

LAPORAN TUGAS AKHIR

**VERIFIKASI METODE UJI SULFUR PADA SAMPEL
MINYAK BUMI MENGGUNAKAN X-RAY *FLUORESCENCE*
*SPECTROMETRY***

**DI PUSAT PENELITIAN DAN PENGEMBANGAN
TEKNOLOGI MINYAK DAN GAS BUMI “LEMIGAS”**

**Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh derajat
Ahli Madya Sains (A.Md.Si) di Program Studi DIII Analisis Kimia**



Disusun Oleh :

Astie Kurnia Dyah Prabawanti

NIM : 17231065

**PROGRAM STUDI STUDI D III ANALISIS KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA
YOGYAKARTA
2020**

LAPORAN TUGAS AKHIR

**VERIFICATION OF SULFUR TEST METHOD IN CRUDE OIL
SAMPLE USING X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY
AT RESEARCH AND DEVELOPMENT CENTRE FOR OIL
AND GAS TECHNOLOGY “LEMIGAS”**

**Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh derajat
Ahli Madya Sains (A.Md.Si) di Program Studi DIII Analisis Kimia**



Disusun Oleh :

Astie Kurnia Dyah Prabawanti

NIM : 17231065

**PROGRAM STUDI STUDI D III ANALISIS KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA
YOGYAKARTA
2020**

HALAMAN PENGESAHAN

LAPORAN TUGAS AKHIR

**VERIFIKASI METODE UJI SULFUR PADA SAMPEL MINYAK BUMI
MENGUNAKAN X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY DI PUSAT
PENELITIAN DAN PENGEMBANGAN TEKNOLOGI MINYAK DAN
GAS BUMI “LEMIGAS”**

Dipersiapkan dan disusun oleh:

Astie Kurnia Dyah Prabawanti
NIM : 17231065

Telah disetujui oleh Dosen Pembimbing Praktik Kerja Lapangan

Program Studi D III Analisis Kimia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia

Pada tanggal 12 Agustus 2020

Menyetujui,

Ketua Program Studi D III Analisis Kimia

Pembimbing



Tri Esti Purbaningtias, S.Si., M.Si
NIK. 132311102

Thorikul Huda, S.Si., M.Sc
NIK. 052316003

HALAMAN PENGESAHAN

LAPORAN PRAKTIK KERJA LAPANGAN

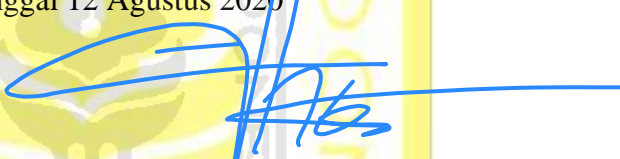
**VERIFIKASI METODE UJI SULFUR PADA SAMPEL MINYAK BUMI
MENGUNAKAN X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY DI PUSAT
PENELITIAN DAN PENGEMBANGAN TEKNOLOGI MINYAK DAN
GAS BUMI “LEMIGAS”**

Dipersiapkan dan disusun oleh :

Astie Kurnia Dyah Prabawanti
NIM : 17231065


Telah disetujui oleh Dosen Pembimbing Praktik Kerja Lapangan
Program Studi D III Analisis Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia
Pada Tanggal 12 Agustus 2020

Pembimbing




Thorikul Huda, S.Si., M.Sc.
NIK. 052316003

Penguji I




Muhaimin, S.Si., M.Sc.
NIK. 156141305

Penguji II



Prof. Riyanto, S.Pd., M.Si., Ph.D.
NIK. 006120101

Mengetahui,
Dekan Fakultas MIPA UII



Prof. Riyanto, S.Pd., M.Si., Ph.D
NIK. 006120101

HALAMAN PERNYATAAN

Saya menyatakan bahwa Laporan Praktik Kerja Lapangan yang berjudul **“Verifikasi Metode Uji Sulfur Pada Sampel Minyak Bumi Menggunakan X-Ray Fluorescence Spectrometry Di Pusat Penelitian Dan Pengembangan Teknologi Minyak Dan Gas Bumi “LEMIGAS”**” ini tidak terdapat bagain yang digunakan untuk memperoleh gelar sederajat atau gelar lainnya pada institusi manapun, kecuali kutipan yang sudah saya sebutkan sumbernya pada daftar pustaka.

Yogyakarta, 12 Mei 2020



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Astie Kurnia Dyah Prabawanti', is positioned to the right of the UII logo.

Astie Kurnia Dyah Prabawanti

MOTTO

“ Dan jika kamu menghitung-hitung nikmat Allah, niscaya kamu tak dapat menentukan jumlahnya. Sesungguhnya Allah benar-benar Maha Pengampun lagi Maha Penyayang”.

(An-Nahl : 18)

“Boleh jadi kamu membenci sesuatu, padahal ia amat baik bagimu, dan boleh jadi (pula) kamu menyukai sesuatu, padahal ia amat buruk bagimu; Allah mengetahui, sedang kamu tidak mengetahui.”

(Al-Baqarah : 216)

“Dan bahwasanya seorang manusia tiada memperoleh selain apa yang telah diusahakannya”

(An-Najm : 39)

“Sesulit-sulitnya rintangan yang mengganggu rencana hidupmu, yang harus kamu lakukan adalah tetap bermimpi, tetap memiliki tujuan, dan tetap memiliki harapan”

UCAPAN TERIMAKASIH

Alhamdulillah rabbil'aalamiin saya haturkan puji syukur kepada Allah SWT, atas izin dan karunia-Nya saya dapat menyelesaikan tugas akhir ini dengan baik dan lancar. Allah SWT selalu memberikan kemudahan dalam setiap langkah saya.

Saya mengucapkan banyak terimakasih kepada:

Ayah dan ibu saya, yang selalu memberikan dukungan, semangat, motivasi dan doa-doa yang tiada hentinya dipanjatkan untuk kesuksesan saya. Tanpa ayah dan ibu saya maka saya tidak akan bisa sampai sekarang ini. Keluarga besar saya, Tante Fitri selalu memberikan semangat, doa, dan dukungan.

Bapak Thorikul Huda, S.Si., M.Sc. selaku Dosen Pembimbing saya yang telah banyak membimbing saya dalam proses penyusunan tugas akhir ini, serta bapak ibu dosen Analisis Kimia FMIPA Universitas Islam Indonesia yang selalu memberikan dukungan dan tulus dalam menuntun, mengarahkan, serta memberikan banyak ilmu kepada saya.

Keluarga besar PPPTMGB Lemigas yang telah menerima saya untuk dapat PKL di Lemigas, terutama Ibu Dwi Supriningsih, M.Si selaku pembimbing saya di tempat PKL yang sudah memberikan dukungan dan bimbingannya, Mbak Sekar dan Mas Dodi yang selalu mengajarkan saya hal-hal baru.

Teman-teman PKL saya, Nindya, Anni, Gina yang selalu memberikan dukungan dan semangat selama PKL, bersenda gurau dan lelah bersama-sama. Kalian telah mewarnai hari-hari PKL di Lemigas sehingga waktu terasa cepat berlalu.

Teman-teman santuy saya, Bekti, Nihun, Iwid, yang sudah memberikan semangat dan tetap santuy, sahabat saya yang tersayang Indah, Dina, Maya, yang sudah memberikan banyak pelajaran, dukungan, dan motivasi selama ini, selalu menemani dan mengerjakan tugas akhir ini bersama-sama, tak lupa selalu memberikan bantuan disaat saya membutuhkan kalian, dan berjuang bersama-sama melewati semuanya.

Teman, sahabat, *support system*, sekaligus keluarga bagi saya yang dari kecil sudah melewati banyak hari bersama, tumbuh bersama, menjadi teman berpetualang, dan pendengar yang baik ketika ada salah satu yang bercerita, obat penghilang rasa sedih dan letih, Aldi, Umi Tyas, Afifah.

Saya mengucapkan terimakasih yang sebesar-besarnya, tugas akhir ini saya persembahkan untuk orang-orang yang saya sayangi karena telah banyak memberikan dukungan kepada saya, yang telah menemani saya sampai detik ini. Tanpa kalian saya tidak akan sampai disini. Semoga Allah membalas kebaikan kalian. Aamiin

KATA PENGANTAR

Assalamu 'alaikum warahmatullahi wabarakatuh,

Puji syukur kita panjatkan kehadirat Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya kepada kami, shalawat serta salam tak lupa kita junjungkan kepada Nabi Muhammad SAW. Berkat karunia, rahmat dan izin Allah sehingga penulis dapat menyelesaikan Laporan Praktik Kerja Lapangan yang berjudul Verifikasi Metode Uji Sulfur Pada Sampel Minyak Bumi Menggunakan *X-Ray Fluorescence Spectrometry* di Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi "LEMIGAS". Laporan Praktik Kerja Lapangan disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar Ahli Madya Sains Diploma III Analisis Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia. Penyusun tentunya telah dibantu oleh berbagai pihak, yang memberikan bimbingan, semangat, dan arahan dalam proses penyusunan Laporan Praktik Kerja Lapangan, sehingga pada kesempatan ini penulis mengucapkan terimakasih pada:

1. Bapak Prof. Riyanto, S.Pd., M.Si., Ph.D. selaku Dekan Fakultas Matematika Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia.
2. Ibu Tri Esti Purbaningtias, S.Si., M.Si. selaku Ketua Program Studi DIII Analisis Kimia Universitas Islam Indonesia.
3. Bapak Thorikul Huda, S.Si., M.Sc. selaku Dosen Pembimbing Praktik Kerja Lapangan.
4. Bapak Muh Kurniawan, S.Si., M.T. selaku Ketua Kelompok Teknologi Lingkungan, Kimia, dan Bioteknologi di PPPTMGB Lemigas Jakarta.
5. Ibu Dwi Supriningsih, M.Si selaku Kepala Laboratorium Kimia Umum dan Limbah dan selaku Pembimbing PKL di PPPTMGB Lemigas beserta seluruh staf.
6. Dosen dan karyawan DIII Analisis Kimia Fakultas Matematika Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia.
7. Berbagai pihak yang tidak dapat disebutkan satu-persatu yang telah banyak membantu.

Terlepas dari semua itu, penyusun menyadari sepenuhnya bahwa laporan ini masih jauh dari kata sempurna. Oleh karena itu, penyusun megharapkan kritik dan saran yang membangun yang dapat memperbaiki laporan ini demi terwujudnya laporan yang lebih baik. Akhir kata semoga laporan ini dapat memberikan manfaat dan informasi bagi pembaca maupun pihak yang terkait.

Wassalamu'alaikum warrahmatullahi wabarakatuh

Yogyakarta, 19 Juni 2020

(Penyusun)



DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iv
HALAMAN PERNYATAAN	v
MOTTO	vi
HALAMAN PERSEMBAHAN	vii
KATA PENGANTAR	viii
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xv
INTISARI.....	xvi
BAB I. PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan.....	3
1.4 Manfaat.....	3
BAB II. DASAR TEORI	4
2.1 Profil Instansi PPPTMGB Lemigas.....	4
2.1.1 Kedudukan	5
2.1.2 Tugas Pokok PPPTMGB Lemigas.....	5
2.1.3 Fungsi	6
2.2 Minyak Bumi	6
2.2.1 Komposisi Minyak Bumi	7
2.2.2 Dampak Penggunaan Minyak Bumi	8
2.3 Sulfur	10
2.3.1 Senyawa Sulfur dalam Minyak Bumi.....	11
2.4 Spektrometri Fluorosensi Sinar-X.....	11
2.4.1 Prinsip Kerja Spektrofotometer Fluorosensi Sinar-X.....	12

2.4.2	Jenis Spektrofotometer Fluorosensi Sinar-X.....	13
2.4.3	Kelebihan dan Kekurangan Spektrofotometer XRF	15
2.5	Verifikasi	15
2.5.1	Linieritas	16
2.5.2	<i>Limit of detection (LOD)</i> dan <i>Limit of quantitation (LOQ)</i>	16
2.5.3	Presisi	17
2.5.4	Akurasi	18
2.5.5	Ketidakpastian Pengukuran.....	19
BAB III.	METODOLOGI.....	21
3.1	Alat	21
3.2	Bahan.....	21
3.3	Prosedur Kerja.....	21
3.2.1	Pengoperasian Alat	21
3.2.2	Preparasi Standar dan Sampel	21
3.2.3	Analisa Kadar Sulfur	22
3.2.4	Verifikasi Metode Analisis.....	22
3.2.4.1	Penentuan Linieritas	22
3.2.4.2	Penentuan LOD dan LOQ	22
3.2.4.3	Penentuan Presisi.....	23
3.2.4.4	Penentuan <i>Control Chart</i>	23
3.2.4.5	Penentuan Akurasi.....	24
3.2.4.6	Penentuan Ketidakpastian Pengukuran	25
BAB IV.	HASIL DAN PEMBAHASAN	25
4.1	Verifikasi Metode Penentuan Sulfur.....	25
4.1.1	Linieritas Kurva Kalibrasi Standar	26
4.1.2	<i>Limit of detection (LOD)</i> dan <i>Limit of quantitation (LOQ)</i>	27
4.1.3	Penentuan Presisi	28
4.1.4	Penentuan Repeatabilitas dan Reprodusibilitas	29
4.1.5	Penentuan Akurasi	32
4.2	Penentuan <i>Control Chart</i>	33
4.3	Penentuan Estimasi Ketidakpastian Pengukuran	35

BAB V. PENUTUP.....	38
5.1 Kesimpulan	38
5.2 Saran	38
DAFTAR PUSTAKA	39



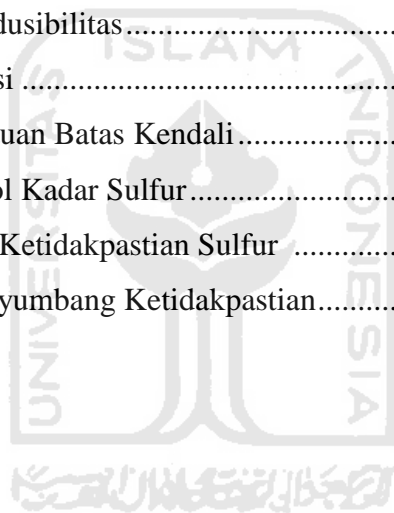
DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Prinsip Kerja XRF	13
Gambar 2.2 Prinsip Kerja WDXRF	14
Gambar 2.3 Prinsip Kerja EDXRF	14
Gambar 4.1 Kurva Kalibrasi Lautan Standar Sulfur	26
Gambar 4.2 <i>Control Chart</i> Kadar Sulfur	35
Gambar 4.3 Diagram Tulang Ikan	36



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Komposisi Minyak Bumi	8
Tabel 2.2 Dasar Evaluasi Nilai R&R	18
Tabel 2.3 Nilai %Recovery Berdasarkan Konsentrasi Sampel	19
Tabel 4.1 Data Larutan Standar Sulfur	26
Tabel 4.2 Hasil Kurva Kalibrasi Standar Sulfur	27
Tabel 4.3 Hasil LOD dan LOQ Standar Sulfur	28
Tabel 4.4 Hasil Pengujian Presisi Kadar Sulfur.....	29
Tabel 4.5 Hasil Uji Repeatabilitas	30
Tabel 4.6 Hasil Uji Reprodusibilitas.....	31
Tabel 4.7 Hasil Uji Akurasi	32
Tabel 4.8 Hasil Uji Penentuan Batas Kendali.....	34
Tabel 4.9 Hasil Uji Kontrol Kadar Sulfur.....	34
Tabel 4.10 Hasil Estimasi Ketidakpastian Sulfur	36
Tabel 4.11 Kontribusi Penyumbang Ketidakpastian.....	36



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 Penentuan Linieritas Kurva Kalibrasi Standar CRM	42
Lampiran 2 Penentuan LOD dan LOQ	44
Lampiran 3 Penentuan Presisi	47
Lampiran 4 Penentuan Repeatabilitas dan Reprodusibilitas	49
Lampiran 5 Penentuan Akurasi	51
Lampiran 6 Penentuan <i>Control Chart</i>	52
Lampiran 7 Penentuan Estimasi Ketidakpastian Pengukuran	53



**VERIFIKASI UJI KADAR SULFUR PADA SAMPEL MINYAK
BUMI MENGGUNAKAN X-RAY *FLUORESCENCE*
SPECTROMETRY DI PUSAT PENELITIAN DAN
PENGEMBANGAN TEKNOLOGI MINYAK DAN GAS BUMI
“LEMIGAS”**

Program Studi D3 Analisis Kimia
Fakultas Ilmu Pengetahuan Alam dan Matematika
Universitas Islam Indonesia

Astie Kurnia Dyah Prabawanti
17231065@students.uii.ac.id

INTISARI

Telah dilakukan verifikasi uji kadar sulfur yang mengacu pada ASTM D-4294 di PPPTMGB “LEMIGAS” Jakarta menggunakan Spektrofotometer XRF yang bertujuan menentukan hasil verifikasi metode pengujian sulfur dan menentukan kadar sulfur pada contoh minyak bumi. Hasil verifikasi metode kadar sulfur memenuhi syarat yang telah ditetapkan sehingga metode tersebut dapat digunakan secara berkala. Parameter verifikasi metode yang digunakan antara lain linieritas, presisi, repeatabilitas, reproduibilitas, *limit of detection* (LOD), *limit of quantitation* (LOQ), dan akurasi. Hasil pengujian pada minyak bumi diperoleh nilai koefisien determinasi (R^2) sebesar 0,9998; LOD dan LOQ standar sulfur masing-masing sebesar 0,0014% b/b dan 0,0048% b/b, presisi (%RSD) sebesar 2,0229%, 2/3 %CV Horwitz sebesar 4,0915%, repeatabilitas dan reproduibilitas kadar sulfur masing-masing sebesar 0,0026% dan 0,0119%, akurasi (%*trueness*) standar sulfur sebesar 102,0714%, dan nilai %bias sebesar 2,0714%.

Kata kunci: Sulfur, Minyak Bumi, Spektrofotometer XRF, ASTM D-4294.

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Minyak bumi merupakan salah satu sumber daya alam yang mempunyai peranan penting dalam kehidupan manusia. Minyak bumi dimanfaatkan sebagai sumber energi yang digunakan untuk memproduksi bahan bakar seperti bensin, solar, dan avtur. Peningkatan konsumsi bahan bakar di Indonesia beriringan dengan banyaknya pengguna kendaraan bermotor yang sekarang ini marak di pasaran dengan berbagai macam model. Penggunaan kendaraan bermotor tidak hanya ditemui di Indonesia melainkan di seluruh negara mulai dari pelajar, mahasiswa, sampai orang dewasa. Menurut Dirjen Pengendalian Penyakit dan Penyehatan Lingkungan Kementerian Kesehatan, kontribusi pencemaran udara di kota besar sekitar 70 sampai 80% berasal dari transportasi. Pencemaran udara yang melewati ambang batas akan mengakibatkan gangguan kesehatan maupun pencemaran lingkungan.

Emisi pembakaran bahan bakar bermotor menghasilkan SO, SO₂, SO₃, dan lain-lain adalah penyebab terbentuknya hujan asam. Hujan asam adalah bentuk polusi yang tak terlihat, tetapi memiliki beberapa efek tidak langsung terhadap kesehatan manusia melalui kontak dengan bahan-bahan yang terpengaruh oleh asam seperti makanan dan persediaan air. Pengaruh tersebut diakibatkan karena senyawa berbahaya yang terkandung dalam hujan asam mengkontaminasi tanah dan air yang selanjutnya senyawa berbahaya tersebut dapat mengkontaminasi manusia melalui sayuran, daging, dan ikan. Senyawa berbahaya yang terkandung dalam hujan asam dapat mengakibatkan berbagai masalah kesehatan pada manusia seperti batuk, asma, sakit kepala, iritasi mata, hidung, dan tenggorokan (Singh dan Agrawal, 2008)

Sulfur dioksida (SO₂) adalah salah satu agen terbentuknya hujan asam. Hujan asam memiliki dampak yang sangat berbahaya bagi ekosistem hutan maupun ekosistem perairan. Meningkatnya tingkat keasaman pada air yang disebabkan oleh hujan asam dapat menyebabkan matinya ikan-ikan dan makhluk hidup perairan lainnya. Hujan asam juga melepaskan senyawa berbahaya yang dapat

mengkontaminasi perairan. Selain itu, hujan asam memiliki dampak berbahaya bagi tumbuh-tumbuhan. Diyakini bahwa hujan asam menyerang lapisan yang melapisi daun dan memungkinkan asam untuk berdifusi ke dalam daun yang mengganggu penguapan air dan pertukaran gas. Hujan asam juga mempunyai dampak yang sangat berbahaya pada tanah. Hujan asam mengkontaminasi tanah dengan hidrogen yang bereaksi dengan mineral yang terkandung dalam tanah sehingga menurunkan keberadaan dari senyawa kalsium, magnesium, dan kalium dari partikel tanah dan menyebabkan menurunnya daya serap nutrisi serta kematian tanaman. Logam beracun seperti timbal, tembaga, dan seng dapat menghambat pertumbuhan pohon. Pengaruh emisi sulfur lainnya adalah menyebabkan pemanasan global yang disebabkan oleh CO₂, yang dihasilkan dari pembakaran bahan bakar fosil (Singh dan Agrawal, 2008).

Korosi yang disebabkan kebanyakan senyawa belerang terutama terjadi pada suhu di atas 300°F. Korosi akan merusak alat-alat pengolahan dalam kilang minyak, khususnya yang bekerja pada suhu tinggi. Senyawa belerang pada suhu rendah yang bersifat korosif adalah hidrogen sulfida dan beberapa senyawa sulfid, disulfid, dan boleh jadi senyawa merkaptan yang mempunyai titik didih rendah. Hidrogen sulfida dalam udara lembab akan mengubah besi menjadi besi sulfid yang rapuh. Gas belerang dioksid dalam gas buang yang terjadi pada pembakaran minyak akan merusak cerobong baja dan saluran pembuangan gas buang hasil pembakaran mesin, apabila gas ini bereaksi dengan air dan membentuk asam (Hardjono, 2001).

Penurunan angka oktan bensin tergantung pada jumlah dan tipe senyawa belerang. Berdasarkan penelitian bahwa penurunan angka oktan terbesar disebabkan oleh senyawa belerang. Penelitian menunjukkan bahwa 0,1% belerang akan menurunkan angka oktan 0 sampai 2 satuan oktan. Proses reformasi katalik nafta atau bensin dengan bilangan oktan yang tinggi, adanya belerang dalam umpan nafta atau bensin dapat meracuni katalis platina. Maksimum kandungan belerang dalam umpan adalah 0,2 ppm (Hardjono, 2001).

Berdasarkan hal tersebut, perlu diadakan verifikasi mutu minyak bumi untuk menangani masalah ini. Verifikasi mutu minyak bumi di Indonesia mempunyai peran yang cukup penting dengan pengujian kadar sulfur menggunakan metode

standar ASTM D-4294 diharapkan diperoleh kandungan minyak bumi yang sekecil mungkin agar tidak memerlukan biaya yang tinggi dalam proses pengolahan maupun dalam pemenuhan spesifikasi produk minyak bumi yang dihasilkan. Penelitian ini, dilakukan untuk mendukung bahwa alat ukur yang telah digunakan secara rutin di PPPTMGB Lemigas Jakarta mempunyai nilai presisi dan akurasi yang baik. Terlebih lagi spektrometri fluoresensi sinar-X digunakan secara luas untuk pengujian sulfur dalam minyak bumi. Persiapan sampel sederhana, akurasi tinggi, presisi tinggi, dan batas deteksi yang baik adalah alasan utama mengapa spektrometri fluoresensi sinar-X merupakan teknik yang sangat baik untuk kontrol mutu minyak bumi.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang dapat dirumuskan rumusan masalah pada penelitian ini yaitu:

1. Bagaimanakah hasil verifikasi metode pengujian sulfur dalam contoh minyak bumi di PPPTMGB Lemigas Jakarta?
2. Bagaimanakah hasil pengujian sulfur pada contoh minyak bumi di PPPTMGB Lemigas Jakarta?

1.3 Tujuan

1. Menentukan hasil verifikasi metode pengujian sulfur dalam contoh minyak bumi di PPPTMGB Lemigas Jakarta.
2. Menentukan kadar sulfur pada contoh minyak bumi di PPPTMGB Lemigas Jakarta.

1.4 Manfaat

Manfaat yang diperoleh dari hasil penelitian ini adalah diperoleh data yang terverifikasi dari pengujian sulfur dalam sampel *crude oil* menggunakan spektrofotometer XRF yang mengacu pada ASTM D-4294 sehingga dapat menjamin kualitas minyak bumi.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Profil Instansi PPPTMGB Lemigas

Gagasan mendirikan lembaga penelitian perminyakan di Indonesia dimulai setelah pengesahan UU No. 44 tahun 1960 tentang pengolahan pertambangan minyak dan gas bumi di Indonesia. UU tersebut dikeluarkan berdasarkan UUD 1945 Pasal 33 yang menyatakan bahwa kekayaan alam dikelola oleh negara dan digunakan sebesar-besarnya untuk kemakmuran rakyat. Konsekuensi yang dihadapi pemerintah dengan diberlakukannya undang-undang tersebut adalah belum berkembangnya ilmu pengetahuan dan teknologi serta data tentang perminyakan di Indonesia, baik dalam cadangan minyak mentah, kualitas minyak mentah dan minyak hasil Indonesia yang pada hakikatnya selalu menjadi monopoli pihak asing.

Lemigas didirikan berdasarkan usulan-usulan suatu panitia yang terdiri dari ahli-ahli minyak dan gas bumi yang dikoordinir oleh Biro Minyak dan Gas Bumi pada tahun 1962. Sementara itu pembangunan fasilitas dan infrastruktur lembaga berlanjut terus, sehingga pada tahun 1964 pemerintah memutuskan pembentukan proyek persiapan Lembaga Minyak dan Gas Bumi dalam waktu yang singkat, yaitu dengan Surat Keputusan Menteri Perindustrian Dasar dan Pertambangan No.478/Peradatam/64 tanggal 20 Agustus 1964. Lemigas awalnya disebut Lembaga Minyak dan Gas Bumi, berdiri berdasarkan Surat Keputusan Menteri No. 17/M/Migas/65 tanggal 11 Juni 1965 dan Surat Keputusan Menteri Migas No. 208a/M/Migas/65 dengan mempunyai tiga tugas pokok yaitu riset, pendidikan dan pelatihan, serta dokumentasi dan publikasi di bidang perminyakan..

Proyek persiapan ini pada tahun 1965 telah ditingkatkan menjadi Lembaga Minyak dan Gas Bumi yang memiliki nama awal Indonesia *Petroleum Institute*. Berdasarkan Peraturan No. 137/DJ/Migas/1974 pada tanggal 22 Mei 1974 dilakukan penyempurnaan organisasi Lembaga Minyak dan Gas Bumi dan diubah menjadi Pusat Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi (PPTMGB) Lemigas berdasarkan Keputusan Menteri Pertambangan dan Energi No. 646 tahun 1977. Kemudian berdasarkan Surat Keputusan Menteri Pertambangan dan Energi

No. 1092 tahun 1984, PPTMGB Lemigas menjadi PPPTMGB Lemigas ditetapkan sebagai unit pelaksanaan teknis di bidang pusat penelitian dan pengembangan teknologi minyak dan gas bumi.

Pada tanggal 31 Desember 1992 berdasarkan Surat Keputusan Menteri Pertambangan dan Energi No. 1748 tahun 1992 menyatakan bahwa PPPTMGB Lemigas sebagai pelaksana tugas Direktorat Jendral Minyak dan Gas Bumi di bidang penelitian dan pengembangan, dokumentasi dan informasi ilmiah, serta pelayanan jasa teknologi di bidang pertambangan minyak dan gas bumi dengan ditetapkan Keputusan Menteri Energi dan Sumber Daya Mineral No. 150 tahun 2001 tanggal 2 Maret 2001 tentang organisasi dan tata kerja Departemen Energi dan Sumber Daya Mineral.

Berdasarkan surat keputusan No. 21.K/12/blm/2003 membahas tentang struktur organisasi, tugas pokok, dan fungsi manajemen mutu PPPTMGB Lemigas yang berdasarkan SNI 19-9001-2001 atau ISO 9001:2000, sedangkan untuk sistem manajemen mutu peralatan laboratorium PPPTMGB Lemigas saat ini telah terakreditasi dengan SNI 19-17025 atau ISO 17025:1999. Untuk memenuhi prioritas tertinggi dalam melaksanakan operasional, maka PPPTMGB Lemigas telah menetapkan sistem manajemen kesehatan dan keselamatan kerja (SMK3) yang mengacu pada standar internasional OHSAS 18001:1999 yang diperoleh dari TUV internasional-Indonesia.

2.1.1 Kedudukan

Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi Lemigas merupakan Lembaga Minyak dan Gas Bumi yang berada di bawah Badan Penelitian dan Pengembangan (BALITBANG) Departemen Energi dan Sumber Daya Mineral.

2.1.2 Tugas Pokok PPPTMGB Lemigas

Berdasarkan Peraturan Pemerintah No. 030 Tahun 2005, tugas dari PPPTMGB Lemigas antara lain:

1. Melakukan penelitian dan pengembangan.
2. Pelayanan jasa laboratorium teknologi kegiatan hulu dan hilir di bidang minyak dan gas bumi.

3. Melakukan riset penelitian terhadap teknologi minyak bumi terbaru untuk mempermudah proses penelitian di masa mendatang.

2.1.3 Fungsi

Berdasarkan Peraturan Menteri No. 030 Tahun 2005, fungsi PPPTMGB Lemigas antara lain:

1. Perumusan rencana strategi dan program penelitian dan pengembangan teknologi eksplorasi, eksploitasi, proses, aplikasi, serta informatika dan lingkungan bidang minyak dan gas bumi.
2. Pemberian pelayanan dan penelitian serta pengembangan teknologi eksplorasi, eksploitasi, proses, aplikasi, serta informatika dan lingkungan bidang minyak dan gas bumi.
3. Pelaksana penelitian dan pengembangan teknologi eksplorasi, eksploitasi, proses, aplikasi, serta informatika dan lingkungan bidang minyak dan gas bumi.
4. Pengolahan dan pengembangan sarana prasarana penelitian, laboratorium, dokumentasi, pengembangan teknologi sistem informasi serta penyebarluasan hasil penelitian dan pengembangan teknologi minyak dan gas bumi.
5. Pelaksana pengembangan kerjasama kemitraan, penanganan masalah hukum atas kekayaan intelektual, perumusan kebijakan mutu bidang penelitian dan pengembangan teknologi minyak dan gas bumi.
6. Evaluasi pelaksanaan penelitian dan pengembangan teknologi eksplorasi, eksploitasi, proses, aplikasi, serta informatika dan lingkungan bidang minyak dan gas bumi.
7. Pengolahan ketatausahaan, rumah tangga, keuangan dan kepegawaian.

2.2 Minyak Bumi

Minyak bumi atau *crude oil* adalah senyawa hidrokarbon yang terdapat di dalam bumi, terdiri dari gas, cair, dan padatan. Minyak bumi berwarna hitam sampai coklat kehitam-hitaman, dalam bentuk cair dan terdapat gas-gas di

dalamnya, dengan berat jenis berkisar antara 0,8000-1,0000. Unsur-unsur kimia penyusun minyak bumi adalah:

- a) Unsur-unsur mayor adalah karbon dan hidrogen
- b) Unsur-unsur minor adalah sulfur, nitrogen, oksigen, halogen, dan logam (disebut unsur-unsur non hidrokarbon) (Mudjihardjo, 2006).

Minyak bumi secara fisik mempunyai wujud dari yang sangat encer sampai yang sangat kental atau hampir padat yang berwarna coklat kemerahan atau hitam, bahkan seringkali berwarna kehijauan atau fluoresensi kebiruan. Minyak bumi mempunyai karakter yang berbeda-beda dari yang mempunyai titik didih berkisar 75 °F-700 °F (24 °C- 371 °C), dimana mulai dari suhu 371 °C ini dapat terjadi dekomposisi jika dilakukan destilasi (Anwar, 1992).

Terdapat dua teori pembentukan minyak bumi yang dikenal yaitu teori *biogenic* yang menyatakan bahwa minyak bumi dihasilkan dari proses perubahan materi organik karena tekanan dan pemanasan selama kurun waktu jutaan tahun, sedangkan teori *abiogenic* menyatakan bahwa minyak bumi telah ada sejak terbentuknya bumi. Namun, sebagian besar ahli meyakini *biogenic* bahwa minyak bumi terbentuk dari binatang dan tumbuhan laut yang terkubur selama jutaan tahun oleh pengaruh lingkungannya, yaitu temperatur, tekanan, keberadaan senyawa logam dan mineral, letak geologis, dan waktu proses perubahan. Pengaruh lingkungan pada proses pembentukan minyak bumi menyebabkan minyak bumi akan mempunyai komposisi yang berbeda dari tempat yang satu dengan tempat yang lainnya (Prayitno, 2006). Campuran yang sangat kompleks dari berbagai jenis hidrokarbon dengan berbagai komposisi, mulai dari gas metana sampai bahan aspal yang berat dan padat itulah yang biasanya disebut dengan minyak bumi (*crude oil*).

Teori organik mengenai terjadinya minyak bumi terjadi dari bahan organik melalui tiga tahap. Tahap pertama, deposit binatang dan tumbuh-tumbuhan berkumpul pada dasar laut, yang selanjutnya yang akan terurai oleh bakteri. Karbohidrat dan protein yang diubah menjadi bahan yang dapat larut dalam air atau menjadi gas, akan terbawa oleh aliran air atau udara (Hardjono, 2001).

2.2.1 Komposisi Minyak Bumi

Hampir semua senyawa dalam minyak bumi disusun dari hidrogen dan karbon. Bahan-bahan ini disebut hidrokarbon, juga terdapat senyawa-senyawa lain yang mengandung sejumlah kecil belerang, oksigen, dan nitrogen. Penguapan, fraksionasi, dan pendinginan terutama ditentukan oleh sifat-sifat hidrokarbon dalam minyak mentah merupakan upaya operasi fisik untuk penghilangan. Peyaringan dan operasi *treating* ditentukan untuk melihat adanya senyawa belerang, oksigen, nitrogen, dan selebihnya sejumlah kecil hidrokarbon reaktif yang kemungkinan ada. Komposisi kimia dan sifat-sifat minyak mentah sangat bervariasi. Tetapi komposisi elemental pada umumnya adalah tetap, diantaranya adalah:

Tabel 2.1 Komposisi Minyak Bumi

Komposisi	Persen (%)
Carbon (C)	84 – 87
Hidrogen (H)	11 – 14
Sulfur (S)	0 – 3
Nitrogen (N)	0 – 1
Oksigen (O)	0 – 2

Sumber: (Branan, 2002)

Komposisi yang konstan ini terjadi karena suatu minyak disusun dari beberapa seri homolog hidrokarbon. Setiap seri mempunyai komposisi elemental yang relatif konstan. Dekomposisi tidak sempurna protein dapat menjelaskan kandungan nitrogen dan sulfur yang berada dalam minyak mentah, sedangkan oksigen dapat berasal dari asal sumber bahan, atau merupakan hasil oksidasi produk antara (*intermediate*). Dalam minyak mentah konsentrasi sulfur, nitrogen, dan oksigen bertambah sesuai dengan kenaikan titik didih fraksi. Pada umumnya, sulfur berada sebagai merkaptan dan sulfida, meskipun terdapat juga H₂S dan sedikit belerang bebas. Sebagian besar senyawa belerang berada dalam bentuk besar, selebihnya terdapat dalam senyawa khusus (Branan, 2002).

2.2.2 Dampak Penggunaan Minyak Bumi

Sebagian besar minyak bumi digunakan sebagai bahan bakar. Tidak heran jika dampak terbesar penggunaan minyak bumi juga berasal dari pembakaran bahan bakar minyak. Pencemaran udara juga disebabkan oleh zat-zat kimia lain, seperti partikulat, logam timbal (Pb), dan oksida sulfur. Logam timbal berasal dari bensin yang mengandung sulfur sehingga dapat disimpulkan bahwa yang termasuk zat

pencemar udara adalah partikulasi, gas CO, oksida nitrogen, oksida sulfur, ozon, dan logam timbal. Kegiatan eksploitasi dan penggunaan sumber energi dari alam yang digunakan untuk memenuhi kebutuhan manusia pasti akan menimbulkan dampak negatif bagi lingkungan. Berikut ini disajikan beberapa dampak negatif penggunaan energi fosil terhadap manusia dan lingkungan: (Nur Addina, 2018)

1) Dampak terhadap Cuaca dan Iklim

Pembakaran sumber energi fosil, misalnya minyak bumi selain menghasilkan energi juga akan melepaskan gas, diantaranya yaitu gas karbon dioksida (CO_2), nitrogen oksida (NO_x) dan sulfur dioksida (SO_2) yang menimbulkan pencemaran udara seperti hujan asam, smog, dan pemanasan global. Pelepasan gas NO_x ke udara merupakan emisi NO_x atau nitrogen oksida. Kegiatan manusia sangat mempengaruhi konsentrasi NO_x di udara, misalnya pembakaran bahan bakar fosil dan sisanya berasal dari proses alami, salah satunya yaitu kegiatan mikroorganisme yang mengurai zat organik. Sebagian NO_x tersebut di udara akan berubah menjadi asam nitrat (HNO_3) yang dapat menyebabkan terjadinya hujan asam. Pelepasan gas SO_2 ke udara yang berasal dari pembakaran bahan bakar fosil dan peleburan logam merupakan emisi sulfur dioksida (SO_2). Sama dengan kadar NO_x di udara, setengah dari konsentrasi SO_2 juga berasal dari kegiatan manusia. Gas SO_2 atau sulfur dioksida yang teremisi ke udara akan membentuk asam sulfat (H_2SO_4) yang mengakibatkan terjadinya hujan asam. Emisi gas NO_x dan SO_2 yang teremisi ke udara dapat bereaksi dengan uap air di awan kemudian membentuk asam nitrat (HNO_3) dan asam sulfat (H_2SO_4) yang merupakan asam kuat.

2) Dampak terhadap Perairan

Cara pengangkutan dan penampungan minyak bumi yang tidak layak merupakan kegiatan eksploitasi minyak bumi yang akan mengakibatkan, misalnya bocornya tangker minyak atau kecelakaan-kecelakaan lain sehingga menyebabkan tumpahnya minyak ke laut, sungai atau air tanah dan dapat mengakibatkan pencemaran perairan. Pada umumnya, pencemaran tersebut

ditimbulkan oleh kelalaian manusia. Pencemaran air yang ditimbulkan oleh minyak bumi umumnya disebabkan oleh pembuangan minyak pelumas secara sembarangan. Di laut, sering terjadi pencemaran oleh minyak dari tangki yang bocor. Jika terdapat minyak pada permukaan air maka akan menghalangi kontak antara air dengan udara sehingga kadar oksigen akan berkurang.

3) Dampak Terhadap Tanah

Dampak dari penggunaan energi terhadap tanah dapat diketahui, misalnya dari pertambangan batu bara. Pada pertambangan terbuka, banyak masalah yang muncul berkaitan dengan lapisan tanah. Apabila terhirup dan masuk ke tubuh, sebagian besar akan tertimbun di dalam tulang.

2.3 Sulfur

Sulfur atau belerang merupakan unsur kimia yang ada dalam tabel periodik unsur yang memiliki lambang S dan nomor atom 16. Bentuknya adalah non-metal yang tidak memiliki rasa. Sulfur dalam bentuk aslinya adalah sebuah zat padat kristal kuning yang rapuh, tidak larut dalam air namun larut dalam karbon disulfida. Sulfur yang terdapat di dalam tanah berbentuk mineral, berbentuk gas sulfur dioksida apabila terdapat di udara, dan juga ditemukan di dalam tubuh organisme untuk penyusun protein. Sulfur di alam dapat ditemukan sebagai unsur murni atau sebagai mineral-mineral sulfida dan sulfat. Sulfur merupakan unsur penting untuk kehidupan dan ditemukan dalam dua asam amino. Penggunaan komersilnya terutama dalam fertilizer, namun juga dalam bubuk mesiu, korek api, insektisida, dan fungisida (Dwi Lestari dkk, 2012).

Sulfur ditemukan dalam meteorit. Sulfur terjadi secara alamiah di sekitar daerah pegunungan dan hutan tropis. Sulfur dihasilkan secara komersial dari sumber mata air hingga endapan garam yang melengkung sepanjang Lembah Gulf di Amerika Serikat. Menggunakan proses Frasch, air yang dipanaskan masuk ke dalam sumber mata air untuk mencairkan sulfur yang kemudian terbawa ke permukaan. Sulfur juga terdapat pada gas alam dan minyak mentah, namun sulfur harus dihilangkan dari keduanya. Awalnya, hal ini dilakukan secara kimiawi yang

akhirnya membuang sulfur, namun sekarang proses yang dilakukan memungkinkan untuk mengambil kembali sulfur yang terbuang. Sulfur dapat ditemukan sebagai unsur murni dan sulfida serta mineral sulfat (Dwi Lestari dkk, 2012).

2.3.1 Senyawa Sulfur dalam Minyak Bumi

Minyak bumi merupakan sumber energi terbesar yang dikonsumsi untuk bahan bakar kendaraan bermotor seperti bensin, bahan bakar pesawat, solar, dan lain sebagainya. Seperti yang kita ketahui, minyak mentah mengandung senyawa sulfur organik dan senyawa sulfur anorganik. Sulfur merupakan senyawa ketiga terbesar yang terkandung dalam minyak bumi, normalnya berkisar antara 0,05% sampai 5%, namun lebih dari 14% pada minyak berkadar sulfur yang lebih tinggi. Jumlah kandungan sulfur merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi harga minyak mentah. Sekitar 200 jenis senyawa sulfur organik yang telah teridentifikasi dan dapat dibagi menjadi 4 kategori yaitu merkaptan, sulfida, disulfida, dan thiopen. Sebagian senyawa sulfur yang terkandung dalam minyak bumi adalah ikatan organik dalam bentuk thiopen (Hossain, 2010).

2.4 Spektrometri Fluorosensi Sinar-X

Spektrofotometer adalah suatu instrumentasi dengan metode analisis kuantitatif berdasarkan banyaknya radiasi yang dihasilkan atau yang diserap oleh spesi atom maupun molekul analit pada contoh uji berupa logam. Salah satu jenis spektrofotometer yaitu spektrofotometer serapan atom. Instrumen tersebut digunakan untuk metode analisis unsur secara kuantitatif yang pengukurannya berdasarkan penyerapan cahaya dengan panjang gelombang tertentu sesuai dengan sifat unsur yang diujikan oleh atom logam dalam keadaan bebas. Cahaya pada panjang gelombang tersebut mempunyai suatu energi yang dapat mengubah tingkat elektronik atom. Energi tersebut berasal dari sumber radiasi sehingga menyebabkan atom tereksitasi dari keadaan dasar menuju tingkatan energi yang lebih tinggi (Khopkar, 2002). Keadaan tersebut tidak stabil kemudian akan kembali ke tingkat dasar dengan melepaskan energi eksitasi dalam bentuk radiasi. Frekuensi radiasi yang dipancarkan setiap unsur dan intensitasnya sama dengan jumlah atom yang tereksitasi lalu akan mengalami deeksitasi (Riyanto, 2017).

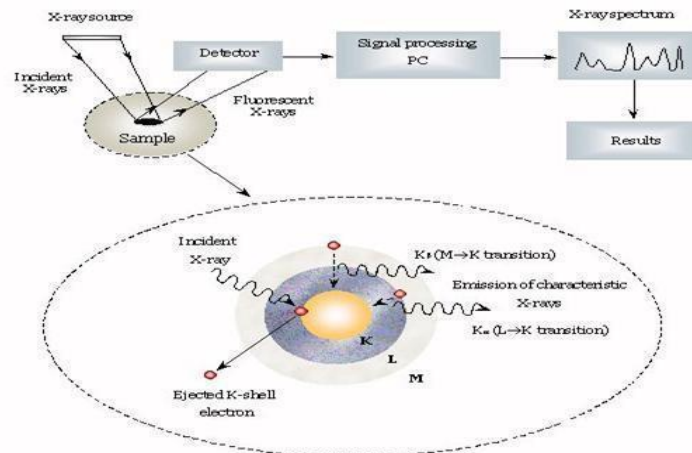
Spektrometer XRF adalah alat uji yang digunakan untuk analisis unsur yang terkandung dalam bahan secara kualitatif maupun kuantitatif. Analisis kualitatif memberikan informasi jenis unsur yang terkandung dalam bahan yang dianalisis, yang ditunjukkan oleh adanya spektrum unsur pada energi sinar-x karakteristiknya. Sedangkan analisis kuantitatif memberikan informasi jumlah unsur yang terkandung dalam bahan yang ditunjukkan oleh ketinggian puncak spektrum (Jamaludin, 2012).

Spektrometri Fluoresensi Sinar-X merupakan salah satu metoda analisis kimia dengan menggunakan sinar-X untuk mengukur komposisi unsur-unsur dalam suatu material. Sinar-X adalah panjang gelombang pendek yang dihasilkan dari radiasi elektromagnet oleh perlambatan antara 0-6 hingga 10 nm. Sinar-X konvensional menggunakan panjang gelombang antara 0,01 nm hingga 2,5 nm (Skoog, 1992).

2.4.1 Prinsip Kerja Spektrofotometer Fluoresensi Sinar X

Prinsip dari analisis menggunakan XRF adalah pencacahan sinar X yang dipancarkan oleh suatu unsur akibat pengisian kembali kekosongan elektron pada orbital yang lebih dekat dengan inti (karena terjadinya eksitasi elektron) oleh elektron yang terletak pada orbital yang lebih luar (Schlotz dan Uhlig, 2006).

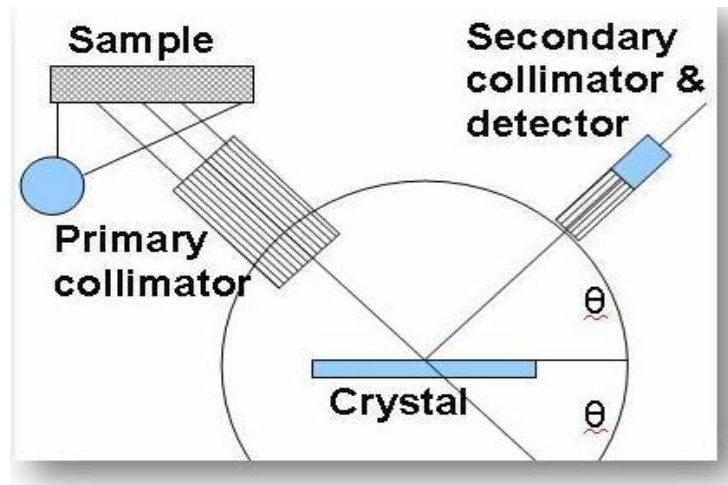
Analisis menggunakan XRF dilakukan berdasarkan identifikasi dan pencacahan sinar-x karakteristik yang terjadi dari peristiwa efek fotolistrik. Elektron dalam atom target (sampel) terkena sinar yang memiliki energi tinggi (radiasi gamma, sinar-x) sehingga menyebabkan efek fotolistrik. Elektron atom target akan keluar dari orbitnya apabila energi sinar tersebut lebih tinggi daripada energi ikat elektron dalam orbit K, L atau M atom target, sehingga atom target akan mengalami kekosongan elektron. Elektron dari orbital yang lebih luar akan mengisi kekosongan elektron ini diikuti dengan pelepasan energi yang berupa sinar-x. Sinar-x yang dihasilkan merupakan suatu gabungan spektrum sinambung dan spektrum berenergi tertentu (*discreet*) yang berasal dari bahan sasaran yang tertumbuk elektron. Jenis spektrum *discreet* yang terjadi tergantung pada perpindahan elektron yang terjadi dalam atom bahan. Spektrum ini dikenal sebagai spektrum sinar-x karakteristik (Jamaludin, 2012).



Gambar 2.1 Prinsip Kerja XRF

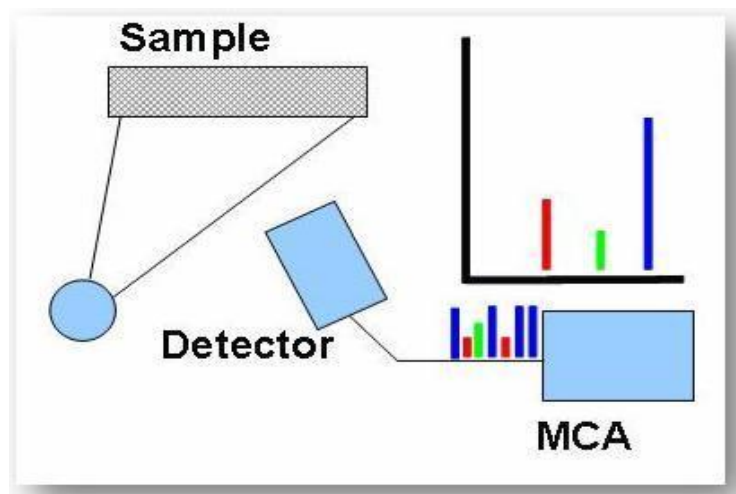
2.4.2 Jenis Spektrofotometer Fluorosensi Sinar X

XRF memiliki 2 jenis, jenis yang pertama adalah WDXRF. WDXRF (*Wavelength-dispersive X-ray Fluorescence*) merupakan alat difraksi dengan menggunakan *analyzer* berupa kristal yang berperan sebagai *grid* kemudian akan menghasilkan dispersi sinar-x. Panjang gelombang yang sesuai dengan hukum bragg akan dipilih oleh kisi kristal yang spesifik. Radiasi sinar-X yang mengenai sampel akan mengemisikan radiasi ke segala arah. Hanya arah radiasi yang spesifik yang dapat mencapai *colimator*. Sehingga sudut θ dapat diperoleh dari refleksi sinar radiasi dari kristal ke detektor. Sudut θ tersebut akan terbentuk, apabila panjang gelombang yang diradiasikan sesuai dengan sudut θ dan sudut 2θ dari kisi kristal, sehingga hanya panjang gelombang yang sesuai yang akan terukur oleh detektor. Sudut refleksi spesifik bergantung panjang gelombang, maka perlu dilakukan pengaturan posisi *colimator*, kristal, dan detektor untuk pengukuran elemen yang berbeda (Gosseau,2009).



Gambar 2.2 Prinsip Kerja WDXRF

Jenis XRF yang kedua adalah EDXRF. EDXRF (*Energy-dispersive X-ray Fluorescence*) spektrometri bekerja menggunakan software yang mengatur seluruh radiasi dari sampel ke detektor sehingga tanpa menggunakan kristal seperti WDXRF. Sinar-x yang mengenai radiasi emisi dari sample akan langsung ditangkap oleh detektor. Detektor yang menangkap foton-foton tersebut kemudian akan dikonversikan menjadi impuls elektrik. Energi dari foton-foton yang diterima detektor sesuai dengan amplitudo dari impuls elektrik. MCA (*Multi-Channel Analyzer*) merupakan sebuah perangkat yang dituju oleh impuls yang akan memproses impuls tersebut, sehingga akan terbaca dalam memori komputer sebagai *channel*. *Channel* tersebut yang akan memberikan nilai spesifik terhadap sampel yang dianalisa. XRF jenis ini, membutuhkan biaya yang relatif rendah, namun keakuratan berkurang (Gosseau,2009).



Gambar 2.3 Prinsip Kerja EDXRF

2.4.3 Kelebihan dan Kekurangan Spektrofotometer Fluoresensi Sinar X

Setiap alat memiliki kelebihan dan kekurangan masing-masing. Berikut merupakan kelebihan alat XRF spektrofotometer:

1. Mudah digunakan, murah, dan analisis sangat cepat sehingga efisien waktu.
2. Hasil analisa akurat.
3. Hanya membutuhkan sedikit sampel pada tahap preparasi.
4. Analisis tidak merusak sampel (non destruktif).
5. Dapat digunakan untuk analisa banyak elemen.

Menurut Palmer (2009), kekurangan dari alat XRF Spektrofotometer sebagai berikut:

1. Gangguan antara beberapa elemen lain yang ikut terukur.
2. Memerlukan teknik alternatif untuk spesiasi unsur.
3. Pendeteksian harus menggunakan teknik alternatif untuk mengukur tingkat di bawah ppm.
4. Umumnya merupakan teknik analisis permukaan (sinar-X menembus beberapa mm ke sampel) untuk mendapatkan hasil yang lebih akurat sampel harus homogen.
5. Mengkalibrasi respon instrumen menggunakan standar yang cocok.

2.5 Verifikasi

Verifikasi metode uji merupakan konfirmasi ulang dengan cara menguji suatu metode dengan melengkapi bukti-bukti yang objektif, apakah metode-metode tersebut memenuhi persyaratan yang ditetapkan dan sesuai dengan tujuan. Verifikasi sebuah metode uji bermaksud untuk membuktikan bahwa laboratorium yang bersangkutan mampu melakukan pengujian metode tersebut dengan hasil yang valid. Verifikasi bertujuan untuk membuktikan bahwa laboratorium memiliki data kinerja yang dapat dipercaya (Riyanto, 2014).

Verifikasi merupakan suatu penegasan dengan cara pengecekan dan penetapan bukti bahwa persyaratan yang ditetapkan telah terpenuhi. Berhubungan dengan manajemen alat ukur, verifikasi memberikan suatu cara untuk memeriksa bahwa penyimpangan antara nilai yang ditunjuk oleh suatu alat ukur dan nilai

berkaitan yang diketahui dari suatu besaran yang diukur adalah secara konsisten lebih kecil daripada kesalahan maksimum yang dapat diperbolehkan yang ditetapkan dalam suatu standar, peraturan atau spesifikasi yang khusus untuk manajemen alat ukur (Siregar, 2017).

Harvey (2000) berpendapat rumus-rumus yang digunakan untuk distribusi yang diasumsikan konstan adalah:

UCL (*Upper Control Limits*) / batas kendali atas: rata-rata + (3 x SD)

UWL (*Upper Warning Limits*) / batas peringatan atas: rata-rata + (2 x SD)

LWL (*Lower Warning Limits*) / batas peringatan bawah: rata-rata – (2 x SD)

LCL (*Lower Control Limits*) / batas kendali bawah : rata-rata – (3 x SD)

2.5.1 Linieritas

Linieritas adalah kemampuan untuk suatu metode analisis untuk memperoleh hasil pengujian yang sesuai dengan konsentrasi analit dalam sampel pada kisaran konsentrasi tertentu, sedangkan rentang metode merupakan pernyataan batas terendah dan tertinggi analit yang sudah ditunjukkan dapat ditentukan dengan keseksamaan, kecermatan, dan linieritas yang dapat diterima. Rentang metode dapat dilakukan dengan cara membuat kurva kalibrasi dari beberapa set larutan standar yang telah diketahui konsentrasinya (Ermer, 2006).

Linieritas diukur dengan melakukan pengukuran tunggal pada konsentrasi yang berbeda-beda. Data yang telah diperoleh selanjutnya diproses dengan metode kuadrat terkecil yaitu $y=a + bx$ yang selanjutnya akan digunakan untuk menentukan nilai kemiringan (slope), intersep dan koefisien korelasinya. Persamaan tersebut akan menghasilkan koefisien determinasi (R^2). Koefisien determinasi inilah yang digunakan untuk mengetahui linieritas suatu metode analisis. Penentuan linieritas minimum menggunakan lima konsentrasi deret standar yang berbeda. Nilai koefisien determinasi yang memenuhi persyaratan adalah lebih dari 0,997 (Chan, 2004). Jumlah deret standar (n) 4 dengan tingkat kepercayaan 95% nilai koefisien determinasi yang diperoleh minimal yaitu 0,811 (Kantasubrata, 2008).

2.5.2 *Limit of Detection (LOD) dan Limit of Quantitation (LOQ)*

Limit of detection menunjukkan jumlah atau konsentrasi terkecil analit dalam sampel yang mampu dideteksi, namun tidak perlu diukur sesuai dengan nilai

sebenarnya. *Limit of detection* menggambarkan konsentrasi analit terkecil dalam sampel yang masih dapat diukur. Nilai tersebut dapat ditentukan dengan cara mengukur analit pada konsentrasi yang telah diketahui terhadap blanko. Penentuan batas deteksi suatu metode dapat berbeda tergantung pada metode analisis dan instrumen yang digunakan. Analisa yang tidak menggunakan instrumen batas dapat ditentukan dengan cara mendeteksi analit dalam sampel pada pengenceran bertingkat, sedangkan analisis dengan instrumen batas dapat dihitung nilai batas deteksinya dengan cara mengukur respon blanko beberapa kali kemudian dihitung simpangan baku respon blanko dan persamaan untuk menentukan batas deteksi secara statistik melalui garis regresi linear dari kurva kalibrasi. Nilai pengukuran akan sama dengan nilai b pada persamaan garis $y = bx + a$, sedangkan simpangan baku blanko sama dengan simpangan baku (SD) (Harmita, 2004).

Limit of quantitation merupakan jumlah analit terkecil dalam sampel yang dapat ditentukan secara kuantitatif pada tingkat ketelitian dan ketepatan yang baik. *Limit of quantitation* merupakan parameter pengujian kuantitatif untuk konsentrasi analit yang rendah dalam matriks kompleks dan dapat digunakan untuk menentukan adanya pengotor atau degradasi produk. *Limit of quantitation* menggambarkan konsentrasi terendah analit dalam sampel yang dapat dianalisis dengan akurasi dan presisi di bawah kondisi percobaan tertentu. *Limit of detection* dan *limit of quantitation* dihitung berdasarkan rerata kemiringan garis dan simpangan baku intersep kurva standar yang diperoleh (Riyanto, 2014).

2.5.3 Presisi

Presisi merupakan nilai ukur yang menunjukkan derajat kesesuaian antara hasil uji individual. Presisi dapat diperoleh dengan cara penyebaran hasil individual dari rata-rata apabila prosedur yang digunakan secara berulang pada sampel yang diambil dari campuran yang homogen. Presisi dapat dinyatakan dengan berbagai cara salah satunya yaitu dengan simpangan baku. Presisi dapat dinyatakan sebagai *repeatability* (keterulangan) dan *reproducibility* atau ketertiruan (Riyanto, 2014).

Menurut Sugian (2006), parameter presisi antara lain:

- a) Keterulangan (*repeatability*)

Keterulangan merupakan kemampuan pengulangan yang mengacu pada variasi dalam pengukuran yang diambil dengan satu ukuran baku pada satu karakteristik *item* oleh analis yang sama.

b) Ketertiruan (*reproducibility*)

Ketertiruan merupakan kemampuan pengulangan yang mengacu pada variasi dalam rerata dari pengukuran yang diambil dengan satu ukuran baku pada satu karakteristik *item* oleh analis yang berbeda.

Repeatability dan *reproducibility* (R&R) yaitu nilai perhitungan alat ukur untuk memberikan hasil yang memiliki arti. Dasar evaluasi nilai R&R dapat dilihat pada tabel berikut:

Tabel 2.2 Dasar evaluasi nilai R&R

Nilai X (mg/kg)	Repeatabilitas	Reproduksibilitas
16	2,6	11
25	3,4	15
50	5,4	24
100	8,5	37
500	24	105
1000	37	165
5000	105	465
10000	165	727
46000	440	1943

Sumber: (ASTM D-4294, 2010)

2.5.4 Akurasi

Akurasi adalah nilai ukur yang menunjukkan derajat kedekatan nilai hasil analis dengan nilai kadar analit yang sebenarnya. Akurasi dapat dinyatakan dengan persen perolehan kembali (% *recovery*) analit yang ditambahkan. Akurasi dapat ditentukan melalui dua cara yaitu, metode simulasi (*spiked-placebo-recovery*) dan metode penambahan baku (*standard addition method*) (Riyanto, 2014).

Uji akurasi (% *recovery*) dapat dilakukan melalui tiga pendekatan umum, yaitu menggunakan SRM (*Standar Reference Material*), melakukan *spiking* terhadap plasebo dan menggunakan metode penambahan standar (*standar addition method*). CRM (*Certified Reference Material*) dapat digunakan untuk menetapkan akurasi. CRM mempunyai nilai tertelusur ke SI dan dapat dijadikan sebagai nilai acuan (*reference value*) untuk nilai sebenarnya. Syarat CRM yang digunakan untuk analisis adalah matriks dari CRM sama dengan matriks sampel. Apabila pada suatu

laboratorium tidak terdapat CRM maka uji akurasi dapat dilakukan dengan menggunakan adisi standar atau bahan yang mirip dengan sampel yang memiliki kandungan analit dengan kemurnian tinggi. Jika proses pengukuran diperoleh hasil nilai rata-rata memiliki selisih dari nilai sebenarnya atau nilai target, proses tersebut dikatakan bias. Bias merupakan kesalahan sistematis (*systematic error*) baik yang melekat dalam metode analisis (misalnya efisiensi ekstraksi) atau disebabkan oleh kontaminasi selama pengujian. Harmita (2004) berpendapat bahwa rentang kesalahan yang diperbolehkan pada setiap konsentrasi analit pada matriks adalah sebagai berikut:

Tabel 2.3 Nilai %Recovery Berdasarkan Nilai Konsentrasi Sampel

Analit pada matriks sampel	Recovery yang diterima (%)
$10 < A \leq 100$ (%)	98-102
$1 < A \leq 10$ (%)	97-103
$0,1 < A \leq 1$ (%)	95-105
$0,01 < A \leq 0,1$ (%)	90-107
$100 \text{ ppb} < A \leq 1 \text{ ppm}$	80-110
$10 \text{ ppb} < A \leq 100 \text{ ppb}$	60-113
$1 \text{ ppb} < A \leq 10 \text{ ppb}$	40-120

Sumber: (Harmita, 2004)

2.5.5 Ketidakpastian Pengukuran

Ketidakpastian pengukuran merupakan ukuran sebaran yang secara layak dapat dikaitkan dengan nilai terukur yang didapatkan dari suatu proses yang memberikan rentang terpusat pada nilai terukur di dalam rentang yang diperkirakan nilai benar berada. Pada dokumen standar “Persyaratan Umum Kompetensi Laboratorium Pengujian dan Laboratorium Kalibrasi” ISO/IEC 17025:2005 diatur persyaratan mengenai ketidakpastian, yaitu dalam butir 5.4.6. dalam standar itu diatur bahwa laboratorium wajib mempunyai dan menerapkan prosedur untuk mengestimasi ketidakpastian pengukuran. Estimasi ketidakpastian pengukuran tersebut harus wajar (*reasonable*) dan didasarkan pada pengetahuan atas unjuk kerja metode dan harus menggunakan data-data yang diperoleh dari pengalaman sebestumnya serta data validasi metode (Riyanto, 2014).

Ketidakpastian pengukuran terdiri dari beberapa komponen. Komponen tersebut dapat dievaluasi dari distribusi statistik hasil seri pengukuran dan dapat

ditandai dengan standar deviasi. Komponen lain yang dapat ditandai oleh standar penyimpangan, dievaluasi dengan cara diasumsikan mengikuti probabilitas distribusi berdasarkan pengalaman atau informasi lainnya. Terdapat dua komponen ketidakpastian diantaranya tipe A ketidakpastian berdasarkan pekerjaan eksperimental dan dihitung dari rangkaian berulang. Tipe B merupakan ketidakpastian yang didasarkan informasi atau data yang dapat dipercaya atau perhitungan estimasi ketidakpastian pengukuran dilakukan dengan tujuan untuk memastikan bahwa data pengukuran tersebut akurat serta memberikan hasil yang valid (Riyanto, 2014).

Ketidakpastian pengukuran ditentukan apabila pengujian memberikan hasil numerik (kuantitatif). Ketidakpastian pengukuran bertujuan untuk menentukan nilai kualitas yang diukur atau nilai benar. Hasil pengukuran dianggap lengkap apabila menampilkan nilai ketidakpastian dalam pengukuran tersebut. Salah satu sumber ketidakpastian pengukuran adalah kesalahan instrumen, misalnya disebabkan oleh efek lingkungan, kesalahan nol dalam pembacaan instrumen, adanya *noise* atau alat-alat gelas yang tidak pernah dikalibrasi, kontruksi neraca yang tidak tepat dan sebagainya (Tetrasari, 2003).

BAB III

METODOLOGI

3.1 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan untuk penelitian ini adalah baku CRM (*Certified Reference Materials*) of Sulfur Mass Concentration in Mineral Oil 0,0-0,1% merek bourestnik dan sampel *crude oil*.

3.2 Alat

Alat-alat yang digunakan untuk penelitian ini adalah Spektrofotometer Fluorosensi Sinar-X *Sulfur Analyzer* merek bourestnik ink tipe ASE-2, plastik miller film transparan x-ray berbahan polikarbonat, wadah sampel, dan gelas beaker 100 mL merk duran.

3.3 Prosedur Kerja

3.3.1 Pengoperasian Alat

Setelah dimasukkan wadah sampel ke dalam *analyzer*, dipilih “*technique*” kemudian pilih “*measurment*” untuk memulai analisis lalu tekan enter. *Range* konsentrasi analisis terdiri dari 3 yaitu S (*small*), M (*medium*), dan L (*large*) maka dipilih pada range S lalu tekan enter. Sampel diberi nama sesuai dengan sampel yang akan diuji lalu tekan enter. Analisis akan selesai 1 kali pengulangan yaitu ± 15 menit. Apabila alat menyarankan untuk pengulangan duplo maka tekan “*yes*” lalu tekan enter. Setelah hasil kadar sulfur keluar dipilih “*print*” lalu enter. Untuk memulai analisis baru dipilih “*exit*”. Setelah selesai pengujian ditutup kembali tempat penutup analisis lalu dimatikan alat dengan menekan tombol *OFF*.

3.3.2 Preparasi Standar dan Sampel

Alat dinyalakan dengan menekan tombol *ON* lalu ditunggu selama ± 2 jam. Wadah sampel dibuat dengan memberi alas film transparan jenis polikarbonat dan dipastikan tidak ada pengkerutan pada alas film. Sampel dan standar dimasukkan ± 7 gram ke dalam wadah sampel yang telah dibuat sampai alasnya terisi rata oleh sampel dan standar. Masing-masing wadah yang telah berisi sampel dan standar ditutup dengan tutup wadah.

3.3.3 Analisa Kadar Sulfur

Wadah sampel yang telah berisi sampel dimasukkan ke dalam tempat *analyzer* alat XRF lalu ditutup. *Range* pengukuran ditentukan sesuai besarnya konsentrasi sulfur (*small*). Hasilnya ditunggu ± 15 menit kemudian print hasil yang diperoleh.

3.3.4 Verifikasi Metode Analisis

3.3.4.1 Penentuan Linieritas

Linieritas ditentukan menggunakan standar CRM sulfur konsentrasi 0;0,0005;0,001;0,0025;0,005;0,01;0,03;0,06; dan 0,1%. Masing-masing konsentrasi tersebut dimasukkan ke dalam wadah sampel lalu ditutup dengan penutup wadah. Wadah sampel yang telah berisi standar dimasukkan ke dalam tempat *analyzer* alat XRF lalu ditutup. Pengulangan pengujian dilakukan sebanyak 2 kali (*duplo*) pada setiap konsentrasi. Kurva kalibrasi dibuat dengan memplotkan antara konsentrasi standar CRM terhadap intensitas pada masing-masing konsentrasi lalu akan diperoleh persamaan regresi $y=ax+b$.

3.3.4.2 Penentuan LOD dan LOQ

Standar CRM sulfur konsentrasi 0;0,0005;0,001;0,0025;0,005;0,01;0,03;0,06; dan 0,1% masing-masing konsentrasi tersebut dimasukkan ke dalam wadah sampel lalu ditutup dengan penutup wadah. Wadah sampel yang telah berisi standar dimasukkan ke dalam tempat *analyzer* alat XRF lalu ditutup. Pengulangan pengujian dilakukan sebanyak 2 kali (*duplo*) pada setiap konsentrasi. Intensitas yang terbaca dapat digunakan untuk menentukan nilai LOD dan LOQ. LOD dan LOQ dapat ditentukan secara statistik melalui garis regresi linear dari kurva kalibrasi, yaitu menggunakan persamaan (1) dan (2) sebagai berikut:

$$LOD = \frac{3 \times s_{y/x}}{\text{slope}} \dots\dots\dots(1)$$

$$LOQ = \frac{10 \times s_{y/x}}{\text{slope}} \dots\dots\dots(2)$$

Keterangan:

Slope = kemiringan grafik

S y/x = simpangan deviasi residual

Simpangan deviasi residual dapat dihitung melalui persamaan (3).

$$s y/x = \frac{\sqrt{\sum(y_i - \bar{y})^2}}{n-2} \dots\dots\dots(3)$$

3.3.4.3 Penentuan Presisi

Nilai presisi dapat ditentukan dengan menghitung nilai standar deviasi dari 10 kali pengulangan sampel dibagi dengan rata-rata dari hasil pengulangan tersebut kemudian dikalikan dengan 100%. Nilai presisi ditentukan melalui persamaan (4) dan (5). Untuk nilai CV Horwitz, 2/3 CV Horwitz, repeatabilitas, dan reproduibilitas dapat ditentukan menggunakan persamaan (6), (7), (8), dan (9).

$$SD = \frac{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2}}{n-1} \dots\dots\dots(4)$$

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots(5)$$

$$CV \text{ Horwitz} = 2^{1-0,5 \log c} \dots\dots\dots(6)$$

$$2/3 \text{ CV Horwitz} = 2/3 \times 2^{1-0,5 \log c} \dots\dots\dots(7)$$

$$\text{Repeatabilitas} = 0,4347 \times ((Y \times 10000)^{0,6446}) / 10000 \dots\dots\dots(8)$$

$$\text{Reproduibilitas} = 1,9182 \times ((Y \times 10000)^{0,6446}) / 10000 \dots\dots\dots(9)$$

Keterangan:

Y = rata-rata konsentrasi total sulfur (% b/b)

3.3.4.4 Penentuan Control Chart

Nilai *control chart* digunakan untuk membuktikan bahwa sampel yang digunakan masih dalam kondisi yang baik jika tetap berada pada *range* rata-rata kadar sampel dan tidak melewati batas UWL dan LWL. *Control chart* ditentukan dengan menghitung rata-rata 10 kali pengulangan sampel dan dibuat grafik yang menghubungkan antara waktu dalam analisis dengan nilai rata-rata, UCL, UWL, LWL, serta LCL. Control chart dapat ditentukan menggunakan persamaan (9), (10), (11), dan (12).

$$UCL = \text{rata-rata} + (3 \times SD) \dots\dots\dots(9)$$

$$UWL = \text{rata-rata} + (2 \times SD) \dots\dots\dots(10)$$

$$LWL = \text{rata-rata} - (2 \times SD) \dots\dots\dots(11)$$

$$LCL = \text{rata-rata} - (3 \times SD) \dots\dots\dots(12)$$

3.3.4.5 Penentuan Akurasi

Nilai akurasi ditentukan dengan analisis standar CRM sebanyak 4 kali pengulangan. Hasil yang diperoleh dari alat dibandingkan dengan nilai asli yang ada pada sertifikat CRM. Akurasi dapat ditentukan menggunakan persamaan (13) dan (14).

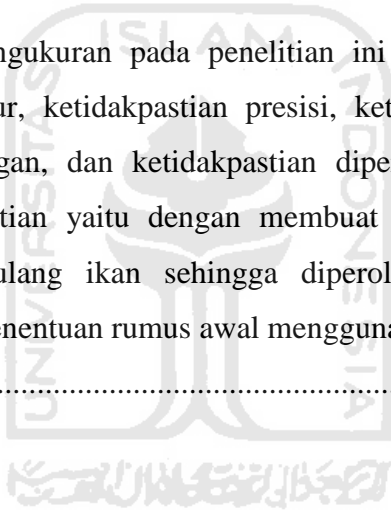
$$\% \text{ Trueness} = \frac{\text{konsentrasi yang diperoleh}}{\text{konsentrasi pada sertifikat}} \times 100\% \dots\dots\dots(13)$$

$$\% \text{ Bias} = \left| \frac{x - \mu}{\mu} \right| \times 100\% \dots\dots\dots(14)$$

3.3.4.6 Penentuan Ketidakpastian Pengukuran

Ketidakpastian pengukuran pada penelitian ini meliputi ketidakpastian konsentrasi asal sulfur, ketidakpastian presisi, ketidakpastian %Recovery, ketidakpastian gabungan, dan ketidakpastian diperluas. Langkah pertama penentuan ketidakpastian yaitu dengan membuat skema kerja, kemudian membuat diagram tulang ikan sehingga diperoleh hasil ketidakpastian pengukuran dengan penentuan rumus awal menggunakan persamaan (15).

$$Y = a(x) + b \dots\dots\dots(15)$$



BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Verifikasi Metode Penentuan Sulfur

Verifikasi merupakan suatu bentuk konfirmasi yang sangat berperan penting untuk membuktikan bahwa suatu metode analisis yang digunakan di laboratorium telah memenuhi syarat-syarat yang ditetapkan. Oleh karena itu, analisis tersebut akan menghasilkan data yang dapat dipercaya.

Penelitian ini menguji sulfur dalam sampel *crude oil* menggunakan alat spektrofotometer X-Ray Fluorescence *Energy Dispersive Sulfur Analyzer*. Alat ini mampu menganalisis kandungan sulfur yang terdapat pada sampel dalam kadar yang kecil. Alat sebelum penggunaan harus didiamkan terlebih dahulu selama 2 jam untuk mengkondisikan alat tersebut agar bekerja secara optimal. Sampel yang diuji masuk ke dalam rentang konsentrasi rendah, yang berarti tidak lebih dari 0,1%, oleh karena itu menggunakan standar CRM dengan konsentrasi 0,0-0,1%. Plastik miller film transparan yang digunakan dalam pengujian ini yaitu berbahan polikarbonat karena bahan tersebut dapat tahan terhadap sampel, sangat transparan, dan yang paling utama adalah bebas dari sulfur. Plastik miller film ini digunakan sebagai alas pada wadah sampel, sehingga pada saat pembuatan tidak boleh sedikitpun terkena sidik jari, bocor, mengkerut, ataupun terkena kontaminasi bahan lain karena dapat mempengaruhi pembacaan kadar sulfur, merusak alat, dan dapat mempengaruhi jumlah sinar-X yang ditransmisikan. Wadah sampel yang digunakan juga tidak boleh terdapat kontaminasi dari bahan lain. Oleh karena itu, pada saat pencucian wadah sampel menggunakan xilen untuk meluruhkan sisa-sisa minyak yang terdapat pada wadah, sehingga pada saat digunakan wadah sampel sudah bersih dan terhindar dari kontaminasi.

Menurut Harvey (2000), parameter yang digunakan untuk verifikasi berdasarkan pada *control chart* UCL, UWL, LCL, dan LWL. Riyanto (2014) mengatakan parameter yang harus dipenuhi untuk melakukan verifikasi metode yaitu linearitas, *limit of detection* (LOD), dan *limit of quantitation* (LOQ), presisi, dan akurasi. Verifikasi pada penelitian ini menggunakan masing-masing parameter

yang telah dimaksudkan Harvey dan Riyanto yaitu *control chart*, linearitas, *limit of detection* (LOD), dan *limit of quantitation* (LOQ), presisi, dan akurasi.

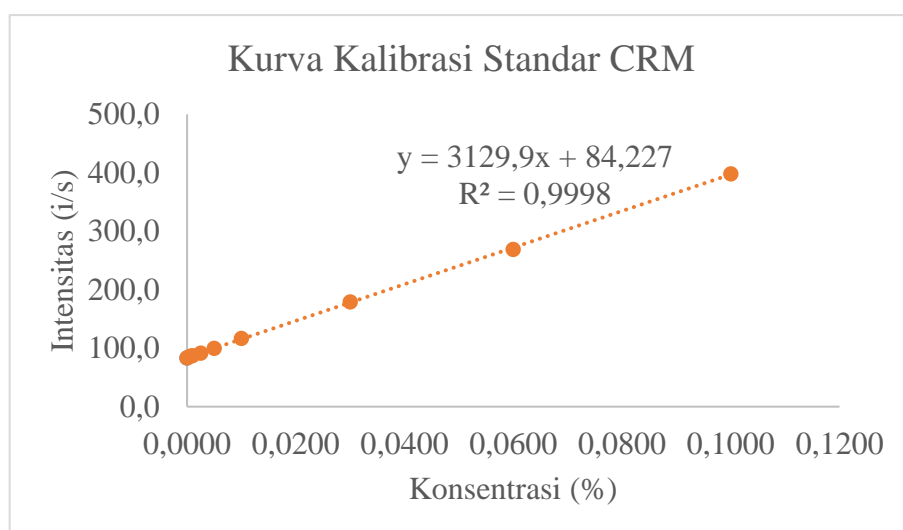
4.1.1 Linieritas Kurva Kalibrasi Standar

Linieritas pada pengujian sulfur ini didapatkan dari kurva kalibrasi sembilan larutan standar CRM yang mengacu pada ASTM D-4294 yang sudah diketahui konsentrasinya yaitu 0,000;0,0005;0,0010;0,0025;0,0050;0,0100;0,0300;0,0600; dan 0,1000%. Data untuk pembuatan kurva kalibrasi disajikan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Data Larutan Standar Sulfur

Konsentrasi (%)	Intensitas 1 (i/s)	Intensitas 2 (i/s)	Rata rata
0,0000	83,9	83,4	83,7
0,0005	86,4	86,4	86,4
0,0010	87,0	87,1	87,1
0,0025	91,3	91,6	91,5
0,0050	99,6	99,7	99,7
0,0100	117,0	117,0	117,0
0,0300	180,0	179,0	179,5
0,0600	269,0	269,0	269,0
0,1000	398,0	399,0	398,5

Berdasarkan tabel 4.1 data larutan standar sulfur tersebut, dapat diperoleh kurva kalibrasi yang menghasilkan regresi linier $y=ax+b$ dimana y adalah intensitas larutan standar, a adalah slope dan b adalah intersep. Hubungan antara konsentrasi larutan standar dan intensitas dapat dilihat pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1 Kurva Kalibrasi Larutan Standar Sulfur

Kurva kalibrasi yang telah dibuat menghasilkan nilai koefisien korelasi dan koefisien determinasi yang dapat dilihat pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Hasil Kurva Kalibrasi Standar Sulfur

Komponen	Slope	Intersep	Koefisien	Koefisien
			Korelasi (r)	Determinasi (R ²)
CRM Sulfur	3129,9	84,227	0,9999	0,9998

Berdasarkan kurva kalibrasi tersebut, diperoleh nilai regresi linier yaitu $y=3129,9x + 84,227$. Hasil nilai koefisien korelasi yang diperoleh menunjukkan adanya korelasi yang linier. Hal ini ditunjukkan dengan nilai koefisien korelasi 0,9999. Koefisien korelasi dikatakan semakin baik jika nilai yang diperoleh mendekati angka 1. Nilai koefisien determinasi menunjukkan hubungan dekat antara regresi linier dengan titik data yang sebenarnya yang menggambarkan keakuratan analisis suatu metode. Menurut Chan (2004), nilai koefisien determinasi yang baik yaitu $\geq 0,997$. Berdasarkan hasil yang diperoleh dari kurva kalibrasi standar sulfur antara konsentrasi dengan intensitas, nilai koefisien determinasi yang diperoleh menunjukkan nilai 0,9998 yang berarti adanya hubungan yang linier antara variabel konsentrasi larutan standar dan intensitas. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa hasil uji linieritas dapat diterima.

4.1.2 Limit of Detection (LOD) dan Limit of Quantitation (LOQ)

Penentuan nilai *limit of detection* (LOD) dan *limit of quantitation* (LOQ) dapat diperoleh dari kurva kalibrasi larutan standar sulfur. *Limit of detection* (LOD) merupakan batas terkecil nilai konsentrasi yang dapat dideteksi oleh alat, bertujuan untuk mengetahui nilai terkecil konsentrasi dari deret standar yang masih dapat diterima. *Limit of quantitation* (LOQ) merupakan batas kuantitasi terkecil yang dideteksi alat dalam tingkat kecermatan yang baik. LOQ bertujuan untuk mengetahui nilai konsentrasi terkecil yang dapat dideteksi alat dengan nilai tersebut masih dapat memberikan ketelitian analisis. Oleh karena itu, LOD dan LOQ merupakan parameter yang penting dalam proses verifikasi, dengan mengetahui nilai LOD dan LOQ maka dapat menentukan nilai terkecil yang dapat terbaca oleh alat. Hasil dari penentuan LOD dan LOQ dapat dilihat pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Hasil *Limit of Detection* (LOD) dan *Limit of Quantitation* (LOQ) Standar Sulfur

Data	Hasil
Slope	3129,9
Intersep	84,227
n	9
Sy/x	1,5065
LOD	0,0014% b/b
LOQ	0,0048% b/b

Berdasarkan tabel 4.3 hasil LOD dan LOQ standar sulfur, didapatkan hasil Sy/x sebesar 1,5065. Nilai *limit of detection* (LOD) yang diperoleh dari standar sulfur sebesar 0,0014% b/b yang berarti nilai terkecil konsentrasi standar yang dapat dideteksi oleh alat adalah 0,0014% b/b, sedangkan nilai *limit of quantitation* (LOQ) yang didapatkan dari standar sulfur sebesar 0,0048% b/b yang merupakan nilai kuantitasi terkecil dari konsentrasi standar yang masih dapat diterima oleh alat apabila dilakukan analisis dapat memberikan kecermatan yaitu 0,0048% b/b. Hasil dari LOD dan LOQ yang diperoleh dapat dilihat bahwa hasil nilai yang didapatkan lebih kecil atau lebih rendah dari konsentrasi kadar sulfur, sehingga dapat disimpulkan bahwa alat spektrofotometer XRF memiliki respon dengan tingkat akurasi yang baik.

4.1.3 Penentuan Presisi

Penentuan presisi pada penelitian ini dilakukan dengan mengukur sebanyak 10 kali sampel menggunakan alat spektrofotometer XRF. Penentuan presisi bertujuan untuk membuktikan kedekatan hasil ukur dalam 10 kali pengulangan tersebut. Presisi semakin baik apabila dalam serangkaian pengulangan menghasilkan nilai yang tidak berbeda jauh. Presisi ditentukan dengan membandingkan nilai simpangan baku (SD) dengan nilai rata-rata dari serangkaian pengulangan yang homogen dan dikalikan 100, sehingga menghasilkan persen *Relative Standard Deviasion* (RSD). Menurut Riyadi (2009), nilai %RSD yang baik yaitu <2%, semakin kecil nilai standar deviasi yang diperoleh maka semakin kecil pula nilai koefisien variasinya. Semakin kecil nilai %RSD maka semakin presisi pengujian tersebut. Hasil dari penentuan presisi pada pengujian ini dapat dilihat pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Hasil Pengujian Presisi Kadar Sulfur pada *Crude Oil*

Pengulangan	Kadar (% b/b)
1	0,0570
2	0,0583
3	0,0566
4	0,0587
5	0,0576
6	0,0581
7	0,0595
8	0,0599
9	0,0568
10	0,0594
Rata rata	0,0582
SD	0,0012
%RSD	2,0229
%CV Horwitz	6,1372
2/3 %CV Horwitz	4,0915

Berdasarkan tabel 4.4 hasil penentuan presisi kadar sulfur, didapatkan nilai simpangan baku sebesar 0,0035. Nilai persen *Relative Standard Deviation* (RSD) yang diperoleh sebesar 2,0229% sehingga perlu dihitung nilai CV Horwitz karena nilai %RSD yang didapatkan lebih dari 2%. Metode dengan tingkat presisi yang tinggi apabila nilai 2/3 CV Horwitz lebih besar dari nilai %RSD yang diperoleh. Nilai CV Horwitz pada pengujian ini didapatkan nilai sebesar 6,1372%, sedangkan untuk 2/3 CV Horwitz yaitu 4,0915%. Hal ini membuktikan bahwa metode yang digunakan memiliki tingkat presisi yang baik dan memenuhi persyaratan keberterimaan, dapat dilihat bahwa nilai pengujian dalam 10 kali pengulangan relatif konstan.

4.1.4 Penentuan Repeatabilitas dan Reprodusibilitas

Repeatabilitas merupakan uji presisi yang digunakan untuk mengetahui tingkat presisi suatu metode pengujian dalam serangkaian pengulangan pengujian yang dilakukan oleh satu analis, menggunakan alat yang sama, dalam waktu yang sama dan relatif singkat, dilakukan di laboratorium yang sama, serta menggunakan metode yang sama. Penelitian ini menentukan repeatabilitas dengan 10 kali pengulangan pengujian sampel dalam waktu, alat, metode, laboratorium, dan analis yang sama. Sampel yang digunakan dalam pengujian ini yaitu sampel *crude oil*.

Repeatabilitas juga bertujuan sebagai uji konsistensi hasil pengujian yang dilakukan oleh analis, mengetahui kestabilan instrumen yang digunakan, dan mengetahui apakah metode yang digunakan sesuai untuk pengujian tersebut. Semakin kecil nilai repeatabilitas maka semakin presisi dan semakin konstan hasil yang diperoleh. Menurut ASTM D-4294, nilai repeatabilitas dikatakan baik apabila hasilnya adalah tidak lebih dari 0,0037% untuk konsentrasi sulfur $\leq 0,1\%$. Untuk mendapatkan nilai repeatabilitas yang baik dapat dilakukan dengan berbagai cara yaitu dengan menggunakan alat-alat yang telah terkalibrasi, melakukan pengujian di laboratorium yang telah terakreditasi, dan pengujian dilakukan oleh analis yang telah tersertifikasi sehingga dapat menambah peluang untuk mendapatkan nilai repeatabilitas yang baik. Hasil dari penentuan repeatabilitas pada contoh uji *crude oil* secara spektrofotometri *X-ray Fluorescence Energy Dispersive* menggunakan rumus yang terdapat pada ASTM D-4294 yang hasilnya disajikan pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5 Hasil Uji Repeatabilitas Kadar Sulfur pada *Crude Oil*

Pengulangan	Kadar (% b/b)
1	0,0570
2	0,0583
3	0,0566
4	0,0587
5	0,0576
6	0,0581
7	0,0595
8	0,0599
9	0,0568
10	0,0594
Rata rata	0,0582
Repeatabilitas	0,0026

Berdasarkan tabel 4.5 hasil uji repeatabilitas kadar sulfur pada *crude oil* didapatkan nilai repeatabilitas sebesar 0,0026% b/b yang menunjukkan bahwa dalam 10 kali pengulangan tingkat keterulangan yang dihasilkan sangat tinggi. Oleh karena itu, nilai repeatabilitas tersebut dapat diterima karena hasil yang diperoleh terbilang sangat kecil dan tidak lebih dari 0,0037%, sehingga metode yang digunakan dalam pengujian ini dapat dipakai karena memiliki tingkat presisi yang baik.

Pengujian selanjutnya adalah penentuan nilai reproduibilitas. Reproduibilitas merupakan uji presisi yang digunakan untuk mengetahui tingkat presisi suatu metode pengujian dalam serangkaian pengulangan pengujian yang ditentukan menggunakan alat ukur yang sama, dilakukan di laboratorium yang sama, menggunakan metode yang sama, namun dilakukan oleh analis yang berbeda, dan dalam waktu yang berbeda pula. Reproduibilitas bertujuan untuk menentukan ketertiruan suatu hasil pengukuran yang dilakukan oleh analis yang berbeda namun menggunakan metode yang sama. Semakin kecil nilai reproduibilitas yang diperoleh, maka tingkat ketertiruan yang dihasilkan semakin tinggi. Penentuan reproduibilitas pada penelitian ini menggunakan sampel yang sama yaitu *crude oil* yang masing-masing analis melakukan pengulangan pengujian sebanyak 7 kali. Menurut ASTM D-4294, reproduibilitas hasilnya dikatakan baik apabila diperoleh hasil $\leq 0,0165\%$. Hasil dari penentuan reproduibilitas pada contoh uji *crude oil* secara spektrofotometri *X-Ray Fluorescence Energy Dispersive* menggunakan rumus yang terdapat pada ASTM D-4294 yang hasilnya disajikan pada Tabel 4.6.

Tabel 4.6 Hasil Uji Reproduibilitas Kadar Sulfur pada Crude Oil

Pengulangan	Kadar Sulfur (% b/b)	
	Analisis 1	Analisis 2
1	0,0570	0,0611
2	0,0583	0,0598
3	0,0566	0,0584
4	0,0587	0,0604
5	0,0576	0,0624
6	0,0581	0,0596
7	0,0599	0,0605
Rata-rata	0,0601	
Reproduibilitas	0,0119	

Berdasarkan tabel 4.6 hasil uji reproduibilitas kadar sulfur pada *crude oil* diperoleh nilai reproduibilitas sebesar 0,0119% b/b yang menunjukkan bahwa dalam 7 kali pengulangan hasil uji reproduibilitas tingkat ketertiruan dari kadar sulfur yang dihasilkan oleh masing-masing analis sangat tinggi. Oleh karena itu, nilai reproduibilitas tersebut dapat diterima karena hasil yang diperoleh terbilang

sangat kecil dan tidak lebih dari 0,0165%, sehingga metode yang digunakan dalam pengujian ini dapat dipakai karena memiliki tingkat presisi yang baik.

4.1.5 Penentuan Akurasi

Akurasi merupakan salah satu parameter verifikasi yang bertujuan untuk mengetahui seberapa akurat nilai hasil pengujian dengan membandingkan nilai hasil pengujian dengan nilai yang sebenarnya. Akurasi juga digunakan sebagai uji perolehan kembali yang dinyatakan dalam (%*Recovery*). Hasil uji %*Recovery* dikatakan baik apabila diperoleh hasil yang mendekati 100%. Penelitian ini menggunakan standar CRM (*Certified Reference Material*) 0,1% dengan menganalisis sebanyak 7 kali pengulangan kemudian dibandingkan dengan konsentrasi CRM yang ada pada sertifikat. Menurut Harmita (2004), apabila konsentrasi analit yang digunakan $0,1\% < A \leq 1\%$ maka persen perolehan kembali yang dapat diterima adalah 95% sampai 105%. Hasil dari penentuan uji akurasi pada CRM 0,1% secara spektrofotometri *X-Ray Fluorescence Energy Dispersive* disajikan pada Tabel 4.7.

Tabel 4.7 Hasil Uji Akurasi

Pengulangan	Konsentrasi Uji (%)
1	0,1017
2	0,1042
3	0,1014
4	0,1024
5	0,1009
6	0,1018
7	0,1021
Rata-rata	0,1021
Konsentrasi CRM yang sebenarnya	0,1
% <i>Trueness</i>	102,0714
%Bias	2,0714

Berdasarkan tabel 4.7 hasil uji akurasi menggunakan CRM dengan nilai konsentrasi sebenarnya sebesar 0,1%, dihasilkan nilai persen perolehan kembali yaitu sebesar 102,0714%. Hal tersebut menunjukkan bahwa hasil uji akurasi dapat diterima karena berada pada rentang 95% dan 105%. Dapat disimpulkan bahwa metode analisis memiliki keakuratan yang baik. Sedangkan hasil uji %bias

diperoleh sebesar 2,0714%. %bias merupakan ukuran kesalahan ketika melakukan uji akurasi. Pengujian dapat dikatakan sangat akurat apabila memperoleh nilai %bias mendekati angka 0% dan %trueness mendekati angka 100%. Beberapa kesalahan yang dapat mempengaruhi besarnya %bias antara lain adalah adanya kontaminasi dari bahan lain, sehingga menyebabkan nilai konsentrasi hasil pengujian berbeda dengan nilai konsentrasi yang sebenarnya.

4.2 Penentuan *Control Chart*

Control chart merupakan uji statistika yang menggambarkan sebuah grafik batas kendali atas dan batas kendali bawah yang mengontrol sebuah pengujian selama dalam beberapa waktu. *Control chart* bertujuan untuk mengetahui perubahan-perubahan yang terjadi dalam waktu tertentu terhadap hasil uji, mengidentifikasi faktor-faktor yang menyebabkan penyimpangan dalam suatu pengujian, maupun gejala-gejala penyimpangan dengan melihat pada grafik yang telah dibuat. Menurut Harvey (2000), rumus yang digunakan untuk menggambarkan grafik *control chart* yaitu UCL (*Upper Control Limits*), UWL (*Upper Warning Limits*), LWL (*Lower Warning Limits*), LCL (*Lower Control Limits*). Hasil uji yang baik dan dikatakan tidak ada penyimpangan apabila dalam proses pengujian dalam waktu tertentu dan dikontrol oleh grafik *control chart* tidak melewati garis-garis UCL, UWL, LWL, dan LCL. Oleh karena itu, jika hasil uji yang diperoleh semakin stabil dan konstan, maka semakin valid metode uji dan alat ukur yang digunakan. Penyimpangan yang terjadi dalam penentuan *control chart* dapat dihindari dengan melakukan pengujian menggunakan instrumen yang telah terkalibrasi dan dilakukan oleh analis yang kompeten. Penelitian ini menentukan uji *control chart* dengan melakukan pengujian pada sampel *crude oil* dengan 10 kali pengulangan, kemudian melakukan pengujian contoh uji selama 5 hari berturut-turut. Hasil pengujian tersebut akan memberikan data rata-rata hasil pengujian dan simpangan baku yang kemudian dibuat untuk menggambarkan grafik *control chart*. Hasil dari penentuan uji *control chart* pada sampel *crude oil* secara spektrofotometri *X-Ray Fluorescence Energy Dispersive* disajikan pada Tabel 4.8 dan 4.9.

Tabel 4.8 Hasil Uji Penentuan Batas Kendali

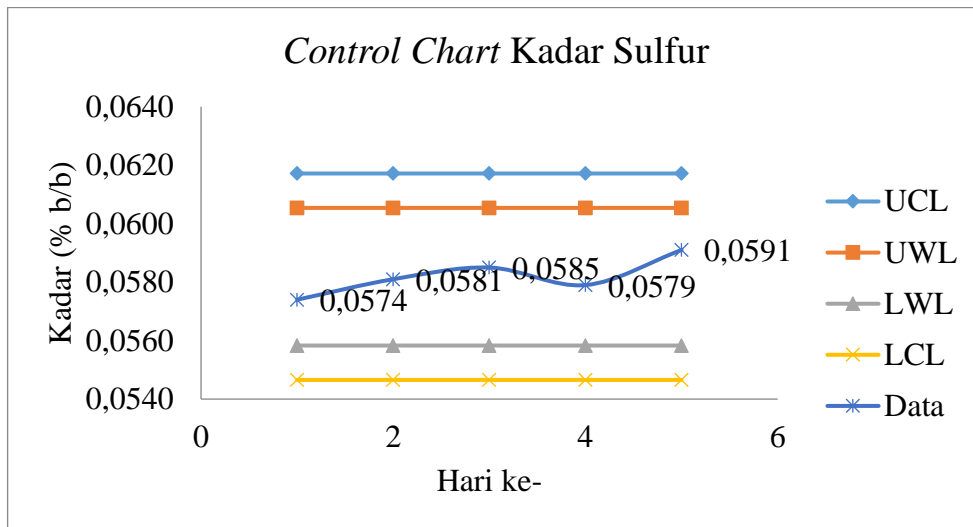
Pengulangan	Kadar (% b/b)
1	0,0570
2	0,0583
3	0,0566
4	0,0587
5	0,0576
6	0,0581
7	0,0595
8	0,0599
9	0,0568
10	0,0594
Rata rata	0,0582
SD	0,0012
UCL	0,0617
UWL	0,0605
LWL	0,0558
LCL	0,0547

Berdasarkan tabel 4.8 hasil uji batas kendali tersebut, diperoleh batas kendali UCL, UWL, LCL, dan LWL yang selanjutnya dapat digunakan untuk menggambarkan grafik *control chart*.

Tabel 4.9 Hasil Uji Kontrol Kadar Sulfur

Hari Ke-	Kadar Sulfur (% b/b)
1	0,0574
2	0,0581
3	0,0585
4	0,0579
5	0,0591
Rata-rata	0,0582

Berdasarkan tabel 4.9 hasil uji kontrol kadar sulfur selama 5 hari, diperoleh nilai kadar sulfur yang dapat dikontrol dalam grafik *control chart* yang disajikan pada gambar 4.2.



Gambar 4.2 Control Chart Kadar Sulfur

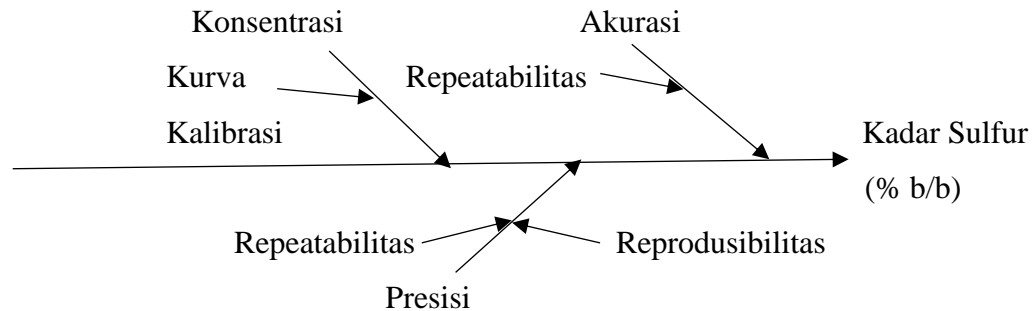
Berdasarkan gambar 4.2 *control chart* kadar sulfur, diperoleh nilai pengujian kadar sulfur dalam 5 hari berturut-turut tidak melewati batas kendali atas dan batas kendali bawah. Grafik tersebut menunjukkan bahwa nilai hasil uji kadar sulfur cukup stabil dan tidak terjadi perubahan yang signifikan. Hal ini dapat disimpulkan bahwa alat spektrofotometer *X-Ray Fluorescence Energy Dispersive* dapat memberikan hasil pengujian yang valid dan dapat diterima.

Pengujian kadar sulfur dalam *crude oil* tersebut juga memberikan nilai hasil uji dengan kadar sulfur yang cukup kecil. Hal ini menunjukkan bahwa *crude oil* dapat digunakan untuk bahan baku bahan bakar seperti bensin, solar, dan avtur karena spesifikasi yang diperlukan sudah terpenuhi yaitu kecilnya kandungan unsur *non hidrokarbon* dalam contoh uji *crude oil* sehingga tidak memerlukan biaya yang tinggi dalam pengolahannya.

4.3 Penentuan Estimasi Ketidakpastian Pengukuran

Estimasi ketidakpastian pengukuran merupakan suatu ukuran ketidakpastian yang terdapat dalam suatu pengukuran yang dapat diketahui dengan mengukur setiap parameter pengujian penyumbang ketidakpastian. Semakin kecil nilai suatu ketidakpastian, maka pengujian yang dilakukan semakin baik dan akurat. Langkah pertama untuk menentukan estimasi ketidakpastian adalah membuat skema kerja lalu dari skema kerja dapat dibuat diagram tulang ikan yang berasal dari rumus penentuan kadar, sehingga bisa ditentukan ketidakpastian baku,

ketidakpastian gabungan, dan ketidakpastian diperluas. Diagram tulang ikan pada penelitian ini disajikan pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Diagram Tulang Ikan

Ketidakpastian baku yang didapatkan dari penelitian ini kemudian digunakan untuk menghitung ketidakpastian gabungan dan ketidakpastian diperluas dengan selang kepercayaan 95%. Parameter dari ketidakpastian yang digunakan dari penelitian ini yaitu konsentrasi sulfur, presisi, dan %*recovery*. Hasil dari ketidakpastian tersebut dapat dilihat pada Tabel 4.10.

Tabel 4.10 Hasil Estimasi Ketidakpastian Sulfur

No	Ketidakpastian Asal	Nilai (x)	Satuan	$\mu(x)$	$\mu(x)/x$	$(\mu(x)/x)^2$
Konsentrasi						
1	Asal	0,0582	% b/b	0,0003	0,0052	2,6583E-05
2	Presisi	1	%	0,1094	0,1094	1,1964E-02
3	Akurasi	102,0714	%	0,0010	1E-05	9,1516E-11
Jumlah						1,1990E-02
Akar						1,0950E-01
Ketidakpastian Gabungan						0,0064 % b/b
Ketidakpastian Diperluas						0,0127 % b/b

Berdasarkan nilai ketidakpastian tersebut, dapat ditentukan persentase penyumbang estimasi ketidakpastian pengukuran. Hasil persentase pengukuran ketidakpastian disajikan pada Tabel 4.11.

Tabel 4.11 Kontribusi Penyumbang Ketidakpastian

No	Ketidakpastian Asal	%
1	Konsentrasi Asal	0,2217
2	Presisi	99,1783
3	Akurasi	7,63E-07
Jumlah		100

Kontribusi penyumbang ketidakpastian terbesar yaitu presisi dan kontribusi penyumbang ketidakpastian terkecil berasal dari konsentrasi asal. Parameter presisi dinyatakan sebagai penyumbang ketidakpastian terbesar yang mempengaruhi pengujian dapat dikarenakan pada saat pengujian sampel, botol sampel tidak dihomogenkan terlebih dahulu sehingga mempengaruhi pembacaan.



BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa:

1. Hasil verifikasi metode analisis sulfur pada contoh uji *crude oil* secara spektrofotometri *X-Ray Fluorescence Energy Dispersive* di PPPTMGB Lemigas menunjukkan hasil yang valid yaitu, nilai koefisien determinasi (R^2) sebesar 0,9998 dan koefisien korelasi (r) sebesar 0,9999. Nilai LOD dan LOQ standar sulfur masing-masing sebesar 0,0014% b/b dan 0,00048% b/b. Nilai presisi (%RSD) dari kadar sulfur sebesar 2,0229%, sedangkan nilai $2/3$ %CV Horwitz sebesar 4,0915%. Nilai repeatabilitas dan reproduibilitas kadar sulfur masing-masing sebesar 0,0026% dan 0,0119%. Nilai akurasi (%*trueness*) standar sulfur sebesar 102,0714%, sedangkan nilai %bias sebesar 2,0714%.
2. Hasil analisis kadar sulfur pada contoh uji *crude oil* secara spektrofotometri *X-Ray Fluorescence Energy Dispersive* di PPPTMGB Lemigas yang diperoleh cukup kecil yaitu sebesar 0,0582% b/b, yang artinya contoh uji dalam kondisi yang baik dan masuk dalam spesifikasi untuk bahan baku bahan bakar yang mensyaratkan kandungan sulfur sekecil mungkin.

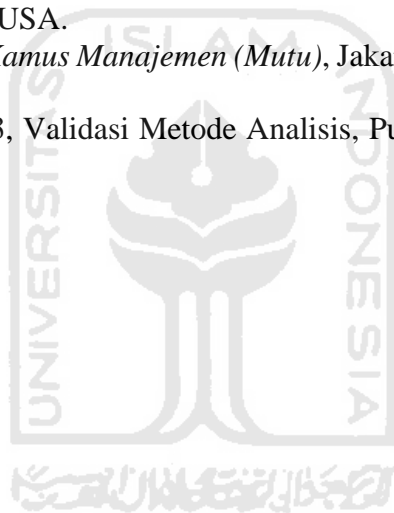
5.2 Saran

Berdasarkan hasil verifikasi uji kadar sulfur pada contoh uji *crude oil* secara spektrofotometri *X-Ray Fluorescence Energy Dispersive* di PPPTMGB Lemigas, disarankan untuk melakukan verifikasi secara berkala menggunakan metode ini karena pengujian cukup mudah dan diperoleh hasil yang cukup baik sehingga dapat mengurangi kesalahan dan penyimpangan yang mungkin terjadi. Perlu diperhatikan pada saat pemasangan plastik miller film transparan pada wadah sampel agar melakukan dengan hati-hati agar tidak menyebabkan pengkerutan dan meninggalkan sidik jari yang dapat mempengaruhi hasil uji. Sebaiknya melakukan uji *control chart* dalam rentang waktu mingguan agar memperoleh hasil keakuratan yang maksimal. Apabila melakukan verifikasi metode akan lebih baik jika dilakukan dengan sangat teliti oleh analis yang kompeten dan menggunakan alat yang telah terkalibrasi, sehingga diperoleh hasil uji yang valid dan dapat dipercaya.

DAFTAR PUSTAKA

- ASTM D-4294, 2010, *Standart Test Method For Sulfur in Pteroleum and Petroleum Products By Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*, US: Jurnal ASTM Internasional
- Anwar D.M., 1992, *Mempelajari Intensitas Pendaflour Hidrokarbon dalam Beberapa Media Dengan Metoda Fluometri*, Bogor: Sekolah Tinggi Kimia Bogor Akademi Kimia Analisis YKPI.
- Branan C., 2002, *Rule of Thumb for Chemical Engineer*, Yogyakarta: Universitas Gadjah Mada.
- Dwi Lestari. A. Dkk, 2012, *Makalah Kimia Anorganik Oksigen dan Sulfur*, Jambi: Universitas Jambi
- Ermer, M., 2006, *Method Validation in Pharmaceutical Analysis : A guide to best practice*, New Jersey: John Wiley & Sons.
- Fatimah. Soja, 2003, *Kalibrasi dan Perawatan Spektrofotometer UV-Vis*, Bandung: Kimia FPMIPA UPI.
- Gosseau. D., 2009, *Introduction to XRF Spectroscopy*, New York: Plenum.
- Hardjono. A, 2001, *Teknologi Minyak Bumi*, Yogyakarta: Gadjah Mada University Press.
- Harmita, 2004, *Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Pelaksanaannya, Pharmaceutical Sciences and Research (PSR)*, 1 (3): 117-135.
- Harvey. David, 2000, *Modern Analytical Chemistry*, USA: The-McGraw-Hill Companies.
- Hendayana. Sumar, 1994, *Kimia Analitik Instrumen*, Semarang: IKIP Semarang Press.
- Hossain A., 2010, *Biodiesel Production from Waste Soybean Oil Biomass as Renewable Energy and Evironmental Recycled Process*, Kuala Lumpur Malaysia: Institute of Biological Sciences.
- ISO/IEC 17025, 2005, Edisi Kedua (Versi Bahasa Indonesia). “*Persyaratan Umum Kompetensi Laboratorium Pengujian dan Laboratorium Kalibrasi*” oleh Komite Akreditasi Nasional.
- Jamaludin. Agus,. Dan Darma A., 2012, *Analisis kerusakan X-ray Fluorosence*, Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir BATAN
- Kantasubrata, 2011, *Penelitian Validasi dan Verifikasi Metode Pengujian, Disampaikan dalam Pelatihan Validasi dan Verifikasi*, Jakarta: Badan Standarisasi Nasional
- Khopkar., S.M. 2003, *Konsep Dasar Kimia Analitik*. UI Press: Jakarta.
- Mudjihardjo. 2006. *Pengetahuan Minyak Bumi dan Minyak Bakar*. Cepu: PT Akamigas.
- Nur Addina. Kurnia, 2018, *Potensi Biobriket dari Limbah Mahkota Nanas (Ananas Comosus (L) Merr) Sebagai Bahan Ajar Kimia pada Materi Minyak Bumi*, Riau: UIN Sultan Syarif Kasim.
- Palmer P, 2009, *Introduction to Energy Dispersive X-Ray Fluorosence (XRF) an Analytical Chemistry Persepective*, San Fransisco: Department of Chemistry & Biochemistry San Fransisco State University.

- Prayitno. Edi, 2006, *Kimia Minyak Bumi dan Hidrokarbon*, Yogyakarta: PT Pertamina.
- Riyadi, W, 2009, *Validasi Metode Analisis*, http://www.chemistry.org/artikel_kimia/kimia_analisis/validasi-metode-analisis, diakses tanggal 21 Juni 2020.
- Riyanto, 2014, *Validasi dan Verifikasi Metode Uji Sesuai dengan ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian dan Kalibrasi*, Yogyakarta : Deepublish.
- Singh S.K., J. Agrawal., 2008, *Air Pollution Tolerance Index of Plants*, *Journal of environment management*. Vol 32: 45-55.
- Sclotz, R., dan S. Uhlig., 2006, *Introduction to X-ray Fluorescence Analysis (XRF)*, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe: West Germany.
- Siregar C. J. P., 2007, *Praktek Sistem Manajemen Laboratorium Pengujian yang Baik*, Jakarta: EGC.
- Skoog, D.A., 1989, *Fundamental of Analytical Chemistry*, Sixth Edition, Sounder Collage Publishing: USA.
- Sugian O. Syahdu, 2006, *Kamus Manajemen (Mutu)*, Jakarta: PT Gramedia Pustaka Utama.
- Tetrasari & Hermini, 2003, *Validasi Metode Analisis*, Pusat Pengkajian Obat dan Makanan BPOM.



LAMPIRAN



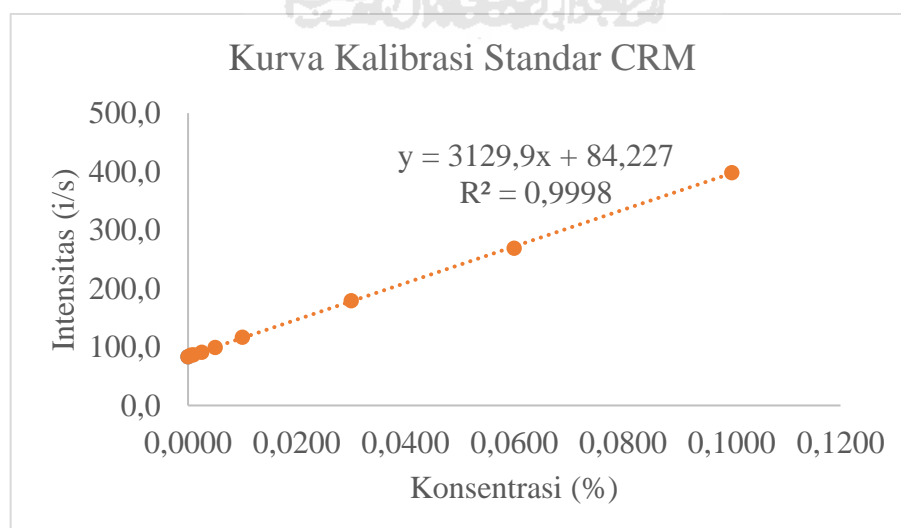
Lampiran 1. Penentuan Linieritas Kurva Kalibrasi Standar CRM

Tabel Hasil Data Kadar Larutan Standar Sulfur

Konsentrasi (%)	Kadar 1 (% b/b)	Kadar 2 (% b/b)	Rata rata
0,0000	0,0001	0,0000	0,0000
0,0005	0,0006	0,0006	0,0006
0,0010	0,0008	0,0009	0,0009
0,0025	0,0020	0,0021	0,0020
0,0050	0,0048	0,0049	0,0049
0,0100	0,0110	0,0104	0,0107
0,0300	0,0299	0,0300	0,0300
0,0600	0,0598	0,0603	0,0600
0,1000	0,1000	0,0999	0,0999

Tabel Hasil Data Larutan Standar Sulfur

Konsentrasi (%)	Intensitas 1 (i/s)	Intensitas 2 (i/s)	Rata rata
0,0000	83,9	83,4	83,7
0,0005	86,4	86,4	86,4
0,0010	87,0	87,1	87,1
0,0025	91,3	91,6	91,5
0,0050	99,6	99,7	99,7
0,0100	117,0	117,0	117,0
0,0300	180,0	179,0	179,5
0,0600	269,0	269,0	269,0
0,1000	398,0	399,0	398,5



Gambar Kurva Kalibrasi Larutan Standar Sulfur

Tabel Hasil Kurva Kalibrasi Standar Sulfur

Komponen	Slope	Intersep	Koefisien Korelasi (r)	Koefisien Determinasi (R²)
CRM Sulfur	3129,9	84,227	0,9999	0,9998



Lampiran 2. Penentuan *Limit of Detection (LOD)* dan *Limit of Quantitation (LOQ)*

Tabel Penentuan LOD dan LOQ

Konsentrasi (%)	Intensitas (i/s)	Yi	Y-yi	(Y-yi) ²
0,0000	83,7	84,2270	-0,5270	0,2777
0,0005	86,4	85,7920	0,6081	0,3697
0,0010	87,1	87,3569	-0,2569	0,0660
0,0025	91,5	92,0518	-0,5517	0,3044
0,0050	99,7	99,8765	-0,1765	0,0312
0,0100	117,0	115,5260	1,4740	2,1727
0,0300	179,5	178,1240	1,3760	1,8934
0,0600	269,0	272,0210	-3,0210	9,1264
0,1000	398,5	397,2170	1,2830	1,6461
Jumlah				15,8876

Tabel Hasil Penentuan LOD dan LOQ

Data	Hasil
Slope	3129,9
Intersep	84,227
N	9
Sy/x	1,5065
LOD	0,0014% b/b
LOQ	0,0048% b/b

Penentuan Yi

$$Y_i = b(x) + a$$

Keterangan:

b = slope

x = konsentrasi standar yang dipakai

a = intersep

Konsentrasi 0%

$$\begin{aligned} Y_i &= 3129,9(0)+84,227 \\ &= 84,227 \end{aligned}$$

Konsentrasi 0,0005%

$$\begin{aligned} Y_i &= 3129,9(0,0005)+84,227 \\ &= 85,7920 \end{aligned}$$

Konsentrasi 0,0010%

$$Y_i = 3129,9(0,0010)+84,227$$

$$= 87,3569$$

Konsentrasi 0,0025%

$$Y_i = 3129,9(0,0025)+84,227$$

$$= 92,0518$$

Konsentrasi 0,0050%

$$Y_i = 3129,9(0,0050)+84,227$$

$$= 99,8765$$

Konsentrasi 0,0100%

$$Y_i = 3129,9(0,0100)+84,227$$

$$= 115,520$$

Konsentrasi 0,0300%

$$Y_i = 3129,9(0,0300)+84,227$$

$$= 178,1240$$

Konsentrasi 0,0600%

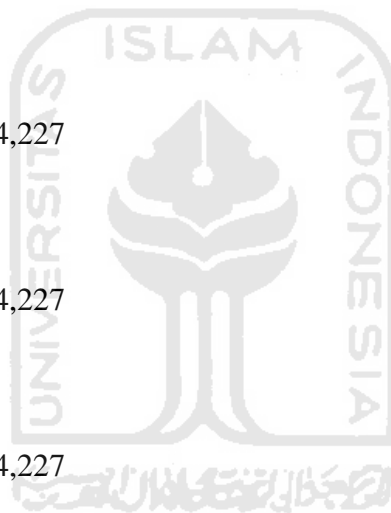
$$Y_i = 3129,9(0,0600)+84,227$$

$$= 272,0210$$

Konsentrasi 0,1000%

$$Y_i = 3129,9(0,1000)+84,227$$

$$= 397,2170$$



Penentuan Standar Deviasi Residual (Sy/x)

$$S_{y/x} = \frac{\sqrt{\sum(Y-Y_i)^2}}{n-2}$$

$$S_{y/x} = \frac{\sqrt{15,887614}}{9-2}$$

$$S_{y/x} = 1,5065$$

Penentuan LOD

$$LOD = \frac{3 \times S_{y/x}}{slope}$$

$$LOD = \frac{3 \times 15,887614}{3129,9}$$

$$LOD = 0,0014\% \text{ b/b}$$

Penentuan LOQ

$$LOQ = \frac{10 \times S_{y/x}}{\text{slope}}$$

$$LOQ = \frac{10 \times 15,887614}{3129,9}$$

$$LOQ = 0,0048\% \text{ b/b}$$



Lampiran 3. Penentuan Presisi

Tabel Penentuan Standar Deviasi

Pengulangan	Kadar (% b/b)	xi-x	(xi-x) ²
1	0,0570	-0,0012	0,000001
2	0,0583	0,0002	0,000000
3	0,0566	-0,0016	0,000003
4	0,0587	0,0005	0,000000
5	0,0576	-0,0006	0,000000
6	0,0581	-0,0001	0,000000
7	0,0595	0,0013	0,000002
8	0,0599	0,0017	0,000003
9	0,0568	-0,0014	0,000002
10	0,0594	0,0012	0,000001
Rata-rata	0,0582	Jumlah	0,000012

Tabel Hasil Pengujian Presisi

SD	%RSD	CV Horwitz	2/3 CV Horwitz
0,0012	2,0299%	6,1372%	4,0915%

Penentuan Standar Deviasi (SD)

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

$$SD = \frac{\sqrt{0,0000012}}{10 - 1}$$

$$SD = 0,0012$$

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

$$\%RSD = \frac{0,0012}{0,0582} \times 100\%$$

$$\%RSD = 2,0229\%$$

Penentuan %CV Horwitz

$$\%CV \text{ Horwitz} = 2^{1-0,5 \log(c \times 0,01)}$$

$$\%CV \text{ Horwitz} = 2^{1-0,5 \log(0,0582 \times 0,01)}$$

$$\%CV \text{ Horwitz} = 6,1372\%$$

Penentuan 2/3 %CV Horwitz

$$2/3 \%CV \text{ Horwitz} = 2/3 \times 6,1372\%$$

$$2/3 \%CV \text{ Horwitz} = 4,0915\%$$

Lampiran 4. Penentuan Repeatabilitas dan Reprodusibilitas

Tabel Hasil Penentuan Repeatabilitas

Pengulangan	Kadar (% b/b)
1	0,0570
2	0,0583
3	0,0566
4	0,0587
5	0,0576
6	0,0581
7	0,0595
8	0,0599
9	0,0568
10	0,0594
Rata rata	0,0582
Repeatabilitas	0,0026

Tabel Hasil Penentuan Reprodusibilitas

Pengulangan	Kadar Sulfur (% b/b)	Kadar Sulfur (% b/b)
	Analisis 1	Analisis 2
1	0,0570	0,0611
2	0,0583	0,0598
3	0,0566	0,0584
4	0,0587	0,0604
5	0,0576	0,0624
6	0,0581	0,0596
7	0,0599	0,0605
Rata-rata	0,0601	
Reprodusibilitas	0,0119	

Penentuan Repeatabilitas

$$\text{Repeatabilitas} = 0,4347 \times ((Y \times 10000)^{0,6446}) / 10000$$

Keterangan:

Y = konsentrasi sulfur dalam persen

$$\text{Repeatabilitas} = 0,4347 \times ((0,0582 \times 10000)^{0,6446}) / 10000$$

$$\text{Repeatabilitas} = 0,0026\%$$

Penentuan Reprodusibilitas

$$\text{Reprodusibilitas} = 1,9182 \times ((Y \times 10000)^{0,6446}) / 10000$$

Keterangan:

Y = konsentrasi sulfur dalam persen

Reproduibilitas = $1,9182 \times ((0,0601 \times 10000)^{0,6446}) / 10000$

Reproduibilitas = 0,0119%



Lampiran 5. Penentuan Akurasi

Tabel Hasil Penentuan Akurasi

Pengulangan	Konsentrasi Uji (%)
1	0,1017
2	0,1042
3	0,1014
4	0,1024
5	0,1009
6	0,1018
7	0,1021
Rata-rata	0,1021
Konsentrasi CRM yang sebenarnya	0,1
% <i>Trueness</i>	102,0714
% Bias	2,0714

$$\% \text{ Trueness} = \frac{\text{konsentrasi yang diperoleh}}{\text{konsentrasi pada sertifikat}} \times 100\%$$

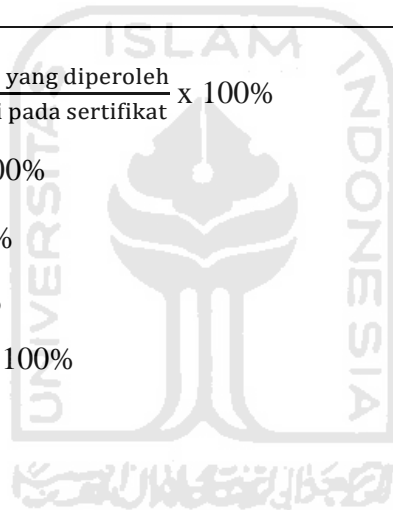
$$\% \text{ Trueness} = \frac{0,1021}{0,1} \times 100\%$$

$$\% \text{ Trueness} = 102,0714\%$$

$$\% \text{ Bias} = \left| \frac{x - \mu}{\mu} \right| \times 100\%$$

$$\% \text{ Bias} = \left| \frac{0,1021 - 0,1}{0,1} \right| \times 100\%$$

$$\% \text{ Bias} = 2,0714\%$$



Lampiran 6. Penentuan *Control Chart*

Tabel Hasil Penentuan Standar Deviasi

Pengulangan	Kadar (% b/b)	xi-x	(xi-x) ²
1	0,0570	-0,0012	0,000001
2	0,0583	0,0002	0,000000
3	0,0566	-0,0016	0,000003
4	0,0587	0,0005	0,000000
5	0,0576	-0,0006	0,000000
6	0,0581	-0,0001	0,000000
7	0,0595	0,0013	0,000002
8	0,0599	0,0017	0,000003
9	0,0568	-0,0014	0,000002
10	0,0594	0,0012	0,000001
Rata-rata	0,0582	Jumlah	0,000012

Tabel Hasil Uji Batas Deteksi

UCL	UWL	LWL	LCL
0,0617	0,0605	0,0558	0,0547

Penentuan Standar Deviasi (SD)

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

$$SD = \frac{\sqrt{0,0000012}}{10 - 1}$$

$$SD = 0,0012$$

Penentuan Batas Deteksi

$$UCL = \text{rata-rata} + (3 \times SD)$$

$$UCL = 0,0582 + (3 \times 0,0012)$$

$$UCL = 0,0617\%$$

$$UWL = \text{rata-rata} + (2 \times SD)$$

$$UWL = 0,0582 + (2 \times 0,0012)$$

$$UWL = 0,0605\%$$

$$LWL = \text{rata-rata} - (2 \times SD)$$

$$LWL = 0,0582 - (2 \times 0,0012)$$

$$LWL = 0,0558\%$$

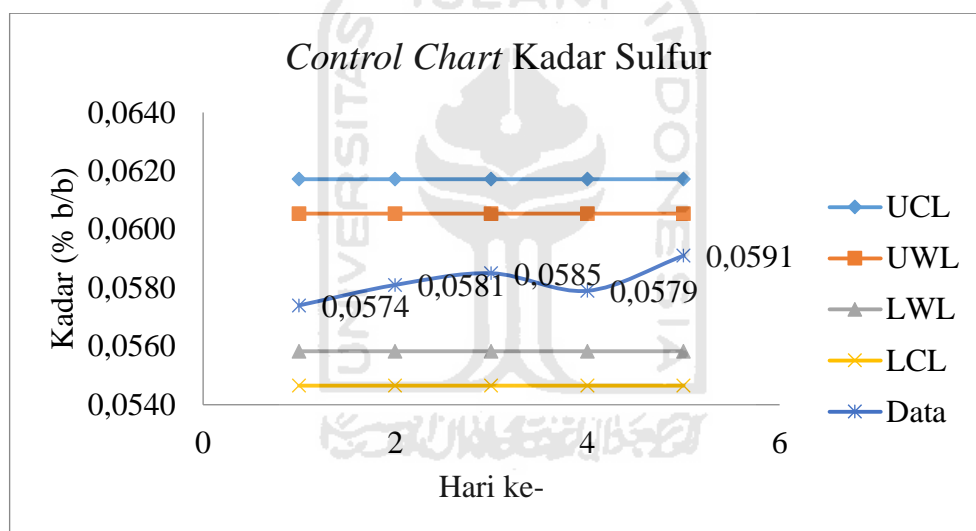
$$LCL = \text{rata-rata} - (3 \times SD)$$

$$LCL = 0,0582 - (3 \times 0,0012)$$

$$LCL = 0,0546\%$$

Tabel Hasil Uji Kontrol Kadar Sulfur

Hari Ke-	Kadar Sulfur (% b/b)
1	0,0574
2	0,0581
3	0,0585
4	0,0579
5	0,0591
Rata-rata	0,0582



Gambar Control Chart Kadar Sulfur

Lampiran 7. Penentuan Estimasi Ketidakpastian Pengukuran

1. Ketidakpastian Konsentrasi Asal Sulfur

Tabel Hasil Ketidakpastian Konsentrasi Asal Sulfur

X_i (% b/b)	Y_i (i/s)	Y_c	$Y_i - Y_c$	$(Y_i - Y_c)^2$	$X_i - X$	$(X_i - X)^2$
0,0000	83,7	84,2270	-0,5270	0,2777	-0,0232	0,0005
0,0005	86,4	85,7920	0,6081	0,3697	-0,0227	0,0005
0,0010	87,1	87,3569	-0,2569	0,0660	-0,0222	0,0005
0,0025	91,5	92,0518	-0,5517	0,3044	-0,0207	0,0004
0,0050	99,7	99,8765	-0,1765	0,0312	-0,0182	0,0003
0,0100	117,0	115,5260	1,4740	2,1727	-0,0132	0,0002
0,0300	179,5	178,1240	1,3760	1,8934	0,0068	0,0000
0,0600	269,0	272,0210	-3,0210	9,1264	0,0368	0,0014
0,1000	398,5	397,2170	1,2830	1,6461	0,0768	0,0059
$X=0,0232$	156,9		Jumlah	15,8876	Jumlah	0,0098

Keterangan:

Slope	= 3129,9
Jumlah pengukuran standar (n)	= 9
Jumlah pengukuran sampel (p)	= 10
Intensitas rata-rata standar	= 156,9
Intensitas rata-rata sampel	= 266
Konsentrasi rata-rata sampel	= 0,0582% b/b
$S_{y/x}$	= 1,5065
$\sum(X_i - X)^2$	= 0,0098

Perhitungan:

$$\begin{aligned} \mu_{Cx} &= \frac{S_{y/x}}{\text{slope}} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(y \text{ sampel} - y \text{ standar})^2}{B^2 \times \sum(X_i - X)^2}} \\ &= \frac{1,5065}{3129,9} \sqrt{\frac{1}{10} + \frac{1}{9} + \frac{(266 - 156,9)^2}{3129,9^2 \times 0,0098}} \\ &= 0,0003 \end{aligned}$$

2. Ketidakpastian Presisi

$$\mu P = \frac{\mu r^2 + \mu R^2}{100}$$

$$= \frac{2,0229^2 + 2,6114^2}{100}$$

$$= 0,1094$$

3. Ketidakpastian %Recovery

$$\mu R = \frac{SD}{\%Trueness}$$

$$= \frac{0,0010}{102,0714\%}$$

$$= 0,000010$$

4. Ketidakpastian Gabungan dan Diperluas

Tabel Hasil Estimasi Ketidakpastian Sulfur

Ketidakpastian						
No	Asal	Nilai (x)	Satuan	$\mu(x)$	$\mu(x)/x$	$(\mu(x)/x)^2$
Konsentrasi						
1	Asal	0,0582	% b/b	0,0003	0,0052	2,6583E-05
2	Presisi	1	%	0,1094	0,1094	1,1964E-02
3	Akurasi	102,0714	%	0,0010	1E-05	9,1516E-11
Jumlah						1,1990E-02
Akar						1,0950E-01
Ketidakpastian Gabungan						0,0064 % b/b
Ketidakpastian Diperluas						0,0127 % b/b

Keterangan:

- $\mu(x)$ = ketidakpastian baku
- $\mu(x)/x$ = ketidakpastian standar relatif
- C_x = kadar sulfur

Perhitungan:

$$\mu G = C_x \sqrt{\left(\frac{\mu C_x}{0,0582}\right)^2 + \left(\frac{\mu P}{1}\right)^2 + \left(\frac{\mu R}{102,0714}\right)^2}$$

$$= 0,0582\% \text{ b/b} \sqrt{\left(\frac{0,0003}{0,0582}\right)^2 + \left(\frac{0,1094}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,0010}{102,0714}\right)^2}$$

$$= 0,0064\% \text{ b/b}$$

$\mu = \mu G \times 2$

$$= 0,0127\% \text{ b/b}$$