

Metode Menentukan Klor dalam *Sludge Oil*: Perbandingan Metode *Wet* dan Metode Jena

Determining Chlorine in Sludge Oil: Comparison of Wet Method and Jena Method

Herliati Rahman, Akhirudin Salasa

Chemical Engineering of Jayabaya University, Jalan Raya Bogor km 28,8

Cimanggis Jakarta Timur

email: herliati@jayabaya.ac.id

Abstrak

Saat ini penggunaan bahan bakar dan bahan baku alternatif (AFR) di industri semen menjadi hal yang sangat menarik. Hal ini didorong oleh tuntutan terhadap kelestarian lingkungan dan efisiensi biaya bahan bakar serta bahan baku. Salah satu bahan yang dapat digunakan sebagai AFR adalah lumpur minyak (*sludge oil*). Namun demikian, perlu dipastikan bahwa kandungan klor di dalam *sludge oil* tidak melebihi ambang batas sehingga tidak berdampak buruk pada saat proses produksi semen. Diketahui bahwa jika kandungan klor lebih dari ambang batas maka dapat menyebabkan *blocking* atau *clogging* pada alat separator dan pada alat kiln. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui unjuk kerja instrumen Jena Multi EA 4000 dalam menentukan kandungan klor yang terdapat dalam lumpur minyak (*sludge oil*) secara cepat dan akurat. Analitik Jena Multi EA 4000 adalah instrumen dimana *Atomic Absorption Spectrometers* (AAS) digunakan untuk analisis sampel berupa padatan atau *slurry* yang mengandung klorin. Sebagai validasi terhadap hasil analisis yang dihasilkan, digunakan metode *wet* yaitu metode standar yang biasa digunakan dalam menentukan kadar klorin. Dari analisis statistik yang dilakukan yaitu uji F dan uji T ini diperoleh hasil bahwa nilai $F_{hitung} = 0,0080$ dan $F_{tabel} = 4,2839$ sehingga $F_{hitung} < F_{tabel}$, menunjukkan beda variansi kedua metode $H_0 : s_1^2 = s_2^2$ diterima karena tidak terdapat perbedaan yang signifikan terhadap hasil variabilitas hasil dari kedua pengujian tersebut dan nilai $T_{hitung} = -3,9717$ dan $T_{tabel} = 2,1788$ sehingga $T_{hitung} < T_{tabel}$ diterima karena tidak ada perbedaan rata-rata akurasi kedua metode $H_0 : M_1 = M_2$.

Kata Kunci: kiln, separator, AFR, clogging

Abstract

Currently, the use of alternative fuels and raw materials (AFR) in the cement industry is very attractive. This is driven by demands for environmental sustainability and the efficiency of fuel and raw material costs. One of the materials that can be used as AFR is sludge oil. However, it needs to be ensured that the chlorine content in the sludge oil does not exceed the threshold so that it does not have a negative impact during the cement production process. It is known that if the chlorine content is more than the threshold, it can cause blocking or clogging of the separator and the kiln. This study aims to determine the performance of the Jena Multi EA 4000 instrument in determining the chlorine content in sludge oil quickly and accurately. Analytic Jena Multi EA 4000 is an Atomic Absorption Spectrometers (AAS) instrument that can be used for analysis of samples in the form of solids or slurries containing chlorine. As validation of the resulting analysis, the wet method is used, which as usual, to determine chlorine levels. From the statistic analysis, namely the F-test and T-test, We found that F-count equal to 0.0080 and F-table equal to 4.2839. it shows that F-count < F-table, indicating the difference in the variance of the two methods $H_0: s_1^2 = s_2^2$ is accepted because there is no difference to the variability of these two tests and the value of T-count = -3.9717 and T-table = 2.1788 so that T-count < T-table is accepted because there is no difference in the average accuracy of the two methods $H_0: M_1 = M_2$.

Keywords: kiln, separator, AFR, clogging

Pendahuluan

Saat ini penggunaan *Alternative Fuel dan Raw Material* (AFR) pada industri semen menjadi hal yang menarik [1] [2] [3]. Hal ini didorong oleh tuntutan terhadap kelestarian

lingkungan dan efisiensi biaya bahan bakar serta bahan baku. Pemakaian AFR dilakukan dengan beberapa pertimbangan yaitu memberikan solusi untuk penanganan limbah padat, mereduksi emisi CO₂ yang diakibatkan oleh pembakaran

bahan bakar fosil sehingga membantu mengurangi efek pemanasan global [4].

AFR yang dimaksudkan pada penelitian ini adalah *sludge oil* yaitu limbah yang berasal dari pengolahan minyak bumi berbentuk padatan atau *slurry* [5] [6]. Sayangnya bahan ini memiliki kandungan klor yang sangat dihindari keberadaannya dalam produksi semen karena dapat menyebabkan sumbatan pada proses di alat separator atau di alat kiln [7]. Untuk itu perlu dilakukan analisis terhadap *sludge oil* sebagai pengendalian mutu sebelum digunakan sebagai AFR [8] [9].

Saat ini, metode pengujian AFR yang telah dilakukan di PT.X adalah dengan cara *wet*. Namun terdapat kekurangan dari metode ini yaitu memerlukan waktu yang lama untuk mengetahui hasil pengujian [10]. Selain itu, metode tersebut memerlukan bahan kimia yang banyak. Oleh karena itu, perlu dilakukan metode pengujian yang lebih sederhana, cepat dan akurat untuk mengetahui kandungan klor di dalam *sludge oil*. Metode analisis yang digunakan sebagai pengganti metode *wet* adalah menggunakan instrument analitik Jena multi EA 4000 yang menggunakan *Atomic Absorption Spectrometers* (AAS) dalam analisa konsentrasi analit.

Pada penelitian ini dilakukan validasi terhadap hasil pengujian dengan cara membandingkan hasil analisa *sludge oil* menggunakan metode *wet* dan menggunakan jena multi EA 4000. Untuk memberikan hasil uji yang proporsional terhadap kepekaan analit dengan jangkauan kepekaan yang ada dilakukan uji linearitas [11]. Selain itu juga dilakukan uji *repeatability* guna melihat kemampuan alat ukur dalam memberikan hasil pengujian yang stabil untuk pengujian berulang pada sampel yang sama, kondisi metode yang sama, dan waktu yang sama [12].

Secara statistik, untuk mengetahui ada atau tidaknya kemiripan dari dua variasi populasi yang diuji dilakukan uji F dan untuk membandingkan rata-rata data yang dihasilkan dari dua populasi data dan untuk mengetahui apakah terdapat kemiripan dari dua rata-rata sampel yang sama digunakan uji T [13] [14].

Metode Penelitian Alat dan Bahan

Pada penelitian digunakan alat yang terdiri dari: peralatan gelas, pipet tetes, mikro pipet beserta tip, pipet volumetrik, kertas saring *Whatman* No. 40, batang pengaduk, timbangan analitik (*Sartorius*), lemari asam, *oven*, *magnetic*

stirrer, *automatic titrator*, dan seperangkat alat analitik Jena Multi EA 4000.

Bahan yang digunakan terdiri dari larutan standar HCl 1 N, *sludge oil*, *aquadest*, indikator metil *orange*, indikator *thymol blue*, gelatin, Na₂CO₃, CH₃OH, CH₃COOH, Na₂CO₃, AgNO₃, dan HNO₃.

Prosedur Penelitian

Persiapan larutan standar

Pertama disiapkan sebanyak 250 mL larutan HCl 0,1 N dengan cara menuangkan 25 mL HCl 1 N ke dalam labu ukur 250 mL dan ditambahkan *aquadest* sampai batas tera. Kemudian larutan dikocok sampai homogen. Pada bagian lain, ditimbang 0,01 gram Na₂CO₃ dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer 100 mL yang sebelumnya telah dituangkan 50 mL *aquadest*.

Kemudian ditambahkan 4 tetes metil *orange* ke dalam larutan sodium karbonat sehingga warna berubah menjadi kuning. Langkah berikutnya adalah dilakukan titrasi menggunakan HCl 0,1 N yang telah disiapkan sebelumnya hingga warna kuning berubah menjadi merah muda sebagai tanda titrasi berakhir dan dicatat volume HCl 0,1 N yang digunakan. Hal ini dilakukan secara berulang sebanyak 8 kali untuk kemudian diambil hasil rata-rata.

Persiapan larutan elektrolit

Persiapan larutan elektrolit dilakukan dengan 5 tahapan kegiatan. Pertama diawali dengan pembuatan larutan B1 yaitu gelatin sebanyak 2 gram yang dilarutkan ke dalam 400 mL air menggunakan *stirrer* dan didiamkan selama 3 jam di dalam *water bath* 40 °C. Tahap kedua yaitu pembuatan larutan B2 yaitu 1 gram *thymol* dan 0,3 gram *thymol blue* yang dilarutkan dalam 500 mL metanol menggunakan *stirrer*. Tahap ketiga adalah mencampur larutan B1 dan larutan B2 menggunakan erlenmeyer 1000 mL sehingga menghasilkan larutan B. Kemudian ditambahkan *aquadest* sampai batas tera. Tahap keempat yaitu pembuatan larutan A yaitu campuran 200 mL asam asetat dan 4 mL asam nitrat yang dituangkan ke dalam erlenmeyer 250 mL. Lalu ditambahkan *aquadest* hingga batas tera. Tahap terakhir adalah pembuatan larutan elektrolit dengan cara menuangkan 4 mL larutan B ke dalam labu ukur 50 mL dan ditambahkan larutan A hingga batas tera.

Pengujian Metode *Wet*

Dimulai dengan menimbang *sludge oil* sebagai sampel sebesar 2,5 gram. Lalu dicampurkan dengan *aquadest* sebanyak 30 mL dan HNO₃ sebanyak 6 mL menggunakan pipet.

Sampel diaduk selama 15 menit sebelum kemudian disaring dan dituangkan ke dalam labu ukur 100 mL. Kemudian ditambahkan aquadest sampai batas tera ke dalam labu ukur. Sampel yang disiapkan diambil sebanyak 50 mL dan ditambahkan sodium asetat sebanyak 0,5 gram dan HNO₃ sebanyak 20 mL. Digunakan titrator otomatis untuk menganalisis semua sampel yang telah disiapkan.

Pengujian Metode Analitik Jena

Digunakan sampel yang sama dengan pengujian metode *wet*. Sampel yang telah siap dimasukkan ke dalam *furnace* yang diatur suhunya hingga 1000°C. Sebagai pembawa digunakan gas O₂ dan argon. Ke dalam *boat* diinjeksikan sebanyak 50 µL larutan standar HCl. Sampel ditaruh pada batang grafit yang berupa lekukan kecil. Suhu *furnace* yang tinggi menyebabkan terbentuk awan dari uap atom yang kemudian masuk ke dalam aliran gas argon. Panjang gelombang cahaya yang ditransmisikan oleh sampel ditangkap oleh detektor dan panjang gelombang yang dihasilkan dibandingkan dengan panjang gelombang aslinya [15].

Validasi Metode

Uji Linearitas

Uji ini dilakukan menggunakan persamaan garis lurus $y = a+bx$. Dimana y adalah intensitas yang terbaca, a adalah konstanta regresi atau disebut juga dengan intersep, dan b adalah koefisien regresi yaitu *slope* atau kemiringan) sedangkan x adalah konsentrasi atau kadar senyawa yang dianalisis. Selanjutnya, koefisien korelasi (R) dihitung dari analisis persamaan regresi pada kurva kalibrasi [11].

Uji Repeatability

Uji *Repeatability* adalah parameter yang biasa digunakan untuk menentukan tingkat ketelitian/presisi hasil pengujian suatu alat. Tingkat presisi ditandai dengan penyebaran distribusi probabilitas [12]. Distribusi yang sempit memberikan indikasi bahwa alat uji mempunyai presisi yang tinggi dan sebaliknya. Ukuran presisi yang digunakan adalah standar deviasi, dimana presisi yang tinggi ditandai dengan nilai standar deviasi yang kecil.

Penentuan Akurasi dengan Uji Perolehan Kembali

Uji akurasi menggunakan salah satu sampel yang telah dipreparasi dan diuji serta dianalisis menggunakan dua metode yang berbeda yaitu metode analitik jena multi EA 4000 dan metode *wet*. Uji perolehan kembali (% PK) ditentukan dengan formula (1) sebagai berikut [15].

$$\%PK = \frac{(C_F - C_A)}{C_A^*} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

Dimana C_F adalah konsentrasi total sampel yang diperoleh dari pengukuran yaitu sampel yang ditambah dengan analit, C_A adalah konsentrasi sampel sebenarnya tanpa ditambahkan analit, dan C_A^* adalah konsentrasi analit yang ditambahkan.

Metode Analisis Uji F

Pada penelitian ini dilakukan uji F untuk membandingkan F hitung dengan Tabel F. Jika $F_{hitung} > F_{tabel}$, (H_0 di tolak H_1 diterima) dengan ketentuan $H_0 : S_1^2 = S_2^2$; $H_1 : S_1^2 \neq S_2^2$.

Digunakan tingkat kepercayaan 95% atau $\alpha = 0,05$ pada analisis ini, maka berlaku $F_{hitung} = s_1^2/s_2^2$ dimana derajat kebebasan: $db_1 = n_1 - 1$ dan $db_2 = n_2 - 1$.

Pengambilan Keputusan : H_0 akan diterima jika $F_{hitung} < F_{tabel}$ yaitu tidak terdapat perbedaan yang signifikan terhadap variabilitas hasil dari pengujian kedua metode tersebut [13].

Metode Analisis Uji T

Uji T atau dikenal dengan uji parsial, yaitu untuk menguji pengaruh masing-masing variabel bebasnya secara individu terhadap variabel terikatnya. Karena pada penelitian ini digunakan populasi kecil dengan variabel yang sama, maka formula yang digunakan adalah sebagai berikut pada persamaan (2) berikut ini:

$$T_{hitung} = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s/\sqrt{n}} \dots\dots\dots (2)$$

dengan Derajat kebebasan : $db = n_1 + n_2 - 2$

Pengambilan keputusan : H_0 akan diterima jika $T_{hitung} < T_{tabel}$ yang artinya tidak ditemukan perbedaan hasil dari pengujian kedua alat tersebut.

Hasil Dan Pembahasan

Pengujian Commissioning

Data hasil standarisasi diperoleh dengan metode *wet* untuk selanjutnya digunakan sebagai sampel *commissioning* pada analitik jena. Setelah dilakukan titrasi antara HCl 0,1 N dan Na₂CO₃ didapatkan hasil titrasi dengan rata-rata 21 mL dari 6 sampel yang dianalisis. Hasil standarisasi dikonversikan ke dalam bentuk normalitas menggunakan persamaan (3) berikut ini.

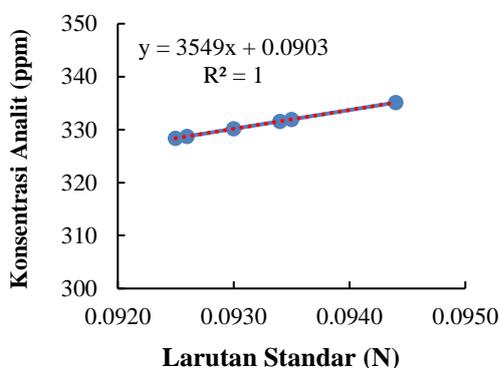
$$N = \frac{\text{mg Na}_2\text{CO}_3}{\text{volume} \times \text{Kemurnian Na}_2\text{CO}_3 \times \text{BM Na}_2\text{CO}_3} \dots(3)$$

Selanjutnya satuan normalitas tersebut dikonversi menjadi satuan ppm dimana nilai

normalitas dikalikan dengan berat molekul senyawa Na_2CO_3 dan dikali 100 sebagaimana disajikan pada Tabel 1. Data yang disajikan pada Tabel 2 merupakan data yang telah dihasilkan dari alat jena multi EA 4000 menggunakan larutan standar yang sama.

Tabel 1. Data Kalibrasi dengan Metode Wet

No. sampel	Larutan Standar (N)	Analit (ppm)
1	0.0925	328.38 ±2.486
2	0.0926	328.73±2.486
3	0.0930	330.15±2.486
4	0.0934	331.57±2.486
5	0.0935	331.93±2.486
6	0.0944	335.12±2.486

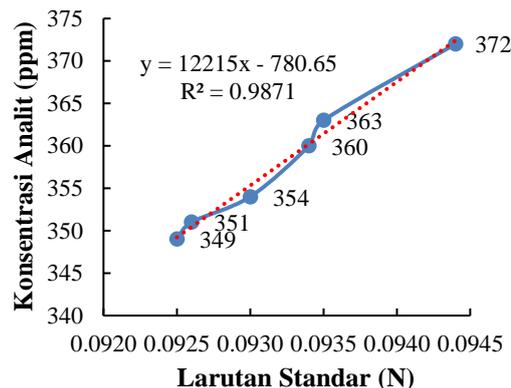


Gambar 1. Kurva standar dengan Metode Wet

Tabel 2. Data Kalibrasi dengan Metode Jena

No. sampel	Larutan Standar (N)	Analit (ppm)
1	0.0925	349±8.612
2	0.0926	351±8.612
3	0.0930	254±8.612
4	0.0934	360±8.612
5	0.0935	363±8.612
6	0.0944	372±8.612

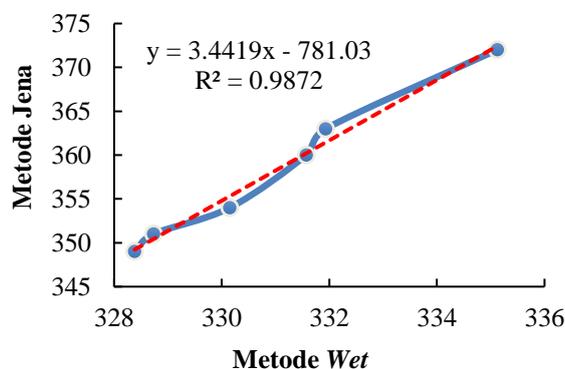
Commissioning yang telah dilakukan dengan menggunakan metode wet dan jena multi EA 4000 didapat hasil seperti pada Tabel 3. Hasil tersebut kemudian dianalisis melalui uji repeatability dengan menggunakan larutan HCl 1N yang dibuat menjadi 8 pengulangan sampel. Untuk melihat pengaruh matriks pembawa terhadap ketelitian hasil, dilakukan uji presisi pada sampel sebenarnya. Diperoleh nilai koefisien variasi (KV) sebagai hasil uji presisi dengan repeatability. Sebagai batasan yang masih dapat diterima berdasarkan tingkat



Gambar 2. Hasil analisis dengan Metode Jena

Tabel 3. Data Hasil Commissioning

No. sampel	Metode Wet	Metode Jena
1	328.38±2.486	349±8.612
2	328.73±2.486	351±8.612
3	330.15±2.486	354±8.612
4	331.57±2.486	360±8.612
5	331.93±2.486	363±8.612
6	335.12±2.486	372±8.612



Gambar 3. Hasil Commissioning menggunakan Metode Wet dan Jena

ketelitiannya adalah pada kisaran $2\% < KV\% < 5\%$. Penelitian ini menunjukkan nilai KV sebesar 2,56% artinya alat uji jena multi EA 4000 dapat digunakan sebagai alat uji dengan ketelitian sedang.

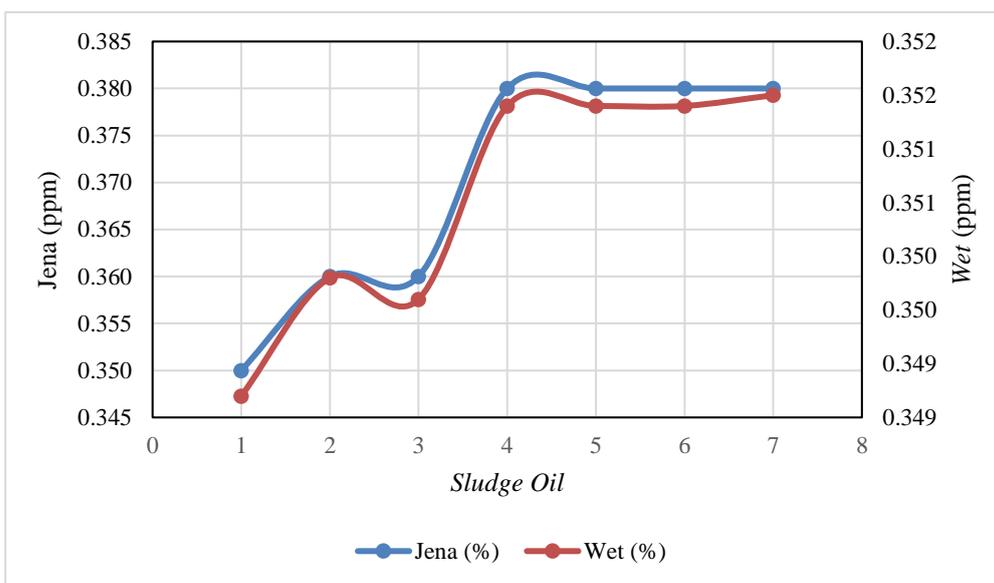
Pengujian Validasi Uji Linearitas

Pertama disiapkan kurva standar atau disebut dengan kurva kalibrasi yaitu hubungan antara intensitas dan konsentrasi untuk melihat kesesuaian antara tinggi intensitas dengan kandungan analit dalam sampel. Kemudian

ditentukan daerah linear untuk memberikan batas pengukuran. Kurva kalibrasi pada penelitian ini diperoleh menggunakan hasil pengujian nilai konsentrasi klor pada *sludge oil* (ppm) dengan dua metode yang berbeda sebagaimana dapat dilihat pada Tabel 4. Sementara itu Gambar 4 menyajikan kurva komparasi yang dihasilkan antara kedua metode. Dari gambar dapat dilihat koefisien korelasi (R^2) pada analisis regresi linier mendekati 1 yaitu 0,995, hal ini menunjukkan adanya hubungan linear antara metode analitik jena multi EA 4000 dengan metode *wet*.

Tabel 4. Data Hasil Analisis Klor

No. Sampel	Metode <i>Wet</i>	Metode Jena
1	0.349±0.0012	0.35±0.013
2	0.350±0.0012	0.36±0.013
3	0.350±0.0012	0.36±0.013
4	0.351±0.0012	0.38±0.013
5	0.351±0.0012	0.38±0.013
6	0.352±0.0012	0.38±0.013



Gambar 4. Komparasi Analisis Kadar Klor dengan Metode *Wet* dan Jena

Persen Recovery

Persen recovery digunakan untuk melihat tingkat akurasi yaitu derajat kedekatan hasil analisis alat analitik jena multi EA 4000 dibandingkan dengan metode *wet*. Tingkat kecermatan alat yang digunakan dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*). Uji akurasi dilakukan dengan hasil analisis klor pada HCl 1N

menggunakan jena multi EA 4000. Dari uji ini, berdasarkan perhitungan dengan persamaan (1), diperoleh nilai persen perolehan kembali (% *recovery*) sebesar 101,71%. Hasil % *recovery* yang didapat memenuhi persyaratan yaitu 90-110% sehingga jena multi EA 4000 ini dapat digunakan untuk pengujian sampel. Tabel 5 memperlihatkan hasil uji akurasi.

Tabel 5. Hasil Uji Akurasi Analitik Jena

Sampel Uji	HCl 1 N (50 µl)					
	Hasil Analisis (ppm)	349 ±8.612	351 ±8.612	354 ±8.612	360 ±8.612	363 ±8.612
Rata-rata	360.57					
% PK	101.71					
Syarat % PK = 90 – 110; memenuhi						

Uji F dan Uji T

Tabel 6. Hasil Uji F Dan Uji T Metode Wet dan Metode Jena

	Metode Jena (%)	Metode Wet (%)	Metode Jena (ppm)	Metode Wet (ppm)
	0.35	0.3487	3500	3487
	0.36	0.3498	3600	3498
	0.36	0.3496	3600	3496
	0.38	0.3514	3800	3514
	0.38	0.3514	3800	3514
	0.38	0.3514	3800	3514
	0.38	0.3515	3800	3515
Rata-rata	0.37	0.35	3700.00	3505.43
s ²	0.0002	0.000001	16666.67	132.62
s	0.013	0.0012	129.10	11.52

Tabel 7. Kesimpulan Uji F

Jumlah Data	7
F-Hitung	0,0080
Derajat Kebebasan	6
F-tabel	4,2839

Tabel 8. Kesimpulan Uji T

Uji T dengan s ₁ ² = s ₂ ²	
Simpangan baku gabungan	91,6495655
T-Hitung	-3,971757089
Derajat Kebebasan	12
T-tabel	2,1788

Dari Tabel 7 di atas menunjukkan bahwa nilai F-hitung = 0,0080 dan F-tabel = 4,2839. Didapatkan F-hitung < F-tabel. Maka, Ho : s₁² = s₂² diterima karena tidak terdapat perbedaan terhadap hasil variabilitas hasil dari kedua pengujian tersebut. Sementara pada Tabel 8 Dapat dilihat hasil perhitungan uji T didapat bahwa nilai T-hitung = -3,9717 dan T-tabel = 2,1788. Oleh karena nilai T-hitung < T-tabel. Maka, Ho : M₁ = M₂ di terima.

Kesimpulan

Berdasarkan serangkaian percobaan dan pengamatan yang telah dilakukan, dapat diambil kesimpulan bahwa instrument analitik jena multi EA 4000 dapat digunakan sebagai alat uji. Menggunakan uji F dan Uji T diperoleh hasil bahwa tidak ada perbedaan yang signifikan antara hasil pengujian menggunakan metode *wet*

maupun metode jena. Dengan kata lain *instrument* jena dapat digunakan sebagai alat uji kandungan klor dalam sampel *sludge oil*. Meskipun sensitifitas *instrument* jena lebih tinggi terhadap kondisi sampel, namun secara akurasi masih harus dilakukan beberapa perbaikan metode.

Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada P.T Indocement Tunggul Prakasa Tbk. yang telah memberikan dukungan fasilitas laboratorium dan perpustakaan selain itu diucapkan terima kasih kepada Teknik Kimia Universitas Jayabaya atas pendanaan yang diberikan.

Daftar Pustaka

- [1] O. A. Johnson and A. C. Affam, "Petroleum sludge treatment and disposal: A review," *Environ. Eng. Res.*, vol. 24, no. 2, pp. 191-201, 2019.
- [2] A. Benlamoudi, K. A. A. Kadir and M. Khodja, "Incorporation of Alternative Fuels and Raw Materials (AFR) to Produce a Sustainable Cement," *International Journal of Engineering & Technology*, vol. 7, pp. 136-140, 2018.
- [3] A. Benlamoudi, A. A. Kadir and M. Khodja, "Petroleum Sludge as gypsum replacement in cement plants: Its Impact on Cement Strength," *Materials Science and Engineering*, vol. 226, pp. 1-6, 2017.
- [4] A. K. Schindler, S. R. Duke, T. E. Burch, E. W. Davis, R. H. Zee, D. I. Bransby, C. Hopkins, R. L. Thompson, J. Duan and J.

- D. Rutherford L. Thompson, "Alternative Fuel For Portland Cement Processing," Auburn University, 2012.
- [5] W. Zierl and b. Ismail, *Alternative Fuels from Waste Products in Cement Industry*, Mexico: Springer, Cham, 2019, pp. 1183-1206.
- [6] A. Ilcham, "Pengaruh Oil Sludge Pertamina Surabaya Terhadap Kuat Tekan Keramik Tradisional," *Exsergi*, vol. 11, no. 1, pp. 11-15, 2013.
- [7] A. Rahman, M. Rasul, M. Khan and S. Sharma, "Impact of alternative fuels on the cement manufacturing plant," *Procedia Engineering*, vol. 56, p. 393-400, 2013.
- [8] R. A. Al-Ghamdi and H. Sitepu, "Characterization of Sludge Deposits from Refineries and Gas Plants: Prerequisite Results Requirements to Facilitate Chemical Cleaning of the Particular Equipment," *International Journal of Corrosion*, vol. 2018, pp. 1-8, 2018.
- [9] A. Bahadori, "Plant Piping Systems Pressure Testing," Elsevier, 2017.
- [10] A. Doyle, M. L. B. Tristão, A. Saavedra and L. A. N. Mendes, "Spectrometric methods for the determination of chlorine in crude oil and petroleum derivatives — A review," *Spectrochimica Acta*, vol. 86, no. 1, pp. 102-107, 2013.
- [11] N. Li, X. Xu and P. Jin, "Testing the linearity in partially linear models," *Journal of Nonparametric Statistics*, vol. 23, no. 1, pp. 99-114, 2011.
- [12] G. G. Jing and M. Edina, "How to measure test repeatability when stability and constant variance are not observed?," *International Journal of Metrology and Quality Engineering*, vol. 9, no. 10, pp. 2-9, 2018.
- [13] M. G. Larson, "Analysis of Variance," *Circulation*, vol. 117, no. 1, pp. 115-121, 1 1 2008.
- [14] H.-Y. Kim, "Analysis of variance (ANOVA) comparing means of more than two groups," *Restorative Dentistry & Endodontics*, pp. 74-77, 2014.
- [15] N. I. Petrovaa, D. Y. Troitskii, I. I. Novoselov and A. I. Saprykin, "Determination of Chlorine in Bismuth and Bismuth Oxide by Atomic Absorption Spectrometry and Laser Mass Spectrometry," *Inorganic Materials*, vol. 51, no. 6, p. 559-562, 2015.
- [16] T. G. Arikalang, S. Sudewi and J. A. Rorong, "Optimasi dan Validasi Metode Analisis Dalam Penentuan Kandungan Total Fenolik Pada Ekstrak Daun Gedi Hijau (*Abelmoschus manihot* L.) Yang Diukur Dengan Spektrofotometer UV-VIS," *Jurnal Ilmiah Farmasi*, vol. 7, no. 3, pp. 2302 - 2493, 2018.