, **42B**, Nos ½ (1987) 49
- [12]. L.C. ALVES, D.R. WIEDERIN, R.S. HOUK, *Anal. Chem.*, **64** (1992) 1164
- [13]. J.W. McLAREN, A.P. MYKYTIUK, S.N. WILLIE, S.S. BERMAN, *Anal. Chem.*, **57** (1985) 2907
- [14]. M.R. PLANT, J.S. FRITZ, F.G. SMITH, R.S. HOUK, *Anal. Chem.* **61** (1989) 149
- [15]. B.S. SHEPPARD, W.L. SHEN, J.A. CARUSO, D.T. HEITKEMPER, F.L. FRICKE, *J. Anal. At. Spectrom.*, **5** (1990) 431
- [16]. J. GOOSSENS, L. MOENS, R. DAMS, *J. Appl. At. Spectrosc.*, **8** (1993) 921
- [17]. J. GOOSSENS, F. VANHAECKE, L. MOEN, R. DAMS, *Talanta*, **41** (1994) 187
- [18]. J. GOOSSENS, F. VANHAECKE, L. MOEN, R. DAMS, *Anal. Chim. Acta.*, **280** (1993) 137
- [19]. E.H. EVANS, L. EBDON, *J. Anal. At. Spectrom.*, **4** (1989) 299
- [20]. E.H. EVANS, L. EBDON, *J. Anal. At. Spectrom.*, **5** (1990) 425
- [21]. J.W. LAM, G. HORLICK, *J. Anal. At. Spectrom.*, **45B** (1990) 1313
- [22]. S. BRANCH, L. EBDON, M. FORD, M. FOULKES, P. O'NIELL, *J. Anal. At. Spectrom.*, **6** (1991) 151
- [23]. D. BEAUCHEMIN. J.M. CRAIG, *Spectrochim. Acta*, **46B** (1990) 603
- [24]. L. EBDON, A.S. FISHER, P.L. WORSFOLD, H. CREWS, M. BAXTER, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8** (1993) 691
- [25]. J. WANG, W.L. SHEN, B.S. SHEPRARD, E.H. EVANS, J.A. CARUSO, F.L. FRICKE, *J. Spectrom.*, **5** (1990) 445
- [26]. J.J. THOMPSON, R.S. HOUK, *App. Spectrosc.*, **41** (1987) 801
- [27]. L.A. CURRIE, *Anal. Chem.*, **40** (1968) 586
- [28]. W.D. EHMANN, D.E. VANCE, *Radiochemistry and nuclear methods of analysis*. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester Brisbane, Toronto, Singapore, (1991)
- [29]. IAEA-TECDOC-1215, *Use of Research Reactor for NAA*, IAEA, Vienna, (2001)
- [30]. L. MOENS, H. VANHOE, F. VANHAECKE, J. GOOSESENS, M. CAMPBELL, R. DAMS. *J. Appl. At. Spectrosc.*, **9** (1994) 187
- [32]. L. MOENS, F. DE CORTE, A. SIMONITS, LIN XILEI, A. DWISPELAERE, J. DE DONDER, J. HOSTE, *J. Radioanal. Chem.*, **70** (1982) 539
- [33]. L. MOENS, J. HOSTE, *Int. J. Appl. Radiat. Iso.*, **34** (1983) 1085
- [34]. K.E. JARVIS, A.L. GRAY, R.S. HOUK, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blakie, Glasgow, London, 1992