

## UJI INTERKOMPARASI METODE AAN DAN XRF UNTUK ANALISIS SAMPEL SEDIMEN IAEA

### INTER COMPARISON TEST OF NAA AND XRF METHOD FOR IAEA SEDIMENT SAMPLE ANALYSIS

Syukria Kurniawati, Indah Kusmartini, Diah Dwiana Lestiani, Woro Yatu Niken Syahfitri

Pusat Teknologi Nuklir Bahan dan Radiometri, BATAN

Jl. Tamansari no. 71 Bandung 40132

e-mail: syukria@batan.go.id

Diterima 28 Agustus 2013, diterima dalam bentuk perbaikan 6 Desember 2013, disetujui 6 Januari 2014

#### ABSTRAK

**UJI INTERKOMPARASI METODE AAN DAN XRF UNTUK ANALISIS SAMPEL SEDIMEN IAEA.** Laboratorium Pusat Teknologi Nuklir Bahan dan Radiometri mengikuti kegiatan interkomparasi IAEA tahun 2011. Sampel uji yaitu sedimen dengan kode IAEA 457. Metode uji meliputi Analisis Aktivasi Neutron (AAN) dan X-Ray Fluorescence (XRF). Dilakukan perbandingan metode AAN dan XRF untuk mengevaluasi kinerja masing-masing metode dan mengetahui kesesuaian kedua metode tersebut dalam analisis unsur pada sampel interkomparasi IAEA. Evaluasi kinerja masing-masing metode dilakukan dengan uji akurasi dan perhitungan z-score sedangkan kesesuaian metode diuji dengan uji t-berpasangan. Hasil analisis sampel menggunakan AAN diidentifikasi enam unsur Al, Fe, Cr, Co, Mn dan Zn sedangkan XRF diidentifikasi delapan unsur Al, Fe, Cr, Co, Cu, Mn, Pb dan Zn. Hasil uji akurasi pada AAN, unsur Al dan Fe kurang memuaskan sedangkan pada XRF unsur Co memiliki hasil yang kurang baik. Hasil perhitungan z-score, hampir semua unsur memberikan hasil yang memuaskan kecuali Al menggunakan metode AAN. Uji t-berpasangan yang dilakukan pada hasil analisis sedimen menggunakan AAN dan XRF memberikan hasil  $t_{hitung} < t_{tabel}$ , artinya tidak ada perbedaan hasil analisis antara kedua metode. Hasil tersebut menunjukkan bahwa metode AAN dan XRF dapat saling melengkapi untuk analisis unsur pada sampel IAEA 457. Secara umum, kedua hasil analisis unsur menunjukkan kesesuaian yang baik sehingga memperkuat validitas hasil analisis sampel interkomparasi IAEA.

**Kata kunci:** perbandingan metode, interkomparasi IAEA, AAN, XRF

#### ABSTRACT

**INTER COMPARISON TEST OF NAA AND XRF METHOD FOR IAEA SEDIMENT SAMPLE ANALYSIS.**

Nuclear Technology Center for Materials and Radiometry Laboratory was participated in IAEA interlaboratory comparison 2011. Samples were sediment with the code of IAEA 457. The analytical method is Neutron Activation Analysis (NAA) and X-Ray Fluorescence (XRF). These methods were compared to evaluate each method's performance in analyzing sediment samples and to determine the suitability of both methods in elemental analysis of IAEA interlaboratory comparison sample. The performance evaluations of each method were carried out with the accuracy test and z-score calculation, while the suitability of both methods determined using paired t-test. NAA identified six elements Al, Fe, Cr, Co, Mn and Zn, while XRF identified eight elements Al, Fe, Cr, Co, Cu, Mn, Pb and Zn. The NAA accuracy test results showed that two elements Al and Fe are less satisfactory where as XRF, the element Co has a poor outcome. Z-score calculation results give the satisfactory results for both methods except Al using NAA method. The paired t-test performed on these element analysis using NAA and XRF gives  $t_{count} < t_{table}$ , meaning there is no difference between the two methods of analysis. These results showed that NAA and XRF methods can complement each other for the elemental analysis of the IAEA 457 sample. In general, both the elemental analysis results showed good agreement that strengthens the validity of IAEA interlaboratory sample analysis results.

**Keywords:** comparison method, IAEA interlaboratory comparison, NAA, XRF

#### PENDAHULUAN

Interlaboratory comparison (ILC) atau interkomparasi adalah organisasi, kinerja serta evaluasi dari suatu hasil pengujian/kalibrasi dari suatu matriks atau contoh uji yang sama oleh dua laboratorium atau lebih dimana kondisi pengujian telah ditentukan sebelumnya. Interkomparasi antar laboratorium dapat dipakai untuk

menentukan dan memonitor kesinambungan unjuk kerja laboratorium dalam pengujian tertentu, mengidentifikasi masalah dalam berbagai laboratorium dan menginisiasi tindakan perbaikan yang diperlukan, menentukan unjuk kerja dari suatu metode pengujian (yang lama dan yang baru) sehingga diperoleh komparabilitas antar metode<sup>(1)</sup>. Dengan mengikuti interkomparasi, dapat diketahui kinerja suatu laboratorium. Interkomparasi juga merupakan pendekatan yang tepat untuk mengevaluasi unjuk kerja suatu metode analisis<sup>(2)</sup>. Dalam interkomparasi, beberapa laboratorium peserta menganalisis suatu sampel yang memiliki karakteristik tertentu dan memiliki konsentrasi yang telah ditetapkan nilainya (nilai referensi). Interkomparasi dilaksanakan untuk mengukur unjuk kerja tiap laboratorium peserta dengan membandingkan hasil analisis antar laboratorium maupun dengan nilai referensi<sup>(3)</sup>.

Laboratorium Pusat Teknologi Nuklir Bahan dan Radiometri mengikuti kegiatan interkomparasi IAEA tahun 2011. Sampel yang diuji yaitu sedimen dengan kode IAEA 457. Analisis unsur dalam sedimen dapat dilakukan dengan berbagai metode seperti *inorganic mass spectrometry* (meliputi *isotope dilution mass spectrometry* (IDMS) dan *species-specific IDMS*, *inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, kromatografi ion, *flame* dan *graphite furnace AAS*. Preparasi sampel menggunakan teknik tersebut relatif kompleks karena keberadaan matriks organik yang cukup tinggi<sup>(4)</sup>. Beberapa teknik analisis unsur tidak membutuhkan langkah preparasi yang rumit, bahkan ada yang tanpa preparasi. Teknik tersebut diantaranya Analisis Aktivasi Neutron (AAN) dan X-Ray Fluorescence (XRF).

AAN dan XRF merupakan teknik analisis nuklir yang telah banyak diaplikasikan pada berbagai bidang diantaranya bidang kesehatan dan lingkungan. Masing-masing teknik memiliki kelebihan dan kekurangan. Kelebihan AAN antara lain multi unsur, memiliki selektivitas dan sensitivitas tinggi, akurasi dan presisi yang baik, relatif bebas dari gangguan matriks terkait dengan reaksi nuklir dan proses peluruhan tidak dipengaruhi oleh struktur fisika dan kimia bahan/sampel selama dan setelah iradiasi, sangat rendah kontribusi blanko. Namun AAN, dalam hal ini AAN Instrumental juga memiliki beberapa kekurangan diantaranya membutuhkan fasilitas reaktor, waktu analisis lebih lama dibandingkan XRF terkait dengan adanya proses *cooling*, sulit mengukur beberapa unsur yang penting seperti Pb terkait dengan kecilnya tampang lintang pengaktifan<sup>(5,6)</sup>.

XRF, dalam hal ini *Energy dispersive XRF* (EDXRF) memiliki beberapa kelebihan diantaranya multi unsur, mampu menganalisis unsur dari nomor atom rendah sampai dengan nomor atom tinggi dari range konsentrasi % sampai ppm, cepat, sensitif dan selektif serta peralatan yang mudah dioperasikan. Adapun kekurangan XRF antara lain sangat bergantung pada ukuran dan homogenitas sampel, pengaruh matriks sangat besar sehingga diperlukan kesesuaian yang tinggi antara matriks sampel dengan standar serta limit deteksinya kurang rendah apabila dibandingkan dengan AAN. Pada banyak kasus, AAN jauh lebih sensitif dibandingkan XRF, lebih *matrix independent* dan lebih tidak peka terhadap efek geometri dibandingkan XRF<sup>(7)</sup>. Seringkali, untuk mengatasi kelemahan masing-masing metode, digunakan lebih dari satu metode dalam menganalisis suatu sampel agar mendapatkan hasil yang optimal.

Keikutsertaan Lab PTNBR dalam kegiatan interkomparasi IAEA bertujuan untuk mengevaluasi *performance*/kinerja dan keakuratan dari metode analisis untuk verifikasi hasil yang lebih baik juga merupakan upaya untuk mengurangi bias dan meningkatkan akurasi dari kualitas yang sebenarnya<sup>(8)</sup>. Analisis unsur pada sampel interkomparasi IAEA dilakukan menggunakan metode AAN dan XRF. Pada kegiatan ini dilakukan perbandingan metode AAN dan XRF pada sampel interkomparasi IAEA. Perbandingan metode merupakan suatu cara untuk evaluasi kesesuaian antara dua metode analisis. Perbandingan metode sewaktu-waktu untuk mengganti suatu metode dengan metode lain, sebagai metode alternatif jika terdapat gangguan pada salah satu metode<sup>(9)</sup>. Perbandingan metode AAN dan XRF bertujuan untuk mengevaluasi kinerja masing-masing metode dalam menganalisis sampel sedimen. Selain itu perbandingan kedua metode ini bertujuan untuk saling melengkapi, sebagai *cross-checking* hasil analisis, mengatasi keterbatasan dalam analisis dan untuk mengetahui kesesuaian kedua metode tersebut dalam menganalisis unsur-unsur dalam sampel interkomparasi IAEA.

## METODOLOGI

Sampel sedimen diperoleh dari penyelenggara uji profisiensi IAEA, dengan kode IAEA457. Preparasi sampel dilakukan untuk pengujian dengan AAN maupun XRF. Pada pengujian sampel menggunakan metode AAN, terlebih dahulu dilakukan preparasi sampel, SRM maupun standar. Standar yang digunakan merupakan standar campuran ICP produksi E-Merck, dipreparasi dengan cara memipet sebanyak 100  $\mu$ L larutan tersebut menggunakan pipet mikro Eppendorf kemudian dimasukkan ke dalam vial polietilen 0,3 mL dan dikeringkan.

Preparasi sampel sedimen dan SRM dilakukan dengan cara menimbang masing-masing sebanyak 25 mg kemudian dimasukkan ke dalam vial polietilen. Vial yang berisi standar yang telah kering, beserta vial yang berisi sampel maupun SRM lalu disegel dengan cara dipanaskan untuk menutupnya. Sampel dan bahan acuan siap untuk diiradiasi bersama standar. Sampel beserta bahan acuan dan standar diiradiasi di *rabbit system* reaktor PRSG G.A. Siwabessy Serpong dengan fluks neutron  $\sim 10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  selama 1,15 dan 120 menit. Karakterisasi kandungan unsur-unsur dalam tanah dan sedimen serta validasi metode dilakukan dengan mencacah sampel beserta bahan acuan dan standar menggunakan Spektrometer Gamma HPGe (Canberra, efisiensi relatif 25%) selama 100 – 200 detik untuk iradiasi pendek, 1000 – 2000 detik untuk iradiasi menengah dan 3000 – 5000 detik untuk iradiasi panjang. Analisis spektrum Gamma dan interpretasi dilakukan menggunakan *software* Genie-2000. Analisis kuantitatif pada AAN metode relatif dilakukan dengan cara membandingkan konsentrasi unsur di dalam cuplikan dengan standar yang telah diketahui konsentrasinya secara teliti<sup>(10)</sup>.

$$C_{\text{unsur}} = \frac{A_0 \text{ cuplikan}}{A_0 \text{ std}} \times \frac{w_{\text{std}}}{w_{\text{cuplikan}}} \quad (1)$$

di mana:

- $C_{\text{unsur}}$  : kadar unsur dalam sampel ( $\mu\text{g/g}$ )  
 $w_{\text{std}}$  : bobot unsur dalam standar ( $\mu\text{g}$ )  
 $w_{\text{sampel}}$  : bobot unsur dalam sampel (g)  
 $A_0$  : aktivitas awal (tepat setelah iradiasi)

Instrumen yang digunakan untuk pengujian XRF adalah *Energy Dispersive XRF* (ED-XRF) Minipal 4 (PANalytical), dilengkapi dengan *Rh tube* sebagai generator x-ray (9 W X-ray tube, max 30 kV, max 1 mA), 5 *filter tube* (kapton, Al-thin, Al, Mo dan Ag), detektor Silicon Drift resolusi tinggi dan 12 tempat sampel dengan *spinner*. Sistem *spinner* memberikan rotasi konstan pada sampel selama pengukuran yang bertujuan untuk mereduksi kesalahan pengukuran karena ketidakhomogenan pada saat preparasi<sup>(11)</sup>.

Preparasi sampel dan SRM untuk pengujian menggunakan XRF dilakukan dengan cara menimbang sampel sedimen beserta SRM sebanyak 1 gram dan ditempatkan ke dalam *disposable plastic cells* yang dilengkapi *mylar* sebagai alasnya, kemudian dipres sampai permukaannya homogen. Sampel beserta SRM ditempatkan ke dalam sampel *holder* pada alat XRF Minipal 4. Optimasi kondisi pengukuran meliputi arus, tegangan, waktu pengukuran dan medium antara sampel dan detektor ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Parameter kondisi pengukuran optimum

| Cond. | Tegangan (kV) | Arus (uA) | Filter  | Medium |
|-------|---------------|-----------|---------|--------|
| Na-S  | 14            | 85        | none    | Helium |
| Cl-V  | 12            | 500       | Al-thin | Udara  |
| Cr-Co | 20            | 400       | Al      | Udara  |
| Ni-Ag | 30            | 150       | Al      | Udara  |
| Cd-Sm | 30            | 170       | Al      | Udara  |

Hasil analisis unsur pada sampel sedimen menggunakan metode AAN dan XRF dibandingkan dengan nilai acuan dari IAEA. Dilakukan uji keberterimaan meliputi z-score dan  $\mu$ -test. Z-score dihitung dari hasil laboratorium, nilai yang ditetapkan dan standar deviasi dengan persamaan sebagai berikut<sup>(12)</sup>:

$$Z_{\text{score}} = \frac{\text{nilai}_{\text{analisis}} - \text{nilai}_{\text{IAEA}}}{\sigma} \quad (2)$$

Nilai standar deviasi ( $\sigma$ ) yang ditetapkan oleh IAEA mengacu pada prinsip "*fitness for purpose*", yaitu sebesar 12,5% dari nilai acuan.

Penilaian terhadap laboratorium dikatakan:

- Memuaskan apabila  $|z \text{ Score}| < 2$ ;
- *Questionable* apabila  $2 < |z \text{ Score}| < 3$ , dan
- Tidak memuaskan apabila  $|z \text{ Score}| \geq 3$ .

Uji akurasi dengan  $\mu_{\text{test}}$ , ditentukan dengan persamaan berikut:

$$\mu_{\text{test}} = \frac{|\text{nilai}_{\text{referensi}} - \text{nilai}_{\text{analisis}}|}{\sqrt{\text{Unc}_{\text{referensi}}^2 + \text{Unc}_{\text{analisis}}^2}} \quad (3)$$

Nilai analisis merupakan nilai yang dikeluarkan oleh laboratorium peserta; nilai referensi merupakan nilai benar yang terdapat dalam sertifikat; *Unc* referensi menunjukkan ketidakpastian dari nilai benar dan *Unc* analisis menunjukkan ketidakpastian dari nilai yang dikeluarkan oleh laboratorium. Nilai  $\mu_{test}$  yang diperoleh dibandingkan dengan *critical values* yang terdapat dalam tabel t-statistik untuk menentukan apakah hasil analisis menunjukkan perbedaan yang nyata dari sertifikat pada tingkat kepercayaan 95%<sup>(13)</sup>. Tabel 2 menyajikan batasan nilai  $\mu_{test}$  hasil analisis dan statusnya terhadap nilai sertifikat.

Tabel 2. Nilai  $\mu_{test}$  dan statusnya

| Nilai $\mu_{test}$  | Status                                                                      |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| $\mu < 1,64$        | Hasil yang dilaporkan tidak berbeda nyata dari nilai sertifikat             |
| $1,95 > \mu > 1,64$ | Hasil yang dilaporkan kemungkinan tidak berbeda nyata dari nilai sertifikat |
| $2,58 > \mu > 1,95$ | Tidak jelas beda nyata antara hasil yang dilaporkan dengan nilai sertifikat |
| $3,29 > \mu > 2,58$ | Hasil yang dilaporkan kemungkinan beda nyata dari nilai sertifikat          |
| $\mu > 3,29$        | Hasil yang dilaporkan beda nyata dari nilai sertifikat                      |

Komparasi metode AAN dan XRF untuk analisis unsur dalam sampel sedimen dilakukan menggunakan uji t-berpasangan.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Tabel 3. Hasil analisis unsur dalam sampel IAEA 457 menggunakan metode AAN dan XRF

| Unsur | AAN         |           | XRF         |           |
|-------|-------------|-----------|-------------|-----------|
|       | Kadar (ppm) | Unc (ppm) | Kadar (ppm) | Unc (ppm) |
| Cr    | 127         | 6         | 144         | 3,42      |
| Mn    | 462         | 21        | 475         | 7,15      |
| Fe    | 35400       | 500       | 41265       | 410       |
| Zn    | 394         | 25        | 418         | 17,3      |
| Al    | 55900       | 1800      | 83250       | 2761      |
| Co    | 15          | 0,9       | 11,3        | 0,36      |
| Cu    | -           | -         | 385         | 14,7      |
| Pb    | -           | -         | 117         | 1,07      |

Sampel uji interkomparasi IAEA berupa sedimen dengan kode IAEA 457. Hasil analisis sampel menggunakan metode AAN dan XRF masing-masing ditampilkan dalam Tabel 3. Pada penelitian ini, metode AAN yang digunakan untuk analisis unsur dalam sampel IAEA 457 adalah AAN Instrumental (AANI). Tabel 3 memperlihatkan unsur Pb dan Cu pada sampel sedimen IAEA 457 mampu dianalisis menggunakan metode XRF, namun tidak terdeteksi pada AANI. Hal ini terkait dengan tampang lintang pengaktifan Pb yang kecil sehingga sukar teraktivasi, sedangkan Cu kurang sensitif apabila dianalisis menggunakan AANI, namun terdeteksi lebih baik pada AAN Epitermal<sup>(14)</sup>.

Tabel 4. Perbandingan hasil analisis sampel menggunakan metode AAN dan XRF terhadap nilai referensi IAEA

| Unsur | Nilai ditetapkan (mg/kg) |      | $\mu$ -test |             |
|-------|--------------------------|------|-------------|-------------|
|       | Ref value                | Unc  | AAN         | XRF         |
| Cr    | 144                      | 8    | 1,7         | 0,04        |
| Mn    | 427                      | 30   | 0,96        | 1,56        |
| Fe    | 41400                    | 2200 | <b>2,66</b> | 0,06        |
| Zn    | 425                      | 26   | 0,86        | 0,23        |
| Al    | 82700                    | 3400 | <b>6,97</b> | 0,13        |
| Co    | 14,7                     | 1    | 0,22        | <b>3,23</b> |
| Cu    | 365                      | 19   | -           | 0,84        |
| Pb    | 105                      | 7    | -           | 1,63        |

Dilakukan uji keberterimaan terhadap hasil analisis unsur pada sampel uji interkomparasi, IAEA 457 menggunakan AAN maupun XRF untuk melihat kinerja masing-masing metode. Uji keberterimaan meliputi  $\mu$ -test dan perhitungan z-score. Hasil perhitungan  $\mu$ -test menggunakan persamaan (3) untuk metode AAN dan XRF ditampilkan pada Tabel 4.

Analisis sampel sedimen menggunakan AAN menghasilkan 6 unsur Cr, Mn, Fe, Zn, Al dan Co. Dari 6 unsur, 4 unsur yang hasil analisisnya tidak berbeda nyata dari nilai acuan IAEA meliputi Cr, Mn, Zn dan Co. Hasil tersebut ditunjukkan oleh nilai  $\mu$ -test  $<1,95$ . Unsur Al menunjukkan beda nyata antara nilai analisis dengan nilai acuan ditunjukkan oleh nilai  $\mu >3,29$  sedangkan unsur Fe kemungkinan berbeda nyata dari nilai sertifikat, dengan nilai  $\mu$ -test  $2,66$ . Analisis sampel sedimen menggunakan XRF menghasilkan 8 unsur Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb, Al dan Co. Dari 8 unsur, hampir semuanya menunjukkan tidak ada perbedaan yang nyata dari nilai acuan IAEA dengan  $\mu <1,95$  kecuali unsur Co yang berbeda nyata dari nilai acuan yaitu  $3,29 > \mu > 2,58$ .

Evaluasi terhadap unjuk kerja laboratorium dinyatakan dengan z-score. Perhitungan nilai z-score menggunakan persamaan (2) dilakukan terhadap hasil pengujian sampel IAEA 457 baik menggunakan metode AAN maupun XRF. Hasil perhitungan ditampilkan dalam Tabel 5.

Tabel 5. Hasil perhitungan z-score XRF dan AAN

| Unsur | z-score |             |
|-------|---------|-------------|
|       | XRF     | AAN         |
| Cr    | 0,02    | 0,94        |
| Mn    | 0,90    | 0,66        |
| Fe    | 0,03    | 1,16        |
| Cu    | 0,44    | -           |
| Zn    | 0,13    | 0,58        |
| Pb    | 0,88    | -           |
| Al    | 0,05    | <b>2,59</b> |
| Co    | 1,87    | 0,16        |

Berdasarkan perhitungan z-score, dapat ditentukan kriteria penilaian laboratorium. Hasil pengujian laboratorium dikatakan memuaskan apabila z-Score  $<2$ , *questionable* apabila  $2 < |z\text{ Score}| < 3$ , dan tidak memuaskan apabila  $|z\text{ Score}| \geq 3$ . Dari Tabel 5, hasil perhitungan z-score pada analisis unsur menggunakan metode AAN terlihat bahwa nilai z-score pada 5 unsur yaitu Cr, Mn, Fe, Zn dan Co dapat dikategorikan memuaskan, dengan nilai  $|z\text{ Score}| < 2$  sedangkan untuk unsur Al dikategorikan *questionable* dengan nilai z-score  $2,59$ . Nilai z-score yang lebih baik diperoleh pada pengujian unsur dalam sampel uji interkomparasi IAEA menggunakan metode XRF. Dari 8 unsur, semuanya dapat dikategorikan memuaskan karena nilai  $|z\text{ Score}| < 2$ . Sesuai kebijakan KAN, terhadap hasil interkomparasi yang kurang memuaskan perlu dilakukan kaji ulang dan tindakan perbaikan<sup>(15)</sup>. Setelah dilakukan kaji ulang, hasil Al pada AAN disebabkan karena adanya kesalahan pada saat pencacahan, terkait dengan waktu *cooling* yang terlalu lama. Unsur Al dihitung dari radionuklida  $^{28}\text{Al}$  yang mempunyai umur paro pendek yaitu  $2,2406$  menit<sup>(16)</sup> sehingga dengan waktu *cooling* yang terlalu lama ada kemungkinan radioaktivitas  $^{28}\text{Al}$  yang tercacah sangat kecil karena telah mengalami peluruhan.

Analisis Al menggunakan XRF memberikan hasil yang lebih baik, terlihat dari nilai  $\mu$ -test =  $0,13$  dan z-score =  $0,05$ , di mana kedua nilai tersebut memenuhi kriteria keberterimaan. Analisis Co menunjukkan hasil yang lebih baik pada analisis menggunakan AAN dibandingkan XRF, terlihat dari nilai  $\mu$ -test. Walaupun pada perhitungan z-score nilai Co pada XRF masih dikategorikan memuaskan, namun nilainya masih lebih besar dibandingkan dengan z-score Co pada AAN. Hal ini disebabkan karena AAN lebih sensitif dan memiliki limit deteksi yang lebih baik. Selain itu Co diperoleh dari radionuklida  $^{60}\text{Co}$ , yang mempunyai umur paro panjang yaitu  $5,271$  tahun<sup>(16)</sup> sehingga tidak mengalami masalah pada waktu *cooling* dan pencacahan.

Kesesuaian hasil AAN dan XRF pada analisis unsur dalam sampel IAEA 457 diobservasi dengan melakukan analisis komparatif terhadap dua metode yang digunakan. Analisis komparatif atau analisis perbedaan merupakan analisis variabel (data) untuk mengetahui perbedaan antara dua kelompok data (variabel) atau lebih. Teknik statistik yang digunakan adalah pengujian hipotesis komparatif, sering disebut uji signifikansi (*test of significance*)<sup>(17)</sup>. Analisis komparatif dua variabel berkorelasi menggunakan uji t-berpasangan, yaitu uji komparatif yang dilakukan pada satu sampel berpasangan. Uji ini digunakan untuk membandingkan *mean* dari

suatu sampel yang berpasangan (*paired*), di mana sampel berpasangan adalah sebuah kelompok sampel dengan subyek yang sama namun mengalami dua perlakuan atau pengukuran yang berbeda<sup>(18)</sup>. Rumus *t*-berpasangan:

$$t = \frac{D}{sd \div \sqrt{n}} \quad (4)$$

di mana:

*t* = *t* hitung

*D* = rata-rata selisih 2 mean

*sd* = standar deviasi selisih perbedaan

*n* = jumlah sampel

Tahapan yang dilakukan pada saat melakukan uji signifikansi:

1. Menentukan formulasi hipotesis:

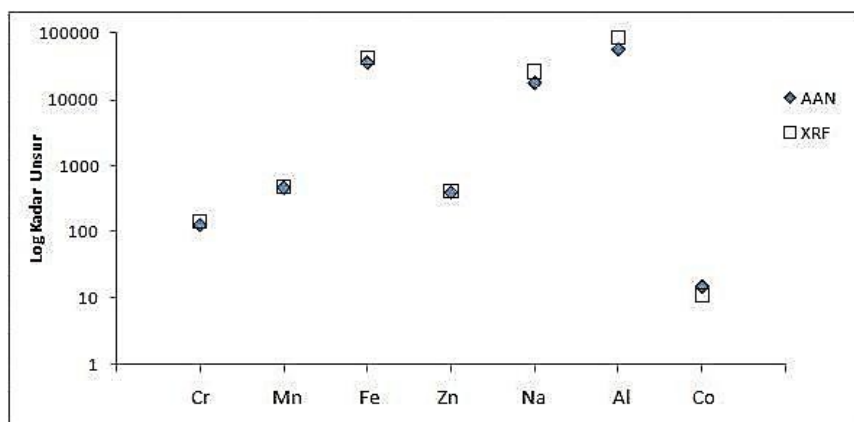
- *H<sub>0</sub>* : tidak ada perbedaan
- *H<sub>1</sub>* : ada perbedaan

2. Menentukan taraf nyata ( $\alpha$ ) dan *t* tabel; nilai *t* tabel memiliki derajat kebebasan (*db*) = *n*-1

3. Menentukan kriteria pengujian

- *H<sub>0</sub>* diterima (*H<sub>1</sub>* ditolak) bila *t* < *t* tabel
- *H<sub>0</sub>* ditolak (*H<sub>1</sub>* diterima) bila *t* > *t* tabel

Pada uji signifikansi hasil AAN dan XRF, hipotesis yang ditetapkan yaitu, apabila nilai *t*-hitung < *t*-tabel maka tidak ada perbedaan antara kedua metode, dan apabila nilai *t*-hitung > *t*-tabel maka ada perbedaan antara kedua metode. Nilai *t*-hitung diperoleh menggunakan persamaan (4). Hasil perhitungan kemudian dibandingkan dengan nilai *t*-tabel. Nilai *t*-hitung dari 6 data unsur sebesar 1,1426 dibandingkan terhadap nilai *t*-tabel (*df* = 5,95% *confident level*) sebesar 2,5706. Perbandingan kedua nilai tersebut menghasilkan *t*-hitung < *t*-tabel, artinya tidak ada perbedaan hasil analisis unsur antara metode AAN dan XRF. Kedekatan hasil analisis juga diperkuat dengan kurva hasil analisis unsur yang ditampilkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Kurva kadar unsur dalam sampel IAEA 457 menggunakan AAN dan XRF

Dari Gambar 1 terlihat adanya kedekatan hasil perhitungan kadar unsur dalam sampel menggunakan metode AAN dan XRF. Hal ini menunjukkan hasil pengukuran kadar unsur dalam sampel dari kedua metode memberikan hasil yang tidak berbeda nyata.

## KESIMPULAN

Analisis unsur pada sampel sedimen IAEA 457 menggunakan metode XRF mampu mengidentifikasi Cu dan Pb yang sulit dianalisis dengan AAN. Dari uji akurasi menggunakan  $\mu$ -test, dapat ditunjukkan bahwa Fe dan Al pada AAN memberikan hasil yang kurang memuaskan namun analisis menggunakan XRF memberikan hasil yang baik. Sedangkan unsur Co menunjukkan akurasi yang baik pada AAN. Dari hasil tersebut, metode AAN dan XRF dapat saling melengkapi untuk analisis unsur pada sampel IAEA 457. Secara umum, kedua hasil analisis unsur menunjukkan kesesuaian yang baik sehingga memperkuat validitas hasil analisis sampel interkomparasi IAEA.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih sebesar-besarnya kepada rekan-rekan di kelompok TAR: Natalia Adventini, Endah Damastuti dan Djoko Prakoso DA yang telah berkontribusi dalam terlaksananya penelitian ini.

## DAFTAR PUSTAKA

1. D. STYARINI, Uji Profisiensi Laboratorium, Available: <http://kimia.lipi.go.id/wp-content/uploads/2010/05/uji-profisiensi-laboratorium-dyah-styarini-revisi-tanggal-24-Mei-2013.pdf> (2013)
2. E. PEREIRA, S.M. RODRIGUES, M. OTERO, M. VALEGA, C.B. LOPES, P. PATO, J.P. COELHO, A.I. LILLEBØ, M.A. PARDAL, R. ROCHA and A.C. DUARTE, *Trends in Analytical Chemistry*, 27(10) (2008) 959-970
3. A. SHAKHASHIRO and L. MABIT, *Applied Radiation and Isotopes*, (67) (2009) 139-146
4. YIU-CHUNG YIP, JAMES CHUNG-WAH LAM and WAI-FONG TONG, *Trends in Analytical Chemistry*, 28(2) (2009) 214-236
5. A. EL-TAHER, *Applied Radiation and Isotopes* (70) (2012) 350-354
6. R. DJINGOVA, I. KULEFF, *Chapter 5: Instrumental techniques for trace analysis, Trace elements - Their distribution and effects in the environment*, Elsevier Science B.V. (2000)
7. N. CRAIG, R.J. SPEAKMAN, R.S. POPELKA-FILCOFF, M.D. GLASCOCK, J. D. ROBERTSON, M.S. SHACKLEY, M.S. ALDENDERFER, *Journal of Archaeological Science* (34) (2007) 2012-2024
8. ANONIM, Kontrol Mutu dan Kualitas Analisis Lingkungan, available: <http://oc.its.ac.id/pdf>.
9. W.Y.N. SYAHFITRI, S. KURNIAWATI, MUHAYATUN, N. ADVENTINI, D.D. LESTIANI, E. DAMASTUTI, *Komparasi Metode AAN dan XRF Pada Penentuan Unsur Fe, Zn, dan Hg Dalam Spirulina Platensis*, Serpong (2010) 232-241
10. N. ADVENTINI, D.D. LESTIANI dan S. KURNIAWATI, *Perbandingan AAN dan SSA untuk Penentuan Unsur Zn dalam Cuplikan Rambut*, Bandung (2008) 279-285
11. V. ORESCANIN, I.L. MIKELIC, L. MIKELIC and S. LULIC, *X-Ray Spectrometry* (37) (2008) 508-511
12. A. SHAKHASHIRO, U. SANSONE, A. TRINKL, T. BENESCH, Report on the IAEA-CU-2006-01 proficiency test on the determination of radionuclides and trace elements in soil and compost: TC project: IAEA/RAS/2/011 "Quality Assurance and Quality Control of Nuclear Analytical Techniques", Seibersdorf (2006)
13. A. SHAKHASHIRO, A. TRINKL, M. ROSSBACH, T. BENESCH, M. CAMPBELL, U. SANSONE, K. WILL, R. SCHORN and A. TORVENYI, Final Report Proficiency Test on the Determination of Total Arsenic Concentration in Water: TC Project BGD/08/018, Seibersdorf (2005)
14. R. DJINGOVA, J. IVANOVA, I. KULEFF, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (237) (1998) 25-34
15. MUHAYATUN, Uji Profisiensi-Diktat pelatihan validasi metode analisis aktivasi neutron K0, Pusat pendidikan dan latihan Badan Tenaga Nuklir Nasional (2007)
16. M. BLAAUW, *The  $k_0$ -Consistent IRI Gamma-ray Catalogue for INAA*, Interfacultair Reactor Instituut van de Technische Universiteit Delft (1996)
17. BUDIYONO, Membandingkan Dua Perlakuan, Available at: [http://eprints.undip.ac.id/36587/1/BAB\\_2\\_MEMBANDINGKAN\\_DUA\\_PERLAKUAN\\_budiyono.pdf](http://eprints.undip.ac.id/36587/1/BAB_2_MEMBANDINGKAN_DUA_PERLAKUAN_budiyono.pdf)
18. ANONIM, Available at: <http://statiskian.blogspot.com/2013/01/t-paired-excel/html>