

KALIBRASI DAN VALIDASI SENSOR SEBAGAI ALAT UKUR GAS CO₂ YANG DIHASILKAN PADA PROSES FOTOKATALISIS SENYAWA AKTIF DETERGEN

Yeyen Maryani

Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik
Universitas Sultan Ageng Tirtayasa
y3y3nmaryani@yahoo.co.id

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk menguji kinerja dan kelayakan dari alat dan metode analisis detergen baru yang didasarkan pada proses fotokatalisis untuk mendegradasi LAS dan ABS sebagai senyawa aktif detergen. Pengujian dilakukan dengan mengukur gas CO₂ yang terbentuk dari hasil degradasi pada waktu 1 jam selama 5 jam reaksi. Dari hasil-hasil penentuan tersebut diuji parameter analitisnya. Hasil uji kinerja reaktor diperoleh parameter analitik sebagai berikut, kepekaan : 0,394 sampai 0,460, batas deteksi : 0,16 mg/L, ketepatan (persen galat relatif) : 0,94% sampai 12,88% dan kecermatan (persen simpangan baku) : 0,12 % sampai 0,14%, rentang linearitas : 0,4 mg/L sampai 2 mg/L. Hasil kalibrasi menggunakan larutan standar terhadap alat ini diperoleh persamaan regresi $y = 1,033x - 77,713$ dengan nilai $R^2 = 0,988$, hal ini menunjukkan bahwa alat tersebut telah terkalibrasi dan layak untuk digunakan sebagai alat ukur. Hasil pengujian juga menunjukkan bahwa kombinasi proses fotokatalisis dan pengukuran menggunakan sensor CO₂, yang dirangkai dalam suatu alat uji (*kit test*), dapat digunakan untuk analisis LAS dan ABS yang terlarut di perairan dengan konsentrasi di atas atau sama dengan 25 mg/L. Menurut pengujian parameter analitis metode ini tidak seakurat metode standar MBAS, namun metode yang dikembangkan ini bersifat praktis karena dapat dioperasikan dilapangan juga bersifat efektif dan efisien karena mempunyai prosedur yang sederhana, tidak memerlukan bahan kimia yang banyak dan mudah dioperasikan.

Kata kunci : sensor Co₂, fotokatalisis, parameter analisis, kalibrasi.

ABSTRACT

This study aims to test the performance and feasibility of the tool and a new detergent analysis method based on catalysis process to degrade LAS and ABS as a detergent active compound. Testing is done by measuring the CO₂ gas that is formed in time of degradation at 1 hour to 5 hours the reaction. The results of analytical determination of the tested parameters of the reactor performance following analytical parameters, sensitivity : 0.394 to 0.460, the limit of detection : 0,16 mg/L, the precision (percent relative error): 0,94% to 12.88% and accuracy (percent standard deviation): 0.12% to 0.14%, range of linearity: 0,4 mg/L to 2 mg/L. Test calibration using solutions of the tool is obtained by the regression equation $y = 1.033x - 77.713$ with a value of $R^2 = 0.988$, this suggests that the instrument has been calibrated and feasible for use as a measuring tool. The test result also showed that the combination of fotokatalyst proses and measurement using CO₂ sensor, which are assembled in a test equipment (test kits), can be used for the analysis of LAS and ABS are dissolved in water with concentration above or equal to 25 mg/L. According to testing analytical parameters that the method are not as accurate as MBAS method, but this developed method is practical because it has a simple prosedur, no requiring many chemicals and easy to operate.

Keyword : CO₂ sensor, fotocatalyst, analytical parameters, calibration.

1. Pendahuluan

Linear alkilbenzen sulfonat (LAS) dan alkil benzen sulfonat (ABS) adalah surfaktan anionik yang merupakan senyawa aktif detergen. Limbah detergen diperairan dihasilkan dari industri dan dari limbah rumah tangga yang menggunakan detergen untuk keperluan mencuci/pembersihan [1]. Pengolahan detergen dalam limbah telah dilakukan dengan metoda yang berbeda-beda, pengolahan secara adsorpsi, flokulasi, koagulasi dan oksidasi lanjut menghasilkan lumpur yang tidak diinginkan sehingga perlu pengolahan lanjutan, pengolahan secara biologi lebih murah jika dibandingkan dengan proses pengolahan yang lain, tetapi untuk senyawa refraktori dan untuk senyawa-senyawa yang sukar terdegradasi metoda ini tidak efektif, metoda pengolahan yang disarankan adalah melalui proses

oksidasi lanjut AOPs (*advanced oksidation processes*) karena prosesnya cepat dan aman. Salah satu metoda yang populer adalah fotokatalisis UV/TiO₂ [1]. LAS dan ABS yang telah difotokatalisis akan diubah menjadi karbondioksida (CO₂) dan H₂O [2, 3].

Penentuan kadar detergen hasil degradasi selama ini dianalisis berdasarkan kandungan LAS sebagai senyawa aktifnya menggunakan alat kromatografi atau spektrofotometri yang dirasakan kurang efektif dan efisien karena memerlukan pereaksi yang banyak, waktu yang lama dan harus dikerjakan di laboratorium [1,4,5,6,7]

LAS adalah senyawa yang tidak stabil dan mudah terdegradasi di perairan mulai dari hari pertama sampai hari ke 20 (Kasim *et al.*, 2002). Untuk kepentingan analisis LAS bisa disimpan maksimal 3 hari dan didinginkan pada suhu 4°C ± 2°C (4, 2008). Untuk memenuhi kebutuhan tersebut di atas maka pada penelitian ini akan dikembangkan suatu **alat dan metode analisis** detergen berbentuk **Kit Test** yang merupakan perpaduan proses fotokatalisis dan hasil degradasinya diukur menggunakan sensor CO₂.

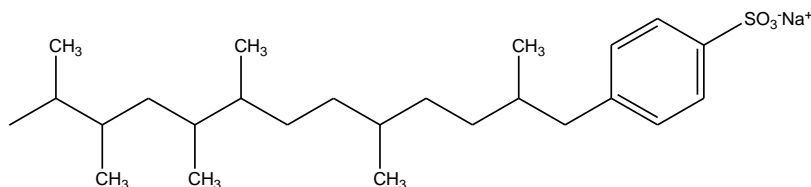
Terhadap alat dan metode ini perlu dilakukan uji kinerja dan kelayakan agar didapatkan suatu **Metode Baru yang Standar dan Valid** untuk analisa kadar Linear Alkilbenzen Sulfonat (LAS) dan Alkil Benzen Sulfonat (ABS) sebagai senyawa aktif deterjen, dan dapat digunakan untuk keperluan analisa rutin pemantauan limbah deterjen di lingkungan perairan.

Pada penelitian ini diuji parameter analitis dari reaktor fotokatalisis dan kalibrasi terhadap sensor CO₂ untuk menentukan kelayakan alat dan metode. Selanjutnya dibuat persamaan yang menjelaskan hubungan antara konsentrasi CO₂ dengan konsentrasi LAS dan ABS yang terurai.

2. Kajian Pustaka

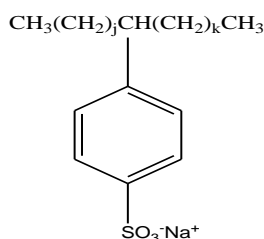
2.1. LAS dan ABS sebagai senyawa aktif Detergen.

Sejak awal 60-an senyawa aktif detergen, menggunakan surfaktan anionik ABS (alkil benzen sulfonat) dengan rumus struktur pada Gambar 1.

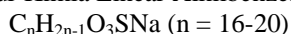


Gambar 1. Contoh struktur Kimia Alkil Benzena Sulfonat (ABS)

Detergen ini baik sebagai pencuci, tetapi mempunyai kelemahan yaitu sesudah pencucian, ABS ikut sebagai limbah pemukiman masuk ke lingkungan perairan, dan sukar sekali terbiodegradasi karena mengandung rantai cabang karbon, sehingga menimbulkan masalah di lingkungan perairan. Karena itu, ABS diganti dengan senyawa aktif detergen yang mudah terbiodegradasi di perairan, misalnya LAS (linear alkilbenzena sulfonat) dengan rumus struktur terlihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Struktur Kimia Linear Alkilbenzena Sulfonat (LAS)



Dengan digantinya ABS dengan LAS, masalah tegangan permukaan tidak mengganggu pada pengolahan air limbah. Perubahan dari ABS menjadi LAS hanya berbeda dalam gugusan alkil, pada ABS gugusan alkil itu bercabang, sedangkan gugusannya tidak berubah. Menguntungkan sekali rantai karbon yang lurus itu dapat dicerna oleh mikroba [7].

2.2. Pengolahan Detergen

Teknik pengolahan detergen dapat dilakukan menggunakan berbagai macam teknik misalnya cara biologi yaitu dengan bantuan bakteri, koagulasi-flokulasi-flotasi, adsorpsi karbon aktif, lumpur aktif, klorinasi dan teknik representatif lainnya tergantung dari efektivitas kebutuhan dan efisiensi finansial.

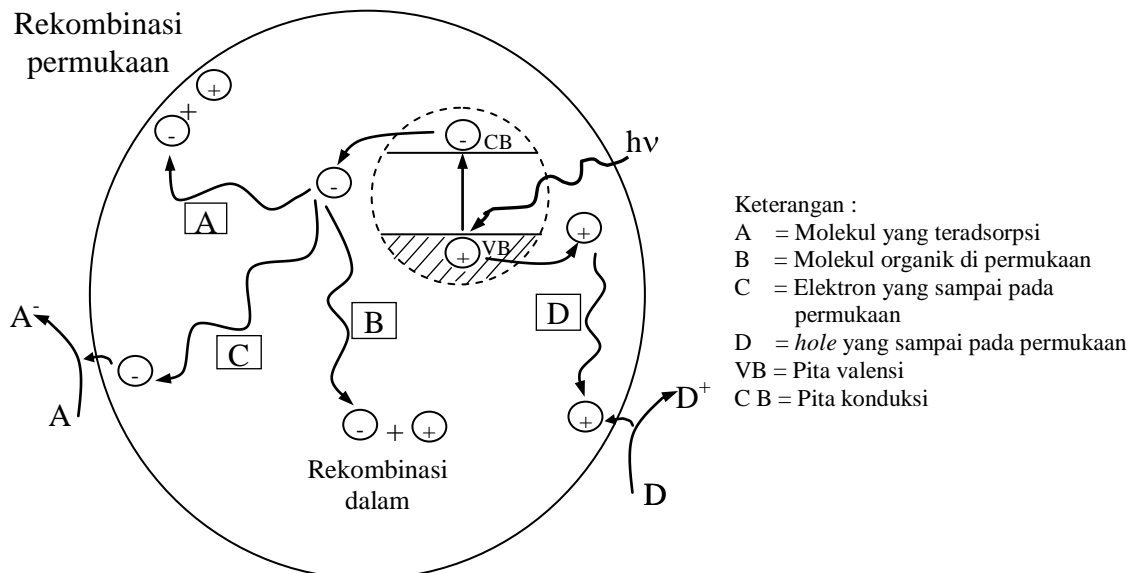
Metode flokulasi, flotasi, adsorpsi, karbon aktif dan pertukaran ion telah lama sekali digunakan untuk menghilangkan detergen (ABS) dari air limbah, sistem koagulasi dan flokulasi telah digunakan dengan flokulan feri klorida, amonium sulfat, aluminium polihidroksiklorosulfat untuk menentukan nilai TSS, COD, BOD senyawa-senyawa organik dan surfaktan non-ionik dari limbah industri tekstil (Cosma, 2003, Aboulhassan *et al.*, 2006). Proses degradasi LAS dengan menggunakan lumpur aktif telah dilakukan dan hasilnya adalah LAS terdegradasi sebanyak 99% pada periode 20 hari (Leon, 2006).

Pengolahan secara adsorpsi, flokulasi, koagulasi dan oksidasi lanjut menghasilkan lumpur yang tidak diinginkan sehingga perlu pengolahan lanjut, pengolahan secara biologi lebih murah jika dibandingkan dengan proses pengolahan yang lain, tetapi untuk senyawa refraktori dan untuk senyawa-senyawa yang sukar terdegradasi metoda ini tidak efektif. Metoda pengolahan yang disarankan adalah melalui proses oksidasi lanjut AOPs (*advanced oxidation processes*). Salah satu metoda yang populer adalah fotokatalisis UV/TiO₂ [1].

2.3. Fotokatalisis

Fotokatalisis merupakan gabungan dari dua kata yaitu foto dan katalisis sehingga dapat diartikan sebagai suatu proses kombinasi reaksi fotokimia yang memerlukan unsur cahaya dan katalis untuk mempercepat terjadinya transformasi kimia.

Fenomena fotokatalisis diawali dengan fotoeksitasi, sebagai akibat cahaya ultraviolet yang mengenai bahan semikonduktor memiliki energi yang lebih besar dari energi celah pita semikonduktornya sehingga akan mentransfer elektron dari pita valensi ke pita konduksi sekaligus menghasilkan *hole* (h⁺) pada pita valensi seperti di perlihatkan pada Gambar 3.



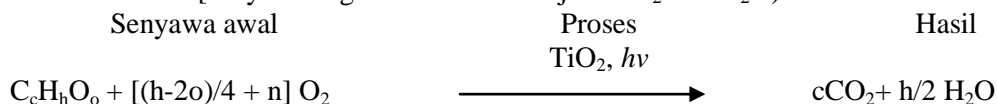
Gambar 3. Proses fotoeksitasi dan deeksitasi

Jadi, pada proses fotoeksitasi akan menghasilkan elektron pada pita konduksi dan *hole* pada pita valensi. Diantara jenis-jenis bahan semikonduktor, secara umum TiO₂ adalah merupakan bahan semikonduktor yang paling efektif, karena memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi dan secara kimia lebih inert pada kondisi apapun.

Proses fotokatalisis dengan TiO₂ sebagai katalis mempunyai kemampuan menginisiasi reaksi kimiawi. Dalam media air, kebanyakan senyawa organik dapat dioksidasi menjadi karbon dioksida dan air, berarti proses tersebut dapat membersihkan air dari pencemar organik [8].

Reaksinya adalah sebagai berikut:

Sisi reaksi oksidasi [senyawa organik dirubah menjadi CO₂ dan H₂O).



Semikonduktor titanium dioksida (TiO₂) digunakan secara luas sebagai fotokatalis yang berfungsi untuk mempercepat terjadinya proses degradasi senyawa LAS menjadi CO₂ dan H₂O serta senyawa *intermediate* yang lebih ramah lingkungan, (Herman, 1999).

2.4. Analisis CO₂ hasil degradasi fotokatalisis dengan sensor

Karbon dioksida (CO₂) yang dihasilkan, secara umum, dapat diukur dengan cara *non dispersive infra red (NDIR) absorption spectrometry*, konduktivitas *thermal*, atau ditentukan secara titrasi volumetri, gravimetri, konduktometri dan berbagai metode ion kromatografi, setelah CO₂ nya diabsorpsi ke dalam larutan asam atau basa [8].

Agar dapat di tentukan secara langsung pada penelitian ini CO₂ diukur dengan menggunakan sensor. Sensor adalah sesuatu yang digunakan untuk mendeteksi adanya perubahan lingkungan fisik atau kimia.. Pada saat ini, sensor tersebut telah dibuat dengan ukuran sangat kecil sampai dengan orde nanometer. Ukuran yang sangat kecil ini sangat memudahkan pemakaian dan menghemat energi. Spesifikasi umum yang diharapkan peneliti dari sensor ini adalah sebagai berikut (Dong H. K. *et al.*, 2000) :

Gas yang akan disensor adalah CO₂ dan sensor CO₂ telah ada di pasaran dengan bentuk dan material sensor yang beragam. Pada penelitian ini sensor yang pilih adalah yang mengandung material pelapis elektroda Li₂CO₃, bahan ini sering digunakan karena merupakan bahan oksida tipe-n yang sensitif terhadap molekul–molekul gas pereduksi. Lapisan sensitif atau lapisan material sensor merupakan bagian yang berinteraksi langsung dengan gas, yang mengalami reaksi elektrokimia di permukaannya. Dimensi dari lapisan ini (yang mewakili banyaknya molekul Li₂CO₃) akan menentukan jangkauan pengukuran sensor (Dong *et al.*, 2000).

2.5. Penentuan Parameter Analisis

Suatu metode baru yang dikembangkan perlu dilakukan kalibrasi dan validasi melalui pengujian dan pengadaan bukti dari objek yang dianalisis agar metode tersebut layak dan tepat untuk penggunaan yang dimaksudkan. Pada penelitian ini validasi dilakukan dengan menentukan parameter analitik yang meliputi :

1). Kepekaan

Kepekaan (S) ditentukan oleh harga kemiringan (slope) dari kurva kalibrasi standar analit (Kaiser, 1965 dalam Massart *et al.*, 1978). Secara matematik dirumuskan sebagai :

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta x} \tag{1}$$

dimana Δ y = perubahan isyarat fisik terukur (konsentrasi CO₂/ppm)

Δ x = perubahan nilai konsentrasi (mg/L)

2). Batas deteksi

Batas deteksi adalah konsentrasi analit terendah yang masih dapat dideteksi oleh metode pada taraf kepercayaan tertentu (Caulcutt dan Boddy, 1983), sedangkan menurut Miller (1991) batas deteksi adalah konsentrasi analit terendah yang masih bisa diukur dan memberikan signal sebesar signal blanko (y_B) ditambah tiga kali simpangan baku (S_B). Secara matematik dirumuskan sebagai:

$$y_i = y_B + 3 S_B \text{ dengan } S_B = sy/x \quad (2)$$

$$sy/x = \sqrt{\frac{(y_i - y)^2}{n-2}}$$

dimana : y_i = respon analit yang diukur ke-I (ppm)
 $y_B = a$ = intersep (ppm)

Batas Kuantisasi : Batas kuantisasi dihitung berdasarkan rumus $y = y_B + 10s_B$

3). Ketepatan dan kecermatan

Ketepatan dan kecermatan prosedur analisis didasarkan pada pengukuran standar dengan konsentrasi tertentu secara berulang. Ketepatan dinyatakan sebagai selisih antara nilai rata-rata pengukuran dengan nilai sebenarnya dibagi nilai sebenarnya. Ketepatan merupakan persen galat relatif (% e), sedangkan kecermatan dinyatakan sebagai simpangan baku terhadap nilai rata-rata hasil pengukuran dalam persen atau dikenal dengan koefisien variasi (KV) (Caulcutt dan Boddy, 1983; Skoog *et al.*, 1996).

$$e = (\bar{x} - \mu) / \mu \times 100\% \quad (3)$$

$$KV = |Sb/\bar{x}| \times 100\%$$

dimana \bar{x} = nilai rata-rata pengukuran
 μ = nilai sebenarnya
 Sb = simpangan baku

4). Rentang linearitas

Menurut Massart *et al.*, (1983) rentang linieritas kurva kalibrasi ditentukan oleh batas bawah yang ditunjukkan oleh batas deteksi, sedangkan batas atas ditunjukkan oleh konsentrasi analit terbesar yang mengalami perubahan sensitivitas sebesar 3%, sedangkan menurut Caulcutt dan Boddy (1983) rentang linieritas dapat ditentukan dengan uji t pada taraf kepercayaan tertentu, dengan asumsi $t_{uji} > t_{tabel}(\alpha; db)$ bahwa hasil pengukuran berbeda nyata, t_{uji} dihitung dengan rumus :

$$t_{uji} = \frac{|y_{perc} - y_{perhtg}|}{RSD \sqrt{(n+1)/n}} \quad db = n-2 \quad (4)$$

dimana n = banyaknya pengukuran
 RSD = residu standar deviasi

Residu standar deviasi dapat dihitung dengan menggunakan rumus :

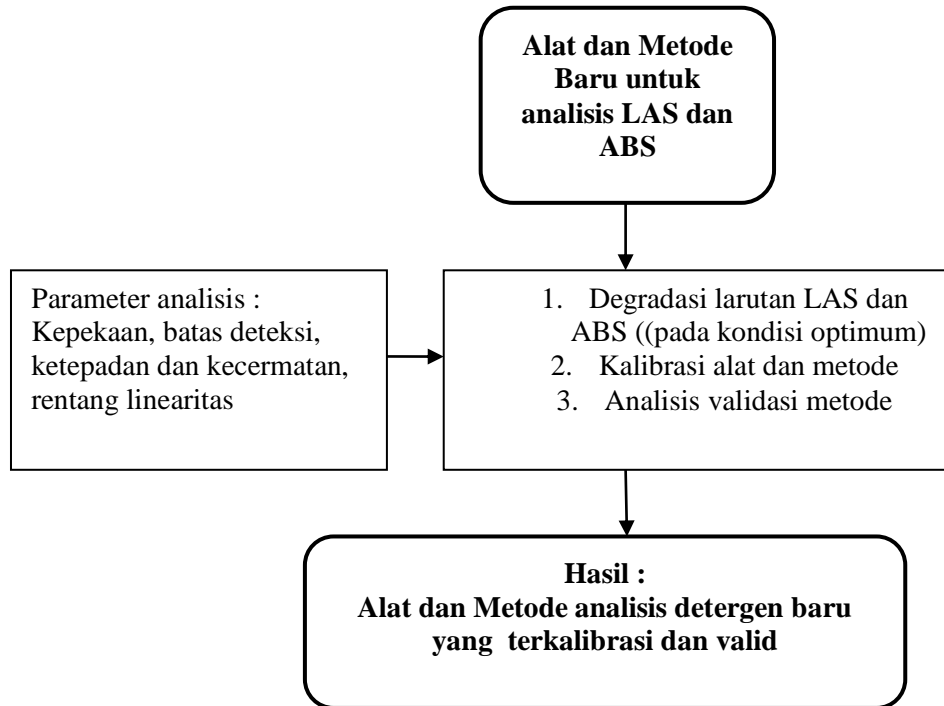
$$RSD = \sqrt{(S_{yy} - b^2 S_{xx}) / (n - 2)}$$

dimana $S_{yy} = \sum (y-y)^2$ $S_{xx} = \sum x^2 - nx^2$

3. Metode Penelitian

3.1. Tahap Penelitian

Metode penelitian dilakukan dengan mendegradasi larutan LAS dan ABS dalam reaktor fotokatalisis dan hasil degradasinya berupa CO₂ langsung diukur dengan sensor CO₂ dan ditentukan parameter analitiknya. Diagram Alir pelaksanaan penelitian disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Diagram alir penelitian

3.2. Bahan dan Alat Penelitian

Bahan :

Bahan-bahan kimia yang digunakan yaitu serbuk TiO_2 (Merck Lab.), TiO_2 Degussa P25, aquades, membran filter 0,45 μm , kloroform (CHCl_3)_(l), natrium sulfat anhidrat (Na_2SO_4), *sodium dodecylbenzene sulphonate* (LAS)_(s) ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$), *dodecylsulfate sodium salt* ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$), *alkylbenzene sulphonat* (ABS)_(l), phenolftalein_(s), natrium hidroksida (NaOH), asam sulfat (H_2SO_4) pekat, reagen metilen biru, butiran natrium posfat hidrat ($\text{Na}_3(\text{PO}_4)_2$)_(s), natrium hidrogen posfat hidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)_(s), metanol (CH_3OH), hidrogen peroksida (H_2O_2) 30%, *glass wool*, D_2O (l), Acetonitril (ACN)_(l), aquabides_(l), etil acetat (l), etanol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)_(l), asam klorida (HCl)_(l), gas nitrogen (N_2), natrium klorida (NaCl)_(s), natrium bikarbonat (NaHCO_3)_(s), barium dihidroksida ($\text{Ba}(\text{OH})_2$)_(s), Gas CO_2 .

Alat Analisis

Peralatan yang digunakan untuk analisis senyawa LAS dengan metode MBAS adalah spektrofotometer *UV-Visible* Shimadzu, flowmeter, corong pisah 500 mL, reaktor fotokatalisis, timbangan analitik, dan seperangkat peralatan gelas lainnya yang biasa digunakan di laboratorium.

Alat sensor tersebut mempunyai elektroda yang sensitif terhadap CO_2 . Kenaikan konsentrasi gas CO_2 dapat terpantau dengan kenaikan nilai *electromotive force* (EMF). Spesifikasi alat tersebut adalah berdimensi 10 mm x 25 mm, suhu operasi 25 °C – 300 °C, daya Kerja heater 3W dan jangkauan pengukuran: 350 ~ 1000 ppm. Variabel keluaran dari sensor dirubah menjadi besaran listrik dengan alat transduser, kemudian besaran listrik tersebut diprogram dan dirubah kedalam bentuk satuan konsentrasi.

Spesifikasi reaktor yang digunakan adalah reaktor fotokatalisis jenis *slurry* yang bekerja secara *batch* yang terbuat dari gelas pyrex bentuk tabung dengan tinggi 40 cm dan diameter 9 cm. Reaktor ini dilengkapi dengan lampu UV-A jenis *Blacklight Bulbs Merck Pilip* 125 watt yang diletakkan di bagian atas. Sebagai reflektor digunakan alumimium foil yang dipasang pada dinding, atap dan dasar. Fotoreaktor ini dilengkapi pula dengan *magnetic stirrer*, *cooling fan* Meck CE model PD120S-220 V drngan kecepatan kecepatan pengadukan diatur antara 500 sampai 1000 rpm dan jarak antara sampel dengan lampu UV adalah 6,5 cm.

3.3. Prosedur Penelitian

1. Untuk kalibrasi sensor, dilakukan dengan cara mengukur gas murni yang telah diketahui konsentrasinya. Prosedurnya dimulai dengan mengalirkan gas CO₂ murni melalui *Mass Flowmeter* merk KOFLOC dari *Kojima Instruments Inc.*, yaitu alat pengukur aliran gas untuk kepentingan kalibrasi (*Calibration Reference*) yang dilengkapi dengan komputer, dan diatur sedemikian rupa sehingga konsentrasi gas yang ada dalam wadah penampung adalah 500 ppm.
2. Larutan standar dengan konsentrasi 100 mg/L sebanyak 1000 ml dimasukkan pada tabung reaktor kemudian ditambahkan katalis TiO₂ yang sudah Sebanyak 1 g. Reaktor di jalankan selama 5 jam dan dalam selang waktu tersebut dilakukan pengambilan larutan standar setiap 1 jam sekali kecuali pada saat proses berjalan 1 jam, pengambilan sampel dilakukan setiap ½ jam sekali. Gas CO₂ yang terbentuk dialirkan untuk dianalisa secara kuantitatif menggunakan sensor CO₂, selanjutnya dilakukan penentuan parameter analitis yang meliputi : kepekaan, batas deteksi, ketepatan dan kecermatan nilai rata-rata pengukuran serta rentang linearitas.
3. Untuk mengetahui hubungan antara konsentrasi CO₂ yang terbentuk dengan konsentrasi LAS dan ABS yang terurai, dilakukan analisis pada rentang konsentrasi tertentu. Jika analisis yang diperoleh berbanding lurus dengan jumlah analit dan sampel, maka hubungan tersebut dikatakan linear. Pada penelitian ini konsentrasi LAS dan ABS yang di buat yaitu, 5,0; 10; 25; 50 dan 100 mg/L.

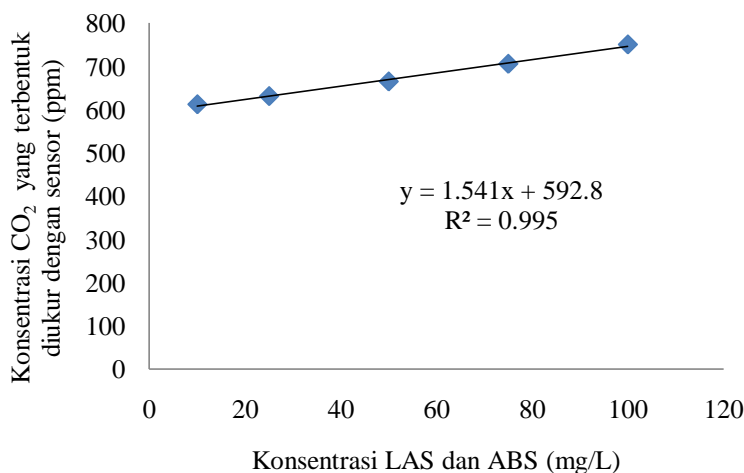
4. Hasil dan Pembahasan

4.1. Hasil Kalibrasi Alat dan Metode

Gas standar CO₂ 500 ppm dalam wadah kalibrasi diukur dengan sensor sebanyak 5 kali terukur sebesar : 447, 462, 455, 449 dan 458. Hasil-hasil yang diperoleh dirata-ratakan dan diperoleh ketidaktepatan pada kisaran 8-12%. Pelaksanaan kalibrasi dilakukan secara periodik di LIPI, Jl. Cisitit – Bandung.

4.2. Hasil Kalibrasi Metode

Konsentrasi CO₂ hasil pengukuran (ppm) dialurkan pada konsentrasi awal LAS dan ABS. Kurva yang dapat diperoleh dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Kurva hubungan konsentrasi LAS dan ABS yang terdegradasi (konsentrasi 10, 25, 50, 75 dan 100 mg/L) dengan konsentrasi CO₂ yang terbentuk diukur dengan sensor CO₂.

Hasil perhitungan menggunakan persamaan $y = bx + a$, untuk kurva kalibrasi diperoleh persamaan regresi $y = 1,5413x + 592,85$ dengan $R^2 = 0,9953$. Dari persamaan regresi diperoleh nilai intersep yang besar yaitu 592,85 karena nilai –nilai yang digunakan adalah nilai maksimum dari masing-masing konsentrasi pengukuran, dan nilai konsentrasi CO₂ maksimum untuk masing-masing konsentrasi LAS dan ABS yang didegradasi adalah diatas 600 ppm. Nilai konsentrasi CO₂ terendah

adalah pada konsentrasi LAS dan ABS 10 mg/L yaitu $612 \pm 4,7$ ppm sehingga ketika ditarik garis ke titik 0 konsentrasi akan diperoleh nilai konsentrasi CO₂ sebesar 592,85 ppm.

Berdasarkan uji linearitas, rentang kepercayaan b dengan taraf kepercayaan 95% diperoleh nilai slope antara 1,538 sampai 1,544, dan rentang kepercayaan a diperoleh 584,35 sampai 601,75, karena rentang kepercayaan nilai a tidak melewati titik nol maka persamaan yang digunakan adalah tetap. Hal ini menunjukkan bahwa analisis dengan metode ini tidak sama dengan metode MBAS yang memenuhi Hukum Lambert Beer ($A = abC$). Walaupun begitu persamaan ini masih tetap bisa digunakan karena pada awal percobaan (Nilai konsentrasi LAS dan ABS = 0) sensor sudah membaca konsentrasi CO₂ sebesar 350 ppm sehingga ketika ada tambahan CO₂ hasil degradasi LAS dan ABS maka pembacaan sensor akan bertambah pula. Dan nilai konsentrasi CO₂ hasil pengukuran akan diambil nilai maksimum sehingga nilai intersep sebesar 584,35 tidak menjadi masalah karena hasil pengukuran CO₂ pada konsentrasi LAS dan ABS pada rentang konsentrasi 10 sampai 100 mg/L memberikan nilai konsentrasi CO₂ lebih besar, sehingga ketika nilai tersebut dimasukkan ke dalam persamaan regresi yang didapat akan memberikan nilai konsentrasi contoh LAS dan ABS yang benar.

Persamaan regresi yang diperoleh mempunyai nilai $R^2 = 0,9953$, hal ini menunjukkan adanya hubungan yang linear antara nilai konsentrasi LAS dan ABS sebagai ordinatnya, terhadap nilai konsentrasi CO₂ sebagai absis. Garis kalibrasi ini dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi larutan LAS dan ABS yang tidak diketahui dari bahan yang sama setelah pengukuran konsentrasi CO₂. Pada penelitian ini nilai konsentrasi LAS dan ABS yang tidak diketahui kadarnya dapat ditentukan berdasarkan pengukuran nilai konsentrasi CO₂, menggunakan persamaan $y = 1,5413x + 592,85$.

Selanjutnya untuk membuktikan pernyataan tersebut diatas, pada persamaan regresi yang dihasilkan diujikan dengan mendegradasi dua konsentrasi LAS dan ABS yaitu 65 mg/L dan 40 mg/L dan konsentrasi CO₂ yang dihasilkan diukur dengan sensor maka konsentrasi CO₂ yang terbaca adalah 685 ± 4 ppm dan 649 ± 4 ppm, nilai-nilai ini kemudian dimasukkan ke dalam persamaan regresi diatas dan diperoleh konsentrasi LAS dan ABS sebesar adalah 60,9 mg dan 36,4 mg dengan nilai akurasi 6 sampai 9%, maka persamaan tersebut dapat digunakan.

4.3. Hasil Perhitungan Parameter Analitis

Menentukan kepekaan

Kepekaan dihitung berdasarkan nilai Δy dibagi dengan nilai Δx (dari percobaan 2 dan 3) dan \pm nilai Sb, adalah sebagai berikut :

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{706-665}{75-50} = 1,64 \pm 0,06 = 1,664 \pm 0,06 \text{ ppm/mg/L}$$

Maka nilai kepekaan ada pada rentang 1,58 sampai 1,72, hal ini dapat dikatakan bahwa kepekaan sensor yang digunakan untuk menentukan konsentrasi LAS dan ABS berdasarkan nilai CO₂ yang terukur adalah 1,58 ppm sampai 1,72 ppm.

Menentukan batas deteksi

Batas deteksi dihitung berdasarkan rumus $y = yB + 3sB$ dimana :

$$y = 1,5413 x + 592,85$$

$$yB = a = 592,85$$

$$sB = sy/x$$

$$sy/x = \sqrt{\frac{(y_i - y)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{12722}{5-2}} = 65$$

$$y = yB + 3 sB$$

$$1,5413 x + 592,85 = 592,85 + 3 (65)$$

$$x = (195)/1,5413 = 126,5 \text{ ppm}$$

Batas deteksi metode fotokatalisis – sensor CO₂ = 126,5 ppm

Menentukan batas kuantisasi

Batas kuantisasi dihitung berdasarkan rumus $y = yB + 10SB$ dimana :

$$\begin{aligned}y &= 1,5413 x + 592,85 \\yB &= a = 592,85 \\SB &= sy/x \\sy/x &= \sqrt{\frac{(y_i - y)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{12722}{5-2}} = 65 \\y &= yB + 10 SB \\1,5413 x + 592,85 &= 592,85 + 10 (65) \\x &= (650)/1,5413 = 421,72 \text{ ppm}\end{aligned}$$

Batas kuantisasi metode fotokatalisis – sensor CO₂ = 421,72 ppm.

Hal ini menunjukkan bahwa jumlah terkecil konsentrasi CO₂ hasil degradasi LAS dan ABS yang dapat dideteksi dan masih memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blangko adalah 125 mg/L. Sedangkan batas kuantitas terkecil konsentrasi CO₂ hasil degradasi LAS dan ABS yang masih dapat memberikan kriteria cermat dan tepat adalah 421 mg/L. Sedangkan dari spesifikasi sensor diketahui bahwa batas deteksi adalah 350 ppm, sehingga nilai diatas dapat diterima karena batas deteksi spesifikasi ada diantara batas deteksi dan batas kuantisasi pengukuran.

Menentukan Ketepatan dan Kecermatan

Hasil perhitungan pada rentang konsentrasi LAS dan ABS, 10 sampai 100 mg/L mempunyai kecermatan 3,4% sampai 38,5% Hal ini menunjukkan bahwa derajat keterdekatan antara hasil analisis contoh LAS dan ABS dengan kadar LAS dan ABS sebenarnya adalah 3,4% sampai 38,5%.

Nilai kecermatan yang baik adalah sama dengan atau kurang dari 5%, namun nilai ini bisa berubah tergantung konsentrasi sampel, karena konsentrasi LAS dan ABS berada pada rentang 10 sampai 100 mg/L maka nilai kecermatan masih dianggap baik sampai nilai 10%. Dari hasil pengujian pada konsentrasi LAS dan ABS 50 sampai 100 mg/L diperoleh nilai kecermatan 3,4 sampai 10,9% maka dapat dikatakan bahwa prosedur analisis LAS dan ABS dengan sensor CO₂ termasuk cermat karena mempunyai nilai kecermatan lebih kecil atau berada pada kisaran dari 10%. Tetapi untuk konsentrasi LAS dan ABS 10 dan 25 mg/L diperoleh nilai kecermatan 15% dan 38,5% maka dapat dikatakan bahwa prosedur analisis LAS dan ABS dengan sensor CO₂ termasuk tidak cermat karena mempunyai nilai kecermatan lebih besar dari 10%.

Hasil perhitungan pada nilai ketepatan pada rentang konsentrasi LAS dan ABS 10 sampai 100 mg/L diperoleh 0,7% sampai 22%. Hal ini menunjukkan bahwa derajat kesesuaian antara hasil rata-rata uji contoh LAS dan ABS dengan nilai sebenarnya adalah 0,7% sampai 22%. Menurut spesifikasi reaktor CO₂, nilai ketepatan yang baik untuk pembacaan konsentrasi CO₂ 1000 ppm adalah 20%, maka dapat dikatakan bahwa prosedur analisis LAS dan ABS dengan metode sensor CO₂ untuk konsentrasi LAS dan ABS 25 sampai 100 mg/L adalah tepat karena nilai ketepatan yang diperoleh adalah 0,7 sampai 6,8 % dan nilai ini lebih kecil dari nilai ketepatan yang diperbolehkan yaitu 20%. Tetapi untuk konsentrasi LAS dan ABS 10 mg/L diperoleh nilai ketepatan 22%, maka dapat dikatakan bahwa prosedur analisis LAS dan ABS dengan sensor CO₂ termasuk tidak kurang tepat karena mempunyai nilai kecermatan lebih besar dari 20%.

Dari pengujian ini dapat disimpulkan bahwa analisis LAS dan ABS dengan menggunakan sensor CO₂ mempunyai kecermatan yang baik untuk konsentrasi contoh LAS dan ABS diatas 25 mg/L dan mempunyai ketepatan yang baik diatas 10 mg/L.

Menentukan Rentang Linieritas

Data konsentrasi CO₂ yang dihasilkan dari degradasi larutan LAS dan ABS dengan konsentrasi yang divariasikan, dengan kondisi penggunaan katalis TiO₂ Degussa P25 (0,1 gram), waktu 5 jam, pH=3 dan penambahan 5 ml larutan H₂O₂ untuk menentukan kurva kalibrasi untuk menentukan rentang linearitas, dengan persamaan regresi $y = 1,5413 x + 592,85$. Untuk menentukan rentang linearitas maka dibuat lagi persamaan regresi baru dengan tidak memasukkan data terbesar dan diperoleh persamaan garis linear dengan 4 konsentrasi adalah $y = 1,4429 x + 595,79$

Nilai simpangan ($y_i - y^{\wedge}$) = absorbansi sebenarnya – prediksi absorbansi

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum(y_i - y^{\wedge})^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{16,503}{4-2}} = 2,87$$

Uji statistik

H_0 = t-uji < t-tabel, larutan standar dengan konsentrasi tertinggi termasuk kedalam hubungan linieritas kurva kalibrasi

H_1 = t-uji > t-tabel, larutan standar dengan konsentrasi tertinggi tidak termasuk kedalam hubungan linieritas kurva kalibrasi

$$t\text{-uji} = \frac{y_{perc} - y_{perhtg}}{RSD \sqrt{(n+1)/n}} = \frac{4,04}{2,87 \sqrt{(4+1)/4}} = 1,26$$

t-tabel dengan db = 2 dengan tingkat kepercayaan 95% untuk uji t-satu arah adalah 4,30

Keputusan : t-uji < t-tabel, H_0 diterima

Kesimpulan :

Larutan standar dengan konsentrasi 100 mg/L masih berada pada daerah linieritas kurva kalibrasi atau dengan kata lain dapat disimpulkan bahwa pengukuran LAS dan ABS pada rentang 10 mg/L sampai 100 mg/L berada pada daerah linear.

4.4. Uji linearitas pada contoh LAS dan ABS 100 mg/L dengan metode MBAS

Pengujian ini dilakukan untuk menguji apakah konsentrasi LAS dan ABS 100 mg/L masih linear dengan metode MBAS, mengingat metode tersebut baru diujikan pada rentang konsentrasi 0,2 sampai 0,4 mg/L.

Pengujian dilakukan dengan uji t dengan hipotesa :

H_0 = t-uji < t-tabel, larutan standar dengan konsentrasi 100 mg/L termasuk kedalam hubungan linearitas kurva kalibrasi

H_1 = t-uji > t-tabel, larutan standar dengan konsentrasi 100 mg/L tidak termasuk kedalam hubungan linearitas kurva kalibrasi

Hasil pengujian menghasilkan nilai t-uji = 3,9 dan t-tabel pada db = 2 dengan tingkat kepercayaan 95% untuk uji t-satu arah adalah 4,30

Keputusan : t-uji < t-tabel, H_0 diterima, jadi kesimpulannya larutan standar dengan konsentrasi 100 mg/L masih berada pada daerah linieritas kurva kalibrasi.

4.5 Perbandingan Parameter Analitik Dua Metode

Tabel 1 Data perbandingan parameter analitik untuk metode MBAS dan metode fotokatalisis – sensor CO₂.

| Parameter Analitik | Metode MBAS | Metode fotokatalisis - sensor CO ₂ |
|--------------------|---------------------------------------|---|
| Kepekaan | 0,469 sampai 0,482 Absorbansi/mg/L | 1,58 sampai 1,72 ppm/mg/L |
| Batas deteksi | 0,06 mg/L LAS +ABS | 125 ppm CO ₂ |
| Batas kuantisasi | 0,21 mg/L LAS + ABS | 421 ppm CO ₂ |
| Kecermatan | 0.00 s/d 0,15% | 3,4 s/d 38,5 % |
| Ketepatan | 0,94 s/d 12,88 % | 0,67 s/d 22 % |
| Rentang linearitas | 0,4 – 100 mg/L LAS +ABS | 10-100 mg/L LAS + ABS |

Kepekaan (S) ditentukan oleh harga kemiringan (slope) dari kurva kalibrasi standar analit (Massart *et al.*, 1978), dalam hal ini baik metode MBAS maupun metode fotokatalisis-sensor CO₂ mempunyai kepekaan yang baik.

Untuk parameter batas deteksi dan batas kuantisasi metode MBAS memiliki batas deteksi dan batas kuantisasi yang lebih rendah dibandingkan dengan metode fotokatalisis-sensor CO₂ karena kedua metode tersebut mengukur contoh yang berbeda, metode MBAS mengukur konsentrasi LAS dan ABS sisa degradasi sedangkan metode fotokatalisis-sensor CO₂ mengukur konsentrasi CO₂ yang terbentuk dari proses degradasi LAS dan ABS. Menurut Caulcutt *and* Boddy (1983) batas deteksi dan

batas kuantisasi adalah konsentrasi analit terendah yang masih dapat dideteksi oleh metode pada taraf kepercayaan tertentu. Dalam hal ini data deteksi metode yang dikembangkan adalah 126,5 ppm CO₂ dan batas kuantisasinya 421 ppm CO₂ artinya konsentrasi tersebut adalah jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi yang masih memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blangko.

Hasil pengujian terhadap kecermatan dan ketepatan menunjukkan bahwa metode MBAS sangat cermat dan ketepatan metode baik untuk konsentrasi dibawah 100 mg/L, sedangkan metode yang dikembangkan cukup cermat untuk konsentrasi diatas 25 mg/L dan mempunyai ketepatan yang baik untuk konsentrasi diatas 10 mg/L.

Hasil pengujian terhadap rentang linearitas metode menunjukkan bahwa metode fotokatalisis-sensor CO₂ masih linear pada konsentrasi LAS dan ABS 10 sampai 100 mg/L sedangkan metode MBAS bisa lebih rendah dari nilai tersebut yaitu 0,4 sampai 100 mg/L. Menurut Massart *et al.*, (1983) rentang linieritas kurva kalibrasi ditentukan oleh batas bawah yang ditunjukkan oleh batas deteksi, sedangkan batas atas ditunjukkan oleh konsentrasi analit terbesar yang mengalami perubahan sensitivitas sebesar 3%. Hal ini menunjukkan bahwa metode yang dikembangkan adalah baik digunakan untuk sampel dengan konsentrasi analit lebih besar atau sama dengan 25 mg/L.

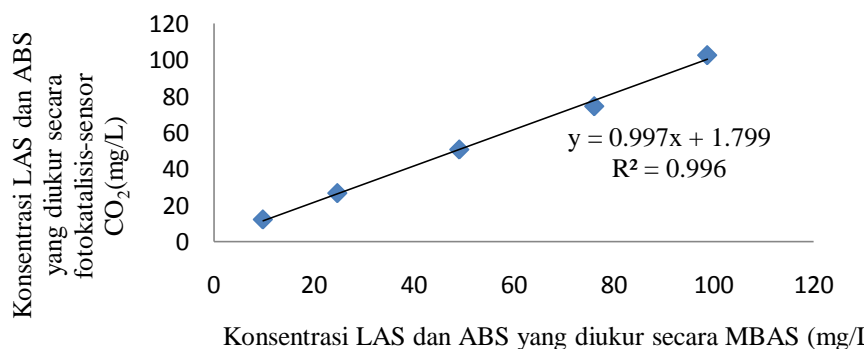
4.6. Membandingkan dua metode dengan Uji *least square fitting*

Uji *Least square fitting* dilakukan dengan membandingkan hasil pengukuran larutan LAS dan ABS dengan metode standar MBAS dan prediksi larutan LAS dan ABS dengan metode fotokatalisis-sensor CO₂, dihitung melalui persamaan regresi yang didapatkan .

Tabel 2. Perbandingan konsentrasi LAS dan ABS yang dianalisis secara MBAS dan dianalisis secara fotokatalisis-sensor CO₂ .

| Konsentrasi awal larutan LAS dan ABS (mg/L) | Konsentrasi LAS dan ABS yang dianalisis secara MBAS (mg/L) | Konsentrasi LAS dan ABS yang dianalisis secara fotokatalisis-sensor CO ₂ (mg/L) |
|---|--|--|
| 100 | 98,7 | 102,6 |
| 75 | 74,1 | 74,5 |
| 50 | 49,4 | 50,7 |
| 25 | 24,7 | 26,7 |
| 10 | 9,8 | 12,2 |
| 5 | 4,9 | 0 |

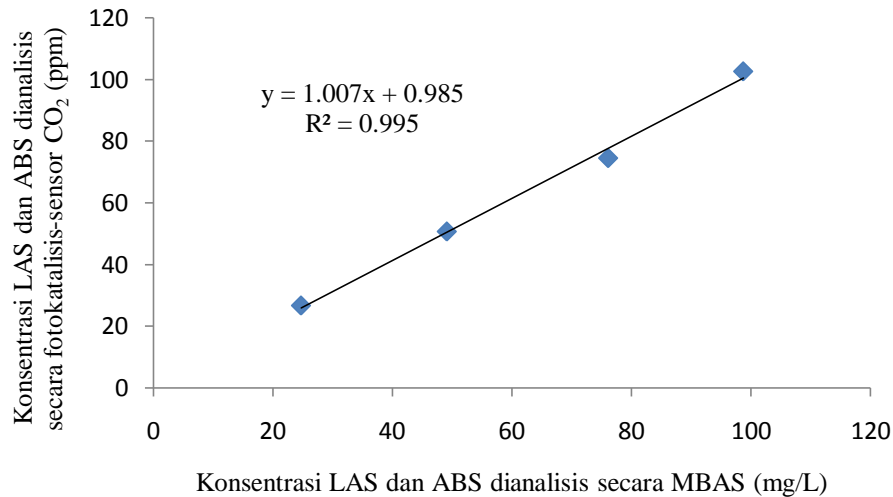
Hasil-hasil analisis tersebut disajikan dalam bentuk kurva kalibrasi dan dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Konsentrasi LAS dan ABS yang dianalisis secara fotokatalisis-sensor CO₂ dialurkan pada konsentrasi larutan LAS dan ABS yang dianalisis secara MBAS pada konsentrasi awal larutan standar LAS dan ABS :100, 75, 50, 25, 10 mg/L.

Hasil perhitungan menggunakan persamaan $y = bx + a$, untuk kurva kalibrasi standar diperoleh persamaan regresi $y = 0,9973x + 1,7995$ dengan $R^2 = 0,9969$. Setelah diuji rentang kepercayaan antara a dan b didapat bahwa nilai slope sebenarnya adalah ada pada rentang 0,993 sampai 1,001, jadi harga b melalui 1.

Menurut Massart *et al.*, (1983), kondisi ideal adalah apabila kurva *Least square fitting* mengikuti persamaan regresi linear $y = bx + a$, dimana $b = 1$ dan $a = 0$. Hasil pengujian pada penelitian ini memberikan harga $b = 1$, tetapi nilai a nya cukup tinggi yaitu = 1,7995. Untuk mengurangi nilai a tersebut dibuat rentang konsentrasi LAS dan ABS baru dengan tidak mengikut sertakan nilai konsentrasi 10 mg/L, sehingga rentang konsentrasi menjadi 25 sampai 100 mg/L (empat titik). Selanjutnya dibuat kurva *Least square fitting* pada rentang ini dan hasilnya dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Konsentrasi LAS dan ABS yang dianalisis secara fotokatalisis-sensor CO₂ dialurkan pada konsentrasi larutan LAS dan ABS yang dianalisis secara MBAS pada konsentrasi awal larutan standar LAS dan ABS :100, 75, 50, 25 mg/L.

Hasil perhitungan menggunakan persamaan $y = bx + a$, untuk kurva kalibrasi standar diperoleh persamaan regresi $y = 1,0079x + 0,986$ dengan $R^2 = 0,9969$. Setelah diuji rentang kepercayaan antara a dan b didapat bahwa nilai slope sebenarnya adalah ada pada rentang 0,999 sampai 1,016, karena harga b melalui 1. Sedangkan nilai intersep sebenarnya adalah ada pada rentang 0,560 – 1,410. Hal ini mengindikasikan bahwa metode analisis metode standar MBAS tidak berbeda secara signifikan metode fotokatalisis-sensor CO₂, tetapi ada pengaruh *constant error* (kesalahan yang tetap) terutama untuk konsentrasi LAS dan ABS di bawah 25 mg/L.

Sehingga pada pengujian ini dapat diambil kesimpulan bahwa metoda analisis LAS dan ABS metode fotokatalisis-sensor CO₂ adalah baik jika digunakan untuk contoh dengan konsentrasi di atas atau sama dengan 25 mg/L.

5. Simpulan

Hasil uji kinerja reaktor diperoleh parameter analitik sebagai berikut, kepekaan : 0,394 sampai 0,460, batas deteksi : 0,16 mg/L, ketepatan (persen galat relatif) : 0,94% sampai 12,88% dan kecermatan (persen simpangan baku) : 0,12 % sampai 0,14%, rentang linearitas : 0,4 mg/L sampai 2 mg/L.

Hasil kalibrasi menggunakan larutan standar terhadap alat ini diperoleh persamaan regresi $y = 1,033x - 77,713$ dengan nilai $R^2 = 0,988$, hal ini menunjukkan bahwa alat tersebut telah terkalibrasi dan layak untuk digunakan sebagai alat ukur.

Hasil pengujian pada beberapa konsentrasi awal LAS dan ABS yang berbeda dapat terlihat bahwa antara konsentrasi CO₂ hasil pengukuran dengan sensor dengan konsentrasi teoritis mempunyai hubungan yang linear. Jika diasumsikan kurva perbandingan konsentrasi CO₂ teoritis dan hasil pengukuran dengan sensor melalui titik nol maka LAS dan ABS di atas 25mg/L menghasilkan linearitas yang lebih baik.

6. Daftar Pustaka

- [1] Doan H.D., M. Saidi, 2008, Simultaneous removal of metal ions and linear alkylbenzene sulfonate by combined electrochemical and photocatalytic process. *J. of Hazard. Mater.*, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.102.
- [2] Ottó Horváth and Róbert Huszánk, 2003, Degradation of surfactans by hydroxyl radicals photogenerated from hydroxoiron(III) complexes, *Photochem Photobiol. Sci.*, 2, 960-966.
- [3] Hidaka H., Takayoshi K., Teruo K., and Nick S., 2004, Dynamics and mechanistic features in the photocatalyzed oxidation of disulfonated anionic surfactants on the surface of UV-irradiated titania nanoparticles, *New J. Chem.*, 28, 1100 – 1106.
- [4] SNI (Standar Nasional Indonesia) 06-6989.51 , 2005, Cara uji kadar surfaktan anionik dengan spektrofotometer secara biru metilen, Badan Standardisasi Nasional, ICS 13.060.01.
- [5] EPA, 1983, *Methylene Blue Active Substances (MBAS)*, Method 425.1(colorimetri), Monitoring And Support Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency.
- [6] Jurado E., Fernandez M., Serrano J., Nunez-Olea, Luzon G, Lechuga M., 2006, Simplified spectrophotometric method using methylene blue for determining anionic surfactants : Applications to the study of primary biodegradation in earobic screening tests, *Chemosphere* , 65, 278-285
- [7] Reiser R., Toljander.H.O., and Giger. M., 1997. Determination of alkylbenzenesulfonates in resent sedimen by gas cromatography mass spectrometry. *J. Anal. Chem.* 69(23) :4923-4930.
- [8] Jarnuzi Gunlazuardi, Faizal Hari Fajar, Heny Suseno, (2002), Penentuan Karbon Organik Total Melalui Oksidasi Secara Fotokatalitik-Konduktometri, Prosiding Seminar Nasional Himpunan Kimia Indonesia , 28-29 Mei, Di UPI, Bandung.
- [9] Daneshvar, Nazameddin; Salari, Daryoosh and Behnasuady, Mohammad Aly, 2002, Decomposition of Anionic Sodium Dodecylbenzene Sulfonate by UV/TiO₂ and UV/H₂O₂ Processes a- Comparison of Reaction Rates, *Iran J.Chem. & Chem. Eng.*, 21, 55-62.
- [10] Hernandez J., et al., 2004, Determination of photodegradation and ozonation by products of llinear alkylbenzene sulfonates by liquid chomatography and ion chromatography under controlled labpratory experiments, *J. Talanta*, 64, 69-79.
- [11] Kristian K. B Pete., Martin H., Peter R., K. Hendriksen., and Jan Sorensen, 2001, Toxic Effects of Linear Alkylbenzene Sulfonate on Matabolic Activity, Growth Rate, and Microcolony Formation of *Nitrosomonas* and *Nitrosospira* Strains, *Applied and Environmental Microbiology*, 67(6), 2489-2498.
- [12] Merhab M., Tabrizi B.G., Nabil A. J., 2005, Effects of pilot-plant photochemical pre-treatment (UV/H₂O₂) on the biodegradability of aqueous linear alkylbenzene sulfonat (LAS), *International Journal of Photoenergy*, 7, 169-174.
- [13] SNI (Standar Nasional Indonesia) 6989.59 , 2008, Metoda pengambilan contoh air limbah, Badan Standardisasi Nasional, ICS 13.060.50.