

**VALIDATION OF X-RAY FLUORESCENCE METHOD FOR ION Fe ANALYSIS
IN ACTIVATED METHYL DIETHANOL AMINE (aMDEA)**

**Validasi Metode X-Ray Fluorescence untuk Analisis Ion Fe
dalam *activated Methyl Diethanol Amine* (aMDEA)**

Aman Sentosa Panggabean^{*,1}, Arief Rachman²

¹*Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Mulawarman University, Samarinda, East Kalimantan, Indonesia*

²*Laboratory of Environment Control, PT. Badak LNG Bontang, East Kalimantan, Indonesia*

**Corresponding author, e-mail: amanspanggabean@yahoo.com*

Received: October 2015 Published: January 2016

ABSTRACT

A research about validation method of Fe analysis in activated Methyl Diethanol Amine (aMDEA) using X-Ray Fluorescence (XRF) has been done. Analysis of Fe ion in aMDEA was performed to find out the rising of Fe in aMDEA that will show corrosion or metal erosion is caused by aMDEA degradation and contamination or accumulation from heat stable salt that can dissolve or scrape the film coat in carbon steel. Validation is done consist of linearity, accuracy, precision, limit of detection, and limit of quantitation. The analytical performance of the XRF for determination of Fe ions is good, shown as coefficient of correlation are 0.9997, repeatability as % RSD value are 1,93 % less than 2/3 CV Horwitz 6.24 %, percentage of recovery are 103.35 % . The LOD and LOQ are 0.351 and 2.975 ppm respectively, and Fe selectivity in aMDEA at 6.4 keV. The results obtained showed the XRF can be used for the routine analysis in the determination of Fe ions aMDEA samples.

Keywords: Validation, Fe, XRF, aMDEA, metal

PENDAHULUAN

Dalam industri pencairan gas alam atau LNG (*liquefied Natural Gas*) dibutuhkan gas alam sebagai bahan baku yang berasal dari sumur-sumur gas alam yang berada di darat ataupun berada di perairan. Gas alam yang berasal dari sumur-sumur tersebut mengandung hidrokarbon (metana, etana, propana dan hidrokarbon berat), Nitrogen, CO₂, H₂S, partikel-partikel pengotor dan lainnya (Alvis *et al.*, 2012). Kadar CO₂ dan Sulfur yang tinggi dapat memicu terjadinya korosi pada peralatan dan pipa-pipa yang terbuat dari *carbon steel*. Korosi terjadi ketika dua atau lebih reaksi kimia atau reaksi elektrokimia terjadi pada permukaan logam yang mengakibatkan terjadinya perubahan elemen logam menjadi non logam (kamaruddin *et al.*, 2015)). Media yang dapat menghilangkan gangguan-gangguan tersebut salah satunya adalah aMDEA atau *activated Methyl diethanolamine* yaitu amina tersier (*Methyl diethanolamine*) yang diaktivasi dengan sedikit *Piperazine* sehingga dapat berfungsi sebagai absorben gas asam/*sour gas* seperti CO₂,

H₂S dan juga sebagai anti korosi (Ratman *et al.*, 2011).

aMDEA harus selalu dijaga kualitasnya agar selalu dalam kondisi baik sebagai absorben salah satunya adalah analisis kadar besi (Fe) dalam aMDEA. Analisis ini penting dilakukan untuk mengetahui kenaikan kadar logam besi dalam aMDEA yang menunjukkan terjadinya korosi atau pengikisan logam akibat dari degradasi aMDEA serta kontaminasi atau akumulasi dari *Heat Stable Salt* yang dapat melarutkan atau mengikis lapisan film pada *carbon steel* (Khoiri, 2009).

Penentuan kadar Fe dalam sampel dapat ditentukan dengan berbagai macam cara yaitu metode phenanthroline menggunakan spektrofotometer sinar tampak (APHA, 1999), Atomic AAS, Inductively Coupled Plasma (ICP), dan X-Ray Fluorescence (ASTM, 2007). Kekurangan dari metode spektrofotometri adalah penggunaan bahan kimia sebagai pelarut maupun pengkompleks, biasanya menghasilkan limbah yang dapat berbahaya bagi manusia dan lingkungan. Metode *X-Ray Fluorescence* merupakan metode yang tidak merusak sampel,

tidak menggunakan bahan kimia yang lain serta tidak menghasilkan limbah yang berbahaya (Beckoff *et al.*, 2005; Paltridge., *et al.*, 2011) sehingga sampel dapat digunakan atau dikembalikan lagi pada sistem.

Pada penelitian ini telah dilakukan validasi metode penentuan ion Fe dalam aMDEA dengan menggunakan XRF. Untuk memperoleh hasil pengukuran yang optimal telah ditentukan beberapa parameter pengukuran yang dapat menentukan kinerja hasil pengukuran, sehingga diperoleh data-data hasil pengukuran yang menunjukkan metode XRF dapat digunakan untuk analisis ion Fe dalam aMDEA.

METODOLOGI

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan terdiri dari standar AlCu (A-750) sebagai bahan kalibrasi energy XRF, Standar Fe 1000 mg/L dalam HNO₃ 1M Merck, aMDEA *pure* (96 %) dan aquabides.

Alat

Peralatan yang digunakan adalah Shimadzu EDX-900 HS, wadah sampel plastik, pipet ukur, labu takar, beaker glass, corong, botol pencuci.

Prosedur Kerja

Persiapan sampel

Sampel ditempatkan pada wadah plastik khusus untuk pemeriksaan sampel cair lalu ditutup dengan plastik penutup tanpa ada gelembung udara terjebak.

Pembuatan Larutan aMDEA 40% Berat

aMDEA *pure* (96 %) dimasukkan sebanyak 417 ml ke dalam labu ukur 1000 ml, diencerkan dengan aquabidest sampai tanda tera.

Kalibrasi Energi instrument

Standar AlCu (A-750) digunakan untuk kalibrasi energi, kalibrasi dinyatakan baik apabila penetapan nilai spektrum Cu: 8.00-8.04 KeV dan spektrum Sn, Al, Ni yang teridentifikasi (ASTM, 2007).

Pemeriksaan Sampel

Sampel dimasukkan ke dalam wadah sampel dan ditutup dengan plastik lalu letakkan dalam *sample chamber*, pemeriksaan sampel

dimulai, aktifkan timer waktu pengukuran dan aktifkan *pressure switch* ke posisi On. Timer dimatikan setelah selesai pemeriksaan.

Repeatabilitas

Sampel blanko ditambahkan standar Fe 35 ppm dibaca sebanyak 10 kali dan dinyatakan dengan nilai *Relative Standard Deviation* (RSD). Nilai RSD adalah nilai *Standard Deviation* (SD) dibagi dengan nilai rata-rata hasil pengukuran.

Akurasi

Dalam penentuan akurasi pengukuran, dilakukan pengukuran standar acuan (standar Fe didalam aMDEA) sebanyak 10 kali dengan kondisi pengukuran yang sama. Nilai rata-rata hasil pengukuran dibandingkan dengan jumlah konsentrasi ion Fe standar, nilai benar berasal dari nilai acuan analit yang bisa diterima.

Limit Deteksi dan Limit Kuantisasi

Sampel blanko dibaca sebanyak 10 kali, LOD adalah nilai rata-rata blanko sampel ditambah 3 kali Standard Deviation. LOQ adalah nilai rata-rata blanko sampel ditambah 10 kali Standard Deviation (Kantasubrata, 2005).

Linieritas

Dipersiapkan larutan seri standar Fe dengan konsentrasi 10 - 50 ppm. Masing-masing intensitas larutan standar diukur dengan XRF. Untuk mendapat persamaan garis regresi dibuat kurva [Fe] -Vs- Intensitas hasil pengukuran.

Selektivitas

Sampel campuran aMDEA yang mengandung beberapa logam yang lain dibaca dengan alat sebanyak 6 kali untuk mendapatkan hasil resolusi Fe terhadap logam yang lain..

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kalibrasi Energi

Kalibrasi yang dilakukan terhadap alat XRF adalah kalibrasi energi. Hasil kalibrasi energi digunakan untuk analisis unsur yang terkandung dalam suatu bahan. Selain diperoleh puncak energi kalibrasi ini juga memberikan nilai resolusi alat (Rosika dkk., 2007). Resolusi adalah kemampuan detektor untuk memisahkan dua energi yang berdekatan. Dengan menggunakan standar AlCu diperoleh hasil seperti pada Tabel

1. Hasil kalibrasi energi, unsur Al pada energi 1.46 KeV dan puncak unsur Cu pada energi 8,04 KeV. Hasil kalibrasi tersebut menunjukkan peralatan mempunyai respon yang baik.

Tabel 1. Data Kalibrasi Energi XRF

Tabel Hasil Kalibrasi Energi Unsur	Hasil Pengukuran (KeV)
Al	1.46
Ca	3.66
Ti	4.50
V	4.92
Cr	5.38
Fe	6.40
Ni	7.46
Cu	8.04

Repeatabilitas

Kedapatulangan (*repeatability*) adalah ukuran yang menunjukkan derajat kesesuaian antara hasil uji individual, diukur melalui penyebaran hasil individual dari rata-rata jika prosedur diterapkan secara berulang pada sampel-sampel yang diambil dari campuran yang homogen (Harmita, 2004). Uji kedapatulangan ini dilakukan dengan cara keterulangan yang dilakukan oleh penguji yang sama.

Tabel 2. Hasil Uji Repeatabilitas

Sampel ke-	Intensitas	Konsentrasi (mg/L)
1	0.0324	35.021
2	0.0321	34.393
3	0.0321	34.393
4	0.0327	35.649
5	0.0329	36.067
6	0.0323	34.812
7	0.0329	36.067
8	0.0325	35.230
9	0.0327	35.649
10	0.0325	35.230
Rata-rata	0.0325	35.251
Stdev	0.0003	0.6115
% RSD	0.899	1.73
CV Horwitz		9.36
Intra repeatabiliti (2/3 CV Horwitz)		6.24

Hasil pengukuran Repeatabilitas, seperti terdapat pada Tabel 2. menunjukkan nilai % CV (RSD) 1.73 %, sedangkan % CV Horwitz yang dihitung 9,63 serta 2/3 CV Horwitz adalah 6,24. Dari hasil tersebut tampak bahwa CV dari hasil pengujian dengan metode ini lebih kecil dari CV Horwitz. Suatu metode pengujian dikatakan baik jika nilai CV nya lebih kecil dari CV Horwitz (Kantasubrata, 2005), sehingga bisa dikatakan bahwa metode uji menggunakan X-Ray Fluorescence mempunyai reapeatabilitas yang baik.

Akurasi

Akurasi adalah suatu kedekatan kesesuaian antara hasil suatu pengukuran dan nilai benar dari kuantitas yang diukur atau suatu pengukuran posisi yaitu seberapa dekat pengukuran dengan nilai benar yang diperkirakan (Kantasubrata, 2005).

Untuk mengukur ketepatan hasil dari analisis yang telah dilakukan, perlu dilakukan uji persentase perolehan kembali (% *recovery*). Hasil pengukuran persentase perolehan kembali ion logam Fe dalam aMDEA seperti terdapat pada Tabel 3.

Hasil pengukuran akurasi menunjukkan bahwa hasil analisis telah memenuhi persyaratan yaitu pada 103.35 % yang menurut AOAC *Peer-Verified Methods Program, Manual on Policies and Procedures tahun 1998*, menyatakan bahwa % *recovery* berada antara 80–110% (Kantasubrata, 2005).

Limit Deteksi dan Limit Kuantisasi

Definisi limit Deteksi (LOD) adalah jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi dan masih memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blanko. Nilai limit deteksi ditentukan dengan syarat S/N = 3, karena pada umumnya *peak* pada instrumen (*signal*) baru

Tabel 3. Hasil Uji Akurasi

No	Intensitas Sampel	[Sampel] (mg/L)	Intensitas Spl + Std	[Spl + Std] (mg/L)	[Std] yg di tambahkan	% Recovery
1	0.0256	20.795	0.0280	25.816	5.00	100.42
2	0.0253	20.167	0.0278	25.397	5.00	104.60
3	0.0257	21.004	0.0283	26.444	5.00	108.79
4	0.0258	21.213	0.0283	26.444	5.00	104.60
5	0.0261	21.841	0.0285	26.862	5.00	100.42
6	0.0258	21.213	0.0282	26.234	5.00	100.42
7	0.0257	21.004	0.0281	26.025	5.00	100.42
8	0.0257	21.004	0.0281	26.025	5.00	100.42
9	0.0259	21.423	0.0285	26.862	5.00	108.79
10	0.0260	21.632	0.0285	26.862	5.00	104.60
Rata-rata		21.130		26.297		103.35
STDEV		0.4647		0.4936		3.44
% RSD		2.20		1.88		3.33

dapat terdeteksi setelah besarnya tiga kali dari noise (Panggabean *et al.*, 2014). Limit kuantisasi (LOQ) atau disebut limit pelaporan (*limit of reporting*) adalah konsentrasi terendah dari analit yang dapat ditentukan dengan tingkat presisi dan akurasi yang dapat diterima, pada kondisi pengujian yang disepakati.

Penentuan limit deteksi dan limit kuantisasi dilakukan dengan menganalisis blanko, selanjutnya dikonversikan ke persamaan kurva kalibrasi yang merupakan hubungan antara konsentrasi dengan intensitas. Hasil analisis blanko sebanyak 10 data dihitung konsentrasi rerata dan standar deviasinya. Hasil pengukuran LOD dan LOQ dapat dilihat pada Tabel 4.

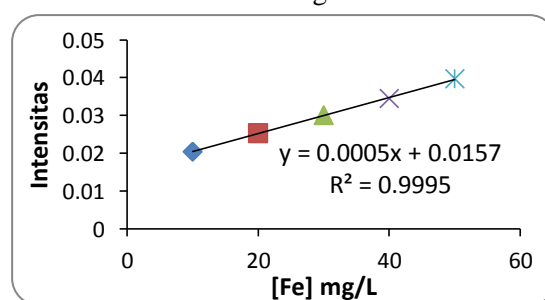
Tabel 4. Hasil Uji Limit Deteksi dan Limit Kuantisasi

No	Intensitas	[Fe] mg/L
Blk-1	0.0154	-0.5439
Blk-2	0.0153	-0.7531
Blk-3	0.0150	-1.3808
Blk-4	0.0152	-0.9623
Blk-5	0.0153	-0.7531
Blk-6	0.0155	-0.3347
Blk-7	0.0153	-0.7531
Blk-8	0.0150	-1.3808
Blk-9	0.0154	-0.5439
Blk-10	0.0155	-0.3347
Rata-rata	0.0153	-0.774
Stdev	0.0002	0.375
% RSD	1.1720	-48.431
LOD 3sd	0.0158	0.351
LOQ5sd	0.0162	1.100
LOQ10sd	0.0171	2.975

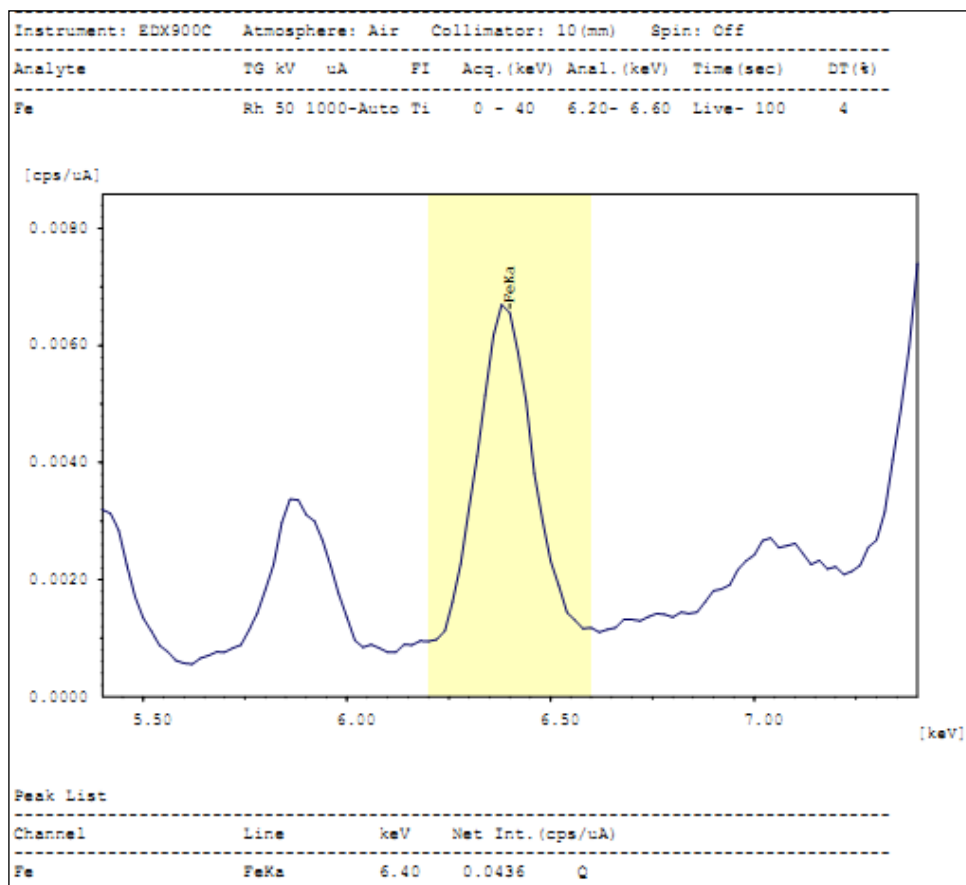
Pada Tabel 4. LOD pengukuran diperoleh adalah 0.351 ppm, ini berarti Fe dalam aMDEA pada konsentrasi tersebut masih dapat terbaca intensitasnya tetapi tidak dapat digunakan dalam perhitungan karena dapat membuat bias dalam perhitungan. Nilai LOQ pada pengujian ini adalah 2.975 ppm. Konsentrasi tersebut merupakan konsentrasi terkecil yang tidak menimbulkan bias dalam perhitungan.

Linieritas

Linieritas metode analisis adalah kemampuan untuk mengetahui hasil analisis secara langsung dan proporsional terhadap konsentrasi analit dalam sampel dengan rentang yang telah ditetapkan yang bertujuan untuk membuktikan adanya hubungan linier antara konsentrasi zat sebenarnya (teoritis) dengan respon alat (Panggabean *et al.*, 2013). Linearitas atau kecenderungan korelasi antara dua variabel biasanya dinyatakan dalam koefisien korelasi (r). Linearitas yang baik atau adanya korelasi yang erat ditunjukkan dengan harga korelasi yang mendekati 1 atau sama dengan 1.



Gambar 1. Kurva Kalibrasi Ion Fe



Gambar 2. Kromatogram Pengukuran Selektifitas ion Fe dengan XRF

Linieritas menggunakan standar Fe mulai dari terkecil 10 ppm sampai 50 ppm, hal ini berdasarkan *periodic table of XRF Fluorescence data* untuk Fe dengan rentang deteksi terbaik dari alat XRF mulai dari 10 ppm sampai dengan 100 ppm (ASTM, 2007), serta sampel aMDEA yang akan dianalisis yaitu > 10 ppm. Berdasarkan Gambar 1. didapatkan persamaan $y = 0.0005x + 0.0157$ dan koefisien korelasi ($r = 0.9997$). Nilai tersebut menggambarkan adanya korelasi yang berbanding lurus antara respon deteksi alat terhadap nilai standar Fe. Ini menunjukkan bahwa hasil analisis memenuhi persyaratan dengan nilai koefisien korelasi ($r = 0.9997$) (Miller dan Miller, 1991).

Selektivitas

Pengujian selektivitas digunakan untuk melihat apakah metode analisis yang diuji terpengaruh oleh logam-logam selain Fe yang diketahui.

Tabel 5. Data Pengukuran Selektivitas

Nama Peak	Analisis Range (keV)	keV	Intensitas
Fe	6.20 – 6.60	6.40	0.0429
Fe	6.20 – 6.60	6.40	0.0441
Fe	6.20 – 6.60	6.40	0.0431
Fe	6.20 – 6.60	6.40	0.0434
Fe	6.20 – 6.60	6.40	0.0436
Fe	6.20 – 6.60	6.40	0.0454

Hasil pengukuran pada Gambar 2 dan Tabel 5. menunjukkan bahwa sampel aMDEA yang mengandung Fe mempunyai resolusi yang baik yaitu berada pada energi 6.4 keV dan tidak terpengaruh oleh unsur yang lain.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan bahwa ion Fe dalam aMDEA dapat dilakukan dengan metode XRF, ditunjukkan dari nilai parameter-parameter

kinerja analitik seperti nilai koefisien korelasi (r) 0.9997, *repeatability* sebagai % CV (% RSD) adalah 1.73 % dengan nilai 2/3 % CV Horwitz adalah 6.24 %, akurasi (% *recovery*) sebesar 103.35 %, Limit deteksi 0.351 ppm, Limit kuantisasi 2.975 ppm, dan selektivitas ion Fe dalam aMDEA pada 6,4 keV, sehingga validasi metode XRF untuk analisis kadar Fe dalam aMDEA dinyatakan valid.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih diucapkan kepada Pimpinan dan staf PT. LNG Badak Bontang Kalimantan Timur atas fasilitas laboratorium dan sampel yang diberikan, dalam pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Alvis, R.S., Nathan A. Hatcher, Ralph H. W. 2012. *CO₂ Removal from Syngas Using Piperazine -Activated aMDEA and Potassium Dimethyl Glycinate*, Optimized Gas Treating, Inc., Houston
- APHA. 1999. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed.
- ASTM. 2007. *Standard Practice for Optimization, Sample Handling, Calibration and Validation of X-ray Fluorescence Spectrometry Methods for Elemental Analysis of Petroleum Product and Lubricants*.
- Beckhoff, B., Kanngießer, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H. 2005. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer, New York.
- Harmita. 2004. *Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya*, *Majalah Ilmu Kefarmasian*, Vol. I, No.3. Hal. 117-135.
- Kantasubrata, J. 2005. *Validasi Metode*, LIPI Bandung.
- Kamarudin K. S. N., Dolmat N., Najib S.B.M.2015. *Methyldiethanolamine and Piperazine as Extractant in Emulsion Liquid Membrane for Carbon Dioxide Removal*. International Journal of Chemical Engineering and Applications, **6(5)**. Pp. 314-318.
- Khoiri, M. 2009. *Analisis Keselamatan Radiasi pada Laboratorium Sinar-x Industri STTN BATAN*, Prosiding Seminar Nasional V SDM Teknologi Nuklir, Yogyakarta.
- Miller, J.C. dan J.N. Miller. 1991. *Statistika untuk Kimia Analitik*. Edisi ke dua. ITB Press. Bandung.
- Paltridge, N. G., Milham, P. J., Ortiz-Monasterio, J.I., Velu, G., Yasmin, Z., Palmer, L. J., Guild, G. E., Stangoulis, J. C. R. 2012. *Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry as a tool for zinc, iron and selenium analysis in whole grain wheat*. Plant Soil, **36**. pp. 261–269.
- Panggabean, A.S., Pasaribu, S.P., Amran, M.B., Buchari. 2013. *Gas-liquid Separator Integrated to HG-QFAAS Method for Determination of Tin at Trace Levels in the Water Samples*. Eurasian Journal of Analytical Chemistry. **8(1)**. pp. 17-27.
- Panggabean, A.S., Subur P. Pasaribu, Bohari, Nurhasanah. 2014. *Preconcentration of Chromium(VI) at Trace Levels Using Acid Alumina Resin With Column Method* Indo. J. of Chem. **14(1)**. pp. 51-56.
- Ratman, I., Kusworo,T.D., Ismail, A.F. 2011. *Foam Behaviour of An Aqueous Solution of Piperazine- N-Methyldiethanolamine (MDEA) Blend as A Function of The Type of Impurities and Concentrations*, Journal of Waste Resources **1(2)** pp. 8 – 14.
- Rosika, K., Dian, A., Joko, K. 2007. *Pengujian kemampuan XRF untuk analisis komposisi unsur panduan Zr-Sn-Cr-Fe-Ni*, Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi Nuklir PTNBR – BATAN Bandung.