

ANALISIS NIST SRM 1633B DAN SRM 1646A DENGAN METODE AAN DALAM RANGKA UJIBANDING ANTAR LABORATORIUM

Th. Rina M⁽¹⁾, Istanto, Saeful Yusuf⁽¹⁾

1. Pustek Bahan dan Industri Nuklir (PTBIN) – BATAN

Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang

ABSTRAK

ANALISIS NIST SRM 1633B DAN SRM 1646 A DENGAN METODE AAN DALAM RANGKA UJIBANDING ANTAR LABORATORIUM. Dalam rangka mendapatkan hasil uji yang akurat dan valid, pimpinan laboratorium harus memiliki komitmen yang tinggi terkait dengan program jaminan mutu. Partisipasi pada kegiatan uji banding merupakan salah satu sarana untuk mengevaluasi dan menganalisis proses pengujian yang telah dilakukan dalam kaitannya dengan peningkatan kinerja laboratorium. Manajemen laboratorium telah mengikuti kegiatan uji banding dan melakukan evaluasi terhadap laporan hasil uji banding. Metode pengujian yang digunakan adalah metode Analisis aktivasi neutron (AAN). Pengujian dilakukan terhadap sampel A (NIST SRM 1633b *Coal fly ash*) dan sampel B (NIST SRM 1648a *Estuari sediment*). Evaluasi terhadap laporan hasil uji banding, menunjukkan bahwa beberapa unsur tersertifikasi seperti Fe, K, Na, Cr dan Mn diterima pada pengujian, tetapi ada unsur yang tidak diterima. Hasil Analisis unsur As dan Se dalam sampel diterima pada uji akurasi tetapi tidak diterima pada uji presisi. Konsentrasi beberapa unsur seperti Ta, Sc, Ce, dan Zn memiliki nilai rasio analisis per sertifikat ada yang lebih besar dan ada yang lebih kecil dari nilai acuan (=satu), walaupun relatif deviasinya memiliki kisaran 0,0 – 8,9 %. Hal ini disebabkan karena pada pencacahan As dan Se, *error* pencacahan >10% sehingga memberi sumbangan yang cukup besar pada nilai ketidakpastiannya. Ketidakakuratan hasil ini juga disebabkan adanya interferensi pada *line* energi gamma untuk radionuklida tertentu dengan radionuklida yang lain yang dianalisis. Berdasarkan evaluasi yang telah dilakukan terhadap hasil Analisis sampel dalam rangka kegiatan uji banding, maka tindakan perbaikan yang sebaiknya diambil untuk memperbaiki hasil pengujian adalah : dengan memperpanjang waktu pencacahan standar dan sampel sehingga *error* pencacahan < 10%, dan memperhatikan unsur-unsur yang memiliki *line* energi gamma saling berinterferensi, untuk dilakukan koreksi pada hasil cacahannya.

Kata kunci : jaminan mutu, uji banding, aktivasi neutron

ABSTRACT

ANALYSIS OF NIST SRM 1633B AND SRM 1646A USED BY NAA METHOD IN ORDER LABORATORY INTERCOMPARATION. In order to get of valid and accurate test result, laboratory shall have high commitment related to quality assurance program. Participation in interlaboratory comparison is a tool to evaluate and analyse of testing process undertaken in relation to make-up of laboratory performance. The laboratory management has followed activity of test comparison and has evaluated the report result of test compare. The test method used by neutron activation analysis (NAA). The samples had been analyzed are A sample (NIST SRM 1633b *Coal ash fly*) and B sample (NIST SRM 1648a *Estuary sediment*). The evaluation of test compare report result showed that some certified element like Fe, K, Na, Cr and Mn had been accepted, but there are

also elements which do not pass. The analyzed result of As element and Se in the samples is accepted at accuracy test but rejected at precision test. Also the concentration some elements like Ta, Sc, Ce, and Zn has ratio value of analyses/certificate bigger or smaller than reference value (= one), although the relative deviation is 0,0 – 8,9 %. From evaluation the analyses result of As and Se elements is rejected because of error counting at > 10%, so the uncertainty value of testing is high. The unaccurated result because of the existence of gamma rays interferences for certain radionuclide with the other. Based on evaluation has been done to the analysis result in order interlaboratory activity, the corrective action shall be taken to improve the quality of result testing is : the measurement of standard and sample should be longer, so that counting error below 10%, and also attention has to be paid for elements with gamma rays interferences, the corrective step should be taken on the quantitative analysis

Key words : quality assurance, intercomparison, neutron activation

PENDAHULUAN

Kebenaran atau kehandalan hasil pengujian suatu laboratorium ditentukan oleh berbagai faktor diantaranya adalah faktor manusia, kondisi akomodasi dan lingkungan, metode pengujian, peralatan, ketertelusuran pengukuran, pengambilan sampel, dan penanganan bahan yang diuji. Personel yang melakukan pengujian harus mempunyai kompetensi dalam menjalankan tugasnya, yang bisa diperoleh melalui pendidikan, pelatihan dan pengalaman. Demikian juga dengan kondisi akomodasi dan lingkungan, harus benar-benar diperhatikan dan dipantau secara rutin, terutama untuk faktor-faktor kritis yang dapat mempengaruhi hasil pengujian. Ketertelusuran pengukuran dapat dirunut melalui penggunaan bahan acuan standar yang tersertifikasi dan kalibrasi peralatan oleh lembaga yang berkompeten.

Laboratorium Analisis Bahan adalah laboratorium pengujian yang menggunakan metode Analisis aktivasi neutron (AAN) sebagai metode pengujiannya. Metode ini merupakan metode tidak baku. Persyaratan umum kompetensi laboratorium pengujian dan laboratorium kalibrasi ISO/IEC 17025-2005 bagian 5.4.5.2 menyebutkan bahwa laboratorium harus memvalidasi metode tidak baku^[1]. Mengacu pada pernyataan tersebut maka laboratorium telah melakukan validasi metode AAN dengan berbagai jenis bahan

acuan standar dalam matriks yang berbeda. Diantara jenis bahan acuan standar adalah dengan SRM 2780 *Hard rock mine waste*^[2] untuk matriks batuan, SRM 1573a *Tomato leaves* dan CRM 10C *Rice flour unpolished*^[3] untuk matriks biologi, didapat hasil bahwa untuk Analisis unsur Na, K, Fe, As, Zn, Cr, Cs, La, W, Au, Rb, Sc, Sb dan Hf dengan metode AAN, cukup kompeten.

Laboratorium Analisis Bahan sebagai laboratorium pengujian tentunya harus memiliki komitmen tinggi berkaitan dengan program jaminan mutu, sehingga laboratorium mampu memberikan hasil pengujian yang absah dan valid. Kondisi ini dapat diperoleh dengan beberapa cara, salah satunya adalah ikut berpartisipasi dalam kegiatan uji banding. Kegiatan tersebut dapat digunakan untuk mengevaluasi unjuk kerja laboratorium, menganalisis proses pengujian dan mendapatkan data yang diperlukan dalam rangka peningkatan kinerja laboratorium. Karena alasan tersebut, maka laboratorium telah mengikuti program uji banding antar laboratorium pengguna metode AAN. Pada kegiatan ini telah dilakukan Analisis terhadap sampel standar yang dibagikan yaitu NIST SRM 1633b *Coal ash fly* dan NIST SRM 1648a *Estuary sediment*. Laporan evaluasi terhadap hasil Analisis sampel dalam rangka kegiatan uji banding yang diterima dari koordinator pelaksana uji banding, digunakan

sebagai dasar untuk mengevaluasi faktor-faktor kritis yang mempengaruhi keabsahan hasil pengujian. Dari kegiatan ini diharapkan dapat diidentifikasi dan dipilih tindakan perbaikan dalam rangka peningkatan kinerja laboratorium.

TEORI

• Dasar metode AAN

Aktivasi adalah proses eksitasi dari nuklida stabil menjadi radionuklida. Proses dapat terjadi bila nuklida dalam sampel ditembak dengan neutron thermal dalam reaktor nuklir. Radionuklida yang terbentuk dapat memancarkan sinar β dan sinar-γ yang memiliki tenaga spesifik dan mencirikan nuklida pemancarnya. Aktivitas sinar-γ yang dihasilkan akan sebanding dengan jumlah radionuklida yang terbentuk.

Jumlah radionuklida yang terbentuk akan tergantung kelimpahan isotop alamiahnya, dan sebanding pula dengan masa unsur yang ada di dalam target tersebut. Dengan melakukan pengukuran energi sinar-γ yang terbentuk, maka dapat ditetapkan unsur yang terkandung di dalam sampel. Jika setiap aktivitas energi-γ sebanding dengan masa unsur di dalam sampel, maka jika dilakukan pengukuran terhadap setiap aktivitas sinar-γ dapat ditetapkan jumlah unsur tersebut.

Dalam aktivasi neutron (n, γ), persamaan dasar hubungan antara aktivasi dan peluruhan radionuklida dengan waktu paruh mengikuti persamaan berikut^[4] :

$$A = \Phi_{th} \sigma_{eff} \frac{N_A \theta w}{MA} (1 - e^{-\lambda t_{irr}}) e^{-\lambda t_d} \frac{(1 - e^{-\lambda t_m})}{\lambda} \gamma \epsilon \dots\dots\dots 1)$$

dengan,

- A : Luas puncak netto (cacah)
- N_A : Bilangan Avogadro = 6,0221.10²³ mol⁻¹

- θ : (fraksi) kelimpahan isotop target
- w : masa unsur diiradiasi (g)
- M : masa atom (g mol⁻¹)
- γ : intensitas gamma absolut
- ε : efisiensi detektor pada puncak energi gamma
- Φ_{th} : fluks neutron thermal (n.cm⁻².dt⁻¹)
- σ_{eff} : tampang lintang efektif (barn)
- t_m : waktu pencacahan (detik)
- t_{irr} : waktu iradiasi (detik)
- t_d : waktu peluruhan (detik)
- λ : tetapan peluruhan = (ln2)/t_{1/2}

Dari persamaan (1) untuk meningkatkan nilai aktivitas dapat dilakukan dengan beberapa cara yaitu : memperpanjang waktu iradiasi, menambah densitas fluks netron, dan menambah berat sampel. Pada penambahan berat sampel, harus diperhatikan tentang keseragaman fluks netron, faktor perisai diri pada waktu iradiasi dan kondisi kapsul iradiasi. Penambahan rapat fluks akan memerlukan fasilitas iradiasi yang sesuai, sedangkan penambahan waktu iradiasi perlu memperhatikan posisi iradiasi di dalam reaktor.

Metode AAN dapat digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif. Analisis kuantitatif dapat dilakukan dengan metode multi komparatif maupun dengan metode yang berbasis pada komparator tunggal, dengan memanfaatkan tetapan k₀. Pada metode multi komparatif sampel dipersiapkan bersamaan dengan unsur standar pembanding, serta iradiasi dan pencacahan dilakukan pada kondisi yang sama antara sampel dan standar. Konsentrasi unsur dalam sampel ditentukan dengan rumus^[4] :

$$\rho = \frac{(\frac{A}{t_m DCw})_{sampel}}{(\frac{A}{t_m DCw})_{standar}} \dots\dots\dots 2)$$

dengan,

- A : Luas puncak netto (cacah)
- P : konsentrasi unsur unsur dalam sampel (mg.kg⁻¹)
- D : e^{-λtd}
- C : (1 - e^{-λtm})
- w : massa (g)
- λ : ln 2/t_{1/2}
- t_d : waktu peluruhan (detik)
- t_m : waktu pencacahan (detik)

$$\text{Bias Relatif} = \frac{\text{Nilai}_{\text{analisis}} - \text{Nilai}_{\text{target}}}{\text{Nilai}_{\text{target}}} \times 100\%$$

- Bias relatif antara nilai hasil analisis yang dilakukan dengan nilai target (nilai yang tertera dalam sertifikat bahan standar) yang dinyatakan dalam persentase :3)
- Nilai u-test dihitung berdasarkan persamaan berikut :

• **Evaluasi presisi dan akurasi metode AAN**

Persamaan yang digunakan pada evaluasi hasil Analisis laboratorium pada kegiatan uji banding untuk pengujian akurasi dan presisi, mengacu pada persamaan yang dikeluarkan oleh *International Atomic Energy Agency* (IAEA)^[5]. Uji statistik yang digunakan antara lain adalah :

$$u_{\text{test}} = \frac{|\text{Nilai}_{\text{target}} - \text{Nilai}_{\text{analisis}}|}{\sqrt{\text{Unc}_{\text{target}}^2 + \text{Unc}_{\text{analisis}}^2}} \dots\dots\dots 4)$$

Keterangan : Unc adalah nilai ketidakpastian

Nilai u-test terhitung dibandingkan dengan nilai kritikal dalam tabel t-statistik, untuk menentukan apakah hasil yang dilaporkan berbeda secara signifikan dengan nilai target dengan tingkat probabilitas sebagai berikut^[5] :

Tabel1. t-statistik

Nilai u	Probabilitas	Status
u < 1,64	lebih besar dari 0,1	Hasil yang dilaporkan tidak berbeda secara signifikan dari nilai target
1,95 > u > 1,64	antara 0,1 dan 0,05	Hasil yang dilaporkan kemungkinan tidak berbeda secara signifikan dengan nilai target
2,58 > u > 1,95	antara 0,05 dan 0,01	Tidak jelas apakah hasil yang dilaporkan berbeda secara signifikan dari nilai target
3,29 > u > 2,58	antara 0,01 dan 0,001	Hasil yang dilaporkan kemungkinan berbeda secara signifikan dari nilai target
u > 3,29	kurang dari 0,001	Hasil yang dilaporkan secara signifikan berbeda dari nilai target.

Kriteria suatu pengujian diterima jika :

- Akurasi hasil pengujian bisa diterima apabila A ≤ B dimana :

$$A = |\text{Nilai}_{\text{target}} - \text{Nilai}_{\text{Analisis}}| \dots\dots\dots 5)$$

$$B = 1,95 \times \sqrt{\text{Unc}_{\text{target}}^2 + \text{Unc}_{\text{analisis}}^2}$$

- Presisi hasil pengujian diterima jika C [D dimana :

$$C = \sqrt{\left(\frac{\text{Unc}_{\text{target}}}{\text{Nilai}_{\text{target}}}\right)^2 + \left(\frac{\text{Unc}_{\text{analisis}}}{\text{Nilai}_{\text{analisis}}}\right)^2} \times 100\% \dots\dots\dots 6)$$

$$D = \sqrt{\left(\frac{\text{Unc}_{\text{target}}}{\text{Nilai}_{\text{target}}}\right)^2 + (\sigma_H)^2} \times 100\% \dots\dots\dots 7)$$

$\sigma_H = 0,02 \times c^{0,8495[6]}$, dimana c adalah konsentrasi unsur dalam sertifikat. Hasil pengujian diterima jika akurasi dan presisi, kedua-duanya lulus.

Evaluasi hasil uji banding, dapat digunakan sebagai dasar untuk memperkirakan faktor-faktor yang mempengaruhi pengujian yang perlu diperbaiki. Langkah-langkah yang diambil untuk menentukan tindakan perbaikan apa yang perlu dilakukan adalah sebagai berikut :

- identifikasi jenis kesalahan yang terjadi
- analisis penyebab yang mungkin terjadi
- pengelompokkan penyebab yang mungkin terjadi
- pemilihan penyebab yang mungkin terjadi
- pemilihan penyebab yang paling mungkin terjadi dengan menggunakan data yang ada
- analisis tindakan perbaikan yang akan dilakukan
- pemilihan tindakan perbaikan yang akan Dilakukan
- melaksanakan tindakan perbaikan
- melakukan pemantauan dan pengukuran tindakan perbaikan
- Evaluasi hasil tindakan perbaikan dan

tetapkan sebagai standar bila sudah sesuai dan bila belum memenuhi lakukan langkah awal kembali.

Jenis kesalahan yang kemungkinan muncul dalam suatu pengujian antara lain adalah kesalahan acak (*random error*), yaitu variasi acak dari suatu hasil pengukuran, dan

kesalahan sistematis yang secara esensial bersifat konstan di bawah kondisi tertentu, sehingga susah dideteksi. Contoh sumber kesalahan ini seperti perbedaan fluks neutron antara sampel dan standar yang disebabkan posisi pada saat iradiasi; ketidak homogenan dari sampel dan statistik pencacahan.

TATA KERJA

• Pengujian sampel untuk uji banding

▪ Persiapan sampel dan iradiasi

Sampel diterima dari koordinator penyelenggara uji banding terdiri dari 2 macam, yaitu sampel A (NIST SRM 1633b *Coal fly ash*) dan sampel B (NIST SRM 1646a *Estuarine sediment*). Sebelum dicuplik dan ditimbang sampel di dalam botol terlebih dahulu diaduk agar bercampur. Minimum penimbangan sampel adalah 250 mg basis kering. Pengeringan sampel dilakukan dengan cara pemanasan selama 2 jam di dalam oven pada suhu 105⁰C untuk sampel A dan 110⁰C untuk sampel B. Pengulangan Analisis untuk setiap sampel dilakukan sebanyak 5 kali. Untuk keperluan Analisis kuantitatif, bersamaan dengan sampel disiapkan pula SRM untuk kontrol kualitas dan standar pembanding. Sampel yang telah ditimbang masing-masing dimasukkan ke dalam vial *poliethylen*, dan disusun dalam satu layer antara sampel dan standar di dalam kapsul iradiasi. Sampel diiradiasi di sistem rabbit (RS) RSG-GAS pada fluks neutron 1. 10¹³ n cm⁻² dt⁻¹ dengan waktu iradiasi masing-masing selama 1 menit, 10 menit dan 60 menit.

▪ Pencacahan sampel pasca iradiasi dan analisis

Sampel pasca iradiasi diluruhkan (*decay*) sebelum dicacah. Pencacahan dilakukan dengan peralatan gammaspektroskopi, yang dilengkapi dengan

detektor germanium kemurnian tinggi HPGe ($\epsilon = 15\%$, FWHM=1,89 keV pada 1,33 MeV), dan digabungkan dengan peng Analisis puncak multi saluran. Jarak sampel dan

standar terhadap permukaan detektor dibuat sama 42 mm, sedangkan waktu pencacah dan waktu peluruhan seperti yang tertera dalam Tabel 2 sebagai berikut :

Tabel 2. Kondisi eksperimen dengan metode AAN

Lokasi Iradiasi	Waktu iradiasi (menit)	Waktu pendinginan (hari)	Waktu Pencacahan (detik)	Unsur yang ditentukan
RS 1	1 menit		120	Mn
RS 1	5 menit	1 – 2 hari	1200 – 1800	La, As, K, Na, Sb, Sc, Eu
RS 1	60 menit	7-14 hari	3600	Sc, Eu, Cr, Co, Fe, Zn, Rb, Hf, Th, Tb, Ce, Cs, Se, Ta, Yb

Akuisisi dan Analisis data dilakukan dengan menggunakan program GENIE 2000 dan perhitungan kuantitatif dengan program Microsoft Excell.

• Evaluasi Hasil Uji banding

Data hasil Analisis dari Laboratorium Analisis Bahan di evaluasi oleh Tim Pelaksana uji banding dengan menggunakan persamaan (3 s.d 7). Hasil evaluasi ini digunakan oleh laboratorium untuk mendata/memperkirakan tindakan perbaikan yang sebaiknya diambil untuk memperbaiki kinerja laboratorium.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Perbandingan hasil pengujian sampel SRM 1646a dan SRM 1633b oleh laboratorium dengan nilai sertifikat dalam rangka program uji banding disajikan pada Tabel 3. Pada Tabel 3 disajikan hasil evaluasi

bias relatif (SR), nilai u-test, dan rasio hasil analisis/sertifikat. Parameter tersebut menunjukkan seberapa besar perbedaan nilai hasil Analisis terhadap nilai sertifikat. Bias relatif hasil Analisis dari ke-dua sampel memiliki kisaran nilai antara 0,3 – 6,6 %. Nilai u-test digunakan untuk mengetahui apakah ada perbedaan yang signifikan antara hasil Analisis dengan nilai sertifikat. Nilai u-test hasil pengujian memiliki kisaran antara 0,07 – 1,60. Nilai ini $< 1,64^{[5]}$, menunjukkan bahwa hasil Analisis tidak berbeda secara signifikan dari nilai sertifikat. Nilai rasio analisis per sertifikat, menunjukkan nilai hasil analisis lebih besar atau lebih kecil dari nilai sertifikat. Idealnya adalah sama dengan satu, yang berarti nilai Analisis = nilai sertifikat. Rasio nilai ini diplotkan terhadap unsur untuk melihat kecenderungan atau pola sebaran nilai hasil analisis. Evaluasi berdasarkan ketiga parameter yaitu nilai u-test, rasio hasil analisis/sertifikat dan bias relatif, memperlihatkan bahwa nilai hasil Analisis mendekati nilai acuan (sertifikat).

Tabel 3. Perbandingan hasil Analisis dengan nilai sertifikat dan evaluasi:^[7]

No	Unsur	Sertifikat (mg/kg)		Analisis (mg/kg)		Bias relatif(%)	Nilai U-test	RASIO (analisis/sertifikat)
		nilai	unc	nilai	unc			
SRM 1646a Estuari Sedimen								
1	Fe	20080	390	20540	760	2,3	0,54	1,02
2	K	8640	160	8990	720	4,1	0,48	1,04
3	Na	7410	170	7450	480	0,5	0,07	1,00
4	As	6,23	0,21	6,3	1,1	1,1	0,06	1,01
5	Cr	40,9	1,9	40,6	2,5	0,7	0,10	0,99
6	Mn	234,5	2,8	232,4	9,6	0,9	0,21	0,99
SRM 1633b Coal Fly Ash								
1	Fe	77800	2300	78900	2600	1,4	0,32	1,01
2	K	19500	300	20100	1200	3,2	0,49	1,03
3	Na	2000	30	2000	60	0,3	0,09	1,00
4	As	136,2	2,6	134,9	5	1,0	0,23	0,99
5	Cr	198,2	4,7	185,2	6,6	6,6	1,60	0,93
6	Mn	131,8	1,7	130,6	6,0	0,9	0,19	0,99
7	Se	10,26	0,17	10,70	1,80	4,3	0,24	1,04
8	Th	25,7	1,3	25,9	0,8	0,8	0,13	1,01

Untuk mengetahui keakuratan dan presisi hasil analisis, dilakukan pengujian akurasi dan presisi. Pada Tabel 4 disajikan hasil evaluasi

pengujian tingkat akurasi dan presisi hasil analisis untuk unsur-unsur yang memiliki nilai sertifikat.

Tabel 4. Evaluasi tingkat presisi dan akurasi hasil Analisis ^[7]

No	Unsur	Akurasi			Presisi			Status Akhir
		A	B	Status	C	D	Status	
SRM 1646a Estuari Sedimen								
1	Fe	0,046	0,17	lulus	4,2	14,5	lulus	Diterima
2	K	0,036	0,14	lulus	8,2	16,4	lulus	Diterima
3	Na	0,004	0,10	lulus	6,8	16,9	lulus	Diterima
4	As	0,070	2,18	lulus	17,8	12,6	gagal	Ditolak
5	Cr	0,3	6,12	lulus	7,7	10,3	lulus	Diterima
6	Mn	2,1	19,50	lulus	4,3	7,1	lulus	Diterima
SRM 1633b Coal Fly Ash								
1	Fe	0,1	0,68	lulus	4,5	12,1	lulus	Diterima
2	K	0,1	0,24	lulus	6,2	14,5	lulus	Diterima
3	Na	0,001	0,01	lulus	3,5	20,4	lulus	Diterima
4	As	1,3	10,99	lulus	4,2	7,9	lulus	Diterima
5	Cr	13,0	15,80	lulus	4,3	7,7	lulus	Diterima
6	Mn	1,2	12,16	lulus	4,8	7,8	lulus	Diterima
7	Se	0,4	3,53	lulus	16,9	11,3	gagal	Ditolak
8	Th	0,2	2,98	lulus	5,9	11,0	lulus	Diterima

Hasil evaluasi menunjukkan bahwa untuk unsur-unsur Fe, K, Na, Mn, dan Cr pada analisis SRM 1646a lulus pada uji akurasi maupun presisi, kecuali untuk unsur As lulus pada uji akurasi tetapi gagal pada uji

presisi. Demikian juga dengan unsur-unsur Fe, K, Na, As, Cr, Mn, dan Th yang terkandung dalam sampel SRM 1633b lulus pada pengujian akurasi dan presisi, tetapi untuk unsur Se lulus pada uji akurasi tetapi

gagal pada uji presisi. Hasil analisis diterima apabila pada pengujian akurasi dan presisi keduanya lolos, sehingga untuk unsur As dalam matriks *estuari sediment* dan unsur Se dalam matriks coal fly ash hasil pengujian ditolak. Untuk itu perlu dilakukan identifikasi faktor penyebab ditolaknya hasil pengujian untuk As dan Se, dalam rangka

memperkirakan tindakan perbaikan diambil untuk mendapatkan hasil analisis sampel dengan matriks sejenis dapat dipercaya atau diterima pada pengujian berikutnya.

Evaluasi hasil analisis untuk unsur yang memiliki nilai tidak tersertifikasi (nilai informasi) disajikan pada Tabel 5.

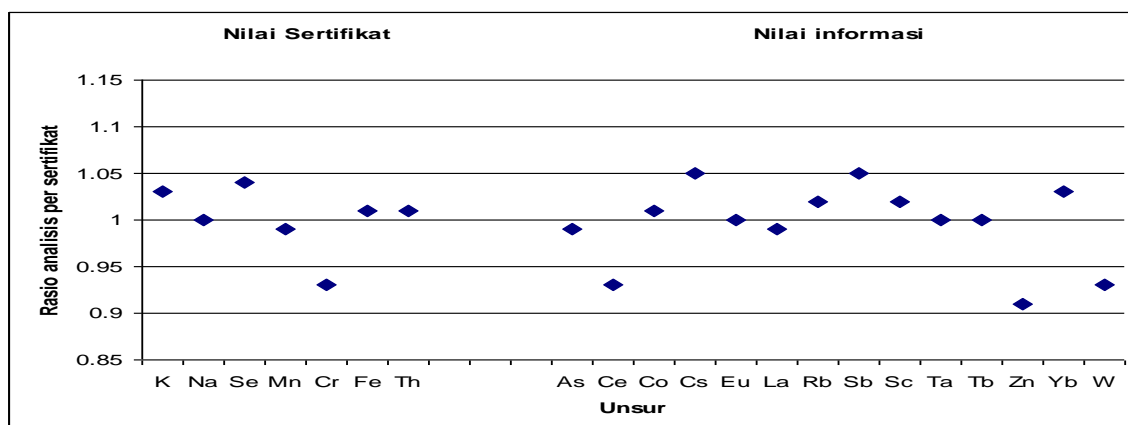
Tabel 5 Evaluasi hasil pengujian untuk unsur dengan nilai informasi ^[7]

No.	Unsur	Nilai informasi (mg/kg)		Analisis (mg/kg)		Bias relatif(%)	RASIO (analisis/informasi)
		nilai	unc	nilai	unc		
SRM 1646a Estuari Sedimen							
1	Co	5		5,04	0,3	0,8	1,01
2	La	17		16,9	1,5	0,6	0,99
3	Sc	5		5,2	0,2	4,0	1,04
4	Ta	0,5		0,47	0,01	6,0	0,94
5	Th	5,8		5,8	0,3	0,0	1,00
SRM 1633b Coal Fly Ash							
1	As	136,2		134,9	5,0	0,9	0,99
2	Ce	190		176,3	5,5	7,2	0,93
3	Co	50		50,5	1,8	1,0	1,01
4	Cs	11		11,5	0,7	4,6	1,05
5	Eu	4,1		4,1	0,3	0,0	1,00
6	La	94		93,7	3,9	0,3	0,99
7	Rb	140		142,2	27,9	1,6	1,02
8	Sb	6		6,3	1	5,0	1,05
9	Sc	41,0		42	1,2	2,4	1,02
10	Ta	5,8		5,9	0,8	0,0	1,00
11	Tb	2,6		2,6	0,1	0,0	1,00
12	W	5,6		5,3	1,5	5,4	0,93
13	Yb	7,6		7,8	0,6	2,6	1,03
14	Zn	210		191,2	7,7	8,9	0,91

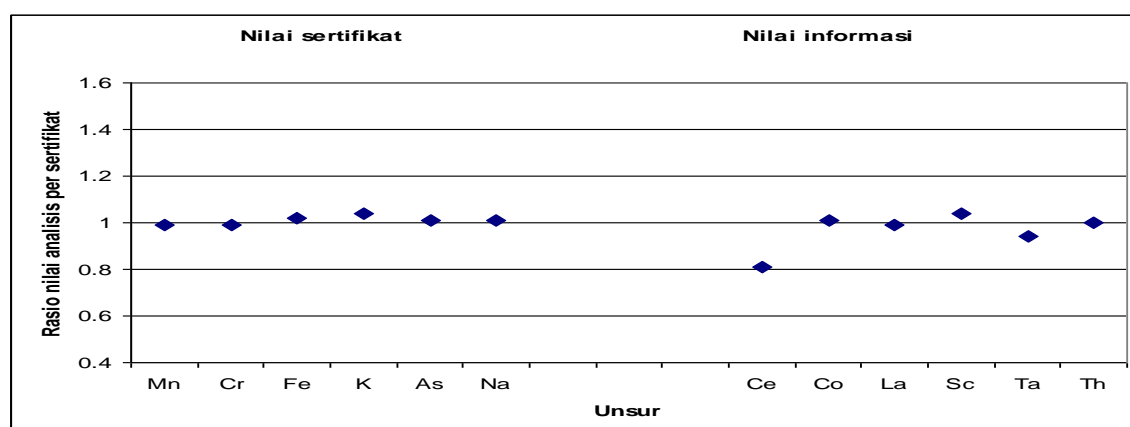
Terhadap hasil analisis unsur yang tidak memiliki nilai sertifikat (hanya nilai informasi) tidak dapat dilakukan uji presisi dan akurasi, karena nilai informasi tidak dilengkapi dengan nilai ketidakpastian (unc). Untuk mengetahui kedekatan nilai hasil Analisis terhadap nilai informasi, evaluasi dilakukan

melalui bias relatif dan nilai rasio analisis/informasi. Dari Tabel 5 diketahui prosentase bias relatif berkisar antara 0,0 – 8,9 %.

Plot nilai rasio analisis/sertifikat atau informasi untuk tiap unsur yang disajikan pada Tabel 4 dan 5 disajikan pada Gambar 1 dan 2.



Gambar 1. Plot unsur dalam NIST SRM 1633b *Coal fly ash* terhadap rasio nilai Analisis per nilai sertifikat



Gambar 2. Plot unsur dalam SRM 1646a *Estuari Sedimen* terhadap rasio nilai Analisis per sertifikat

Gambar 1 dan 2, menampilkan distribusi hasil analisis yang dinyatakan sebagai rasio nilai analisis per nilai sertifikat atau nilai informasi untuk unsur-unsur dalam ke dua sampel. Dari ke-dua gambar ini dapat diketahui bahwa rasio nilai analisis/sertifikat atau informasi terdistribusi secara acak. Dari Gambar 1 diketahui bahwa ada 10 unsur yang nilai hasil Analisisnya terletak di atas garis acuan (Rasio nilai analisis per sertifikat = 1), dan ada 7 unsur yang terletak dibawah garis acuan. Dari Gambar 2 diketahui bahwa distribusi titik-titik cukup dekat dengan nilai acuan, hanya ada 2 unsur yang ada di bawah garis acuan dan 2 unsur di atas garis acuan. Terjadinya penyimpangan nilai Analisis dari nilai sertifikat kemungkinan

bersumber dari adanya kesalahan acak dan sistematis pada proses analisis. Sumber-sumber kesalahan acak ini sangat banyak berhubungan dengan prosedur pengukuran, lingkungan pengukuran, instrumen pengukuran dan personel. Berkaitan dengan prosedur pengukuran, metode AAN termasuk metode Analisis yang belum dibakukan, tetapi sebelumnya telah dilakukan validasi metode dengan menggunakan sampel dari berbagai jenis matriks dan hasilnya untuk Analisis unsur Na, K, Fe, As, Zn, Cr, Cs, La, W, Au, Rb, Sc, Sb dan Hf dengan metode AAN, cukup kompeten [2,3]. Berkaitan dengan instrumen pengukuran, peralatan yang digunakan pada analisis adalah neraca untuk penimbangan sampel dan peralatan

spektrometri gamma untuk akuisisi data. Sesuai dengan kebutuhan untuk penimbangan dalam orde mg digunakan neraca semi-mikro yang sudah terkalibrasi oleh lembaga yang berkompeten, sedangkan untuk pencacahan digunakan detektor Germanium kemurnian tinggi HPGe. Kalibrasi energi, pengukuran resolusi detektor dan pengisian nitrogen cair rutin dilakukan sebelum akuisisi data dilakukan. Peralatan ini juga dioperasikan oleh operator yang sudah terlatih dan berpengalaman. Pemantauan lingkungan di ruangan dimana pencacahan dilakukan dipantau dan dikendalikan secara rutin suhu, kelembaban dan paparan radiasinya. Demikian juga dilakukan pengukuran *background* dan blank vial.

Sumber kesalahan sistematik antara lain karena kontaminasi, standardisasi yang kurang tepat, kehilangan karena waktu mati (*dead time*) dan *pile-up* pada saat pencacahan, perbedaan geometri antara sampel dan standar, kesalahan pada efisiensi fotopeak dari detektor (kalibrasi detektor), koreksi blanko dan latar, perisai diri neutron, dan absorpsi diri sinar gamma, serta waktu paruh ($t_{1/2}$). Kesalahan jenis ini dapat dikurangi dengan pengukuran berulang, dan apabila diketahui sumbernya, maka kesalahan ini dapat dikoreksi. Sumber kesalahan sistematik sudah diminimalisir selama proses Analisis. Misal kesalahan yang bersumber karena kontaminasi kemungkinannya kecil karena Analisis dengan metode AAN tidak ada perlakuan kimia. Kemungkinan adanya kontaminasi sudah dihindari dengan penggunaan perlengkapan kerja yang memadai, seperti sarung tangan, ruang preparasi yang bebas debu, vial tempat sampel dan standar yang telah dibersihkan dari pengotor melalui perendaman dengan asam nitrat dan pembilasan dengan aquadest dan aceton. Perbedaan geometri antara sampel dan standar diminimalisir dengan menempatkan sampel dan standar pada vial sejenis baik ukuran maupun bahannya.

Kehilangan karena waktu mati dan pulsa *pile-up*, diminimalkan dengan men-*decay* sampel pasca iradiasi sehingga *dead time* pada saat pengukuran < 5 %^[8], kondisi ini terutama perlu diperhatikan untuk pengukuran nuklida dengan waktu paruh pendek, waktu pengukuran sebaiknya lebih besar dari waktu paruh nuklida yang di Analisis. Kesalahan karena absorpsi diri neutron dan sinar gamma serta moderasi diri neutron bisa diabaikan karena sampel dan standar yang di Analisis cukup kecil (orde mg)^[4].

Dengan melihat Gambar 1 dan 2, dimana sebaran titik plot unsur hasil Analisis ternyata acak ada disekitar garis target, maka penyimpangan kemungkinan terbesar disebabkan oleh adanya sumber kesalahan yang bersifat acak. Dari Gambar 1 diketahui bahawa unsur-unsur Ce, Cs, Sb, W, dan Zn titik-titiknya terletak cukup menyimpang dari garis acuan. Demikian juga untuk unsur Ce, Sc, dan Ta pada Gambar 2. Penyimpangan nilai-nilai ini ternyata disebabkan karena adanya interferensi pada line energi gammanya. Misal pada Analisis unsur Sc digunakan Sc-46 pada line energi gamma 1120,6 keV berinterferensi dengan Ta-182 pada energi 1121,3 keV. Sb-124 pada energi gamma 602,7 keV berinterferensi dengan Cs-134 pada energi 604,7 keV. Untuk itu pada Analisis kuantitatif, nilai cacahannya harus dikoreksi, atau dipilih line energi gamma yang tidak berinterferensi dengan energi gamma radionuklida lainnya, misal pada Analisis Sc-46 digunakan line energi gamma 889,3 keV.

Apabila dilihat dari pengujian akurasi yang disajikan pada Tabel 4, semua unsur hasil Analisis lolos terhadap uji akurasi, tetapi ada 2 unsur yang tidak lolos pada uji presisi, yaitu Analisis As dalam sampel SRM 1646a, dan Se dalam sampel SRM 1633b. Pada Analisis unsur As digunakan As-76 ($t_{1/2}$ = 26,32 jam), line energi gamma 559,1 keV, ternyata berinterferensi dengan In-114m ($t_{1/2}$ = 49,51 hari) pada energi 558,4 keV yang terkandung dalam sampel (teridentifikasi

tetapi tidak dilaporkan) pada energi 558,4 keV. Seharusnya hasil cacahan As pada energi tersebut dikoreksi terhadap nilai cacahan In-114m pada energi 190.3 keV^[8]. Demikian juga pada Analisis Se digunakan Se-75 ($t_{1/2}=119,77$ hari), line energi gamma 264,7 keV, berinterferensi dengan Ta-182 ($t_{1/2} = 114,5$ hari) pada energi 264,1 keV. Seharusnya hasil cacahan Se pada energi tersebut dikoreksi terhadap nilai cacahan Ta-182 pada line energi gamma 222,1 keV, sehingga konsentrasi As dan Se dalam sampel akan lebih kecil dibandingkan dengan konsentrasi yang dilaporkan pada pengujian. Disamping itu setelah ditelusuri ternyata sumber penyebab ketidak lolosan hasil pada uji presisi juga disebabkan karena nilai ketidakpastian hasil Analisis cukup besar yaitu sekitar 17 % pada As dan 16 % pada Se, sedangkan untuk unsur lainnya dibawah 10 %.

Pada pengujian ini komponen ketidakpastian yang diperhitungkan berasal dari komponen waktu paruh ($t_{1/2}$), preparasi standar dan sampel (penimbangan) yang dimasukkan nilai 0,22 %^[9], statistik pencacahan standar dan sampel. Setelah di Analisis lebih lanjut, ternyata untuk unsur Se dan As, komponen penyebab besarnya nilai ketidakpastian berasal dari statistik pencacahan, yang mana untuk kedua unsur tersebut memiliki kesalahan statistik pencacahan > 10 %. Sebaiknya error pencacahan ~ 1%, untuk itu waktu pencacahan harus cukup (sekitar 15 menit – 4 jam)^[8], sehingga didapat cacah yang cukup besar.

Dari evaluasi yang telah dilakukan, maka tindakan perbaikan yang sebaiknya diambil untuk memperbaiki hasil pengujian adalah : memperpanjang waktu pencacahan standar dan sampel, dan memperhatikan unsur-unsur yang memiliki *line* energi gamma saling berinterferensi, untuk dilakukan koreksi pada hasil cacahannya.

SIMPULAN

Dari evaluasi hasil uji banding dapat disimpulkan bahwa ditolaknya hasil Analisis unsur As dalam SRM 1646a dan Se dalam SRM 1633b, disebabkan karena hasil Analisis memiliki presisi tidak bagus (ditolak). Hal ini disebabkan karena tidak dikoreksinya nilai cacahan As yang berinterferensi dengan In, dan Se yang berinterferensi dengan Ta, sehingga nilai konsentrasi yang dilaporkan lebih besar dari nilai sebenarnya. Demikian juga dengan nilai ketidakpastian konsentrasi ke-dua unsur tersebut cukup besar karena error pencacahan >10%^[8] yang disebabkan karena waktu pencacahan yang kurang lama sehingga diperoleh nilai cacahan yang belum mencukupi. Jadi untuk tindak perbaikan ada dua hal yaitu koreksi cacah yang diperoleh untuk unsur-unsur saling berinterferensi dan waktu yang cukup pada akuisisi data.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Kepala PTBIN selaku Manajer Eksekutif LUMBS dan Kepala BKAN selaku Manajer Teknis Lab. Analisis Unsur Bahan – LUMBS atas kepercayaan yang diberikan, sehingga kegiatan uji banding antar laboratorium ini dapat kami ikuti, sebagai kegiatan yang menunjang terselenggaranya laboratorium uji yang terakreditasi.

DAFTAR PUSTAKA

1. ISO/IEC 17025," General Requirements for The Competence of Testing and Calibration Laboratories", 2005.
2. TH RINA M," Pengujian Metode Analisis Aktivasi Neutron Dengan Sampel Matriks Batuan SRM 2780", Jurnal Teknologi Reaktor Nuklir, Tri Dasa Mega, Volume 5, Nomor 1, Pebruari 2003, ISSN 1411-240X.
3. TH RINA M," Validasi Metode Analisis Aktivasi Neutron Sebagai

- Metode Pengujian di Lab. AAN Serpong”, Jurnal Teknologi Reaktor Nuklir, Tri Dasa Mega, Volume 6, Nomor 1, Pebruari 2004, ISSN 1411-240X
4. PETER BODE, “ *Instrumental and Organizational Aspects of a Neutron Activation Analysis Laboratory*”, Delf University of Technology, 1996.
 5. IAEA. *Summary Report of the Proficiency Test for the IAEA Project RAS/2/010*, “ *Quality Assurance and Quality Control of Nuclear Analytical Techniques*”, Seiberdorf, 03 January, 2003.
 6. MICHAEL THOMPSON, “ *Recent Trends in Interlaboratory Precision at ppb and sub-ppb Concentration in Relation to Fitness for Purpose Criteria in Proficiency Testing* “, Analyst, 2000, 125, 385-386.
 7. PTBIN, BATAN ,” Laporan Hasil Evaluasi Uji Banding Analisis Aktivasi Neutron Laboratorium 01, Koordinator Penyelenggara Uji Banding “, 15 Pebruari 2008.
 8. IAEA, “ *Practical Aspects of operating a Neutron Activation Analysis Laboratory* “, IAEA-Tecdoc-564, Viena, 1990
 9. TH. RINA M, “ *Penaksiran Nilai Ketidakpastian Pengukuran pada Penentuan Scandium dalam Marine Sediment* “, Jurnal Teknologi Reaktor Nuklir, Tri Dasa Mega, Volume 7, Nomor 1, Pebruari 2005, ISSN 1411-240X, hal 10 - 19