

Penyusunan Standar Operasional Prosedur (SOP) Analisis Kimia Bijih Sulfida Cu, Pb, Zn, Ag, Dan Au

Oleh:

Nelly Susanna

Pusat Sumber Daya Geologi
Jl. Soekarno Hatta no. 444 Bandung

SARI

Standar operasional prosedur (SOP) analisis kimia bijih sulfida Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au disusun dalam rangka menunjang kegiatan eksplorasi bijih sulfida yang merupakan salah satu bahan tambang yang potensial di Indonesia

Metode analisis kimia bijih sulfida Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au yang disusun dalam standar operasional prosedur (SOP) analisis kimia bijih sulfida Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au ini diadopsi dan dimodifikasi dari beberapa standar seperti ASTM International dan Standar Nasional Indonesia (SNI) serta dari beberapa literatur dan publikasi dan divalidasi dengan menggunakan bahan acuan standar (*certified reference material*).

Dengan adanya standar operasional prosedur (SOP) analisis kimia bijih sulfida Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au yang tersusun dan terdokumentasi dengan baik maka penganalisis di Laboratorium Pusat Sumber Daya Geologi dapat melakukan analisis kimia bijih sulfida Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au secara konsisten dari waktu ke waktu.

ABSTRACT

Standard operating procedure (SOP) of chemical analysis of Cu, Pb, Zn, Ag, and Au in sulphide ores is composed in order to support sulphide ores exploration, one of the most potensial mineral ores in Indonesia.

The method of chemical analysis of Cu, Pb, Zn, Ag, and Au in this standard operating procedure (SOP) is adopted and modified from several standards such as ASTM and SNI (Standar Nasional Indonesia), and from several publications. The method is validated using certified reference material.

Well-organized and well-documented standard operating procedure of chemical analysis of Cu, Pb, Zn, Ag, and Au in Center of Geological Resources will provide each and every chemist in the Laboratory a guidance to perform a consistent analysis of Cu, Pb, Zn, Ag, and Au in sulphide ores from time to time.

PENDAHULUAN

Performa dari suatu laboratorium dapat dimonitor melalui kendali mutu hasil analisis laboratorium tersebut. Kendali mutu dilakukan untuk mengetahui reliabilitas dari data hasil analisis laboratorium sehingga data tersebut layak untuk diinterpretasi lebih lanjut. Salah satu bentuk kendali mutu yang dapat dilakukan oleh suatu laboratorium adalah dengan menggunakan metode analisis yang mengacu pada metode analisis yang sudah baku seperti metode ASTM, ISO, JIS, dan lain-lain.

Metode analisis mencakup instrumen analisis dan prosedur analisis. Prosedur analisis pada prinsipnya merupakan serangkaian tindakan yang harus dilakukan pada saat analisis. Prosedur analisis yang digunakan di Laboratorium Pusat Sumber Daya Geologi sampai saat ini berupa prosedur yang mengacu pada beberapa literatur dan metode analisis baku dengan beberapa modifikasi. Prosedur analisis yang ada umumnya masih berupa salinan yang tersebar dan belum terdokumentasi dengan baik. Sebuah laboratorium yang baik seharusnya memiliki prosedur analisis baku yang terdokumentasi baik sehingga dapat dijadikan acuan oleh setiap penganalisis saat melakukan tugasnya.

Dalam rangka menunjang kegiatan eksplorasi bijih sulfida yang

merupakan salah satu bahan tambang yang cukup potensial di Indonesia, maka Tim Laboratorium, Pusat Sumber Daya Geologi menyusun standard operasional prosedur (SOP) analisis kimia bijih sulfida. Prosedur analisis kimia bijih sulfida baku yang akan disusun diutamakan untuk unsur-unsur Cu (tembaga), Pb (timbal), Zn (seng), Ag (perak), dan Au (emas) yang merupakan unsur-unsur utama yang terkandung dalam bijih sulfida.

Dengan adanya prosedur analisis kimia bijih sulfida Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au yang tersusun dan terdokumentasi dengan baik maka penganalisis di laboratorium Pusat Sumber Daya Geologi dapat melakukan analisis kimia bijih sulfida Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au secara konsisten dari waktu ke waktu.

METODOLOGI

Prosedur yang disusun adalah prosedur analisis kimia bijih sulfida untuk parameter uji unsur-unsur Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au dengan menggunakan instrumen analisis *Atomic Absorption Spectrophotometry-Flame Ionization* dan *Atomic Absorption Spectrophotometry-Graphite Tube Atomizer* yang digunakan di Laboratorium Pusat Sumber Daya Geologi. Metode analisis bijih sulfida untuk parameter uji unsur-unsur Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au ini diadopsi dan dimodifikasi dari

beberapa metode baku dari ASTM International/*American Society for Testing and Material*, SNI (Standard Nasional Indonesia) dan dari literatur atau publikasi ilmiah. Metode analisis divalidasi dengan menggunakan bahan acuan standar (*certified reference material*).

ACUAN

1. ASTM Standard E60, "Standard Practice for Analysis Metals, Ores, and Related Materials by Spectrophotometry", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, DOI: 10.1520/E60-11, www.astm.org.
2. ASTM Standard E396, "Standard Test Method for Chemical Analysis of Cadmium", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, DOI: 10.1520/E396-12, www.astm.org.
3. ASTM Standard E841, "Standard Test Method for Determination of Copper in Iron Ores and Related Materials by Flame Atomic Absorption Spectrometry", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, DOI: 10.1520/E841-12a, www.astm.org
4. ASTM Standard E882, "Standard Guide for Accountability and Quality Control in the Chemical Analysis Laboratory", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, DOI: 10.1520/E882-10, www.astm.org.
5. ASTM Standard E1184, "Standard Practice for Determination of Elements by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, DOI: 10.1520/E1184-10, www.astm.org.
6. ASTM Standard E2857, "Standard Guide for Validating Analytical Methods", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, DOI: 10.1520/E2857-11, www.astm.org.
7. SNI 06-6989.6-2009, "Cara Uji Tembaga (Cu) Secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) Nyala", BSN, Jakarta, 2009.
8. SNI 06-6989.7-2009, "Cara Uji Seng (Zn) Secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) Nyala", BSN, Jakarta, 2009.
9. SNI 06-6989.8-2009, "Cara Uji Timbal (Pb) Secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) Nyala", BSN, Jakarta, 2009.
10. SNI 13-6974-2003, "Percontoh Batuan Sulfida – Penentuan Kadar Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Dan Cd Dengan Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)", BSN, Jakarta, 2003.

RUANG LINGKUP

Standar operasional prosedur (SOP) ini meliputi prinsip; prosedur; perhitungan; validasi metode; dan

bagan alir analisis kimia bijih sulfida untuk parameter uji unsur-unsur Cu, Pb, Zn, dan Ag dengan menggunakan instrumen analisis *Atomic Absorption Spectrophotometry-Flame Ionization* dan untuk parameter uji unsur Au dengan menggunakan instrumen analisis *Atomic Absorption Spectrophotometry-Graphite Tube Atomizer*.

PRINSIP

Prinsip penentuan kadar Cu, Pb, Zn, dan Ag dalam bijih sulfida adalah sebagai berikut: contoh dilarutkan dalam larutan HF dan HClO₄ hingga larut. Logam-logam yang terlarut diukur dengan instrumen analisis *Atomic Absorption Spectrophotometer-Flame Ionization* pada panjang gelombang karakteristiknya masing-masing.

Prinsip penentuan kadar emas dalam bijih sulfida adalah sebagai berikut: contoh dilarutkan dalam *aqua regia* hingga larut. Emas yang terlarut dipisahkan oleh *methyl iso buthyl ketone* (MIBK) lalu diukur dengan menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometer-Graphite Tube Atomizer* pada panjang gelombang karakteristiknya.

PROSEDUR

0.5 gr contoh bijih sulfida ditimbang ke dalam cawan PTFE, dibasahi dengan sedikit *aquadest*,

ditambahkan 10 ml HF p.a. dan 2 ml HClO₄ p.a., lalu dipanaskan di atas *Hot Plate*. Saat keluar uap putih tambahkan 3 tetes HNO₃ p.a. untuk menghilangkan zat organik dalam contoh, teruskan pemanasan sampai kering. Jika masih ada contoh yang belum larut tambahkan kembali 2 ml HF p.a. dan panaskan sampai kering. Angkat cawan dan dinginkan. Tambahkan 0.5 ml HClO₄ p.a. dan 10 ml *aquadest* ke dalam cawan, panaskan larutan di atas *Hot Plate* sebentar. Pindahkan isi cawan ke dalam labu ukur 50 ml, bilas cawan sampai bersih, tanda bataskan dengan *aquadest*, homogenkan. Pindahkan isi labu ukur ke dalam tabung reaksi. Tentukan kadar unsur Cu, Pb, Zn, dan Ag dengan instrumen *Atomic Absorption Spectrophotometer-Flame Ionization* pada masing-masing panjang gelombang karakteristiknya. Bagan alir penentuan kadar Cu, Pb, Zn, dan Ag dalam bijih sulfida dapat dilihat pada Gambar 1.

10 gr contoh bijih sulfida ditimbang ke dalam gelas kimia 150 ml lalu ditambahkan 8 ml HNO₃ dan 20 ml HCl (penambahan HNO₃ harus dilakukan dengan hati-hati terutama untuk contoh batuan sulfida; jika contoh yang dianalisis mengandung karbonat, sebaiknya ditambahkan HCl terlebih dahulu), diaduk dengan batang pengaduk, ditutup dengan gelas arloji, dan dibiarkan selama kira-kira 4 jam.

Panaskan gelas kimia di atas *Hot Plate* pada temperatur sedang, biarkan mendidih selama 1 ¼ jam, angkat dan dinginkan. Bilas gelas arloji dan encerkan larutan sampai 50 ml dengan *aquadest*, aduk. Biarkan mengendap. Pipet 10 ml larutan jernih kedalam tabung ekstraksi, tambahkan larutan garam *Sorrenson*, sambil dikocok, sampai warna kuning hilang. Tambah 2 ml MIBK, tutup tabung, lalu kocok selama 2 menit. Biarkan fasa organik terpisah (jika fasa organik tidak terpisah dengan baik, tambahkan beberapa tetes HF). Tentukan kadar emas dalam fasa organik dengan instrument *Atomic Absorption Spectrophotometer-Graphite Tube Atomizer* pada panjang gelombang karakteristiknya. Bagan alir penentuan kadar emas (Au) dalam bijih sulfida dapat dilihat pada Gambar 2.

VALIDASI METODE

Validasi adalah konfirmasi melalui pengujian dan pengadaan bukti yang obyektif bahwa persyaratan tertentu untuk maksud khusus dipenuhi. Validasi suatu metode analitik adalah evaluasi sistematis dari suatu prosedur analitik untuk menunjukkan bahwa metode analitik yang dipakai secara *scientific* baik. Laboratorium harus memvalidasi metode tidak baku, metode yang dikembangkan, dan metode baku yang digunakan di luar lingkup yang dimaksudkan.

Hasil uji yang absah adalah hasil uji dengan akurasi dan presisi yang baik. Metode uji memegang peranan penting dalam memperoleh hasil uji dengan akurasi dan presisi yang baik. Untuk memperoleh keabsahan data hasil uji dengan metode *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS), beberapa parameter yang perlu mendapatkan perhatian adalah validasi alat dan metode uji. Validasi metode uji dilakukan dengan menentukan presisi dan akurasi yang diperoleh dari pengukuran serapan larutan standar serta parameter analit yang menyertai yaitu *recovery*, standar deviasi, %RSD, %D, dan batas deteksi.

Validasi dilakukan dengan menggunakan *certified reference material* (CRM), contoh uji yang telah diketahui konsentrasinya, dan blanko contoh yang memiliki matriks yang hampir sama dengan contoh tetapi tidak mengandung analit yang dimaksud. Validasi standard operasional prosedur (SOP) analisis bijih sulfida Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au ini dilakukan dengan menggunakan CRM bijih sulfida GBMS911-2 dari Geostat Pty Ltd, Australia. CRM diperlakukan sama dengan contoh bijih sulfida sesuai dengan prosedur analisis untuk masing-masing unsur dan diukur dengan instrumen analisis *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS) pada panjang gelombang

karakteristiknya. Laboratorium Pusat Sumber Daya Geologi tidak memiliki contoh dengan matriks yang sama dengan bijih sulfida tetapi tidak mengandung unsur Cu, Pb, Zn, Ag, atau Au; karena itu penentuan limit deteksi/batas deteksi tidak dapat dilakukan.

Akurasi dan recovery didefinisikan sebagai tingkat kedekatan pengukuran kuantitas terhadap nilai yang sebenarnya. Nilai akurasi dan recovery dihitung berdasarkan rumus sebagai berikut:

$$Akurasi = |\bar{X} - X_{TV}|$$

$$Recovery (\%) = \frac{\bar{X}}{X_{TV}} \times 100\%$$

Dimana,

\bar{X} = Nilai kadar rata-rata parameter tertentu dalam CRM hasil analisis laboratorium

X_{TV} = Nilai kadar parameter tertentu dalam CRM dari sertifikat

Nilai recovery dianggap baik jika mendekati nilai 100%. Nilai akurasi dibandingkan dengan nilai standar deviasi pengukuran replikat CRM untuk parameter yang sama untuk menentukan apakah nilai akurasi pengukuran baik atau kurang baik. Nilai akurasi dinilai baik jika:

$$Akurasi \leq 4 \times SD$$

$$|\bar{X} - X_{TV}| \leq 4 \times \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

Dimana,

SD = standar deviasi

X_i = Nilai kadar parameter tertentu dalam CRM hasil analisis laboratorium

n = jumlah replikat

Presisi didefinisikan sebagai sejauh mana pengulangan pengukuran dalam kondisi yang tidak berubah mendapatkan hasil yang sama. Nilai presisi dihitung dengan menggunakan rumus:

$$Presisi = \left(\frac{SD}{\sigma_{RM}}\right)^2$$

Dimana,

σ_{RM} = standar deviasi antar laboratorium untuk nilai parameter uji dalam sertifikat

Nilai presisi dibandingkan nilai distribusi data X^2 pada derajat kebebasan n di kuartil 0.95 untuk menentukan apakah nilai presisi pengukuran baik atau kurang baik. Nilai presisi dinilai baik jika:

$$Presisi \leq \frac{X_{n,0.95}^2}{n - 1}$$

$$\left(\frac{SD}{\sigma_{RM}}\right)^2 \leq \frac{X_{n,0.95}^2}{n - 1}$$

Certified Reference Material (CRM) GBMS911-2 dipreparasi dan diukur dengan *Atomic Absorption*

Spectrophotometry (AAS) sesuai dengan prosedur penentuan kadar Cu, Pb, Zn, Ag dan prosedur penentuan kadar Au dalam bijih sulfida. Akurasi, recovery, dan presisi dihitung sesuai dengan rumus-rumus di atas. Hasil validasi dapat dilihat pada Tabel 1, 2, 3, dan 4.

Berdasarkan hasil validasi metode yang dilakukan, recovery analisis kimia bijih sulfida untuk parameter uji Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au mendekati nilai 100%, maka recovery analisis kimia bijih sulfida untuk parameter uji Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au ini dinilai baik. Hasil perhitungan akurasi untuk parameter uji Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au semua memiliki nilai lebih kecil dari nilai pembandingnya maka akurasi analisis kimia bijih sulfida untuk parameter uji Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au ini dinilai baik. Hasil perhitungan presisi untuk parameter uji Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au semua memiliki nilai lebih kecil dari nilai pembandingnya maka presisi analisis kimia bijih sulfida untuk parameter uji Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au ini dinilai baik. Hasil validasi metode analisis kimia bijih sulfida Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au menunjukkan recovery, akurasi, dan presisi yang baik, maka standar operasional prosedur (SOP) analisis kimia bijih sulfida Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au ini dinilai layak untuk diterapkan di lingkungan Laboratorium Pusat Sumber Daya Geologi.

KESIMPULAN DAN SARAN

Terdokumentasikannya standar operasional prosedur (SOP) analisis kimia bijih sulfida Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au ini diharapkan dapat menjadi acuan bagi penganalisis di lingkungan Laboratorium Pusat Sumber Daya Geologi dalam melaksanakan analisis kimia bijih sulfida.

Standar operasional prosedur (SOP) analisis kimia bijih sulfida Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au ini merupakan adopsi dan modifikasi dari berbagai metode baku ASTM dan SNI serta literature lainnya dan pada prinsipnya telah sesuai dengan acuan.

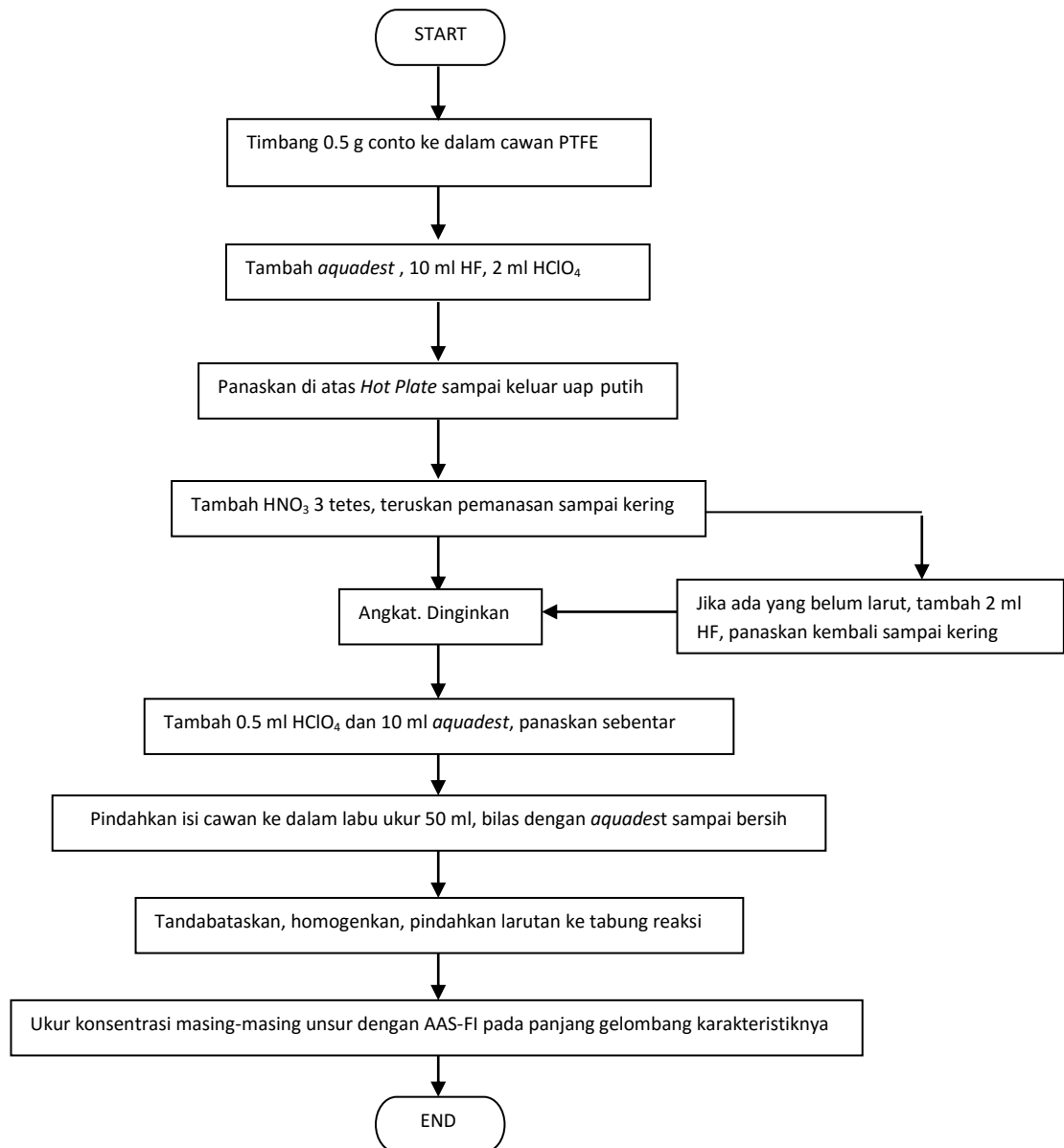
Standar operasional prosedur (SOP) analisis kimia bijih sulfida Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au ini telah divalidasi dengan menggunakan *certified reference material* (CRM) dan hasilnya dinilai baik.

Standar operasional prosedur (SOP) analisis kimia bijih sulfida Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au ini telah divalidasi tetapi masih belum lengkap, oleh karena itu Laboratorium Pusat Sumber Daya Geologi disarankan untuk menyediakan blanko conto yang diperlukan untuk pengukuran limit deteksi dan standard operasional prosedur (SOP) analisis kimia bijih sulfida Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au ini dapat direvisi agar lebih baik lagi.

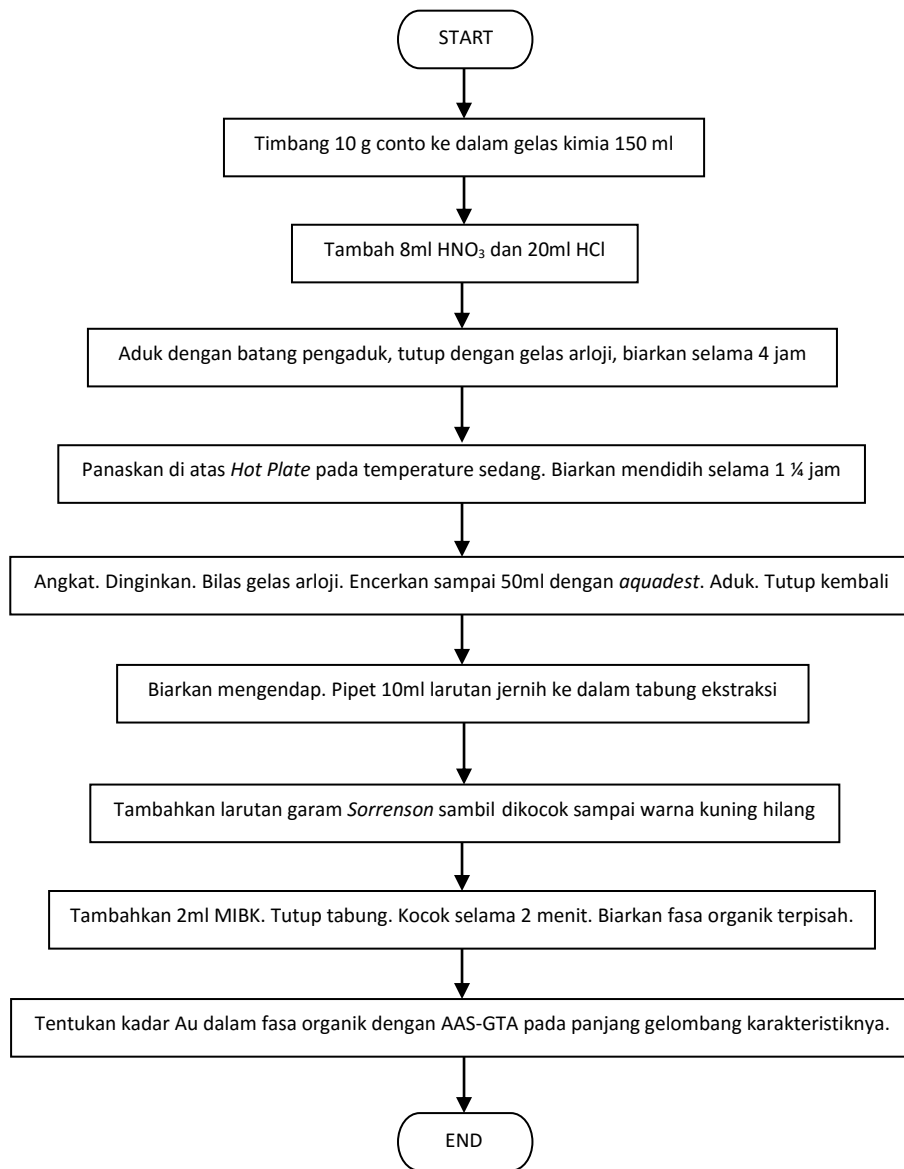
Penyusunan standar operasional prosedur (SOP) untuk analisis laboratorium merupakan kegiatan

yang sangat baik dan dapat menunjang tugas dan fungsi Pusat Sumber Daya Geologi dan kegiatan ini merupakan pendokumentasian resmi bagi Laboratorium Pusat Sumber Daya Geologi. Mengingat banyak sekali prosedur analisis di

laboratorium dari berbagai komoditi dengan metode yang beragam yang belum terdokumentasi dengan baik, maka diharapkan kegiatan penyusunan standar operasional prosedur (SOP) ini bisa dilanjutkan untuk parameter uji lain.



Gambar 1. Bagan alir penentuan kadar Cu, Pb, Zn, dan Ag dalam bijih sulfida



Gambar 2. Bagan alir penentuan kadar Au dalam bijih sulfida

Tabel 1. Data Validasi Metode Analisis Kimia Bijih Sulfida Cu, Pb, Zn, Ag, dan Au

Parameter	n	\bar{X}	X_{TV}	SD	σ_{RM}	$X^2_{n:0.95}$
Cu	7	1454.43	1417±16.6	27.71	67	14.07
Pb	7	54.29	47±1.9	5.19	7	14.07
Zn	7	137.86	122±4	4.45	16	14.07
Ag	7	12.43	12.4±0.2	0.35	0.7	14.07
Au	7	2.55	2.82±0.048	0.20	0.16	14.07

Tabel 2. Recovery Analisis Kimia Bijih Sulfida Cu, Pb, Zn, Ag, Dan Au

Parameter	Recovery	
	Rumus	Nilai
Cu	$\frac{\bar{X}}{X_{TV}} \times 100\%$	102.64 %
Pb		115.50 %
Zn		113.00 %
Ag		100.23 %
Au		90.48 %

Tabel 3. Akurasi Analisis Kimia Bijih Sulfida Cu, Pb, Zn, Ag, Dan Au

Parameter	Akurasi		Pembanding	
	Rumus	Nilai	Rumus	Nilai
Cu	$ \bar{X} - X_{TV} $	37.43	$4 \times SD$	110.85
Pb		7.29		20.75
Zn		15.86		17.80
Ag		0.03		1.40
Au		0.27		0.82

Tabel 4. Presisi Analisis Kimia Bijih Sulfida Cu, Pb, Zn, Ag, Dan Au

Parameter	Presisi		Pembanding	
	Rumus	Nilai	Rumus	Nilai
Cu	$\left(\frac{SD}{\sigma_{RM}}\right)^2$	0.17	$\frac{X_{n;0.95}^2}{n - 1}$	2.34
Pb		0.55		2.34
Zn		0.08		2.34
Ag		0.25		2.34
Au		1.63		2.34