

## STUDY OF MATRIX EFFECT ON THE ANALYSIS OF Ni AND Pd BY AAS IN THE DESTRUATS OF HIDROCRACKING CATALYSTS USING AQUA REGIA AND H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

*Studi Pengaruh Matriks pada Analisis Ni dan Pd Secara AAS dalam Destruat Katalis Hidrorengkah Menggunakan Akua Regia dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*

Wega Trisunaryanti, Mudasir, Siti Saroh

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences  
Gadjah Mada University, Yogyakarta

### ABSTRACT

The matrix effect of various metals on the analysis of nickel and palladium in destruate of catalysts of Butonian asphalt-derived asphaltene by atomic absorption spectroscopy have been investigated. Samples were dissolved by wet decomposition method using aqua regia and then followed by concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solution was evaporated to dryness on a sand-bath. Study of matrix effect was carried out by comparing the absorbance of Ni and Pd with and without the adding of various concentration of metals in the samples. The calibration curve and standard addition methods were applied in the analysis of Ni and Pd.

Result of the study showed that matrix effect toward absorbance of Ni is mostly caused by Al and Si contents in the concentration range of 200-500 ppm. Al content in the concentration of 500 ppm, and Si content in the concentration range of 100-500 ppm cause the matrix effect in the analysis of Pd. However, the change in absorbance of Ni and Pd is still below tolerable limit of 10%. The content of Ni in Pd-Ni / zeolit-Y, Ni-Pd/ zeolit-Y, Mo-Ni/  $\gamma$ -alumina, and Ni-Mo /  $\gamma$ -alumina with calibration curve technique were  $7.44 \pm 0.021$ ;  $7.62 \pm 0.052$ ;  $7.75 \pm 0.054$ ; and  $2.69 \pm 0.062$  respectively and with standard addition technique were  $6.82 \pm 0.066$ ;  $7.23 \pm 0.112$ ;  $7.39 \pm 0.099$ ; and  $2.35 \pm 0.055$  respectively. Pd content in Pd-Ni / zeolit-Y and Ni-Pd/ zeolit-Y with calibration curve technique were  $2.74 \pm 0.044$  and  $2.49 \pm 0.051$  and with standard addition technique were  $2.90 \pm 0.015$  and  $2.69 \pm 0.042$ .

**Keywords:** matrix effect, analysis of nickel and palladium, aqua regia, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### PENDAHULUAN

Analisis spektrometri serapan atom pada umumnya menggunakan sampel dalam bentuk larutan, sehingga untuk analisis unsur-unsur dalam cuplikan padat, transformasi cuplikan padat menjadi larutan masih merupakan langkah yang sangat penting. Untuk tujuan tersebut, beberapa prosedur dekomposisi telah direkomendasikan, tergantung pada jenis sampel, ukuran sampel, dan unsur-unsur yang akan dianalisis [1].

Pemilihan metode dekomposisi yang tepat merupakan faktor utama penentu keberhasilan suatu analisis. Untuk dekomposisi cuplikan padat, teknik yang paling umum digunakan adalah dengan cara kering dan cara basah. Destruksi cara kering biasanya dilakukan dengan pengabuan, baik pada temperatur tinggi maupun pada temperatur rendah. Metode ini kurang

menguntungkan untuk analisis logam, karena prosesnya membutuhkan waktu lama dan dapat terjadi kontaminasi logam dari bejana pengabuan [2]. Beberapa mineral juga dilaporkan hilang selama proses pengabuan karena adsorpsi pada dinding wadah sampel dan karena penguapan [3].

Destruksi cara basah dapat dilakukan dengan peleburan dan menggunakan asam-asam mineral seperti HNO<sub>3</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub>, HF, dan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [4]. Peleburan membutuhkan suhu tinggi, sehingga banyak senyawa yang hilang karena penguapan. Bahan pelebur juga jarang dijumpai dalam keadaan murni sehingga akan mengganggu penentuan unsur-unsur runtu (*trace*), karena itu metode ini jarang digunakan [5]. Penggunaan asam-asam mineral sangat menguntungkan, karena kelebihan asam dapat dengan mudah dihilangkan, misalnya dengan penguapan, selain itu dapat dibuat berbagai

variasi campuran asam-asam tersebut. Akua regia atau air raja adalah salah satu hasil kombinasi asam-asam mineral, yaitu dari tiga bagian volume HCl pekat dan satu bagian HNO<sub>3</sub> pekat. Campuran ini mempunyai kemampuan yang sangat tinggi sebagai agen pengoksidasi karena adanya agen aktif *nitrosil klorida* dan *klorin* sebagai hasil reaksi antara HNO<sub>3</sub> dan HCl. Karena daya oksidasinya yang sangat tinggi akua regia dapat melarutkan hampir semua logam, termasuk logam-logam mulia, seperti Au, Pt, Pd, dan lain-lain yang bersifat *refractory* (tahan panas).

Dalam penelitian ini, akan dianalisis kandungan logam nikel dan paladium. dalam sampel katalis untuk proses hidreringkah aspalten turunan aspal Buton secara spektrometri serapan atom. Sampel katalis hidreringkah aspal yang akan dianalisis berupa Pd-Ni(1 : 3)/ zeolit-Y, Ni-Pada(3 : 1)/ zeolit-Y, Mo-Ni(1 : 3)/  $\gamma$ -alumina, dan Ni-Mo(1 : 3) /  $\gamma$ -alumina.

Metode AAS telah umum digunakan untuk menentukan spesies logam dalam suatu cuplikan, metode ini dapat menentukan secara kualitatif maupun kuantitatif hampir semua unsur logam. Meskipun demikian, metode AAS tidak terbebas dari adanya interferensi. Interferensi dapat disebabkan oleh adanya unsur-unsur lain yang juga terkandung dalam cuplikan yang dianalisis, terutama unsur-unsur utama. Johnson dan Maxwell [6] mengemukakan bahwa keberadaan unsur Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, dan Si sebagai unsur utama dalam suatu cuplikan dapat menyebabkan interferensi pada penentuan logam Co, Pb, Ni, dan Zn secara AAS. Namun demikian kajian interferensi pada penentuan kandungan logam Ni dan Pd secara AAS belum banyak dilakukan. Berdasar uraian di atas, maka perlu dilakukan suatu kajian tentang interferensi dari beberapa logam pada penentuan Ni dan Pd dalam katalis hidreringkah aspalten turunan aspal Buton.

Destruksi sampel akan dilakukan dengan cara basah menggunakan kombinasi akua regia dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Kombinasi asam-asam ini telah banyak digunakan dalam mendekomposisi padatan anorganik dan dapat memberikan dekomposisi yang sempurna, serta relatif tidak menimbulkan interferensi pada penentuan kandungan logam secara spektrometri serapan atom, sehingga diharapkan diperoleh hasil analisis yang akurat.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kemungkinan adanya interferensi logam-logam lain pada penentuan kandungan Ni dan Pd dalam sampel katalis hidreringkah aspal secara AAS, mempelajari proses destruksi sampel padat

yang mengandung logam nikel dan palladium dengan menggunakan kombinasi akua regia dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sebagai reagen pendekomposisi, serta membandingkan hasil analisis Ni dan Pd dengan teknik kurva kalibrasi dan dengan teknik standar adisi.

## METODOLOGI PENELITIAN

### Bahan-bahan

Semua bahan kimia yang digunakan adalah reagent analitik. Digunakan air bebas ion dalam preparasi larutan. PdCl<sub>2</sub> (Merck), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (Merck), (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub> Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O (Merck), Al murni, dan serbuk SiO<sub>2</sub>.

### Peralatan

Hitachi Z-800 Polarized Zeeman AAS, AA-782 Janel Ash AAS, penangas pasir.

### Prosedur Penelitian

#### *Studi pengaruh matriks pada penentuan Ni dan Pd*

Studi pengaruh matriks pada penentuan Ni dilakukan dengan membuat sederet larutan yang mengandung unsur Ni dengan konsentrasi yang sama yaitu 4 ppm, dan ditambahkan matrik logam yang dikaji dengan konsentrasi bervariasi, larutan ini diencerkan hingga 25 ml dan dibuat pula sederet larutan yang sama dan masing-masing ditambah dengan matrik-matrik logam lain yang juga terkandung dalam sampel dengan konsentrasi yang sama. Larutan dianalisis secara AAS pada panjang gelombang 232 nm. Kajian pengaruh matrik ini dilakukan untuk setiap logam yang terkandung. Kajian pada analisis Pd juga dilakukan dengan cara yang sama.

#### *Pelarutan cuplikan*

Ditimbang dengan teliti 0,2 gram cuplikan yang terdiri dari 4 cuplikan, yaitu : Pd-Ni (1 : 3)/zeolit Y (PA), Ni-Pd (1 : 3)/zeolit Y (PB), Mo-Ni (1 : 3)/ $\gamma$ -alumina (MA), dan Ni-Mo (3 : 1)/ $\gamma$ -alumina (MB). Masing-masing cuplikan dilarutkan dalam akua regia sambil dipanaskan dalam penangas pasir. Perlakuan dengan akua regia diteruskan sampai volume akua regia yang ditambahkan 10 mL dan uapkan sampai kering. Tambahkan 5 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat dan campuran diuapkan sampai kering. Perlakuan dengan asam sulfat pekat diulang dua kali sampai asam nitrat hilang. Residu dilarutkan dalam 10 mL HCl 5 M dan larutan yang diperoleh disaring dengan kertas saring *Whatman 42*, filtrat dipindahkan ke dalam labu ukur 50 mL, kemudian diencerkan dengan air bebas ion.

**Analisis Ni dan Pd**

Penentuan kandungan Ni dan Pd dalam destruat katalis hidorengkah dilakukan secara AAS dengan teknik kurva kalibrasi dan teknik standar adisi.

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

**Kajian Interferensi terhadap Penentuan Ni**

**Pengaruh logam Pd terhadap Absorbansi Ni**

Kandungan Pd dalam cuplikan katalis hidorengkah maksimal hanya 1/3 dari kandungan Ni. Keberadaan unsur Pd sebesar 0,25 sampai 2,5 kali konsentrasi Ni dalam larutan yang hanya mengandung Ni dan Pd belum terbukti memberikan pengaruh yang signifikan terhadap absorbansi Ni pada taraf signifikansi 95% (Gambar 1). Pada konsentrasi 5 kali lebih besar dari konsentrasi Ni, secara statistik terjadi penurunan sinyal absorbansi Ni secara signifikan.

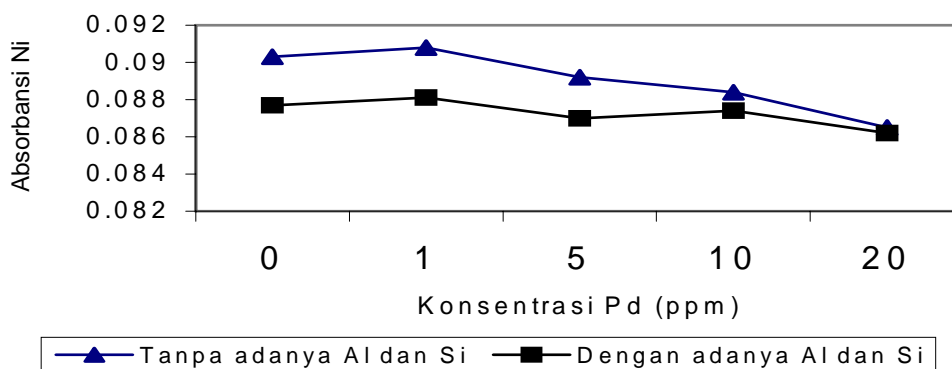
Bila di dalam sistem larutan tersebut juga dilibatkan spesies-spesies lain yaitu Al 100 ppm dan Si 100 ppm, ternyata keberadaan unsur Pd pada konsentrasi 5 kali konsentrasi Ni juga memberikan pengaruh terhadap absorbansi Ni, sedangkan pada kisaran konsentrasi 0,25 – 2,5 kali konsentrasi Ni, masih belum memberikan

pengaruh yang signifikan terhadap absorbansi Ni pada taraf signifikansi 95%. Adanya matriks Al dan Si menurunkan pengaruh Pd dalam menurunkan sinyal absorbansi Ni.

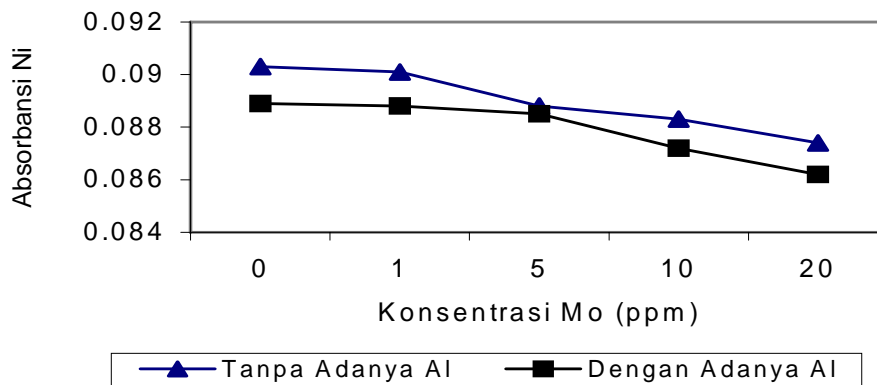
**Pengaruh keberadaan unsur Mo pada penentuan Ni**

Keberadaan unsur Mo pada kisaran konsentrasi 0,25 sampai 1,25 kali konsentrasi Ni belum terbukti menurunkan sinyal absorbansi Ni secara signifikan pada taraf signifikansi 95%. Pada konsentrasi 2,5 kali hingga 5 kali lebih besar dari konsentrasi Ni, keberadaan unsur Mo memberikan pengaruh yang signifikan terhadap absorbansi larutan Ni.

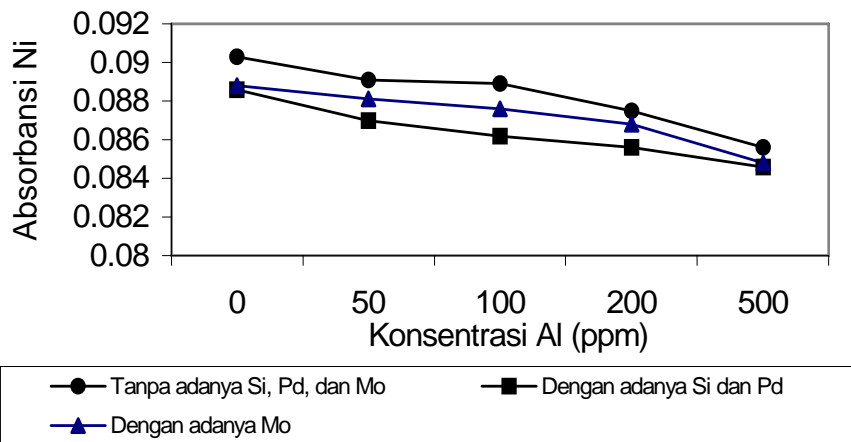
Dalam sistem larutan yang juga melibatkan Al 100 ppm, ternyata keberadaan unsur Mo pada konsentrasi 2,5 kali hingga 5 kali lebih besar dari konsentrasi Ni juga memberikan efek terhadap absorbansi Ni, sedangkan pada kisaran konsentrasi 0,25 sampai 1,25 kali konsentrasi Ni masih belum memberikan pengaruh yang signifikan terhadap absorbansi Ni pada taraf signifikansi 95%. Adanya matriks Al tidak memberikan pengaruh yang berarti terhadap efek interferensi Mo terhadap absorbansi Ni.



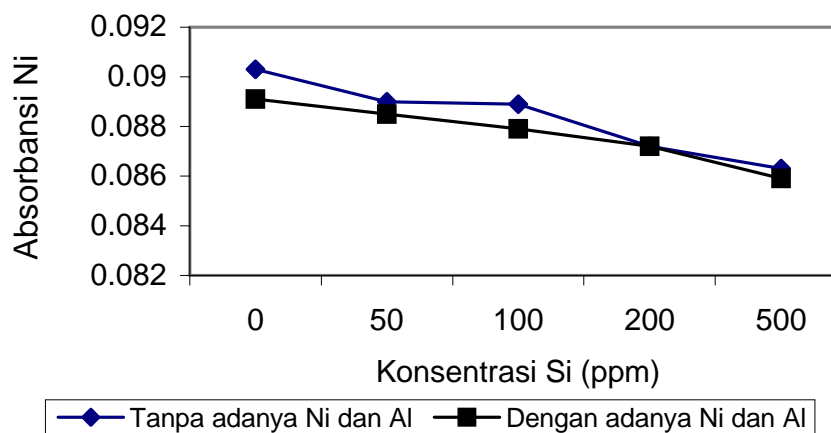
**Gambar 1** Kurva pengaruh keberadaan Pd terhadap absorbansi Ni 4 ppm



**Gambar 2** Kurva pengaruh keberadaan Mo terhadap absorbansi Ni 4 ppm



Gambar 3 Kurva pengaruh Al terhadap absorbansi Ni



Gambar 4 Kurva pengaruh Si terhadap absorbansi Ni

**Pengaruh keberadaan unsur Al pada penentuan Ni**

Keberadaan unsur Al dalam larutan yang hanya mengandung Al dan Ni ternyata menekan sinyal absorbansi Ni, pada kisaran konsentrasi 25-125 kali konsentrasi Ni, keberadaan unsur Al dapat menurunkan sinyal absorbansi Ni secara signifikan pada taraf signifikansi 95%, sedangkan pada pengukuran absorbansi larutan Ni yang mengandung Al sebesar 12,5 kali konsentrasi Ni belum menunjukkan adanya perubahan sinyal absorbansi Ni yang signifikan (Gambar 3). Adanya efek penurunan absorbansi Ni tersebut disebabkan oleh berkurangnya jumlah atom-atom Ni pada keadaan tingkat tenaga dasar dalam nyala akibat terbentuknya senyawa nikel aluminat dengan volatilitas rendah yang hanya sedikit teratomkan pada nyala udara-asetilena [7].

Dalam sistem larutan Ni yang juga melibatkan matriks Pd dan Si, ternyata keberadaan Al juga menyebabkan terjadinya penurunan sinyal absorbansi Ni secara signifikan

pada kisaran konsentrasi 25-125 kali konsentrasi Ni. Adanya matriks Pd dan Si dalam sistem larutan Ni tersebut hanya sedikit mengubah kemampuan Al dalam menurunkan sinyal absorbansi Ni.

Untuk sistem larutan yang hanya melibatkan matriks Mo 5 ppm, keberadaan Al pada kisaran konsentrasi 12,5-25 kali konsentrasi Ni belum memberikan penurunan absorbansi Ni yang signifikan, Penurunan absorbansi Ni terjadi secara signifikan pada kisaran konsentrasi 50-125 kali konsentrasi Ni. Keberadaan Mo dalam sistem larutan Ni mengurangi terjadinya interferensi terhadap Ni oleh aluminium.

**Pengaruh keberadaan unsur Si pada penentuan Ni**

Keberadaan unsur Si dalam larutan yang hanya mengandung Si dan Ni ternyata menurunkan sinyal absorbansi Ni secara tidak signifikan pada konsentrasi Si sebesar 12,5-25 kali konsentrasi Ni, sedangkan pada konsentrasi 50-125 kali ternyata keberadaan Si menyebabkan

penurunan sinyal absorbansi Ni secara signifikan pada taraf signifikansi 95% (Gambar 4). Penurunan asoransi terjadi karena terentuknya nikel silikat. Hasil tersebut sesuai dengan yang dikemukakan oleh Haswell [7] bahwa adanya silikat dapat menyebabkan terjadinya interferensi pada penentuan unsur Mg, Ca, Sr, dan beberapa logam lain di dalam nyala udara asetilena.

Jika di dalam sistem larutan Ni tersebut dilibatkan pula matriks Al dan Pd, maka efek depresi dari Si terhadap absorbansi Ni tersebut juga tetap terjadi.

### Kajian Interferensi Terhadap Penentuan Pd

#### *Pengaruh keberadaan unsur Ni pada penentuan Pd*

Keberadaan unsur Ni dalam larutan yang hanya mengandung Ni dan Pd ternyata memberikan pengaruh yang tidak linear terhadap absorbansi Pd. Keberadaan unsur Ni pada konsentrasi 0,25-1,25 konsentrasi Pd belum memberikan pengaruh yang signifikan terhadap absorbansi larutan Pd pada taraf signifikansi 95% (Gambar 5). Pada pengukuran absorbansi larutan Pd yang mengandung Ni sebesar 5 kali konsentrasi Pd memberikan pengaruh yang

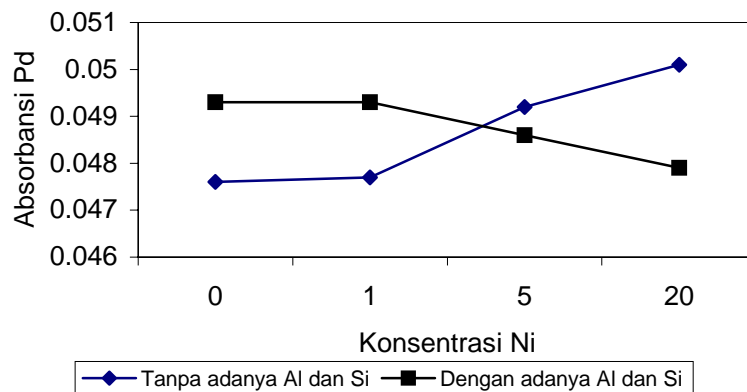
signifikan terhadap absorbansi larutan Pd pada taraf signifikansi 95%.

Dalam sistem larutan Pd juga dilibatkan spesies-spesies lain, yaitu Al dan Si, ternyata keberadaan unsur Ni pada konsentrasi 5 kali konsentrasi Pd menyebabkan penurunan sinyal absorbansi Pd secara signifikan. Keberadaan besi dan nikel akan menekan sinyal absorbansi Pd [8]. Interferensi terjadi pada proses pengatoman dimana keberadaan Ni akan mengurangi jumlah atom Pd yang dapat teratomkan pada nyala udara asetilena.

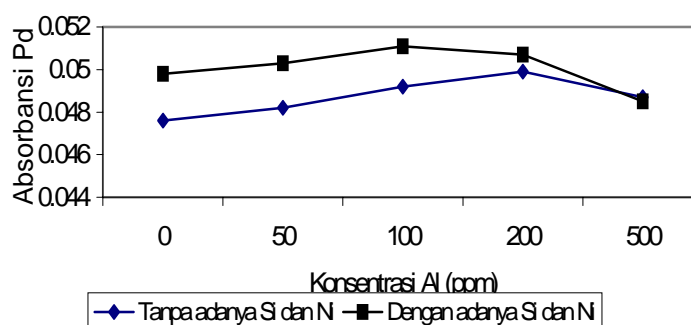
Efek penurunan sinyal absorbansi Pd karena keberadaan unsur Ni dalam sistem yang juga mengandung adanya matriks Al 100 ppm dan Si 100 ppm juga disebabkan oleh terjadinya interaksi elektrostatik (fisika) antar atom akibat semakin rapatnya jarak antar atom dalam larutan.

#### *Pengaruh adanya Al pada penentuan Pd*

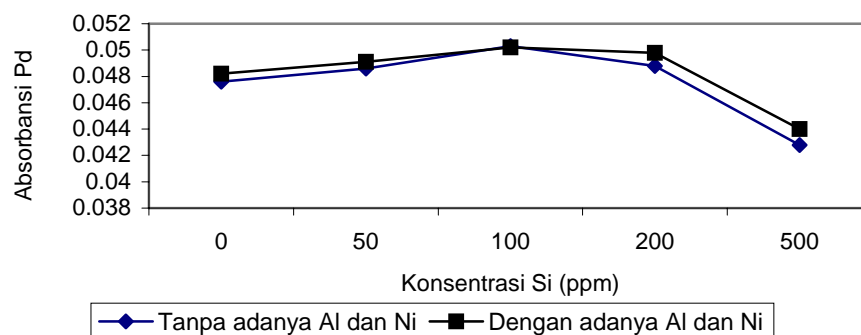
Keberadaan Al pada konsentrasi 12,5-25 kali konsentrasi Pd belum terbukti memberikan pengaruh yang signifikan terhadap absorbansi Pd (Gambar 6). Pada konsentrasi Al 40 kali lebih besar dari konsentrasi Pd, keberadaan Al memberikan kenaikan absorbansi yang signifikan terhadap absorbansi Pd.



**Gambar 5** Kurva pengaruh keberadaan Ni terhadap absorbansi Pd 4 ppm



**Gambar 6** Kurva pengaruh keberadaan Al terhadap absorbansi Pd 4 ppm



**Gambar 7** Kurva pengaruh keberadaan Si terhadap absorbansi Pd 4 ppm

Kenaikan absorbansi Pd tersebut terjadi karena adanya Al mengurangi jumlah oksida dalam nyala yang bereaksi dengan atom Pd sehingga jumlah atom Pd pada keadaan tingkat tenaga dasar meningkat. Pada konsentrasi Al 125 kali konsentrasi Pd pengaruh keterlibatan reaksi dengan oksida dalam nyala dapat diabaikan oleh interaksi elektrostatik akibat semakin rapatnya jarak antar atom dalam larutan.

Bila di dalam larutan dilibatkan pula Si 100 ppm dan Ni 5 ppm, maka pengaruh Al terjadi secara signifikan pada konsentrasi 125 kali konsentrasi Pd dimana terjadi penurunan sinyal absorbansi Pd secara tajam. Penurunan absorbansi Pd tersebut disebabkan oleh lebih dominannya interaksi elektrostatik akibat semakin rapatnya jarak antar atom dibandingkan keterlibatan reaksi kimia dalam nyala.

#### **Pengaruh keberadaan Si pada penentuan Pd**

Keberadaan Si pada konsentrasi 25-125 kali konsentrasi Pd dapat mempengaruhi sinyal absorbansi Pd secara signifikan pada taraf signifikansi 95% (Gambar 7). Sedangkan pada pengukuran absorbansi larutan Pd yang mengandung Si pada konsentrasi 12,5 kali konsentrasi Pd belum menunjukkan adanya perubahan sinyal absorbansi Pd yang signifikan. Adanya efek kenaikan absorbansi Pd pada konsentrasi Si 12,5-25 kali konsentrasi Pd tersebut disebabkan peningkatan jumlah atom – atom Pd pada tingkat tenaga dasar dalam nyala akibat reaksi Si dengan oksida dalam nyala. Reaksi tersebut menyebabkan jumlah oksida yang bereaksi dengan Pd berkurang. Pada konsentrasi Si sebesar 50 kali konsentrasi Pd keterlibatan reaksi oksida dalam nyala mulai diimbangi oleh interaksi elektrostatik akibat semakin rapatnya jarak antar atom. Namun demikian keterlibatan reaksi kimia masih lebih dominan dibandingkan pengaruh kerapatan antar

atom dalam larutan. Pada konsentrasi Si 125 kali konsentrasi Pd, interaksi elektrostatik lebih dominan terjadi dibanding keterlibatan reaksi kimia dalam nyala sehingga terjadi penurunan sinyal absorbansi Pd secara tajam.

Bila di dalam sistem larutan Pd tersebut juga dilibatkan spesies-spesies lain, yaitu Al dan Ni, ternyata keberadaan Si pada konsentrasi 25-125 kali konsentrasi Pd juga menyebabkan interferensi terhadap absorbansi Pd secara signifikan.

Dari Gambar 7 terlihat bahwa perubahan absorbansi Pd karena pengaruh adanya Si terjadi secara tidak linear, artinya besarnya perubahan yang terjadi tidak selalu sebanding dengan kenaikan konsentrasi Si.

#### **Pelarutan Cuplikan**

Pada penelitian ini, dilakukan analisis terhadap kandungan logam nikel dan paladium dalam katalis hidrrokrekah aspalten turunan aspal Buton secara spektrometri serapan atom. Sampel terdiri dari 4 jenis katalis, yaitu : Pd-Ni (1 : 3)/ Zeolit Y, Ni-Pd (3 : 1) / Zeolit Y, Mo-Ni (1 : 3)/  $\gamma$ -Alumina, dan Ni-Mo (1 : 3)/  $\gamma$ -Alumina. Sampel sampel ini selanjutnya diberi kode secara berturut-turut masing-masing PA, PB, MA, dan MB. Destruksi sampel dilakukan dengan cara basah menggunakan kombinasi asam-asam anorganik, yaitu campuran aqua regia dan  $H_2SO_4$ . Asam-asam ini baik sendiri ataupun dikombinasikan dengan asam-asam lain telah sering digunakan untuk mendestruksi cuplikan-cuplikan organik dan anorganik. Aqua regia sendiri merupakan campuran dari 75% HCl pekat dan 25%  $HNO_3$  pekat. Reaksi HCl dan  $HNO_3$  menghasilkan *klorin* dan *nitrosil klorida* yang efektif dalam melarutkan logam-logam maupun senyawa refractory yang tidak larut dalam salah satu asam penyusunnya.

Hasil destruksi terhadap cuplikan PA dan PB menggunakan kombinasi aqua regia-  $H_2SO_4$

menunjukkan adanya endapan putih yang kemungkinan merupakan silika yang tidak terdestruksi sempurna oleh asam-asam tersebut. Hal ini sesuai dengan yang dikemukakan oleh Warren dan Delavault [9] yang menyatakan bahwa aqua regia hanya mampu mendestruksi sebagian senyawaan silika. Hal sama dikemukakan oleh Olade dan Fletcher [10]. Di dalam cuplikan PA dan PB tersebut terkandung logam Ni dan Pd yang diimbangkan pada zeolit-Y. Adanya residu silika dari hasil destruksi dikarenakan sisi silikat ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup> dalam zeolit tahan terhadap asam dan perlakuan panas, sehingga tidak terlarut dalam proses destruksi, sedangkan sisi aluminat ( $\text{AlO}_4$ )<sup>5-</sup> dalam zeolit lebih mudah rusak oleh adanya ion hidrogen ( $\text{H}^+$ ) dari asam dan lebih tidak tahan terhadap perlakuan panas [11].

#### Analisis Ni Dan Pd Dalam Cuplikan Katalis Hidrorengkah Aspalten Turunan Aspal Buton

##### Hasil analisis Ni dan uji statistika

Dari hasil perhitungan analisis Ni dalam keempat buah cuplikan dengan metode kurva kalibrasi dan teknik adisi standar diperoleh kandungan Ni seperti disajikan dalam tabel 1.

Dari data pada Tabel V.15 tersebut di atas terlihat bahwa hasil analisis kandungan Ni dengan teknik kurva kalibrasi memberikan kandungan Ni dalam keempat cuplikan yang lebih tinggi dibandingkan dengan jika digunakan teknik adisi standar. Hal ini disebabkan adanya faktor interferensi, yaitu terjadinya interferensi matriks karena adanya perbedaan matriks antara larutan standar dan larutan sampel hasil destruksi pada analisis Ni dengan teknik kurva kalibrasi. Untuk mengetahui apakah perbedaan hasil analisis kandungan Ni dengan kedua teknik tersebut cukup signifikan atau berbeda secara berarti maka digunakan uji t. Hasil perhitungan uji t untuk cuplikan PA, PB, MA dan MB berturut-turut adalah 15,49; 5,49; 5,51 dan 7,06.

Nilai kritis t terhitung untuk  $p = 0,05$  atau pada taraf signifikansi 95% dengan derajat kebebasan 4 ( $n_1+n_2-2$ ) pada tabel adalah sebesar 2,78 [12]. Hasil perhitungan uji-t untuk keempat cuplikan menunjukkan nilai  $|t|$  hitung yang diperoleh untuk masing-masing cuplikan lebih besar daripada nilai gawat  $|t|$ , sehingga dapat dinyatakan bahwa secara statistik metode analisis Ni dengan teknik kurva kalibrasi dan teknik adisi standar memberikan hasil analisis yang berbeda secara berarti pada taraf signifikansi 95%.

Secara teoritis kandungan Ni dalam cuplikan PA, PB, dan MA adalah sekitar 7,5 mg/gram, yaitu sesuai dengan jumlah logam yang diimbangkan. Untuk kandungan Ni dalam cuplikan MB adalah sekitar 2,5 mg/gram. Data hasil perhitungan kandungan Ni pada tabel V.16 di atas menunjukkan bahwa analisis Ni dengan teknik kurva kalibrasi memberikan hasil analisis kandungan Ni yang lebih mendekati nilai teoritisnya dibandingkan dengan hasil analisis dengan teknik adisi standar. Namun demikian, pada teknik kurva kalibrasi adanya interferensi logam-logam lain yang juga terkandung dalam cuplikan yaitu Al, Si, Pd, dan Mo diabaikan. Padahal seperti telah dijelaskan sebelumnya bahwa keberadaan logam-logam tersebut dalam larutan akan menekan sinyal absorbansi Ni sehingga menurunkan analisis kandungan Ni. Walaupun teknik adisi standar memberikan hasil yang lebih kecil dari nilai teoritisnya, namun hasil tersebut lebih memungkinkan karena adanya faktor interferensi matriks Al, Si, Pd, dan Mo yang menurunkan sinyal absorbansi Ni. Selain itu juga adanya kemungkinan tidak semua logam Ni yang diimbangkan pada proses sintesis katalis hidrorengkah aspalten turunan aspal Buton dapat masuk dalam pengembangan, sehingga kandungan Ni dalam katalis tersebut lebih rendah dari jumlah logam yang diimbangkan semula.

**Tabel 1** Hasil perhitungan analisis kandungan Ni dalam katalis hidrorengkah aspalten turunan aspal Buton

Jenis Cuplikan	Kandungan Ni (mg/gram)			
	Kurva kalibrasi	Adisi standar	AAN <sup>*)</sup>	AAS <sup>**)</sup>
PA	7,44 ± 0,021	6,82 ± 0,066	13,0	-
PB	7,62 ± 0,052	7,23 ± 0,112	10,8	-
MA	7,75 ± 0,054	7,39 ± 0,099	-	7,74 ± 0,054
MB	2,69 ± 0,062	2,35 ± 0,055	-	2,70 ± 0,014

\*) Analisis Ni dengan metode AAN di Laboratorium Kimia Fisik, P3TM BATAN

\*\*) Analisis Ni dengan metode AAS di Laboratorium Kimia Analit, P3TM BATAN

**Tabel 2** Hasil perhitungan uji-F dua arah untuk analisis Ni dengan teknik kurva kalibrasi dan adisi standar

Cuplikan	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	F
PA	0,066	0,021	8,72
PB	0,112	0,057	4,64
MA	0,099	0,054	3,36
MB	0,062	0,055	1,27

**Tabel 3** Hasil perhitungan kandungan Pd dalam katalis hidrorengkah aspalten turunan aspal Buton

Jenis Cuplikan	Konsentrasi Pd (mg/gram)		
	Kurva kalibrasi	Adisi standar	AAN <sup>*)</sup>
PA	2,74 ± 0,044	2,90 ± 0,015	2,91
PB	2,49 ± 0,051	2,69 ± 0,042	2,79

\*) Analisis secara AAN di BATAN

Kecermatan atau ketelitian kedua teknik analisis dibandingkan dengan uji F dua arah. Hasil perhitungan nilai F disajikan dalam Tabel 2.

Nilai F gawat taraf signifikansi 95% dengan derajat kebebasan 2,2 adalah sebesar 39, hasil perhitungan nilai F menunjukkan semua nilai F terhitung lebih kecil daripada nilai gawat F, sehingga dapat dinyatakan bahwa kecermatan kedua teknik analisis tidak berbeda secara berarti.

Pada penelitian ini, penentuan kandungan Ni dalam keempat buah sampel dilakukan di Laboratorium Analisa Kimia dan Fisika Pusat (LAKFIP) UGM, dimana sebelumnya juga telah dilakukan analisis Ni dalam keempat buah sampel di laboratorium yang berbeda, yaitu di BATAN dan dilakukan oleh peneliti lain. Penentuan kandungan Ni dalam cuplikan PA dan PB dilakukan dengan metode AAN, sedangkan untuk cuplikan MA dan MB dilakukan dengan AAS dengan teknik kurva kalibrasi dengan destruksi menggunakan kombinasi HNO<sub>3</sub> dan HF.

Hasil analisis pada Tabel 2 menunjukkan bahwa jumlah kandungan Ni dalam cuplikan dipengaruhi oleh metode analisis Ni yang digunakan. Penggunaan metode analisis yang berbeda ternyata memberikan hasil analisis yang berbeda pula untuk jenis cuplikan yang sama, sedangkan untuk metode yang sama memberikan hasil analisis yang tidak jauh berbeda. Analisis Ni secara AAN pada cuplikan PA dan PB memberikan jumlah kandungan Ni yang lebih besar dibandingkan kandungan Ni yang diperoleh dari analisis dengan metode AAS. Namun demikian hasil analisis Ni dengan AAS

memberikan hasil yang lebih mendekati nilai teoritisnya. Kandungan Ni dalam cuplikan katalis yang dianalisis dengan metode AAN memberikan hasil jauh lebih tinggi dari jumlah logam yang diembankan.

#### Hasil analisis Pd dan uji statistika

Analisis Pd dilakukan terhadap cuplikan PA dan PB. Secara teoritis kandungan Pd dalam kedua cuplikan tersebut sekitar 2,5 mg/gram. Hasil pengukuran absorbansi Pd dilakukan dengan teknik kurva kalibrasi dan teknik adisi standar. Hasil perhitungan konsentrasi Pd dengan kedua teknik analisis disajikan dalam Tabel 3.

Tabel di atas menunjukkan hasil analisis kandungan Pd dengan teknik yang berbeda memberikan hasil kandungan Pd yang berbeda pula, dimana teknik adisi standar memberikan kandungan Pd dalam sampel katalis hidrorengkah aspalten turunan aspal Buton yang lebih tinggi dibandingkan kandungan Pd yang diperoleh dengan teknik kurva kalibrasi. Untuk mengetahui apakah perbedaan hasil analisis dengan kedua teknik analisis tersebut cukup signifikan, maka digunakan uji-t yaitu membandingkan nilai rata-rata hasil analisis kandungan Pd yang dihasilkan dari analisis dengan kedua teknik analisis tersebut. Jika nilai t hitung yang diperoleh lebih besar dari nilai kritis t terhitung tabel yaitu sebesar 2,78 untuk taraf signifikansi 95%, maka hipotesis nol yang menyatakan rata-rata hasil analisis dengan kedua teknik tidak berbeda ditolak. Hasil uji-t untuk penggunaan kedua teknik menghasilkan data untuk PA=5,94 dan PB=5,73.



**Tabel 4** Hasil perhitungan uji F dua arah untuk analisis Pd dengan teknik kurva kalibrasi dan teknik adisi standar

Cuplikan	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	F
PA	0,044	0,015	8,60
PB	0,051	0,042	1,47

Hasil uji t pada kedua cuplikan lebih besar dari nilai kritis t terhitung, sehingga dapat dinyatakan bahwa secara statistik metode analisis dengan teknik kurva kalibrasi dan teknik adisi standar memberikan hasil analisis kandungan Pd yang berbeda secara signifikan pada taraf signifikansi 95%.

Untuk membandingkan kecermatan antara kedua teknik analisis, maka digunakan uji F dua arah. Hasil perhitungan uji F dua arah disajikan dalam Tabel 4.

Nilai gawat F untuk  $p = 0,05$  atau dalam taraf signifikansi 95% dengan derajat kebebasan 2,2 adalah sebesar 39, karena semua nilai F terhitung lebih kecil dari nilai gawat F, maka kecermatan kedua teknik analisis di dalam analisis Pd secara AAS tidak berbeda secara signifikan.

Hasil analisis Pd dalam katalis hidrorengkah aspalten turunan aspal Buton secara AAS jika dibandingkan dengan hasil analisis Pd secara AAN memberikan hasil kandungan Pd yang relatif lebih kecil, baik dengan teknik kurva kalibrasi maupun teknik adisi standar. Namun demikian teknik standar adisi memberikan hasil yang lebih mendekati hasil analisis secara AAN dibandingkan penggunaan teknik kurva kalibrasi.

#### KESIMPULAN

1. Kombinasi akua regia- $H_2SO_4$  dapat melarutkan cuplikan katalis hidrorengkah yang mengandung Ni dan Pd, residu tak larut berupa silika.
2. Al pada konsentrasi 100 – 500 ppm dan Si pada konsentrasi 200 – 500 ppm menginterferensi penentuan Ni, interferensi terhadap Pd terjadi dengan adanya Al 200 ppm dan Si 100 ppm - 500 ppm pada taraf signifikansi 95%, Namun persentase perubahan absorbansi masih di bawah batas toleransi 10%.
3. Metode kurva kalibrasi memberikan hasil yang lebih mendekati nilai teoritis dibanding metode standar adisi, namun demikian hasil dengan teknik adisi standar lebih memungkinkan. Kandungan Ni dengan kurva kalibrasi dan standar adisi adalah sebagai berikut : Pd-Ni / zeolit-Y :  $7,44 \pm 0,021$  dan  $6,82 \pm 0,066$ ; Ni-Pd / zeolit-Y :  $7,62 \pm 0,052$  dan  $7,23 \pm 0,112$ ; Mo-Ni /  $\gamma$ -alumina :  $7,75 \pm 0,054$  dan  $7,39 \pm 0,09$ ;

Ni-Mo /  $\gamma$ -alumina :  $2,69 \pm 0,062$  dan  $2,35 \pm 0,055$ . Kandungan Pd : Pd-Ni / zeolit-Y :  $2,74 \pm 0,044$  dan  $2,90 \pm 0,015$ ; Ni-Pd / zeolit-Y :  $2,49 \pm 0,051$  dan  $2,69 \pm 0,042$ .

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia ( LIPI ) dan Kementerian Negara Riset dan Teknologi (MENRISTEK) atas pembiayaan penelitian ini melalui Proyek RUTI-I 2002.

#### DAFTAR PUSTAKA

1. Kojima, I., Kato, A., and Lida, C., 1992, *Anal. Chim. Acta*, 264
2. Hill, A.D. Patterson, K.Y., Veillon, C., and Morris, E.R., 1986, *Anal. Chim. Acta.*, 58
3. Sandell, B.E. and Onishi, H. 1978, *Photometric Determination of Trace of Metal General Aspect*, John Wiley and Sons, New York
4. Skoog, D.A., 1985, *Principles of Instrumental Analysis*, 3rd edition, Saunders College Publishing, New York
5. Hadipranoto, N., Roto, Mudasir dan Mudjiran, 1995, *Proceeding Standarisasi Metode Analisis dan Produk olahan Biji Sulfida*, Puslitbang Geoteknologi-LIPI, Bandung
6. Johnson, M.W., and Maxwell, J.A., 1981, *Rock and mineral Analysis*, 2nd edition, John Wiley and Sons, Inc., New York
7. Haswell, S.J., 1988, *Atomic Absorption Spectrometry; Theory and Application*, Elsevier Science Publisher, Amsterdam
8. Tunceli, A. and Turker, A.R., 2000, *J. Analytical Sciences*, Vol. 16
9. Warren, H.V. and Delavault, R.E., 1959, *Inst. Min, Metall., Trans., Sect. B.*
10. Olade, M. and Fletcher, K., 1974, *J. Geochem. Explor.*, Vol. 3
11. Wahyuni, E.T., 1998, *Mempelajari Faktor-Faktor yang Berpengaruh terhadap Kestabilan Zeolit-Y sebagai Host Material Menggunakan metode Difraksi sinar-X*, Seminar Jurnal Nusantara Kimia 1998, Yogyakarta
12. Miller, J.C. and Miller, J.N., diterjemahkan Oleh Drs. Suroso, M.Sc., 1991, *Statistik Untuk Kimia Analitik*, Edisi kedua, Institut Teknologi Bandung, Bandung.