

VALIDASI METODE ELEKTRODA SELEKTIF ION (ESI) DI PT.PUPUK KALIMANTAN TIMUR UNTUK PENENTUAN KADAR AMMONIA (NH₃) DI UDARA AMBIEN

VALIDATION OF ION SELECTIVE ELECTRONIC METHODS AT PUPUK KALIMANTAN TIMUR COMPANY FOR DETERMINING AMMONIA LEVELS (NH₃) IN AMBIENT AIR

Ristia Asri Fidayana, Teguh Wirawan dan Aman Sentosa Panggabean

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mulawarman
Jalan Barong Tongkok No. 4 Kampus Gunung Kelua, Samarinda, Kalimantan Timur

Telp./Fax: +62541747974, Email: kimia@fmipa.unmul.ac.id

Corresponding author, email: twirawan@yahoo.co.id

Submitted : 14 November 2019

Accepted : 15 Maret 2021

ABSTRACT

Validation method of ammonia (NH₃) determination in ambient air with the ion-selective electrode (ESI) method has been carried out. The purpose of this study is to determine linearity, accuracy, precision, method detection limits, and selectivity. The performance characteristics of the method are determined using standard ammonium chloride solutions. The instrument used to detect ammonia levels is the ion analyzer. The results in the linearity test show an r^2 value of 0.9999. Accuracy test results show recovery values in the range of 88.86 to 100.48%. The precision of this method has a value of % RSD smaller than 2/3 CV Horwitz.. The detection limit value of the method was 0.0224 mg/L. The presence of interference ions such as SO₂ and NO₂ does not affect the measurement of ammonia concentrations. The results of the validation test show that the method used can be used to determine ammonia concentrations in ambient air.

Keywords: validation method, ion selective electrode, ammonia, ion analyzer.

PENDAHULUAN

Industri pupuk sangat mendukung sektor pertanian dan kemajuan ekonomi guna memenuhi kebutuhan hidup masyarakat di Indonesia, baik dalam pemasaran pupuk di skala nasional maupun internasional. Bahan baku yang digunakan dari produksi pupuk adalah ammonia. Kegiatan produksi tersebut sangat memberikan efek pada pencemaran lingkungan sehingga dapat mengganggu aktivitas masyarakat. Salah satu pencemaran lingkungan yang dapat terjadi yaitu di udara bebas, apabila terjadi secara terus-menerus maka akan merusak lingkungan.

Ammonia (NH₃) adalah gas yang tidak berwarna dan memiliki titik didih -330 °C. Ammonia jika dalam bentuk gas adalah polutan yang berbahaya jika terhirup ke dalam sistem pernafasan yang diantaranya dapat menyebabkan iritasi hidung dan tenggorokan, penyakit paru-paru kronis, batuk, asma serta pengerasan paru-paru, apabila terkena kulit dan mata dapat mengakibatkan luka seperti terbakar, katarak dan gloukoma[1]

Dalam menganalisis ammonia di udara biasanya menggunakan metode spektrofotometri, namun dalam penelitian ini digunakan metode ESI. Keunggulan ESI diantaranya adalah cepat, selektif, sederhana dan tanpa melakukan pemisahan terlebih dahulu ketika melakukan karakterisasi, metode ini juga dapat dilakukan secara *in situ* dan relatif murah [2] Selain itu pada penelitian ini digunakan inovasi terbaru untuk mengambil data pada uji akurasi yaitu dengan alat rancangan yang disebut *smart chamber*

Untuk mengetahui kinerja peralatan uji dan memastikan bahwa metode pengukuran yang digunakan memberikan hasil yang dipercaya, maka validasi/verifikasi harus dilakukan [3]

Validasi metode adalah salah satu metode yang dilakukan untuk menentukan apakah metode analisa yang digunakan valid. Seluruh metode yang digunakan di setiap laboratorium harus dievaluasi dan diuji sehingga dapat memastikan bahwa metode yang digunakan mampu menghasilkan data yang benar dan bekerja secara baik dalam lingkungan lokal yang dapat sesuai dengan tujuan [4]

Berdasarkan uraian di atas, maka perlu dilakukan validasi metode penetapan kadar Ammonia (NH₃) di Udara Ambien dengan Metode Elektroda Selektif Ion di PT. Pupuk Kalimantan Timur Parameter uji yang digunakan untuk validasi metode yaitu linieritas, presisi, akurasi (% R), limit deteksi metode, selektivitas dan estimasi ketidakpastian.

PROSEDUR PENELITIAN

Peralatan

Adapun alat-alat yang digunakan pada penelitian yaitu, *Ion Analyzer* Orion Star A214, satu set alat *impinger*, buret 25 mL, botol timbang, tiang statif, klem, spatula, neraca analitik, pengaduk kaca, stirer, labu ukur 1000 mL dan 500 mL, pipet volume 1 mL dan 10 mL, gelas *beaker* 250 mL, *wet meter gas*, *heater*, *flowmeter*, manometer, satu set alat *smart chamber*, tabung *scrubber*.

Bahan

Adapun bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah larutan NH₄Cl 1000 mg/L, larutan *Ionic strength Adjuster* (ISA), Asam Borat 2% dan kertas saring.

Pembuatan Larutan Induk Ammonia 1000 mg/L

Ammonium klorida 3,819 g (yang telah dikeringkan pada suhu 100°C) dilarutkan dengan aquades di dalam *beaker glass*, dipindahkan secara kuantitatif ke dalam labu ukur 1000 mL dan diencerkan dengan aquades hingga tanda tera, kemudian dihomogenkan. Lalu diencerkan menjadi 0,1;1;10;100 mg/L untuk kurva kalibrasi.

Uji Linearitas

Larutan deret standar 0,1; 1; 10; 100; 1000 mg/l ditambah 2 mL larutan ISA lalu dianalisa dengan menggunakan *Ion Analyzer*. Nilai konsentrasi dan *milivolt*. Berdasarkan data yang diperoleh kemudian dibuat kurva deret standar dan dihitung nilai koefisien korelasi (r) dengan rumus:

$$r = \frac{\sum(xi-\bar{x})(yi-\bar{y})}{\sqrt{\{\sum(xi-\bar{x})^2\}[\sum(yi-\bar{y})^2]}}$$

Keterangan:

- xi= pengukuran individual dalam n pengukuran
- \bar{x} = nilai rata-rata pengukuran
- yi= nilai individual sebenarnya dalam n nilai sebenarnya
- \bar{y} = nilai rata-rata sebenarnya

Uji Akurasi

Ditetapkan dengan menambahkan larutan standar 10 mg/L sebanyak 1 mL ke dalam 7 tabung *impinger* yang telah berisi larutan Asam Borat 2% sebanyak 10 mL sebagai penetapan nilai persen perolehan kembali (% R). Pengambilan sampel dilakukan dengan menggunakan simulator yang terdiri dari *smart chamber* sebagai reaktor dan dihubungkan dengan larutan Ammonium Klorida (NH₄Cl) 1000 mg/L yang telah ditambahkan 5 tetes larutan ISA dalam tabung *scrubber* dengan selang *inlet* pada reaktor, lalu tabung *scrubber* dihubungkan dengan selang ke alat *wet gas meter*. Alat *impinger* yang telah terhubung dengan selang *outlet* dari masing-masing reaktor diatur flownya 1-2 L/menit dengan menggunakan *flow meter*, lalu alat di-*running* selama 2 jam. Selanjutnya simulator yang telah dihubungkan dengan alat *impinger* tersebut dinyalakan selama 2 jam, dimana larutan standar akan menguap dibantu dengan pemanasan dari *heater*. Dicatat volume gas pada alat *wet gas meter*. Diukur kadar N-NH₃ secara ESI menggunakan *ion analyzer*

$$\frac{(\text{standar} + \text{sampel}) - (\text{sampel})}{(\text{standar})} \times 100\%$$

$$\% R =$$

Keterangan:

% R = Persen *Recovery*

Uji Presisi

Larutan Asam Borat dimasukkan ke dalam 8 tabung *impinger* lalu dipasang ke alat *impinger* dan dilakukan pengambilan sampel selama 4 jam . Kemudian diukur kadar N-NH₃ secara ESI menggunakan *ion analyzer*. Diperoleh nilai SD dan ditentukan nilai % RSD dan *CV Horwitz*.

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

$$\% CV = \frac{SD}{x} \times 100\%$$

$$CV \text{ Horwitz} = 2^{(1-0,5 \log c)}$$

Keterangan:

- SD = standar deviasi
- xi = kadar sampel
- \bar{x} = rata-rata sampel
- n = jumlah pengulangan
- c = konsentrasi rata-rata analit

Uji Limit Deteksi Metode

Pada uji ini dilakukan dengan cara menambahkan larutan standar dengan konsentrasi terendah ke dalam 8 tabung *impinger*. Alat *impinger* dinyalakan selama 4 jam di ruangan tertutup. Lalu diukur kadar N-NH₃ secara ESI menggunakan *ion analyzer*. Berdasarkan data yang diperoleh dicari standar deviasi, setelah itu ditentukan nilai MDL.

$$MDL = t(0.01; n - 1)SD$$

Keterangan :

t (0.01; n - 1) = t student

SD = Standar Deviasi

Uji Selektivitas

Penentuan pengaruh ion pengganggu dilakukan dengan metode pengukuran *Match Potential Method* (MPM), dengan mencampurkan ion pengganggu pada konsentrasi tetap (a_j) yaitu 100 mg/L sebanyak 10 mL ke masing-masing larutan standar ammonia atau ion utama (a_i) yang memiliki variasi dengan konsentrasi sebesar 0,1 mg/L, 1 mg/L, 10 mg/L, 100 mg/L dan 1000 mg/L sebanyak 10 mL, masing-masing ditambahkan larutan ISA sebanyak 1 mL dan larutan standar NO₂ 100 mg/L sebanyak 10 mL sebagai ion pengganggu. Setiap larutan diukur potensialnya dengan Ion Analyzer. Perlakuan yang sama diulangi untuk ion pengganggu ion SO₂. Adapun koefisien selektivitas dapat ditentukan dengan persamaan:

$$K_{ij}^{pot} = \frac{a_i}{a_j}$$

Keterangan :

K_{ij}^{pot} = Koefisien Selektivitas.

a_i = Konsentrasi ion utama

a_j = Konsentrasi ion pengganggu.

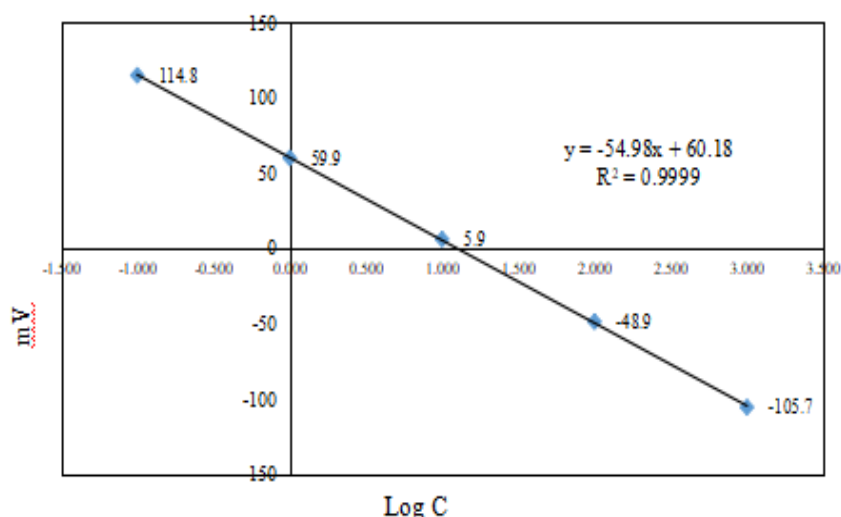
Estimasi Ketidakpastian Pengukuran

Perhitungan ketidakpastian dilakukan dengan cara menentukan formula perhitungan, membuat diagram *cause and effect* atau biasa disebut diagram tulang ikan, menghitung ketidakpastian dari beberapa faktor yang berkontribusi menyumbang ketidakpastian pada tahapan analisis kemudian dihitung nilai ketidakpastian gabungan dan nilai ketidakpastian diperluas.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Uji Linearitas

Uji linearitas dinyatakan sebagai koefisien korelasi (r), diperoleh kurva antara konsentrasi dan absorbansi yang dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Kurva Kalibrasi Standar Ammonia (NH₃)

Berdasarkan hasil uji linieritas terhadap deret standar menggunakan metode ESI diperoleh koefisien

korelasi sebesar 0,9999. Nilai koefisien tersebut memenuhi ambang batas yang disyaratkan oleh

IK-MM-10 yaitu nilai $R^2 > 0,99$. Sehingga dapat dikatakan nilai tersebut menunjukkan bahwa metode ini memberikan tanggapan yang linear secara keseluruhan dan mampu memberikan hasil uji yang proposional.

Uji Akurasi (%R)

Hasil yang diperoleh pada uji akurasi dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Uji Akurasi

Ulangan	Konsentrasi NH ₃ standar + sampel (mg/L)	Konsentrasi sampel (mg/L)	Konsentrasi NH ₃ standar (mg/L)	%Recovery
1	0,9406	0,8340	0,1096	97,2
2	0,9293	0,8340	0,1007	94,6
3	0,9327	0,8340	0,0999	98,9
4	0,9394	0,8340	0,1050	100,4
5	0,9290	0,8340	0,0995	95,5
6	0,9346	0,8340	0,1041	96,7
7	0,9276	0,8340	0,1054	88,8
rerata				96,06
SD				3,73

Berdasarkan data yang diperoleh dapat ditentukan persentase perolehan kembali. Sesuai dengan rumus perhitungan maka didapatkan rata-rata perolehan kembali (*recovery*) sebesar 88.8 % sampai dengan 100.4%. Nilai tersebut masuk dalam rentang yang dipersyaratkan oleh IK.MM-10 sebesar 80% - 120%.

Uji Presisi

Hasil yang diperoleh pada uji akurasi dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil Uji Presisi

Ulangan	Konsentrasi NH ₃ Baca Alat (mg/L)	Konsentrasi NH ₃ (µg/Nm ³)	Konsentrasi NH ₃ (mg/L)
1	61,2	229,7	0,3305
2	68,4	232,3	0,3342
3	69,3	239,1	0,3440
4	63,2	237,2	0,3413
5	65,6	252,9	0,3638
6	69,7	259,3	0,3731
7	64,3	218,4	0,3141
8	63,3	227,6	0,3274
Rerata	65,6	237,1	0,3411
SD			0,0194
%RSD			5,68
2/3 KV Horwitz			12,54

Keseksamaan (presisi) dapat dinyatakan dengan presentase *Relative Standar Deviasion* (% RSD) dengan batas-batas yang masih dapat diterima

berdasarkan ketelitiannya. Berdasarkan data yang diperoleh, didapatkan % RSD = 5,68 %, maka dapat disimpulkan bahwa metode elektroda selektif ion

(ESI) pada penetapan kadar ammonia memiliki ketelitian yang rendah.

Adapun hasil perhitungan simpangan baku (SD) dari data yang diperoleh dari 8 kali pengulangan pada sampel udara yang mengandung NH₃ adalah 0,0194 dan nilai %RSD adalah 5,68 % nilai ini memenuhi % RSD < 2/3 % CV Horwitz yaitu 5,68 % < 12,54 %. Sehingga dapat dikatakan bahwa metode

elektrode selektif ion memberikan hasil yang baik untuk menganalisis kadar ammonia dalam udara ambien dan metode yang dilakukan memiliki presisi yang baik karena memenuhi syarat IK-MM-10 yaitu % RSD < 2/3 CV Horwitz

Uji Limit Deteksi

Hasil uji MDL dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil Uji Akurasi

Ulangan	Konsentrasi NH ₃ / 100 mL (µg)	Konsentrasi NH ₃ (µg/Nm ³)	Konsentrasi NH ₃ (mg/L)
1	8,20	28,2959	0,0407
2	6,70	15,4965	0,0223
3	8,30	19,4602	0,0280
4	7,60	17,1156	0,0246
5	7,50	18,7671	0,0270
6	8,30	21,5241	0,0310
7	6,30	16,0938	0,0232
8	7,00	28,6625	0,0412
SD			0,0075
t-student (7)			2,9980
MDL (ppm)			0,0224

Berdasarkan data yang diperoleh, nilai limit deteksi adalah 0,0224 mg/L, dimana nilai tersebut memenuhi kriteria yaitu berada di bawah nilai limit deteksi metode yang disyaratkan dalam SNI 19-7119.1-2005 yaitu 0,025 mg/L. Menurut Ripp (1996) syarat MDL adalah MDL x 10 > spike dan MDL spike. MDL untuk analisa ammonia yang diperoleh dari penelitian ini adalah 0,0224 mg/L, dimana nilai tersebut

memenuhi kriteria dikarenakan karena MDL x 10 > spike (0,0224 > 0,1) dan MDL < spike (0,0224 < 0,1). Karena nilai MDL memenuhi syarat maka dapat dilaporkan 0,0224 mg/L sebagai MDL ammonia

Uji Selektivitas

Adapun hasil uji selektivitas dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Koefisien Selektivitas Pengukuran NH₃ Terhadap Ion Pengganggu

Ion Pengganggu	Koefisien Selektivitas
NO ₂ ⁻	0,0953
SO ₂ ⁻	0,079

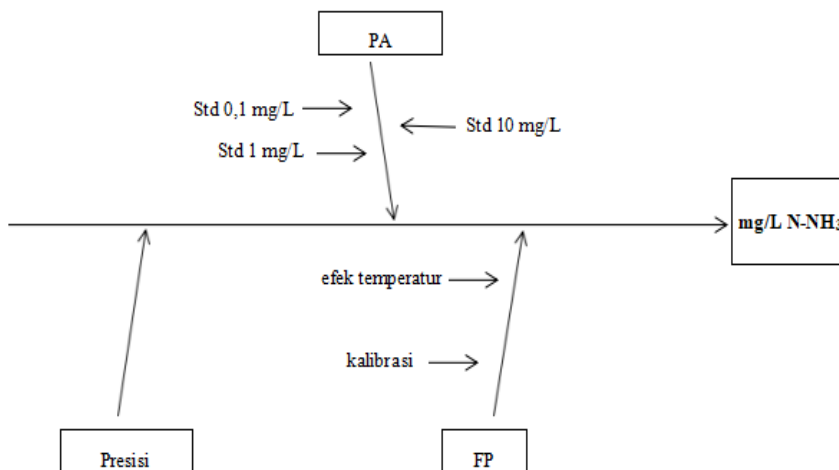
Berdasarkan data yang diperoleh, bahwa nilai koefisien selektivitas secara keseluruhan kurang dari satu ($K_{ij}^{pot} < 1$). Sehingga dapat disimpulkan bahwa nilai koefisien selektivitas ini menunjukkan bahwa ion pengganggu NO₂⁻ dan SO₂⁻ tidak mengganggu pengukuran larutan ammonia.

Estimasi Ketidakpastian Pengukuran

Estimasi Ketidakpastian Pengukuran dilakukan dengan mengumpulkan sumber-sumber ketidakpastian yang berkontribusi menyumbang ketidakpastian pada tahapan analisis dan membuat diagram *cause and effect*. Gambar dapat dilihat pada Gambar 2.

Berdasarkan perhitungan penggabungan sumber-sumber ketidakpastian, diperoleh nilai ketidakpastian konsentrasi ammonia ($\mu \text{ NH}_3$) sebesar 0,342 mg/L dan dihitung ketidakpastian diperluas (U) dengan tingkat kepercayaan 95 % ($k=2$), maka

diperoleh nilai ketidakpastian diperluas (U) sebesar 0,068 mg/L. Sehingga konsentrasi ammonia di udara ambien dilaporkan dengan nilai $0,034 \pm 0,068 \text{ mg/L}$ dengan tingkat kepercayaan 95%.



Gambar 2. Diagram cause and effect

Tabel 5. Sumber-sumber Ketidakpastian dan Ketidakpastian Baku

Sumber	Simbol	Nilai (x)	Satuan	μx	Satuan	$\mu x/x$
Baca Alat	PA	0,656	mg/L	0,025	mg/L	0,038
Pengenceran	FP	10	-	0,721	-	0,072
Presisi	Pres	-	-	-	-	0,056
N-NH ₃	C	0,342	mg/L	-	-	-
μ Diperluas	U	-	-	-	mg/L	0,068

Presisi metode adalah salah satu komponen yang menyumbang nilai ketidakpastian terbesar dalam penelitian ini, nilai ketidakpastian yang didapatkan dari metode presisi adalah sebesar 0,056. Adapun nilai ketidakpastian yang besar dari metode presisi dipengaruhi oleh faktor individu ketika menganalisa sampel. Berdasarkan hasil akhir perhitungan didapatkan ketidakpastian metode penetapan kadar ammonia di udara ambien dengan metode elektroda selektif ion sebesar 19,89 %, sedangkan batas keberterimaan menurut jaminan mutu Laboratorium Lingkungan di PT. Pupuk Kalimantan Timur yaitu sebesar 30%. Sehingga dapat disimpulkan bahwa nilai ketidakpastian metode penetapan kadar ammonia di udara ambien dengan metode elektroda selektif ion dikatakan memenuhi syarat keberterimaan.

Berdasarkan hasil penelitian dan pengolahan data, hasil validasi metode penetapan kadar NH₃ dalam udara ambien dengan metode ESI dapat dikatakan valid. Hal ini ditunjukkan melalui hasil pengukuran parameter-parameter yang memenuhi syarat keberterimaan, seperti nilai linieritas yaitu $R^2 = 0,9999$, nilai presisi % $KV < \% 2/3 KV$ Horwitz yaitu $5,67 \% < 12,54 \%$, nilai akurasi dengan rentang 88,8 % sampai 100,4 %, nilai MDL yaitu $0,0224 \pm 0,025$, nilai koefisien selektivitas < 1 dan nilai estimasi ketidakpastian sebesar $19,89 \pm 30 \%$. Dapat disimpulkan bahwa metode elektroda selektif ion (ESI) dapat digunakan sebagai metode alternatif untuk penetapan kadar ammonia dalam udara ambien.

KESIMPULAN

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Bridgen, K. dan Stringer, R. 2000. *Ammonia and Urea Production: Incidents of Ammonia Release from The Proferil Urea and Ammonia Facility*. Bahia Blanca, Argentina : Greenpeace Research Laboratories, Departement of Biological Science University of Exeter, UK.
- [2] Bailey, P.I. 1976. *Analysis With Ion-Selective Electrodes*. New York : Heyden and Sona.
- [3] Panggabean, A.S. Pasaribu, S.P., Amran, M.B. Buchari. 2013. *Gas-liquid Separator Integrated to HG-QFAAS Method for Determination of Tin at Trace Levels in the Water Samples*. Eurasian Journal of Analytical Chemistry. 8(1). pp. 17-27.
- [4] Riyanto. 2014. *Validasi dan Verifikasi*. Yogyakarta : Deepublish.