

PREPARASI CONTOH UJI PROFISIENSI UNTUK IDENTIFIKASI SENYAWA KIMIA BERBAHAYA

PREPARATION OF SAMPLE PROFICIENCY TESTING TO IDENTIFICATION HAZARD CHEMICAL COMPOUNDS

Evita Boes

Pusat Penelitian Kimia – Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia
Jl. Sangkuriang 21/54 D Bandung 40135
Email: evitaboes@yahoo.com

Diterima : 14 Maret 2015, Revisi : 18 April 2015, Disetujui : 06 April 2015

ABSTRAK

Telah dibuat contoh uji profisiensi senyawa-senyawa kimia berbahaya dalam contoh pelarut organik dan air untuk identifikasi senyawa-senyawa kimia berbahaya. Pada contoh ditambahkan berbagai senyawa pengganggu. Contoh pelarut organik diambil dari buangan organik (waste) yang ditambahkan diklorometan sebagai pelarut, undecane 100 $\mu\text{l/mL}$, 1,2-dimethylbenzene 12 $\mu\text{l/mL}$, solar 100 $\mu\text{l/mL}$ dan tributyl phosphate 10,02 $\mu\text{g/mL}$, sedangkan contoh air berasal dari air buangan yang ditambahkan magnesium sulfat heptahydrate 120 $\mu\text{g/mL}$, natrium karbonat anhydrous 106 $\mu\text{g/mL}$, natrium sulfat anhydrous 284 $\mu\text{g/mL}$, kalsium klorida dyhidrat 222 $\mu\text{g/mL}$, diklorometan 2,5 $\mu\text{l/mL}$, polyethylene glycol 505,4 $\mu\text{g/mL}$, 3,5 dihydroxytoluene 10,05 $\mu\text{g/mL}$ dan α methyl- α -propyl succinimide 10,01 $\mu\text{g/mL}$. Jenis senyawa-senyawa kimia berbahaya yang ditambahkan yaitu Bis (3-methylbutyl) ethylphosphonate 10,04 \pm 0,31 $\mu\text{g/mL}$, Bis (2-chloroethyl) methylamine 20,59 \pm 0,14 $\mu\text{g/mL}$ untuk contoh pelarut organik dan Pinacolyl methylphosphonate 9,80 \pm 0,18 $\mu\text{g/mL}$ dan Triethanolamine 14,84 \pm 0,10 $\mu\text{g/mL}$ untuk contoh air. Uji homogenitas dan stabilitas ditentukan secara kuantitatif menggunakan GC-FPD (P-Mode) dan GC-FID dengan kurva kalibrasi menggunakan internal standar dibutyl butylphosphonate, 2,6-dimethylphenol, dibutylphosphate dan bis(2-hydroxypropyl) aminoethanol dan diperoleh nilai Relative Standard Deviasi (RSD) 8,10 % dan 12,40 $\mu\text{g/mL}$ untuk Bis (3-methylbutyl) ethylphosphonate, 3,46 % dan 14,19 $\mu\text{g/mL}$ untuk Bis (2-chloroethyl) methylamine, 2,22 % dan 11,28 $\mu\text{g/mL}$ untuk Pinacolyl methylphosphonate dan 2,70 % dan 11,47 $\mu\text{g/mL}$ untuk Triethanolamine. Relative Standard Deviasi yang dihasilkan adalah nilai homogenitas yang diperoleh kecil dari 20 %

dan stabilitas adalah tingkat degradasi yang diperoleh kecil dari 30 %.

Kata kunci: senyawa-senyawa kimia berbahaya, uji profisiensi, homogenitas, stabilitas, relative standar deviasi

ABSTRACT

The sample of proficiency test for hazard chemical compounds in organic and water sample has been made to identify hazard chemical compounds. Here, various matrix was added to these hazard chemical compound. The organic sample derived from organic waste added with dichloromethane as the solvent, undecane 100 $\mu\text{l/mL}$, 1,2-dimethylbenzene 12 $\mu\text{l/mL}$, diesel 100 $\mu\text{l/mL}$ and tributyl phosphate 10,02 $\mu\text{g/mL}$, whereas water sample derived from water waste added with magnesium sulfate heptahydrate 120 $\mu\text{g/mL}$, sodium carbonate anhydrous 106 $\mu\text{g/mL}$, sodium sulfate anhydrous 284 $\mu\text{g/mL}$, calcium chloride dyhydrate 222 $\mu\text{g/mL}$, dichloromethane 2,5 $\mu\text{l/mL}$, polyethylene glycol 505,4 $\mu\text{g/mL}$, 3,5 dihydroxytoluene 10,05 $\mu\text{g/mL}$ and α methyl- α -propyl succinimide 10,01 $\mu\text{g/mL}$. Hazard chemical compounds that being added are Bis (3-methylbutyl) ethylphosphonate 10,04 \pm 0,31 $\mu\text{g/mL}$, Bis (2-chloroethyl) methylamine 20,59 \pm 0,14 $\mu\text{g/mL}$ for organic sample and Pinacolyl methylphosphonate 9,80 \pm 0,18 $\mu\text{g/mL}$ and Triethanolamine 14,84 \pm 0,10 $\mu\text{g/mL}$ for water sample. Homogeneity and stability are determined quantitatively using GC-FPD (P-mode) and GC-FID with calibration curve using internal standard dibutyl butylphosphonate, 2,6-dimethylphenol, dibutylphosphate and Bis (2-hydroxypropyl) aminoethanol with Relative Standard Deviation (RSD) 8,10 % and 12,40 $\mu\text{g/mL}$ for Bis (3-methylbutyl) ethylphosphonate and 3,46 % and 14,19 $\mu\text{g/mL}$ for Bis (2-chloroethyl) methylamine

and 2,22 % and 11,28 µg/mL for Pinacolyl methylphosphonate and 2,70 % and 11,47 µg/mL for Triethanolamine. Relative Standard Deviation is a homogeneity value with requirements below 20 % and stability is a degradation result which value is less than 30 %.

Keywords: hazard chemical compounds, proficiency test, homogeneity, stability, relative standard deviation

PENDAHULUAN

Senyawa-senyawa kimia berbahaya berdasarkan tingkat toksisitasnya dibagi kedalam beberapa kategori yaitu senyawa yang memiliki resiko tinggi, diserap oleh tubuh melalui kulit dan sistem pernapasan yang dapat memblok sel-sel saraf sehingga sistem saraf tidak berfungsi, senyawa yang diserap melalui sistem pernapasan dan tersebar keseluruh tubuh akibatnya mengurangi kemampuan darah untuk mengalirkan oksigen dan senyawa diserap oleh tubuh melalui sistem pernafasan, mata dan kulit dapat mengakibatkan terjadinya iritasi dan kerusakan pada sistem pernafasan serta mematikan sel-sel tubuh⁽¹⁾.

Dalam analisis identifikasi senyawa-senyawa kimia berbahaya diperlukan laboratorium yang mempunyai kemampuan untuk pengujian identifikasi senyawa-senyawa kimia berbahaya yang dimulai dari preparasi contoh dengan berbagai teknik preparasi dan analisis dilanjutkan menggunakan instrumen pengujian kimia yang sesuai seperti metode kromatografi cairan, kromatografi gas dengan berbagai detektor yang spesifik, kromatografi cairan spektrometri massa, kromatografi gas spektrometri massa, NMR dan metode-metode lainnya. Di Indonesia identifikasi senyawa-senyawa kimia berbahaya dilakukan oleh beberapa laboratorium pemerintahan dan swasta. Kemampuan setiap laboratorium bervariasi tergantung pada peralatan dan sumber daya manusia yang dimiliki oleh masing-masing

laboratorium. Untuk dapat bersaing di era globalisasi maka data analisis yang dihasilkan oleh setiap laboratorium haruslah andal dan absah yang dapat diterima baik secara nasional, regional maupun internasional. Agar laboratorium dapat menghasilkan data yang baik, laboratorium harus meningkatkan kinerjanya dan salah satu upaya untuk meningkatkan kinerja laboratorium, dapat dilakukan melalui uji profisiensi. Dalam dokumen yang dikeluarkan oleh suatu organisasi, penilaian kinerja laboratorium dalam bentuk identifikasi senyawa-senyawa kimia berbahaya pada berbagai matrik uji dengan tambahan bahan-bahan kimia lainnya sebagai pengotor dan diuji menggunakan 2 metode uji yang berbeda. Metode uji yang diutamakan adalah kromatografi baik cair maupun gas dan salah satunya harus menggunakan spektrometri massa.

Untuk menjamin kualitas suatu hasil uji dengan cara identifikasi atau supaya kualitas hasil uji mendapatkan pengakuan yang berlaku internasional salah satunya keikutsertaan dalam uji profisiensi antar laboratorium^(2,3). Berdasarkan ISO/IEC 17043 uji profisiensi merupakan suatu cara untuk mengetahui kinerja laboratorium dengan cara uji banding antar laboratorium⁽⁴⁾. Penilaian hasil uji profisiensi dinilai dalam bentuk nilai A, B, C, D dan F. Nilai A akan diperoleh apabila laboratorium peserta uji profisiensi melaporkan semua senyawa-senyawa kimia berbahaya sesuai dengan yang ditambahkan ke dalam matrik contoh, B apabila ada 1 senyawa yang ditambahkan yang tidak teridentifikasi, C apabila ada 2 senyawa dari yang ditambahkan tidak teridentifikasi, sedangkan D apabila ada 3 senyawa yang ditambahkan tidak teridentifikasi dan F adalah yang tidak teridentifikasi sama sekali^(3,5).

Suatu contoh uji profisiensi untuk identifikasi senyawa kimia berbahaya harus mempunyai matrik, bahan – bahan

pengganggu, senyawa-senyawa kimia berbahaya yang akan diidentifikasi pada rentang konsentrasi tertentu. Senyawa-senyawa kimia berbahaya murni tidak dapat menggambarkan dengan seutuhnya matrik dan pengganggu dalam contoh uji.

Contoh uji profisiensi dengan matriks pelarut organik dan air, sebelum didistribusikan kepada laboratorium peserta haruslah homogen untuk setiap senyawa-senyawa bahan kimia berbahaya sehingga laboratorium peserta menerima contoh dengan kondisi yang tidak berbeda secara significant^(6,7). Disamping homogen contoh uji profisiensi haruslah stabil secara fisika dan kimia selama proses pengujian oleh laboratorium peserta. Contoh-contoh yang disiapkan harus melalui uji homogenitas dan stabilitas. Homogenitas dapat ditentukan dari variabilitas hasil uji dalam bentuk nilai Relative Standar Deviasi yang dihasilkan dari contoh uji profisiensi yang dianalisis oleh laboratorium pembuat contoh dengan nilai keberterimannya < 20 %, sedangkan kriteria stabilitas dapat ditentukan dari degradasi contoh selama 1-30 hari pada temperatur 35 °C. Nilai degradasi diperoleh dari analisis secara kuantitatif dengan rentang pengukuran nilai ketidakpastian pada tingkat kepercayaan 95 % dan nilai keberterimaan degradasi adalah < 30 %⁽⁸⁾.

Tujuan dari tulisan ini adalah untuk menjelaskan penyiapan contoh uji profisiensi untuk identifikasi senyawa-senyawa kimia berbahaya, dengan matrik organik dan air yang ditambahkan bahan-bahan pengganggu dan menjelaskan bagaimana menentukan penentuan uji homogenitas dan stabilitas dari contoh uji profisiensi yang dibuat.

BAHAN DAN METODA

Bahan

Senyawa Bis (3-methylbutyl) ethylphosphonate, Bis (2-chloroethyl)

methylamine, Pinacolyl methyl phosphonate, Triethanolamine, tributyl phosphate dan magnesium sulfat heptahydrate menggunakan produk dari Aldrich USA dan Bis (Trimethylsilyl)-trifluoroasetamida (BSTFA) menggunakan produk dari Supelco USA.

Dichloromethane, undecane, 1,2-dimethylbenzene, natrium karbonat anhydrous, natrium sulfat anhydrous, kalsium klorida dyhidrat, polyethylene glycol, 3,5 dihydroxytoluene, α methyl- α -propyl succinimide menggunakan produk dari Fluka. Bahan lainnya adalah solar, botol glass transparan ukuran 25 mL dan 50 mL.

Peralatan

Gas Chromatography (GC) Agilent 6890 (USA) dengan Flame Photometric Detector (FPD) P Mode dan Flame Ionization Detector (FID) dan kolom kapiler DB 5.

Gas Chromatography Mass Spectrometer (GC/MS) Agilent 6890N/Agilent 5975 Inert XL EI/CI MSD (USA) menggunakan kolom DB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) (Agilent J&W dari USA).

Pemilihan jenis contoh uji profisiensi

Contoh uji ditetapkan jenisnya yaitu contoh uji profisiensi pelarut organik dan air. Contoh dengan pelarut organik diambil dari tangki limbah organik sedangkan sampel air diambil dari tangki limbah air. Ke dalam setiap contoh baik organik dan contoh air ditambahkan bahan kimia pengganggu dan senyawa-senyawa kimia berbahaya yang diidentifikasi sebagai analit yang akan ditentukan pada pelaksanaan uji profisiensi oleh setiap laboratorium peserta.

Persiapan contoh organik

Larutan senyawa yang diidentifikasi dibuat masing-masing yaitu Bis (3-methylbutyl) ethylphosphonate 1827 ± 56 $\mu\text{g/mL}$ dan Bis (2-chloroethyl) methylamine 3167 ± 21 $\mu\text{g/mL}$ dan senyawa kimia tributilfosfat 1055 $\mu\text{g/mL}$ yang masing-masing dilarutkan dalam dikloromethana.

Contoh disiapkan dalam 2 buah labu takar 200 mL dengan masing-masing dipipet 100 mL limbah organik, ditambahkan 80 mL dikloromethana, 20 μL undecana, 2,4 mL 1,2-dimethylbenzene, 200 μL solar, 1,9 mL tributilfosfat, 1,1 mL senyawa Bis (3-methylbutyl) ethylphosphonate dan 1,3 mL senyawa Bis (2-chloroethyl) ethylamine, ditepatkan volume hingga 200 mL dengan dikloromethana dan diaduk selama 2 menit. Larutan dalam kedua labu takar tersebut dicampurkan ke dalam botol ukuran 1 L, diaduk dan dibiarkan selama 24 jam. Uji kualitatif dilakukan dengan teknik GC-MS, GC-FID dan GC-FPD (P-Mode) untuk memverifikasi komposisi sebelum dimasukkan ke dalam botol masing-masing sebanyak 25 mL yang akan dikirim ke laboratorium peserta.

Blanko contoh organik disiapkan sebanyak 2 x 200 ml dikloromethana dan dianalisis menggunakan teknik yang sama yaitu GC-MS, GC-FID dan GC-FPD (P-Mode) untuk memverifikasi bahwa blanko atau pelarut dikloromethana yang digunakan tidak mengandung senyawa kimia yang akan diidentifikasi Bis (3-methylbutyl) ethylphosphonate dan Bis (2-chloroethyl) methylamine.

Persiapan contoh air

Larutan senyawa yang diidentifikasi dibuat dengan konsentrasi masing-masing Pinacolyl methylphosphonate 4168 ± 75 $\mu\text{g/mL}$ dan Triethanolamine 6317 ± 40 $\mu\text{g/mL}$ yang dilarutkan dalam asetonitril.

Bahan kimia yang lain dibuat, 3,5 dihydroxytoluene 5156 $\mu\text{g/mL}$ dan 2-(diethylamino) ethyltetrahydro- α -(1-naphthylmethyl)-2-furanpropionate oxalate 5429 $\mu\text{g/mL}$ dilarutkan dalam air dan α methyl- α -propyl succinimide 3179 $\mu\text{g/mL}$ dibuat dalam campuran air : asetonitril (1:1).

Volume contoh air disiapkan 2000 ml dengan melarutkan magnesium sulfat heptahydrate 238,20 mg, natrium karbonat anhydrous 210,86 mg, natrium sulfat anhydrous 570,38 mg, kalsium khlorida dyhidrat 445,01 mg yang masing-masing dilarutkan dengan 80 ml aquabides pada beaker gelas 100 mL. Masing-masing larutan ini dimasukkan ke dalam labu takar 2000 mL yang telah berisi aquabides sekitar 1000 mL dan diaduk. Tambahkan 5 mL dikloromethane sebagai pengawet dan diaduk selama 2 menit. Tambahkan 1mL polyethylene glycol 200, 1mL polyethylene glycol 400, 3,9 mL larutan 3,5 dihydroxytoluene, 3,7 mL 2-(diethylamino) ethyltetrahydro- α -(1-naphthylmethyl)-2-furanpropionate oxalate, 6,3 mL α methyl- α -propyl succinimide, 4,7 mL larutan Pinacolyl methylphosphonate, 3,2 mL Triethanolamine ke dalam labu takar 2000 mL dan diencerkan dengan air limbah yang diambil dari tangki sebagai matriks air sampai tanda batas, dikocok selama 2 menit dan biarkan selama 24 jam. Uji kualitatif dilakukan dengan teknik GC-MS, GC-FID dan GC-FPD (P-Mode) untuk memverifikasi komposisi contoh air sebelum dimasukkan ke dalam botol masing-masing sebanyak 100 mL.

Untuk menyiapkan blanko contoh air dilarutkan magnesium sulfat heptahydrate 238,20 mg, natrium karbonat anhydrous 210,86 mg, natrium sulfat anhydrous 570,38 mg, kalsium khlorida dyhidrat 445,01 mg yang masing-masing dilarutkan dengan 80 mL aquabides pada gelas kimia 100 mL. Masing-masing larutan ini ditambahkan ke dalam labu takar 2000 mL yang telah berisi aquabides sekitar 1000

mL dan diaduk. Tambahkan 5 mL dikloromethane sebagai pengawet dan diaduk selama 2 menit dan ditanda bataskan dengan aquades.

Blanko contoh air disiapkan dengan campuran bahan kimia yang sama tanpa ada senyawa kimia berbahaya. Analisis dilakukan dengan teknik GC-MS, GC-FID dan GC-FPD (P-Mode) untuk memverifikasi bahwa larutan blanko yang digunakan tidak mengandung senyawa kimia yang akan diidentifikasi (Pinacolyl methylphosphonate dan Triethanolamine)

Larutan standar senyawa kimia berbahaya

Masing-masing larutan standar senyawa kimia berbahaya Bis(3-methylbutyl) ethylphosphonate, Bis(2-chloroethyl) methylamine disiapkan dalam dikloromethan dan Pinacolyl methylphosphonate dan Triethanolamine disiapkan dalam asetonitril pada konsentrasi masing-masing 1 mg/mL. Larutan di masukkan ke dalam vial yang ditutup rapat dan analisis dilakukan dengan GCMS, GC FID dan GC FPD (P Mode).

Wadah contoh organik dan contoh air

Contoh organik yang sudah disiapkan dipipet 10 mL dimasukkan ke dalam botol transparan ukuran 25 mL dan contoh air dipipet 50 mL masukkan ke dalam ke dalam botol transparan ukuran 100 mL dengan bahan dasar botol dari borosilikat merek Duran. Masing-masing botol dibalut dengan parafilm dan diberi label sesuai dengan kode sampel yaitu contoh organik dan contoh air.

Analisis kuantitatif contoh organik

Analisis kuantitatif dilakukan mulai dari contoh dibuat (hari ke 1) selama perioda 30 hari untuk melihat stabilitas senyawa yang diidentifikasi menggunakan teknik GC-FID/FPD. Diambil 3 contoh

dengan cara acak untuk melihat homogenitas senyawa yang akan diidentifikasi. Analisis kuantitatif dilakukan pada senyawa Bis (3-methylbutyl) ethylphosphonate menggunakan GC-FPD (P Mode) dan Bis(2-chloroethyl) methylamine dengan teknik GC-FID. Analisis kuantitatif dilakukan menggunakan kurva kalibrasi pada 5 titik konsentrasi yang berbeda dengan internal standar yang dilarutkan dalam asetonitril.

Tambahkan 5 μ L internal standar dibutyl butylphosphonate 1897 ± 67 μ g/mL ke dalam ke dalam 1 mL contoh organik untuk analisis Bis (3-methylbutyl) ethylphosphonate dan 5 μ L internal standar 2,6-dimethylphenol 1993 ± 58 μ g/mL untuk analisis Bis(2-chloroethyl) methylamine^(9,10).

Analisis kuantitatif contoh air

Analisis kuantitatif senyawa Pinacolyl methylphosphonate dapat dilakukan dengan menggunakan GC-FPD (P Mode) dan Triethanolamine dengan teknik GC-FID. Analisis kuantitatif dilakukan menggunakan kurva kalibrasi pada 5 titik konsentrasi yang berbeda dengan internal standar yang dilarutkan dalam asetonitril. Analisis kuantitatif senyawa Pinacolyl methylphosphonate sebelum diinjeksikan ke GC dimurnikan dengan dilewatkan ke kolom mini yang berisi penukar anion. Kolom dicuci dengan 4 mL aquamillipore dan 4 mL metanol untuk melarutkan pengotor yang terikat pada kolom mini dan dielusi dengan 2 mL HCl 0,1 N dalam metanol. Tambahkan 20 μ L internal standar dibutylphosphonate 637 ± 24 μ g/mL ke dalam hasil elusi. Larutan di evaporasi sampai hampir kering dan disililasi dengan menambahkan 200 μ L Bis (Trimethylsilyl)-trifluoroasetamida (BSTFA) dan 200 μ L asetonitril. Larutan dipanaskan selama 30 menit pada temperatur 60 °C. Ke dalam larutan tersebut ditambahkan 600 μ L

dikloromethane (total volume 1 mL) dan larutan siap dianalisis dengan GC-FPD (P Mode)^(11,12).

Analisis kuantitatif senyawa Triethanolamine dilakukan dengan cara menambahkan 20 µL internal standar bis(2-hydroxypropyl) 434 ± 68 µ/mL yang dilarutkan dalam asetonitril, ke dalam 2,5 ml contoh air. Larutan dievaporasi sampai kering dan ditambahkan 500 µL BSTFA untuk reaksi sililasi. Dilakukan pemanasan pada temperatur 60 °C selama 30 menit dan ditambahkan 500 µL diklorometan. Larutan siap dianalisis dengan GC-FID.

HASIL dan PEMBAHASAN

Homogenitas dan Stabilitas Senyawa-Senyawa Identifikasi

Analisis kuantitatif Bis(3-methylbutyl) ethylphosphonate, Bis(2-chloroethyl) methylamine pada contoh organik dan Pinacolyl methylphosphonate, Triethanolamine pada contoh air dari 3 contoh yang diambil secara acak dan dianalisis secara kuantitatif untuk menentukan homogenitas dan stabilitas. Konsentrasi (µg/mL) rata-rata yang diperoleh dari setiap botol contoh yang dimulai dari awal contoh dibuat hingga hari ke 30. Dari analisis kuantitatif diperoleh nilai konsentrasi rata-rata, standar deviasi (SD) dan relatif standar deviasi (RSD) seperti pada Tabel 1-4. Variabilitas data-data hasil uji atau % RSD diperoleh < 20 % dan memenuhi persyaratan sebagai contoh uji profisiensi.^(9,12)

Kriteria stabilitas Bis (3-methylbutyl) ethylphosphonate, Bis (2-chloroethyl) methylamine pada contoh organik dan Pinacolyl methylphosphonate, Triethanolamine pada contoh air dapat dilihat dari degradasi yang dihasilkan mulai contoh dibuat sampai 30 hari masa simpan. Rentang nilai degradasi dihitung dengan nilai

ketidakpastiannya pada tingkat kepercayaan 95 % dengan nilai factor cakupan (k) = 2.⁽⁸⁾ Degradasi yang dihasilkan dapat dilihat pada Tabel 5 dan 6.

Nilai rata-rata Bis (3-methylbutyl) ethylphosphonate, Bis (2-chloroethyl) methylamine, Pinacolyl methyl phosphonate dan Triethanolamine yang dihasilkan pada perioda waktu menentukan uji stabilitas diperoleh nilai degradasi < 30 % yang dapat dilihat dari nilai ketidakpastiannya. Contoh uji profisiensi ini adalah identifikasi bukan kuantitatif sehingga dari hasil homogenitas dengan nilai RSD < 20 % dan stabilitas dengan nilai degradasinya < 30 % maka contoh organik dan contoh air yang dibuat ini dapat digunakan sebagai contoh uji profisiensi yang sudah memenuhi syarat.⁽⁹⁾

Analisis Kualitatif Contoh Organik

Contoh organik yang ditambahkan Bis(3-methylbutyl) ethylphosphonate dan Bis(2-chloroethyl) methylamine dianalisis dengan GC-MS. Contoh dipreparasi dengan cara diekstraksi menggunakan heksan untuk memindahkan hidrokarbon yang terdapat dalam contoh dan diekstraksi kembali dengan asetonitril, larutan dievaporasi hingga volume 200 µL dan larutkan hingga volume 1 mL dengan diklorometan. Larutan siap diinjeksikan ke GCMS. Senyawa Bis (3-methylbutyl) ethylphosphonate dan Bis (2-chloroethyl) methylamine memberikan waktu retensi yang sama dengan standar murni masing-masing pada waktu retensi = 16,127 menit dan 9,753 menit dan base peak masing-masing pada m/z = 111 dan 106. Total Ion Chromatografi (TIC) dari Bis (3-methylbutyl) ethylphosphonate dan Bis (2-chloroethyl) methylamine dapat di lihat pada Gambar 1- 2.

Tabel 1. Homogenitas Bis(3-methylbutyl) ethylphosphonate

Contoh Organik	Hari 1 (µg/mL)	Hari 7 (µg/mL)	Hari 21(µg/mL)	Hari 30 (µg/mL)
Contoh 1	10,84	13,14	10,95	13,65
Contoh 2	10,98	12,79	11,89	10,96
Contoh 3	12,51	12,46	11,68	12,60
Rata-rata	11,41	12,80	11,51	12,40
SD	0,93	0,34	0,49	1,36
% RSD	8,10	2,68	4,29	10,93

Tabel 2. Homogenitas Bis(2-chloroethyl) methylamine

Contoh Organik	Hari 1(µg/mL)	Hari 7 (µg/mL)	Hari 21(µg/mL)	Hari 30 (µg/mL)
Contoh 1	16,00	18,24	15,45	14,84
Contoh 2	16,48	17,86	14,36	12,85
Contoh 3	15,38	17,56	13,94	14,87
Rata-rata	15,96	17,89	14,58	14,19
SD	0,55	0,34	0,78	1,16
% RSD	3,46	1,90	5,35	8,15

Tabel 3. Homogenitas Pinacolyl methylphosphonate

Contoh Air	Hari 0 (µg/mL)	Hari 19 (µg/mL)	Hari 29 (µg/mL)
Contoh 1	11,63	10,37	10,01
Contoh 2	11,19	10,20	11,02
Contoh 3	11,64	11,88	12,83
Rata-rata	11,48	10,82	11,28
SD	0,26	0,93	1,43
% RSD	2,22	8,58	12,64

Tabel 4. Homogenitas Triethanolamine

Contoh Air	Hari 0 (µg/mL)	Hari 18 (µg/mL)	Hari 29 (µg/mL)
Contoh 1	13,30	12,18	11,06
Contoh 2	13,63	12,03	11,85
Contoh 3	12,91	12,98	11,50
Rata-rata	13,28	12,40	11,47
SD	0,36	0,51	0,39
% RSD	2,70	4,14	3,44

Tabel 5. Stabilitas Senyawa-senyawa identifikasi pada Contoh Organik

Hari ke	Bis(3-methylbutyl) ethylphosphonate	Bis(2-chloroethyl) methylamine
1	11,41 ± 2,40 µg/mL	15,96 ± 2,70 µg/mL
7	12,80 ± 1,60 µg/mL	17,89 ± 3,10 µg/mL
21	11,51 ± 2,51 µg/mL	14,58 ± 2,80 µg/mL
30	12,40 ± 2,40 µg/mL	14,19 ± 3,0 µg/mL

Tabel 6. Stabilitas Senyawa-senyawa identifikasi Contoh Air

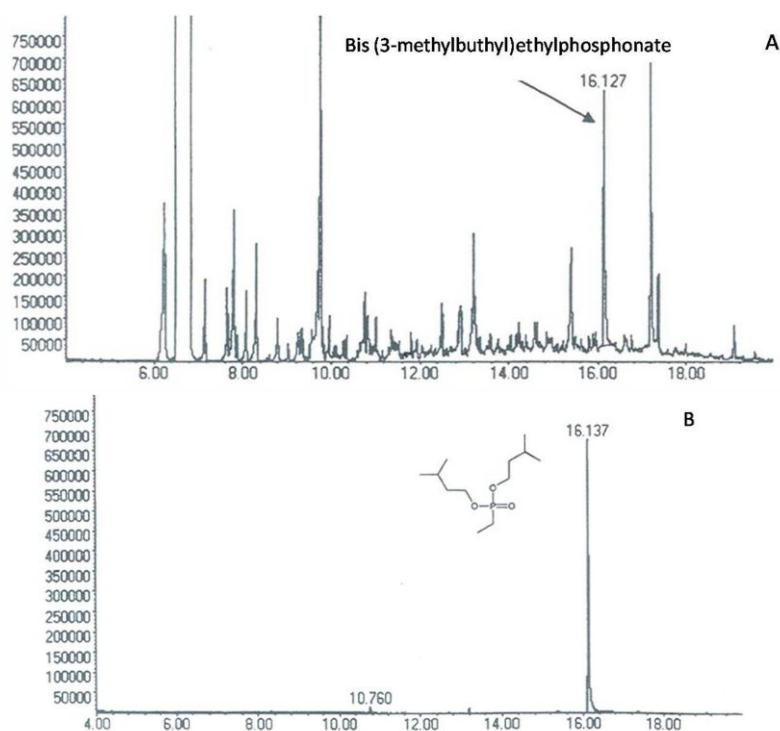
Hari ke	Pinacolyl methylphosphonate	Triethanolamine
0	11,41 ± 1,48 µg/mL	13,28 ± 2,23 µg/mL
19	10,82 ± 2,20 µg/mL	12,40 ± 2,40 µg/mL
29	11,28 ± 2,78 µg/mL	11,47 ± 2,17 µg/mL

Analisis Kualitatif Contoh Air

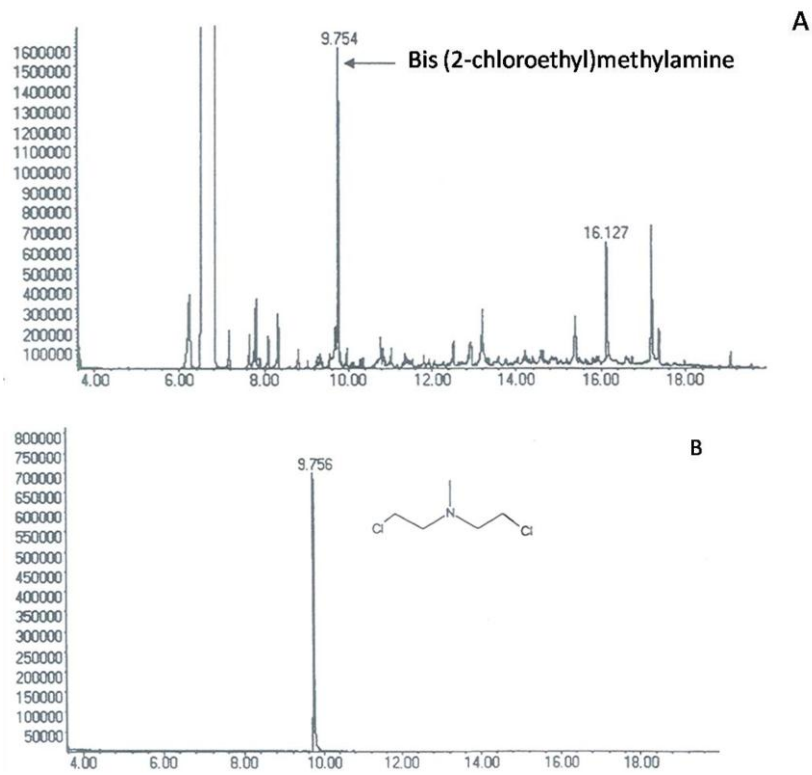
Senyawa – senyawa yang diidentifikasi pada contoh air yaitu Pinacolyl methylphosphonate dan Triethanolamine dianalisis dengan GC-MS. Analisis kualitatif Pinacolyl methylphosphonate dipreparasi terlebih dahulu dengan dipipet 5 mL contoh air dan dievaporasi. Tambahkan 0,5 mL BSTFA dan 0,5 mL asetonitril, dipanaskan pada temperatur 60 °C selama 30 menit untuk proses sililasi. Hasil sililasi disaring dengan menggunakan pipet tip yang diisi kapas dan tambahkan 0,5 mL diklorometan. Larutan siap diinjeksikan ke GCMS.

Analisis kualitatif senyawa Triethanolamine dilakukan dengan cara mepipet 2 mL contoh air, dimurnikan dari pengotor dengan melewati ke kolom mini yang berisikan penukar anion yang terlebih dahulu dikondisioning dengan 1 mL metanol dan 1 mL aquamillipore.

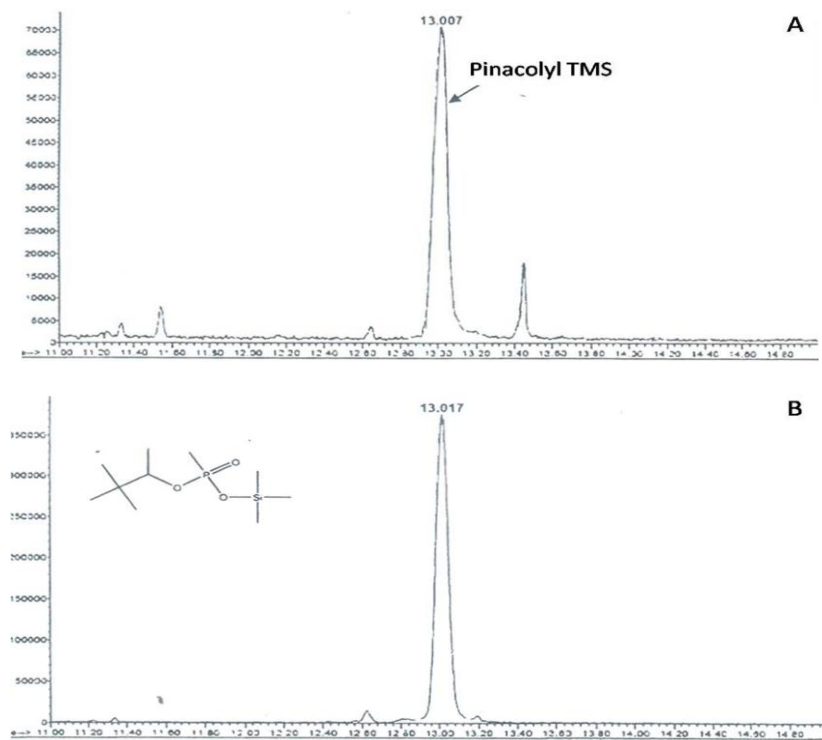
Kolom dicuci dengan 4 mL aquamillipore dan 4 mL metanol, dielusi dengan 2 mL 0,1 N HCl dalam metanol dan hasil elusi dievaporasi sampai hampir kering dengan mengalirkan gas nitrogen. Residu disililasi dengan menambahkan 200 µL asetonitril dan 200 µL BSTFA. Sililasi dilakukan pada temperatur 60 °C selama 30 menit dan tambahkan 600 µL diklorometan dan injeksikan ke GCMS. Senyawa Pinacolyl trimethylsilyl methylphosphonate yang merupakan hasil sililasi memberikan waktu retensi yang sama dengan sililasi standar murni pada waktu retensi = 13,017 menit dengan base peak pada $m/z = 163$ sedangkan hasil analisis kualitatif senyawa hasil sililasi Tris (trimethylsilyloxyethyl) amine memberikan waktu retensi yang sama dengan sililasi standar murni pada waktu retensi = 17,045 menit dengan base peak pada $m/z = 262$. *Total Ion Chromatografi* (TIC) dari Pinacolyl methylphosphonate dan Triethanolamine dapat dilihat pada Gambar 3-4.



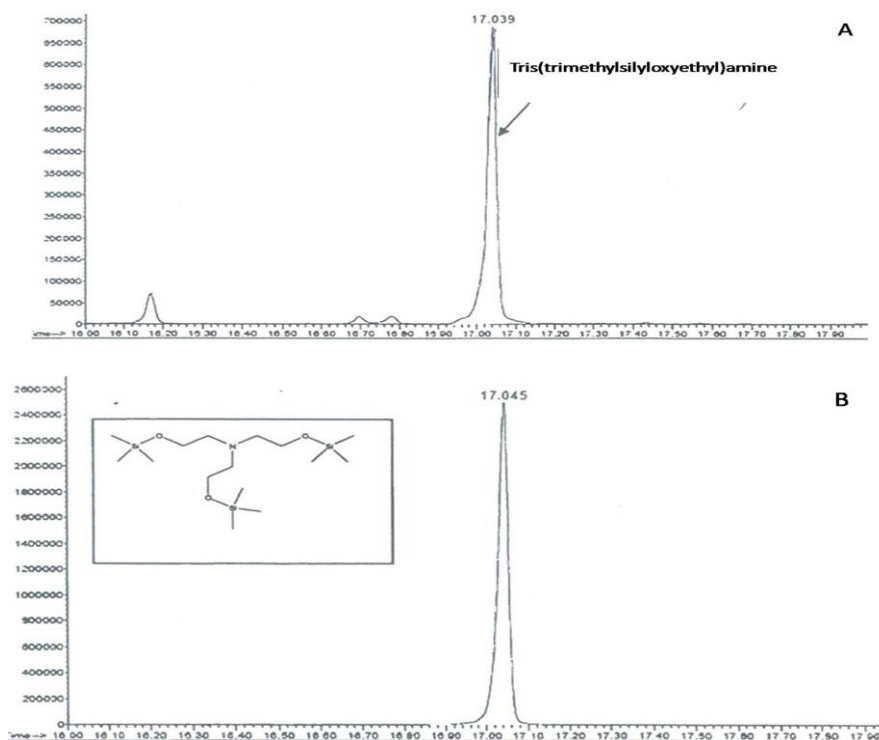
Gambar 1. Total Ion Chromatography. A = contoh, B = Standar



Gambar 2. Total Ion Chromatography. A= contoh, B = Standar



Gambar 3. Total Ion Chromatography. A= contoh, B = Standar



Gambar 4. Total Ion Chromatography. A= contoh, B = Standar

KESIMPULAN

Contoh organik dan contoh air uji profisiensi dapat dibuat dari matrik organik (buangan limbah organik) dan matriks air (buangan limbah air) dengan menambahkan bahan-bahan pengganggu yang mempunyai sifat kimia non polar pada contoh organik dan sifat kimia polar pada contoh air. Senyawa yang diidentifikasi Bis (3-methylbutyl) ethylphosphonate, Bis (2-chloroethyl) methylamine, Pinacolyl methylphosphonate dan Triethanolamine ditambahkan pada masing-masing matrik.

Contoh uji profisiensi baik yang organik maupun air dilakukan uji homogenitas dan stabilitas dengan cara analisis secara kuantitatif menggunakan teknik GC-FID dan GC-FPD (P-Mode). Diperoleh contoh uji profisiensi yang homogen dengan nilai RSD yang dihasilkan dibawah 20 % dan stabil dengan nilai degradasi dibawah dari 30 %.

Uji kualitatif dilakukan baik dengan GC-FPD (P-Mode), GC-FID dan GCMS. Diperoleh Bis (3 - methylbutyl) ethylphosphonate dan Bis (2-chloroethyl) methylamine dengan base peak masing-masing pada $m/z = 111$ dan 106 yang sesuai dengan senyawa murni sedangkan Pinacolyl trimethylsilyl methylphosphonate dan Tris (trimethylsilyloxyethyl)-amine dengan base peak masing-masing pada $m/z = 163$ dan $m/z = 262$ yang sesuai dengan senyawa murni.

DAFTAR PUSTAKA

1. Kruger Sabine. *On Site Analysis by the Inspection Team, Sampling, Analysis, Equipment, Procedures and Strategies*. 2005, pp 33-64
2. W.P. Cofino, *Accreditation and Interlaboratory Studies, Accreditation and Quality Assurance in Analytical Chemistry*, 1994.

3. John Gilbert et. al. *Pure&appl. Chem*, Vol 70, No 12, pp. 2309-2312 (1998)
4. ISO IEC 17043: 2010 General Requirements for Proficiency Testing
5. EURACHEM *Guide, Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Scheme*. 2nd ed. 2002.
6. Standar Operating Procedure for Proficiency Test, QDOC/LAB/SOP/PT 2014
7. Michael Thompson et.al. *Pure appl. Chem*, Vol 78, No 1, pp. 145-196 (2006)
8. Work Instruction for Preparation of Test Samples for Proficiency Tes, QDQC/LAB/WI/PT02, 2014
9. Jeanet Hendrikse, *A Comprehensive Review of the Official OPCW Proficiency Test*, 2005, pp 89-127
10. Marja-Leena Kuitunen,. *Sample Preparation for Analysis of Chemicals Related to the Chemical Weapons Convention in an Off-site*. 2005, pp. 163-180,
11. EURACHEM/CITAC *Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 3rd ed, 2012,.
12. W.P. Cofino, *Accreditation and Interlaboratory Studies, Accreditation and Quality Assurance in Analytical Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1994

