

ANALISIS TOTAL SULFUR TERHADAP SAMPEL *FEED GAS* DENGAN MEMBANDINGKAN STANDAR GAS DAN STANDAR *LIQUID* MENGGUNAKAN METODE TS-100V

Eko Haryanto, Rahmat Gunawan, Chairul Saleh

Program Studi Kimia FMIPA Universitas Mulawarman
Jalan Barong Tongkok No. 4 Kampus Gunung Kelua Samarinda, 75123
Email: ekoanalyst@gmail.com

ABSTRACT

The total sulfur analysis in the feed gas sample by using standard gas and liquid has been researched. The concentration of total sulfur obtained from a calibration curve by using standard gas or liquid by TS - 100V. Based on the analysis of measurement linearity, by making curve a linearity from a standard gas H₂S was 0.999 and standard liquid dibutyl sulfide was 0.998, where both the standard curve can be as a calibration curve because each the value of the correlation coefficient (r) having worth >0.995. Based on the analysis of measurement precision namely repeatability by measuring a feed gas sample train G as many as 5 times been gained. RSD value was 4.17 in standard gas and 4.70 in standard liquid. Both the calibration curve has been accepted because the relative standard deviation values less than 0.67 from Horwitz and still into get allowed range values from 7.3 to 11%. Based on the analysis of accuracy's measurement is percent recovery for the standard gas was 100.578% and for standard liquid was 104.380%. Both of them has been accepted because it still fit in the allowed range values 80-110%.

Keywords : Total Sulfur, H₂S Standard Gas, Standard Liquid Dibutyl Sulphites and TS-100V

A. PENDAHULUAN

Kilang LNG/LPG Badak di Bontang adalah suatu kilang pencairan gas alam yang memproduksi LNG dan LPG. Untuk memenuhi persyaratan pada perjanjian bersama maka gas alam yang dihasilkan harus diketahui komposisinya sebelum diekspor. Gas alam tersusun dari hidrokarbon ringan terutama Methane (CH₄). Zat pengotor yang terkandung di dalamnya, seperti CO₂, Hg, H₂O, S dan hidrokarbon berat. Sulfur di dalam gas alam menyebabkan korosi dan kebuntuan pada pipa pencairan gas alam. Kandungan sulfur di gas alam sulfur terdiri dari dua jenis, yaitu sulfur organik (merkaptan, karbonil sulfid, lower sulfides dan tetrahidrohiophene) dan sulfur bentuk anorganiknya (H₂S).

Dalam industri kimia kehadiran komponen sulfur dalam gas alam merupakan sumber keprihatinan karena sifat korosif dari komponen serta potensi bahaya bagi kesehatan manusia dan untuk lingkungan alami. Selain itu, jika gas alam digunakan sebagai reagen dalam proses kimia, spesies belerang hadir dalam gas dapat

mempengaruhi kinerja dan waktu katalis yang terlibat dalam reaksi (Tuan, 1994).

Salah satu parameter dalam uji kualitas LNG (Liquefied Natural Gas) dan gas alam (feed gas) adalah analisis Total Sulfur. Saat ini di laboratorium PT Badak NGL masih berpegang pada Instruction Manual Book Total Sulfur dalam pembuatan kurva standar menggunakan standar cair atau liquid yang mengacu pada metode spesifikasi ASTM D 5453. Sedangkan sampel yang dianalisis di laboratorium PT Badak NGL ini berupa sampel gas. Sehingga dalam proses analisisnya akan menimbulkan kesalahan matrik karena terjadi perbedaan fase antara standar (liquid) dan sampel (gas) yang dapat mempengaruhi hasil analisis. Padahal akan lebih baik jika sampel dan standar yang digunakan dalam analisis berada dalam fase yang sama. Untuk itu perlu dilakukan penelitian untuk membandingkan hasil analisis dengan menggunakan dua standar yaitu standar cair dan gas terhadap sampel feed gas yang meliputi pengukuran linearity, akurasi yaitu persen recovery, presisi yaitu repeatability dimana pengukurannya menggunakan alat Trace Sulphur Analyzer-100V (TS-100V).

B. METODOLOGI PENELITIAN

2.1. Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan untuk analisis adalah labu ukur (volume 5, 10, 25 mL), syringe microlitre (skala 10 L merek Hamilton), regulator, neraca analitik, beaker glass, botol semprot, botol timbang, pipet volume, pipet gondok, pipet tetes, balp, septum,

cylinder bomb, Trace Sulfur Analyzer model TS-100V, refrigerator.

Bahan-bahan yang digunakan untuk analisis adalah dibutil sulfid (kemurnian 96% ; Bj: 0,837 – 0,839), n-heksana (kemurnian 80% ; Bj: 0,670 – 0,680), gas Argon, gas Oksigen, gas standar H₂S (kadar Sulfur : 5,88 ppm), sampel feed gas, tisu.

2. Metode Penelitian

2.2.1. Pengambilan Sampel

Sampel diambil pada titik sampling feed gas di Plant #1 dengan mengalirkan sampel kedalam cylinder bomb melalui connector sample, selanjutnya flushing sesaat dan isi cylinder dengan menutup valve secara bergantian, selanjutnya tutup connector sample.

2.2.2. Pembuatan larutan Standar Liquid

Pembuatan Larutan Induk Sulfur 5000 $\mu\text{L}/\text{mL}$

Ditimbang dibutir sulfat sebanyak 0,11 g. Kemudian dilarutkan dengan sedikit n-heksana. Dimasukkan kedalam labu ukur 5 mL. Setelah itu ditambahkan n-heksana hingga tanda batas. Dikocok hingga homogen. Larutan ini bisa disimpan selama 3 bulan bila ditaruh di refrigerator.

Pembuatan Larutan Baku Sulfur 500 $\mu\text{L}/\text{mL}$

Dipipet 1 mL larutan induk dibutir sulfat 5000 $\mu\text{L}/\text{mL}$. Kemudian dimasukkan kedalam labu ukur 10 mL. Ditambahkan n-heksana hingga tanda batas dan dikocok hingga homogen.

Pembuatan Larutan Baku Sulfur 50 $\mu\text{L}/\text{mL}$

Dipipet larutan baku 500 $\mu\text{L}/\text{mL}$ sebanyak 2,5 mL. Kemudian dimasukkan kedalam labu ukur 25 mL. Ditambahkan n-heksana hingga tanda batas dan dikocok hingga homogen.

Pembuatan Larutan Baku Sulfur 5,88 $\mu\text{L}/\text{mL}$

Dipipet larutan baku 50 $\mu\text{L}/\text{mL}$ sebanyak 2,94 mL. Kemudian dimasukkan kedalam labu ukur 25 mL. Ditambahkan n-heksana hingga tanda batas dan dikocok hingga homogen.

Prosedur Menyalakan alat TS-100V

Dibuka valve gas O_2 dan gas Argon. Dinyalakan TS-100V, detektor, Heater dan GI 100 dengan menekan tombol "On" pada Power Switch-nya. Kemudian double klik ikon TS-100V system pada desktop. Dimasukkan ID TS-100V sebagai Analyst ID lalu diklik "OK". Kemudian diklik "System", lalu "System Setup", diset Accessory "GI 100" dan set Mode "TS". Lalu diklik "Transmit". Kemudian diklik "System", pilih "Heater", "On" lalu "OK".

2.2.3. Pembuatan Kurva Standar

Pembuatan Kurva Standar Liquid

Diklik "File" lalu "Open Method". Dipilih "CALIBRATION S" di Folder 1 lalu "OPEN". Pada G1-100, dipilih Standar Liquid Sample, target: calibration. Kemudian diisi "Density" dengan nilai Density larutan standar liquid. Dimasukkan konsentrasi standar: 0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Std Volume: 0 μL , diklik "Add" sebanyak 3 kali. Kemudian dimasukkan konsentrasi standar: 5,88 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Std Volume: 1 μL , diklik "Add" sebanyak 3 kali. Diulangi dengan Std Volume : 2 dan 3 μL untuk variasi volume berikutnya. Diinject Standar dibutir sulfat dengan menggunakan syringe sesuai jumlah volume kedalam injection port. Kemudian diklik "Start", setelah bunyi alarm dicabut syringe dari injection port. Hasil analisis keluar setelah 3 menit. Diulangi langkah diatas untuk variasi volume berikutnya. Hasil yang diperoleh kemudian dibuat kurva dengan plot luas area Vs. massa (ng).

2.3. Pembuatan Kurva Standar Gas

Diklik "File" lalu "Open Method". Dipilih "CALIBRATION S" di Folder 1 lalu "OPEN". Pada G1-100, dipilih Standar Gas Sample, target: calibration. Kemudian dimasukkan konsentrasi: 0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Std Volume: 0 mL, diklik "Add" sebanyak 3 kali. Dimasukkan konsentrasi standar: 5,88 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Std Volume: 2 mL, diklik "Add" sebanyak 3 kali. Diulangi dengan Std Volume : 3 dan 4 mL untuk variasi volume berikutnya. Kemudian dipasang sample loop yang sesuai, di-connect standar gas dengan regulator yang tersedia. Dilakukan flushing (valve Gas Sample, CHARGE; valve Gas Sample In dan Out, OPEN) selama ± 30 detik. Kemudian diklik "START", setelah bunyi alarm diarahkan valve Gas Sampler, DISCHARGE; valve Gas Sample In dan Out, CLOSE. Hasil analisis keluar setelah 3 menit. Diulangi langkah diatas untuk variasi volume berikutnya. Hasil yang diperoleh kemudian dibuat kurva dengan plot luas area Vs. massa (ng).

2.4. Analisis Repeatability Sampel Feed Gas

Hasil kurva standar liquid sebelumnya sudah ter-setting di TS-100V. Diklik "File" lalu "Open Method". Kemudian diklik "Sample" lalu "Open". Diisi nama sampel pada kolom sample ID, diisi volume sampel pada kolom sample size. Kemudian diisi berat molekul sampel pada kolom B.W. Diklik tombol "today" untuk tanggal hari ini. Diklik tombol "Delete All" lalu ditekan tombol "Add" sebanyak 5 kali untuk pengulangan analisis sampel. Kemudian diklik "Run Methode". Connect sampel dengan regulator yang tersedia, lakukan flushing (valve Gas Sample, CHARGE; valve Gas Sample In dan Out, OPEN), lakukan selama ± 30 detik. Klik START, setelah bunyi alarm arahkan valve Gas Sample, DISCHARGE; valve Gas Sample In dan Out, CLOSE. Hasil analisis keluar setelah 3 menit. Ulangi langkah diatas untuk run sampel berikutnya. Data yang diperoleh kemudian diolah secara statistik. Dilakukan seluruh langkah diatas untuk analisis repeatability sampel feed gas dengan menggunakan kurva standar gas.

2.5. Analisis Persen Recovery

2.5.1. Persen Recovery Kurva Standar Liquid

Kurva standar yang digunakan sebelumnya sudah diganti menjadi kurva standar liquid. Diklik "File" lalu "Open Method". Kemudian diklik "Sample" lalu "Open". Diisi nama sampel pada kolom sample ID, diisi volume sampel pada kolom sample size. Kemudian diisi berat molekul sampel pada kolom B.W. Diklik tombol "today" untuk tanggal hari ini. Diklik tombol "Delete All" lalu ditekan tombol "Add" sebanyak 5 kali untuk pengulangan analisis sampel. Kemudian diklik "Run Methode". Connect sampel dengan regulator yang tersedia, lakukan flushing (valve Gas Sample, CHARGE; valve Gas Sample In dan Out, OPEN), lakukan selama ± 30 detik. Klik START, setelah bunyi alarm arahkan valve Gas Sample, DISCHARGE; valve Gas Sample In dan Out, CLOSE. Hasil analisis keluar setelah 3 menit. Ulangi langkah

diatas sebanyak 4 kali. Data yang diperoleh kemudian diolah secara statistik.

2.5.2. Persen Recovery Kurva Standar Gas

Kurva standar yang digunakan sebelumnya sudah diganti menjadi kurva standar gas. Diklik "File" lalu "Open Method". Diklik "Sample" lalu "Open". Kemudian diisi nama sampel pada kolom sample ID. Diisi volume sampel pada kolom sample size. Diisi berat molekul sampel pada kolom B.W. Kemudian diklik tombol "today" untuk tanggal hari ini. Diklik tombol "Delete All" lalu ditekan tombol "Add" sebanyak 5 kali untuk pengulangan injeksi sampel. Diklik "Run Methode". Kemudian diinject Standar dibutil sulfit dengan menggunakan syringe sesuai jumlah volume kedalam injection port. Diklik "Start", setelah bunyi alarm dicabut syringe dari injection port. Hasil analisis keluar setelah 3 menit. Diulangi langkah diatas sebanyak 4 kali. Hasil yang diperoleh kemudian diolah menggunakan statistik.

2.6. Prosedur Mematikan Alat TS-100 V

Diklik "File", kemudian "Heater" diklik "Off" kemudian diklik "OK". Diklik "File" lalu diklik "Disconnect". Dimatikan Unit dengan cara ditekan tombol "On" ke "Off" pada unit Heater Switch, Power Switch di detektor dan GI 100 switch. Diklik "File" lalu dipilih "Exit". Furnace harus didinginkan (dengan fan) selama ± 30 menit sebelum mematikan TS-100V. Kemudian ditekan tombol "Off" di TS – 100V. Ditutup valve gas O₂ dan Argon.

2.7. Teknik Analisis Data

Pada penelitian ini, pengolahan data dilakukan secara deskriptif yaitu dengan analisis data-data yang diperoleh dalam pengukuran *linearity*, akurasi yaitu persen *recovery* dan presisi yaitu *repeatability*, kemudian dihitung dengan perhitungan statistik:

2.7.1. Linearitas

Perhitungan linearitas dilakukan dengan cara mengukur larutan standar *liquid* pada konsentrasi 0 µg/mL; 5,88 µg/mL dengan rentang volume 1, 2 dan 3 µL dan larutan standar gas pada konsentrasi 0 µg/mL; 5,88 µg/mL dengan rentang volume 2, 3 dan 4 mL. Berdasarkan data yang diperoleh, dibuat kurva linearitas masing-masing larutan standar dan dihitung besarnya koefisien korelasi (r) dengan rumus sebagai berikut:

$$r = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{\sqrt{[n(\sum x^2) - (\sum x)^2][n(\sum y^2) - (\sum y)^2]}}$$

C. HASIL DAN PEMBAHASAN

Metode analisis ini dikembangkan menjadi kurva standar yang berasal dari standar gas H₂S yang

Keterangan:

r = koefisien korelasi

y = area standar

x = massa standar (µg)

2.7.2. Presisi (Repeatability)

Perhitungan presisi dilakukan dengan cara mengukur sampel *feed gas* sebanyak 5 kali pengulangan pada kurva standar *liquid* dan gas. Nilai presisi dapat diketahui dengan menghitung simpangan baku relatif (%RSD), semakin kecil nilai RSD semakin teliti penelitian yang dilakukan. Menurut AOAC, 1993, % RSD yang diperbolehkan untuk analit dengan kadar 1-10 ppm maksimum sebesar 7,3-11%. Nilai presisi dapat dihitung dengan menggunakan rumus sebagai berikut:

$$\text{Rata-rata} = \frac{x}{n}$$

$$\text{SD} = \sqrt{\frac{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}{n - 1}}$$

$$\% \text{RSD} = \frac{\text{SD}}{\bar{x}} \times 100\%$$

$$\% \text{RSD}_{\text{horwitz}} = 2^{1-0,5 \log C}$$

Keterangan: SD = Standar Deviasi
 RSD = Simpangan baku relatif (%)
 x = Konsentrasi pada pengukuran tunggal
 \bar{x} = Rerata area pengukuran
 n = Jumlah pengulangan
 C = Kadar analit yang dinyatakan dalam bentuk fraksi

2.7.3. Akurasi (% Recovery)

Perhitungan akurasi dilakukan dengan cara mengukur kadar sulfur pada standar gas H₂S yang telah diketahui konsentrasinya dengan menggunakan kurva standar *liquid* dan dilakukan pengukuran secara berulang. Kemudian pengukuran dilanjutkan dengan mengukur larutan standar dibutil sulfit yang telah diketahui konsentrasinya dengan menggunakan kurva standar gas dan dilakukan pengukuran secara berulang. Hasilnya dirata-rata dan dibandingkan dengan nilai *acceptance limits* (batas keberterimaan), kemudian dihitung persen *recovery*-nya. Menurut AOAC, 1993, % *recovery* yang diperbolehkan untuk analit dengan kadar 1-10 ppm maksimum sebesar 80% - 110%. Persen *recovery* dapat dihitung dengan rumus berikut:

$$\% \text{Recovery} = \frac{\text{Kadar S yang terdeteksi}}{\text{Kadar S sebenarnya}} \times 100\%$$

bertujuan untuk meminimalkan kesalahan matriks dari standar *liquid* yang digunakan. Adapun hal-hal yang dilakukan pada analisis total sulfur di dalam sampel *feed gas* dengan menggunakan dua standar adalah pengukuran *linearity*, akurasi yaitu persen *recovery* dan presisi yaitu *repeatability*.

Prinsip alat yaitu sampel dibakar dengan suhu tinggi (800° – 1000°C) dalam tabung pirolisis kemudian senyawa sulfur yang terkandung akan dioksidasi dengan oksigen membentuk senyawa SO₂. Senyawa SO₂ tereksitasi setelah dikenakan dengan sinar UV pada panjang gelombang 190 – 230 nm membentuk SO₂*. Senyawa SO₂* tersebut kemudian memancarkan energi berupa sinar ultraviolet fluorescent dan kembali ke posisi *ground*. Sinar ultraviolet fluorescent (350 – 450 nm) yang dipancarkan diterima oleh tabung photomultiplier dan diubah menjadi nilai area. Konsentrasi total sulfur didapat dari kurva kalibrasi yang dilakukan terlebih dahulu dengan larutan standar *liquid* maupun standar gas.

Dalam pembuatan kurva standar *liquid*, alasan menggunakan konsentrasi 5,88 ppm adalah untuk menyamakan konsentrasi sulfur yang ada pada standar gas H₂S yaitu sebesar 5,88 ppm. Namun setelah dibuat diperoleh nilai kadar sulfur sebesar 6,18 ppm. Hal ini dikarenakan selisih dari penimbangan sebesar 0,01 gram. Pada kenyataan, diperoleh hasil penimbangan standar sulfur sebesar 0,12 gram sedangkan menurut perhitungan diharuskan sebesar 0,11 gram. Selisih ini mengakibatkan perubahan pada perhitungan sehingga secara teori diperoleh 6,18 ppm.

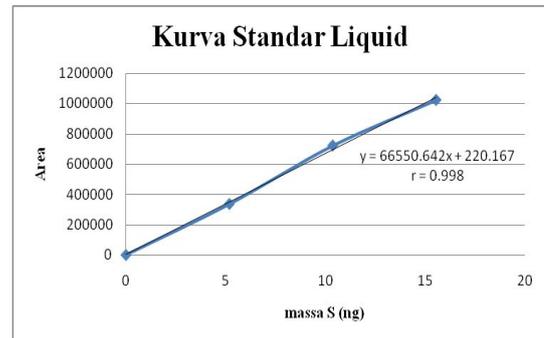
3.1. Hasil Linearity

Linearity merupakan metode analisis untuk memastikan adanya hubungan yang linear antara konsentrasi analit dengan absorbansi. Langkah awalnya adalah dengan membuat kurva kalibrasi dari beberapa larutan standar yang telah diketahui konsentrasinya. Persamaan garis yang digunakan pada kurva kalibrasi diperoleh dari metode kuadrat terkecil, yaitu $y = bx + a$. Persamaan ini nantinya akan menghasilkan koefisien korelasi (r). Koefisien korelasi inilah yang digunakan untuk mengetahui linearitas suatu metode analisis. Syarat nilai koefisien korelasi (r) yang didapat harus memiliki nilai $> 0,995$ (Ermer & Miller, 2005). Hasil kalibrasi standar *Liquid* dibutil sulfit adalah sebagai berikut :

Tabel 1. Hasil Linearity Standar *Liquid* Dibutil Sulfit

| Jumlah Injeksi (mL) | Pengulangan | | | Rata-Rata | Massa S (ng) |
|---------------------|-------------|---------|---------|-----------|--------------|
| | 1 | 2 | 3 | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 1202143 | 1188596 | 1179245 | 1189995 | 15.39 |
| 3 | 1817177 | 1776555 | 1836495 | 1810076 | 23.09 |
| 4 | 2307670 | 2328653 | 2265908 | 2300744 | 30.78 |

Dari data di atas diperoleh kurva dengan persamaan regresi linear $Y = 66550,642x + 220,167$ dimana X adalah massa S (ng) dan Y adalah Area



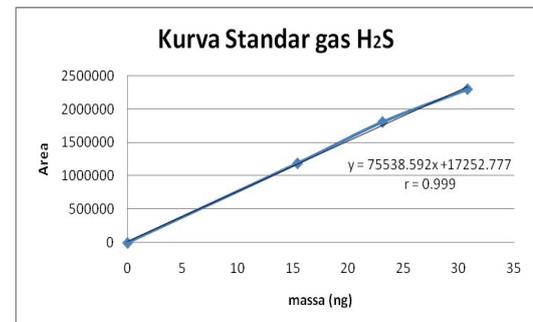
Gambar 1. Kurva Regresi Linear Standar *Liquid* Dibutil Sulfit

Sedangkan untuk hasil kalibrasi pada standar gas H₂S adalah sebagai berikut :

Tabel 2. Hasil Linearity Standar Gas H₂S

| Jumlah Injeksi (μL) | Pengulangan | | | Rata-Rata | Massa S (ng) |
|---------------------|-------------|---------|---------|-----------|--------------|
| | 1 | 2 | 3 | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 328664 | 345906 | 334734 | 336434.7 | 5.19 |
| 2 | 719906 | 721620 | 724603 | 722043 | 10.38 |
| 3 | 1008518 | 1000326 | 1059526 | 1022790 | 15.57 |

Dari data di atas diperoleh kurva dengan persamaan regresi linear $Y = 75538,592x + 17252,777$ dimana X adalah massa S (ng) dan Y adalah Area.



Gambar 2. Kurva Regresi Linear Standar Gas H₂S

Dari kedua grafik diatas, diperoleh nilai r untuk kurva standar *liquid* adalah 0,998 dan untuk kurva standar gas 0,999. Kedua nilai ini masuk dalam syarat yaitu $r > 0,995$ sehingga kedua kurva dapat dipakai sebagai kurva kalibrasi.

3.2 Presisi atau Keseksamaan

Presisi merupakan ukuran yang menunjukkan derajat kedekatan kesamaan pengukuran antara satu dengan yang lainnya. Presisi disebut juga *repeatability* (keterulangan) atau *reproducibility* (ketertiruan). Uji presisi ini menguji keterulangan pengukuran dan keterdekatan data dari 5 kali pengukuran larutan standar. Hasil pengujian presisi atau *repeatability* ini

menggunakan sampel *Feed Gas* Train G dengan data sebagai berikut :

Tabel 3. Hasil Presisi *Feed Gas* Train G dengan Menggunakan Kurva Standar Gas dan Kurva Standar *Liquid*.

| Pengulangan | Hasil Analisis Train G | |
|-------------------|------------------------|-----------------------|
| | Standar Gas | Standar <i>Liquid</i> |
| 1 | 4.81 | 4.37 |
| 2 | 4.59 | 4.61 |
| 3 | 4.75 | 4.78 |
| 4 | 4.41 | 4.87 |
| 5 | 4.39 | 4.91 |
| Rata-rata | 4.59 | 4.71 |
| Standar Deviasi | 0.19 | 0.22 |
| % RSD | 4.17 | 4.70 |
| Nilai Horwitz | 12.72 | 12.67 |
| 2/3 Nilai Horwitz | 8.52 | 8.49 |

Lanjutan :

| | | |
|---|-----------------|---------|
| Repitabilitas analisis 1: % RSD \leq 2/3 Nilai Horwitz | 4.17 | < 8.52 |
| Repitabilitas analisis 2: % RSD \leq 2/3 Nilai Horwitz | 4.70 | < 8.49 |
| Repeatability (keterulangan) | DITERIMA | |
| Grand mean | 4.65 | |
| Standar Deviasi (SD) | 0.21 | |
| % RSD | 4.44 | |
| Nilai Horwitz | 12.70 | |
| Reproduktibilitas : % RSD < nilai Horwitz | 4.44 | < 12.70 |
| Reproducibility (ketertiruan) | DITERIMA | |

Berdasarkan hasil presisi dari sampel *feed gas* dengan menggunakan kurva standar gas dan *liquid*, diperoleh % RSD dibawah 5%, yaitu 4,70% untuk standar *liquid* dan 4,17% untuk standar gas. Menurut AOAC, 1993, % RSD yang diperbolehkan untuk analit dengan kadar 1 – 10 ppm maksimum sebesar 7,3% - 11%, maka kedua hasil kurva kalibrasi di atas masih memenuhi spesifikasi karena masih di bawah nilai maksimum tersebut.

Kemudian untuk *repeatability* analisis sampel *feed gas*, kedua nilai tersebut masih dibawah dari 2/3 nilai *Horwitz* yaitu 8,52 untuk standar gas dan 8,49 untuk standar *liquid*, sehingga dapat diterima. Bila dirata-ratakan semua hasil analisis *feed gas* maka diperoleh % RSD sebesar 4,44 dengan nilai *Horwitz* sebesar 12,70 maka *repeatability*nya diterima karena % RSD lebih kecil dari nilai *Horwitz*.

3.3 Akurasi atau Kecermatan

Akurasi merupakan ukuran yang menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya. Akurasi disebut juga sebagai persen perolehan kembali (% *recovery*).

Persen *recovery* pada pengujian ini ditentukan dengan cara menganalisis kadar sulfur pada standar gas H₂S yang telah diketahui sebelumnya dengan menggunakan kurva standar *liquid*. Hasil yang

diperoleh dibagi dengan nilai standar sebenarnya kemudian dikali 100%.

Tabel 4. Hasil % *Recovery* Kadar Sulfur untuk Standar Gas H₂S Menggunakan Standar *Liquid* Dibutil Sulfit.

| No. | Luas Area | Kadar Sulfur yang terdeteksi | kadar Sulfur yang sebenarnya | % <i>recovery</i> |
|-----------|-----------|------------------------------|------------------------------|-------------------|
| 1. | 2651191 | 5.73 | 5.88 | 97.449 |
| 2. | 2660938 | 5.75 | 5.88 | 97.789 |
| 3. | 2718763 | 5.87 | 5.88 | 99.830 |
| 4. | 2813955 | 6.08 | 5.88 | 103.401 |
| 5. | 2843251 | 6.14 | 5.88 | 104.422 |
| Rata-rata | | | | 100.578 |

Dari tabel persen *recovery* untuk standar gas H₂S dengan analisis menggunakan standar *liquid* dibutil sulfit, diperoleh persen *recovery* dari rentang 97,449% – 104,422%, dengan nilai rata-rata sebesar 100,578%.

Berdasarkan AOAC, 1993, persen *recovery* yang diperbolehkan untuk analit dengan kadar 1 – 10 ppm maksimum sebesar 80 – 110%, nilai persen *recovery* yang diperoleh dengan menggunakan kurva standar *liquid* dibutil sulfit dapat diterima.

Tabel 5. Hasil % *Recovery* Kadar Sulfur untuk Standar *Liquid* Dibutil Sulfit Menggunakan Standar Gas H₂S

| No. | Luas Area | Kadar Sulfur yang terdeteksi | kadar Sulfur yang sebenarnya | % <i>recovery</i> |
|-----------|-----------|------------------------------|------------------------------|-------------------|
| 1. | 514836 | 6.59 | 6.18 | 106.588 |
| 2. | 499259 | 6.38 | 6.18 | 103.251 |
| 3. | 507833 | 6.49 | 6.18 | 105.088 |
| 4. | 471630 | 6.02 | 6.18 | 97.333 |
| 5. | 529089 | 6.78 | 6.18 | 109.641 |
| Rata-rata | | | | 104.380 |

Dari tabel persen *recovery* untuk standar *liquid* dibutil sulfit dengan analisis menggunakan standar gas H₂S, diperoleh persen *recovery* dari rentang 97,333% – 109,641%, dengan nilai rata – rata sebesar 104,380%.

Berdasarkan AOAC, 1993, persen *recovery* yang diperbolehkan untuk analit dengan kadar 1 – 10 ppm maksimum sebesar 80 – 110%, nilai persen *recovery* yang diperoleh dengan menggunakan kurva standar gas H₂S dapat diterima.

Beberapa variabel yang mempengaruhi hasil analisis adalah :

- Kecepatan injeksi : bila menggunakan larutan, ketika menginjeksi secara manual maka kecepatan setiap injeksi harus sama/konsisten. Hal ini sangat penting mengingat semakin cepat injeksi maka larutan yang teruapkan didalam injection port akan semakin banyak sehingga hasil bisa lebih maksimum, bila kecepatan injeksi tidak sama (ada yang cepat dan ada yang lambat) maka luas area

yang dihasilkan akan tidak sama (% RSD yang dihasilkan tinggi).

- b. Tempat penyimpanan sampel gas : bila sampel tidak bisa dianalisis secepatnya, maka disarankan untuk menyimpan sampel gas di dalam silinder sulfinit.
- c. Syringe yang digunakan : untuk sampel/standar berupa cairan, syringe yang digunakan harus sama agar area yang dihasilkan lebih mendekati setiap kali running. Selain itu, syringe yang digunakan juga harus bersih dan ketika menginjeksi, tidak boleh ada udara didalamnya.
- d. Septum, untuk septum di tempat injection port harus diganti secara berkala. Septum yang digunakan terus menerus tanpa diganti akan rusak serta bagian tengahnya akan menjadi hitam – hitam. Septum seperti itu maka sudah terkontaminasi dengan sampel/standar, bila tetap digunakan akan mempengaruhi hasil analisis selanjutnya.
- e. Laju alir gas : semakin besar laju alir gas, maka akan semakin besar luas area yang diperoleh.
- f. Pelarut untuk standar liquid : dalam penyiapan larutan standar, pelarut yang digunakan sebisa mungkin memiliki kadar sulfur yang kecil atau tidak sama sekali.
- g. Penetapan waktu menganalisis : pada alat TS-100V, terdapat settingan waktu yang akan menentukan lama tidaknya analisis. Semakin lama waktu yang disetting maka semakin lama analisis berlangsung, begitu pula sebaliknya. Kenyataannya, bila waktu yang ditetapkan sedikit namun kadar sulfur banyak maka akan tetap keluar hasilnya walau analisis tidak sampai selesai. Hal ini membuat hasil yang diperoleh tidak akurat, serta masih ada sulfur yang tertinggal di tabung pirolisis. Agar meyakinkan hasil analisis total sulfur, sebaiknya waktu ditambah menjadi sedikit agak lama.

D. PENUTUP

- a. Berdasarkan hasil analisis dengan parameter *linearity*, presisi yaitu *repeatability*, dan akurasi yaitu persen *recovery* yang diperoleh dari kedua standar (standar *liquid* dan standar gas) dapat

Ketika analisis, interferensi-interferensi yang muncul antara lain sebagai berikut:

- a. Adanya udara/gelembung dalam *syringe* : hal ini hampir sering terjadi bila menganalisis dengan sampel/standar larutan. Cara menanggulangnya adalah dengan mem*flush syringe* dengan sampel berulang kali, bila masih ada maka ujung *syringe* ditutup dengan septum, kemudian ditekan jarum pendorong sehingga udara/gelembung akan ikut terdorong keluar dari *syringe*.
- b. Konsistensi dalam penginjeksian : kecepatan dalam penginjeksian sampel atau standar berupa larutan sering kali tidak sama / konsisten. Hal ini mengakibatkan *repeatability* luas area yang dihasilkan menjadi lebih jauh.
- c. *Conditioning/zeroing* alat: terkadang masih ada sisa kontaminasi dari sampel sebelumnya, hal ini ditunjukkan dengan ketika di *running* kosong, masih muncul area. Cara menanggulangnya adalah men*zeroing* alat, hal ini dimaksudkan untuk mengkondisikan alat agar tidak ada kontaminasi sulfur yang masih tertinggal di alat.

Dalam proses analisis, masing-masing memiliki kekurangan. Dalam injeksi *liquid* atau cair kekurangannya meliputi:

- a. Kecepatan injeksi yang susah untuk konsisten.
- b. Bila terlalu kuat ditekan di *injection port*, jarum *syringe* akan bengkok sehingga hasil menjadi tidak optimal.
- c. Pemborosan septum karena seiring banyaknya menginjeksi maka akan cepat rusak.

Sedangkan untuk injeksi gas, kekurangannya bila tekanan gas tinggi, terkadang *liquid* sampel masuk kedalam *pyrolysis tube* sehingga mengakibatkan *sooting* dan *cooking* dikarenakan pembakaran tidak sempurna.

disimpulkan bahwa standar gas H₂S memenuhi spesifikasi validasi metode.

- b. Standar gas H₂S dapat digunakan sebagai standar untuk analisis total sulfur metode TS-100V.

DAFTAR PUSTAKA

1. Achmad, H. 2001. *Kimia Unsur dan Radiokimia*. Citra Aditya Bakti. Bandung
2. Analytikjena AG. Analytical Solution. 2000. *Total Sulphur Determination for Gases, LPG and Related Materials*. Multi EA 3000 S.
3. Anggraeni, R. 2013. *Kalibrasi Alat Total Sulfur (TS-100V) Dengan Standar Liquid Dibutylsulfid*. Laporan Praktik Kerja Lapangan. Universitas Mulawarman. Samarinda.
4. AOAC International. 1993. *Manual For Peer-Verified Methods Programs*. Gaithersburg, MD 20877-2450. USA
5. Arya W, W. 2001. *Dampak Pencemaran Lingkungan*. Andi Offset. Yogyakarta
6. ASTM. 2000. *Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence*. <http://constructionenglish.net/id/astm/>. West Conshohocken, PA 19428-2959. United States.

7. Basset, J., Denney, R.C., Jeffery, G.H., Mendham, J. 1991. *Vogel Kimia Analisis Kuantitatif Anorganik*. Penerbit Buku Kedokteran EGC. Jakarta.
8. Chan, C., Lam, C., Herman, Lee, Y.C. and Zhang, X.M. 2004. *Analytical Method Validation and Instrument Performance Verification*. Canada: John Wiley & Sons.
9. Chemical, Mitsubishi. 2002. *Manual Book Trace Sulfur Analyzer Model TS-100*. Mitsubishi Chemical Corporation: Jepang.
10. Corporation, Thermo Electron. 2005. *Total Sulfur in Hydrocarbons Determination According to ASTM D5453 Using The TS 3000*. Application Note 420042. The Netherlands is ISO certified.
11. Corporation, Thermo Electron. 2004. *Total Sulfur in Liquefied Petroleum Gas (LPG) Samples by Pulsed-UV-Fluorescence*. Application Note AN42012 E 02/04. The Netherlands is ISO certified.
12. Cotton, F.A., Wilkinson, G. 2007. *Kimia Anorganik Dasar*. UI Press. Jakarta.
13. Eko. 2011. *Pengertian Belerang atau Sulfur*. Adenbagoes@Shvoong.com. Diunduh tanggal 22 Agustus 2013 pukul 19.13 WITA.
14. Ermer, J.H. and Miller, McB. 2005. *Method Validation in Pharmaceutical Analysis. A Guide to Best Practice*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
15. Harmita. 2004. *Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Penggunaannya*. Majalah Ilmu Kefarmasian Volume. 1 No.3 Desember 2004, Hal 117-135.
16. Haydt, D. 2001. *Determination of Hydrogen Sulfide and Total Sulfur in Natural Gas*. Galvanic Applied Sciences. Houston TX 77064.
17. ISO 13528. 2005. *Statistical Methods For Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison*. Switzerland.
18. ISO/IEC 17025. 2005(E). *General Requirements For The Competence of Testing and Calibration Laboratories*. Switzerland.
19. Kantasubrata, J. 2005. *Validasi Metode*. Pusat Penelitian Kimia LIPI. Pelatihan Laboratorium Terpadu FMIPA UII. Yogyakarta.
20. Nasution, M.Q. 2008. *Penentuan Kadar Metana Pada Aliran Gas Ke Dietanol Amin, Karbonat, Plant, Dan Train Menggunakan Kromatografi Gas*. Laporan Karya Ilmiah. Universitas Sumatera Utara. Medan
21. Nugroho, A., Wahyono, H. Dan Fatimah, S. 2006. "Validasi Metode Alat ICP-AES Plasma 40 untuk Pengukuran Unsur CR, P, Ti". *Jurnal Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir, BATAN.12*, (2), 100-107.
22. Prakasita, N. 2012. *Cahaya Luminesensi*. <http://nira15.blogspot.com/2012/09/cahaya-luminesensi.html>. Diunduh tanggal 5 Februari 2014 pukul 13.00 WITA