

PEMBUATAN DAN SERTIFIKASI CRM-INHOUSE OKSIDA LOGAM TANAH JARANG HASIL OLAH PASIR SENOTIM

Samin, Sri Sukmajaya, Harry Supriadi
Pusat Sains dan Teknologi Akselerator - Batan
Jl. Babarsari Kotak Pos 6101 ykbb, Yogyakarta
samin@batan.go.id

ABSTRAK

PEMBUATAN DAN SERTIFIKASI CRM-INHOUSE OKSIDA LOGAM TANAH JARANG HASIL OLAH PASIR SENOTIM. Telah dilakukan pembuatan dan sertifikasi CRM-Inhouse oksida logam tanah jarang hasil olah pasir senotim dengan metode ISO 13528-2008 dan ISO 35-2006. CRM-Inhouse oksida logam tanah jarang hasil proses pasir senotim digunakan untuk mendukung uji pengotor logam tanah jarang hasil pilot plant di PSTA-BATAN. Pembuatan dan sertifikasi CRM-Inhouse oksida logam tanah jarang menggunakan LTJ-Oksida hasil olah pasir senotim dari Bangka. Pasir senotim dilebur dengan NaOH, Na₂CO₃ dan KHCO₃ dalam furnace pada suhu 700 °C selama 3 jam. Leburan pasir senotim dilindi dengan air, sehingga terbentuk endapan berwarna merah coklat. Endapan dilindi dengan HCl pekat, BaCl₂, Na₂SO₄ dan Na₂S, maka diperoleh endapan thorium sulfat dan filtratnya adalah LTJ-klorida. LTJ-klorida diendapkan sebagai LTJ-hidroksida dengan NaOH, kemudian filtratnya diendapkan sebagai LTJ-oksalat dengan asam oksalat. LTJ-hidroksida dan LTJ-oksalat dilakukan kalsinasi pada suhu 700 °C selama 3 jam, maka akan terbentuk LTJ-oksida. LTJ-oksida dikeringkan pada suhu 110 °C, digerus dan diayak lolos 200 mesh. Serbuk LTJ-Oksida dihomogenkan, kemudian dilakukan uji kadar air, homogenasi, karakterisasi, stabilisasi. Pada evaluasi data uji kandidat CRM LTJ-Oksida diperoleh kadar air < 1 %, sudah homogen, stabil, mengandung senyawa kimia itrium uranium oksida (Y_{1.92}U_{2.08}O_{8.43}), iterbium vanadium oksida (YbVO₃), cerium format (C₃H₃CeO₆ dan cerium itrium silikon (CeY₄Si₄). Kandidat CRM LTJ-oksida sudah memenuhi syarat fisik sebagai CRM. Sertifikat parameter uji dalam CRM LTJ-oksida dari 7 laboratorium terakreditasi dengan metode statistik ISO 35-2006 diperoleh 25 oksida dan klorida. Kadar Y₂O₃ dalam CRM-Inhouse LTJ-oksida hasil olah pasir senotim (6,802 ± 0,057) % lebih besar dari pada yang ada dalam CRM CeO₂ hasil olah pasir monazit (1,181 ± 0,001) %. CRM in-house ini dapat digunakan sebagai bahan standar/pembanding pada penentuan pengotor produk oksida logam tanah jarang hasil proses pilot plant.

Kata kunci : CRM-inhouse, oksida logam tanah jarang, pasir senotim.

ABSTRACT

THE SYNTHESIS AND CERTIFICATION OF RARE EARTH ELEMENTS OXIDE IN-HOUSE CRM AS PROCESSED RESULT OF XENOTIME SAND. The synthesis and certification of CRM of rare earth elements (REE) oxide resulting from xenotime sand by ISO 13528-2008 and ISO 35-2006 has been done. CRM of rare earth elements (REE) oxide resulting from xenotime sand processing is necessary to support the pilot plant activity of the impurity of rare earth element oxide produced in PSTA-BATAN. The synthesis and certification of REE-oxide CRM is done by using REE-oxide as a result of xenotime sand from Bangka. Xenotime sand was smelted with NaOH, Na₂CO₃ and KHCO₃ in furnaces at 700 °C for 3 hours. Fused sand xenotim was leached with water, so that the formed deposits of red brown. Precipitated was leached with concentrated HCl, BaCl₂, Na₂SO₄ and Na₂S, then obtained deposits of thorium sulfate and the filtrate is REE-chloride. REE-chloride is precipitated as REE-hydroxide with NaOH, then the filtrate is deposited as REE-oxalate with oxalic acid. REE-hydroxide and REE-oxalate was calcined at 700 °C for 3 hours, so formed REE- oxides. REE-oxide is dried at 110 °C, crushed and sieved until the powder is obtained with grain size of 200 mesh. REE-oxide powder is homogenized, then water content test, homogeneous test, stabilization test and characterization test are conducted. In the evaluation of data obtained CRM REE oxide candidate that has been homogeneous, stable, contain chemical compounds yttrium uranium oxide (Y_{1.92}U_{2.08}O_{8.43}), ytterbium vanadium oxide (YbVO₃), cerium formate (C₃ H₃CeO₆), cerium yttrium silicon (CeY₄ Si₄) and water content <1%. So the REE-oxide powder is already qualified physically as CRM. Certificate of parameter test results in CRM LTJ-oxide from 7 laboratories accredited with ISO 35-2006 statistical methods obtained 25 oxides and chloride. Y₂O₃ concentration in the CRM of REE-oxide resulting from xenotime sand (6,802 ± 0,057) % are bigger then Y₂O₃ concentration in the CRM of CeO₂ resulting from monazite sand (1.181 ± 0.001) %. CRM of REE- oxide can be used as standard material on the impurities determination of REE from pilot plant result.

Keywords: In-house CRM, REE-oxide, xenotime sand

PENDAHULUAN

Dengan adanya perdagangan global, maka produk-produk logam tanah jarang dari berbagai negara

diperdagangkan ke seluruh dunia secara bebas. Logam tanah jarang memiliki banyak penerapan teknologi yang vital, seperti superkonduktor, laser, obat kanker, obat

rheumatoid arthritis [1]. Produk yang ditawarkan harus dapat memenuhi semua persyaratan dan regulasi sebelum dapat dilepaskan ke pasar. Ada berbagai produk logam tanah jarang dengan berbagai kualitas ditawarkan di pasar dan bisa saja produk berkualitas rendah masuk ke suatu negara bila negara tersebut tidak memiliki sistem keamanan logam tanah jarang yang kuat. Sistem ini sangat bergantung pada data hasil pengujian yang valid, komparabel dan dapat dipercaya oleh semua pihak. Selain itu, peningkatan kualitas produk yang berarti daya saing di pasaran internasional juga membutuhkan data uji kualitas yang akurat. Data tersebut sangat diperlukan sebagai penunjang penting perdagangan [2]. Masalah yang ada di tingkat BATAN, khususnya di PSTA-BATAN adalah keterbatasan bahan acuan bersertifikat (*Certified Reference Materials* = CRM). Proses pengadaan bahan standar pembandingan logam tanah jarang oksida yang mirip sama dengan sampel produk hasil proses tidak ada di pasaran. Jika ada untuk pengadaannya butuh waktu lama dan harganya sangat mahal [2]. Untuk mengetahui kualitas produk hasil proses dilakukan dengan metode analisis kimia yang selalu menggunakan bahan acuan bersertifikat. Agar hasil analisis kimia dapat dipercaya dibutuhkan bahan acuan bersertifikat yang kondisi matriksnya mirip sama dengan sampel yang dianalisis [3]. Dengan demikian setiap sampel dengan matriks tertentu harus dibandingkan dengan bahan acuan bersertifikat yang mirip sama. Sampai saat ini di PSTA-BATAN tidak mempunyai bahan acuan bersertifikat (CRM) logam tanah jarang. Kualitas logam tanah jarang produk hasil proses dituntut dapat dipercaya [3]. Untuk mengatasi masalah ini akan dilakukan penelitian pembuatan bahan acuan bersertifikat logam tanah jarang. Hipotesis : Berdasarkan data homogenasi, stabilisasi, dan pengolahan data uji banding antar laboratorium dengan ISO-Guide 35-2006 dapat dibuat bahan acuan bersertifikat logam tanah jarang oksida yang dapat digunakan untuk uji kualitas sampel logam tanah jarang oksida buatan PSTA.

Bahan acuan bersertifikat adalah suatu bahan yang mempunyai satu atau lebih sifat bahan, homogen dan cukup stabil [4].

Salah satu kegunaan CRM yang pokok adalah untuk bahan standar pada analisis unsur dalam sampel. Untuk dapat meyakinkan kualitas berbagai produk hasil proses kepada pelanggan, harus diterbitkan Sertifikat Pengujian Produk. Untuk dapat memperoleh data pengujian produk yang dapat dipercaya diperlukan bahan acuan bersertifikat yang komposisi matriksnya mirip sama dengan sampel. Untuk memperoleh bahan acuan logam tanah jarang oksida yang bersertifikat, logam tanah jarang oksida tersebut dipreparasi yang meliputi pengeringan, penggilingan dan pengayakan hingga lolos 200 mesh, kemudian dihomogenkan. Berdasarkan evaluasi data uji homogenasi dan sudah dinyatakan homogen, kemudian didistribusikan kepada 7 laboratorium terakreditasi untuk dilakukan pengujian komposisinya yang disertai ketidapastiannya [5,6].

Selain itu dilakukan uji karakterisasi, meliputi penentuan struktur kristal, senyawa kimianya, dan kadar air [7].

Salah satu cara untuk mengetahui atau memonitor kinerja yang lebih baik dari suatu laboratorium yaitu dengan melakukan kontrol/uji kualitas terhadap hasil-hasil pengujian/analisis yang dilakukan oleh laboratorium tersebut. Kontrol/uji kualitas adalah suatu cara untuk mengetes kebenaran dari data yang dihasilkan oleh suatu laboratorium setelah dibandingkan dengan bahan acuan standar (*Standard Reference Material*, SRM atau *Certified Reference Material*, CRM) yang dapat dipercaya serta menolaknya apabila hasil pengujiannya tidak sesuai dengan SRM atau CRM yang digunakan [2,8].

Kontrol kualitas dari data analitik adalah bagian yang sangat penting dalam kegiatan analisis, karena data yang dihasilkan dari pengukuran-pengukuran tidak bisa terhindar dari kesalahan-kesalahan. Oleh karena itu untuk mengontrol kualitas data yang dihasilkan oleh suatu laboratorium diperlukan beberapa parameter diantaranya adalah bahan acuan standar [2,7,8,9].

Masalah yang akan diselesaikan dalam penelitian/kegiatan ini adalah belum dimiliki teknologi CRM oksida logam tanah jarang hasil olah dari pasir senotim. Selama ini untuk memenuhi kebutuhan CRM dilakukan dengan cara membeli/memesan ke luar negeri dengan harga yang sangat mahal, namun matriksnya tidak selalu sama dengan yang dibutuhkan. Dengan pertimbangan hal-hal tersebut di atas, maka perlu dilakukan penelitian tentang pembuatan CRM. Terkait dengan kegiatan pilot plant pembuatan oksida logam tanah jarang di PSTA, maka sangat diperlukan adanya CRM oksida logam tanah jarang untuk mengontrol kualitas produk yang dihasilkan [7,9,10].

TATA KERJA

Bahan-bahan penelitian yang digunakan :

Bahan baku yaitu pasir senotim (ThO_2 1,25 %, Y_2O_3 25,39 %, LaO_3 : 1,78 %, CeO_2 2,09 %, Nd_2O_3 : 2,61 %, Gd_2O_3 : 3,66 %, Sm_2O_3 1,95 %, Dy_2O_3 : 7,67 %) [11] , bahan dukung yaitu standar Y_2O_3 , La_2O_3 , Fe, Mg, Cr, gas asetilen, HNO_3 , dan HClO_4 .

Alat-alat penelitian yang digunakan

Spektrofotometer F-AAS, XRF, AAN, homogenizer, ball-mill, ayakan lolos 200 mesh, oven, furnace, neraca analitik

Cara kerja

Pengadaan bahan baku dan bahan dukung

Pengadaan bahan baku berupa pasir senotim, bahan pendukung yaitu standar Y_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , Si, Fe, Mg, Cr, gas asetilen, HNO_3 , dan HClO_4 .

Pembuatan logam tanah jarang oksida dari pasir senotim [1]

1. Peleburan Pasir Senotim
 - a. Ditimbang 500 g pasir senotim kemudian digerus, diayak sampai lolos 325 mesh.
 - b. Ditimbang 100 g pasir senotim (sudah lolos 325 mesh) , ditambahkan 100 g NaOH teknis,

- (menghancurkan fosfat dan silikat), 75 g KHCO_3 teknis dan 50 g Na_2CO_3 teknis (penghasil CO_2 pada waktu dilindi HCl)
- c. Campuran padat tersebut dihomogenkan (diaduk – aduk hingga rata), ditempatkan pada cawan porselin, kemudian dipanaskan dalam tungku pada suhu $700\text{ }^\circ\text{C}$ selama 3 jam, maka diperoleh leburan pasir senotim.
 - d. Dibiarkan dingin selama 17 jam, kemudian diambil dari dalam tungku.

2. Pelindian dengan air

Hasil leburan pasir senotim dicuci dengan air suling berkali-kali sambil diaduk, ditambah HCl sampai pH 4, dan dipanaskan $100\text{ }^\circ\text{C}$ selama 1 jam, sampai pH nya sedikit asam (pH 4). Percobaan di ulangi sampai penambahan HCl diminimalisir minimal 2 ml untuk mencapai pH 4. Endapan berwarna merah coklat disaring, dikeringkan pada suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$, didinginkan, kemudian digerus.

3. Pelindian dengan asam

Endapan yang sudah digerus ditambahkan 300 mL HCl pekat teknis dipanaskan pada suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$, sambil diaduk, dalam keadaan panas ditambahkan padatan BaCl_2 2 g, Na_2SO_4 2 g dan Na_2S 2 g, endapan yang diharapkan adalah thorium sulfat, thorium sulfida, radium sulfat, radium sulfide dan filtratnya disaring, filtrat tersebut adalah LTJ- Cl_3 .

Pembuatan LTJ-Oksalat

Filtrat LTJ- Cl_3 diendapkan pada pH 2 dengan NaOH 10 % diaduk, disaring, kemudian endapan yang berupa LTJ(OH) $_3$ dikeringkan. Filtratnya diendapkan sampai pH 4, dengan NaOH 10 %. Endapan dikeringkan, filtratnya diendapkan dengan asam oksalat 10 %, maka akan terbentuk LTJ-oksalat

LTJ-hidroksida pada pH 2, LTJ-hidroksida pada pH 4 dan LTJ-oksalat dikeringkan dengan lampu pemanas pada suhu $70\text{ }^\circ\text{C}$, selama 5 hari kerja.

Kalsinasi LTJ-hidroksida dan LTJ-oksalat menjadi LTJ-Oksida.

Semua senyawa LTJ di kalsinasi pada suhu $700\text{ }^\circ\text{C}$ selama 3 jam, maka akan terbentuk LTJ-oksida berwarna putih.

Pembuatan kandidat CRM Logam Tanah Jarang

1. LTJ-oksida dikeringkan pada suhu $110\text{ }^\circ\text{C}$ selama 2 x 6 jam dalam ruangan tertutup.
2. LTJ-oksida digerus dengan Ball-Mill dan diayak sampai diperoleh ukuran butir lolos 200 mesh, lama penggerusan dan pengayakan 2 x 6 jam.
3. LTJ-oksida yang sudah berukuran lolos 200 mesh dihomogenkan dalam Homogenizer.
4. Pada tahap sekarang diperoleh serbuk LTJ - oksida sebagai kandidat CRM yang homogen berukuran lolos 200 mesh sebanyak 300 g

Uji Kadar Air

1. Pemanasan wadah menggunakan oven pada suhu $110\text{ }^\circ\text{C}$ selama 1 jam

2. Pendinginan wadah dalam eksikator selama 1 jam, ditimbang, dilakukan berulang-ulang hingga konstan
3. Penimbangan sampel dalam wadah (berat sudah konstan)
4. Sampel dipanaskan dalam oven pada suhu $110\text{ }^\circ\text{C}$ selama 1 jam
5. Sampel didinginkan dalam eksikator selama 1 jam, ditimbang, dilakukan berulang – ulang hingga konstan

Uji homogenasi kandidat CRM LTJ-oksida [2]

1. Diambil secara random 10 subsampel
2. Ditentukan jenis analit yang mewakili makro dan mikro elemen
3. Dianalisis 10 subsampel oleh analis yang sama dengan peralatan yang sama pada hari yang sama di laboratorium yang sama dan dilakukan secara duplo
4. Dihitung data analisis secara statistik dengan rumus sebagai berikut:

- a. rata-rata hasil uji siplo dan duplo (X_t) dengan rumus :

$$X_t = (X_{t,1} + X_{t,2})/2 \quad (1)$$

dimana $X_{t,1}$ adalah hasil uji ke-1 dan $X_{t,2}$ hasil uji ke-2

- b. selisih absolut (W_t) dari hasil dari hasil siplo dan duplo dengan rumus:

$$W_t = |X_{t,1} - X_{t,2}| \quad (2)$$

- c. rata-rata umum (X_r) dengan rumus :

$$X_r = \sum X_t / g \quad (3)$$

g adalah jumlah subsampel

- d. standar deviasi dari rata-rata subsampel (S_x) dengan rumus :

$$S_x = \sqrt{\sum (X_{r..} - X_{r..})^2 / (g - 1)} \quad (4)$$

- e. standar deviasi within samples (S_w) dengan rumus :

$$S_w = \sqrt{\sum w_t^2 / (2g)} \quad (5)$$

- f. Dihitung standar deviasi between samples (S_s) dengan rumus

$$S_s = \sqrt{S_x^2 - (S_w^2 / 2)} \quad (6)$$

- g. Sampel dinyatakan homogen, jika $S_s \leq 0,3 \sigma$, dimana σ : standar deviasi untuk asesmen profisiensi (SDPA), σ dapat ditetapkan melalui CVHorwitz.

$$\text{CVHorwitz.} = 0,67 \times 2 (1-0,5 \log C)$$

Uji stabilitas kandidat CRM LTJ-oksida berdasarkan ISO 13528 [2]

Setelah penyimpanan selama waktu tertentu (2-3 bulan) dilakukan analisis lagi secara duplo sebagai berikut :

1. Dilakukan uji stabilisasi dengan metode analisis dan di laboratorium yang sama dengan pelaksanaan uji homogenisasi
2. Dipilih sejumlah g ($g \geq 3$) kemasan subsampel secara random, dari 10 subsampel, dibagi 2 subsampel terpilih untuk keperluan analisis duplo, ditimbang 0,5 gram pada masing-masing subsampel kemudian

- dianalisis dengan XRF dan ditentukan kadar Y_2O_3 , CeO_2 dan La_2O_3 .
3. Dihitung rata-rata kadar Y_2O_3 , CeO_2 dan La_2O_3 pengujian pertama (Yr.1) dan pengujian kedua (Yr.2) dari data uji stabilitas
 4. Dihitung selisih rata-rata hasil pengujian yang diperoleh pada uji homogenasi (Xr) dengan rata-rata hasil yang diperoleh pada uji stabilisasi (Yr)
Kandidat CRM dikatakan stabil apabila
 $|Xr - Yr| \leq 0,3 \sigma$ (7)
 5. Karakterisasi kandidat CRM LTJ - Oksida
Kandidat CRM LTJ - oksida dikarakterisasi dengan XRD untuk menentukan senyawa kimianya.
 6. Sertifikasi (8)
Rumus yang digunakan untuk sertifikasi CRM LTJ-oksida adalah :

$$W' = \frac{1}{\mu^2} \quad (8)$$

$$W = \frac{W'}{\sum_{i=1}^P W_i'} \quad (9)$$

7. Perhitungan rerata kadar oksida (X rata-rata):

$$\bar{X} = \sum W_i X_i \quad (10)$$

8. Perhitungan ketidakpastian (μ) :

$$\mu(x) = \sqrt{\sum W_i^2 \mu_{x_i}^2} \quad (11)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari proses pengolahan filtrat pasir senotim dengan peleburan, pelindian dan pengendapan, maka diperoleh LTJ-oksalat, kemudian dilakukan kalsinasi pada suhu 700 °C [1], maka diperoleh LTJ-oksida sebanyak 300 g. Untuk memenuhi persyaratan fisik sebagai CRM dilakukan uji kadar air, homogenitas, stabilitas dan karakterisasi

Berdasarkan data pada tabel 1, diperoleh rerata kadar air dalam serbuk LTJ-oksida adalah 0,699 %, berarti serbuk kandidat CRM ytrium oksida sudah kering dan sudah memenuhi syarat sebagai CRM, yaitu kadar air < 1 %. Jadi sudah dapat dilakukan uji homogenasi dan uji stabilisasi.

Uji Kadar air dalam Kandidat CRM LTJ-oksida diperoleh 0,699 % (lebih kecil 1 %).

Tabel 1. Data kadar air dalam CRM LTJ-oksida dengan metode gravimetri

No	Berat CRM LTJ- Oksida, g	Berat air, g	Kadar Air, %	Rerata (%)
1	6,0012	0,0420	0,700	0,699
2	6,0012	0,0447	0,745	
3	5,9598	0,0414	0,695	
4	5,9576	0,0436	0,732	
5	5,8565	0,0443	0,756	
6	5,9569	0,0418	0,702	

Tabel 2. Data Uji homogenasi kadar Y_2O_3 dalam kandidat CRM LTJ-oksida sesuai ISO 13528:2008

Kode Contoh	Hasil Uji [Y_2O_3], %		Xt	Xt-Xr	$(Xt-Xr)^2$	Wt	Wt ²
	A	B					
1	5,433	5,4875	0,0008	6,4E-07	0,109	0,011881	0,011881
2	5,556	5,601	0,1143	0,01306449	-0,09	0,0081	0,0081
3	5,654	5,6565	0,1698	0,02883204	-0,005	2,5E-05	2,5E-05
4	5,457	5,5875	0,1008	0,01016064	0,261	0,068121	0,068121
5	5,449	5,4335	-0,0532	0,00283024	0,031	0,000961	0,000961
6	5,323	5,3770	-0,1097	0,01203409	-0,108	0,011664	0,011664
7	5,559	5,4275	-0,0592	0,00350464	-0,263	0,069169	0,069169
8	5,538	5,4775	-0,0092	8,464E-05	0,121	0,014641	0,014641
9	5,332	5,4045	-0,0822	0,00675684	0,145	0,021025	0,021025
10	5,348	5,4145	-0,0722	0,00521284	-0,133	0,017689	0,017689
		Xr	5,4867				
		Jumlah			0,0824811		0,223276
			Sx		0,004582283	Sw	0,0055819
			Sx ²		2,09973E-05	Sw ²	3,11576E-05
						Sw ² /2	1,55788E-05
						Sx ² -(Sw ² /2)	5,41852E-06
						Ss	2,70926E-06

Diperoleh harga $0,5 \log 5,4867 = -0,630344393$

1- $0,5 \log 5,4867 = 1,630344393$, diperoleh harga $\sigma = 3,095868929$, sehingga $0,3 \sigma = 0,928760679$

Berdasarkan data pada tabel 2, kadar Y_2O_3 sudah homogen, karena $Ss < 0,3 \sigma$

Tabel 3. Data Uji homogenasi kadar CeO₂ dalam kandidat CRM LTJ-oksida

Kode Contoh	Hasil Uji [CeO ₂], %		Xt	Xt-Xr	(Xt-Xr) ²	Wt	Wt ²
	A	B					
1.	1,256	1,299	1,2775	0,00375	1,40625E-05	0,043	0,001849
2.	1,294	1,315	1,3045	0,03075	0,000945562	-0,021	0,000441
3.	1,272	1,322	1,297	0,02325	0,000540563	-0,05	0,0025
4.	1,288	1,285	1,2865	0,01275	0,000162562	-0,003	9E-06
5.	1,25	1,255	1,2525	-0,02125	0,000451563	-0,005	2,5E-05
6.	1,274	1,273	1,2735	-0,00025	6,25E-08	0,001	1E-06
7.	1,285	1,283	1,284	0,01025	0,000105062	-0,002	4E-06
8.	1,244	1,282	1,263	-0,01075	0,000115563	-0,038	0,001444
9.	1,241	1,266	1,2535	-0,02025	0,000410063	0,025	0,000625
10.	1,254	1,237	1,2455	-0,02825	0,000798063	0,017	0,000289
		Xr	1,27375				
			Jumlah		0,003543125		0,007187
				Sx	0,00019684	Sw	0,000179675
				Sx ²	3,87461E-08	Sw ²	3,22831E-08
						Sw ² /2	1,61416E-08
						Sx ² - (Sw ² /2)	2,26045E-08
						Ss	1,13023E-08

Diperoleh harga $0,5 \log 1,27375 = -0,947457901$

$1 - 0,5 \log 1,27375 = 1,947457901$, diperoleh harga $\sigma = 3,856943204$, sehingga $0,3 \sigma = 1,157082961$

Berdasarkan data pada tabel 3, kadar CeO₂ sudah homogen, karena $Ss < 0,3 \sigma$

Tabel 4. Data Uji homogenasi kadar La₂O₃ dalam kandidat CRM Ytrium oksida

Kode Contoh	Hasil Uji La ₂ O ₃ (%)		Xt	Xt-Xr	(Xt-Xr) ²	Wt	Wt ²
	A	B					
1.	0,831	0,819	0,825	-0,0011	1,21E-06	-0,012	0,000144
2.	0,828	0,822	0,825	-0,0011	1,21E-06	0,006	3,6E-05
3.	0,891	0,864	0,8775	0,0514	0,00264196	0,027	0,000729
4.	0,817	0,848	0,8325	0,0064	4,096E-05	0,031	0,000961
5.	0,822	0,807	0,8145	-0,0116	0,00013456	0,015	0,000225
6.	0,836	0,813	0,8245	-0,0016	2,56E-06	0,023	0,000529
7.	0,821	0,831	0,826	-0,0001	1E-08	0,01	0,0001
8.	0,815	0,818	0,8165	-0,0096	9,216E-05	-0,003	9E-06
9.	0,806	0,807	0,8065	-0,0196	0,00038416	0,001	0,000001
10.	0,809	0,817	0,813	-0,0131	0,00017161	-0,008	6,4E-05
		Xr	0,8261				
			Jumlah		0,0034704		0,002798
				Sx	0,0001928	Sw	0,00006995
				Sx ²	3,71718E-08	Sw ²	4,893E-09
						Sw ² /2	2,4465E-09
						Sx ² - (Sw ² /2)	3,47253E-08
						Ss	1,73627E-08

Diperoleh harga $0,5 \log 0,8261 = -1,041483689$

$1 - 0,5 \log 0,8261 = 2,041483689$, diperoleh harga $\sigma = 4,116686792$, sehingga $0,3 \sigma = 1,235006038$

Berdasarkan data pada tabel 4, kadar La₂O₃ sudah homogen, karena $Ss < 0,3 \sigma$

Tabel 5. Data Uji homogenasi kadar Nd₂O₃ dalam kandidat CRM LTJ- oksida

Kode Contoh	Hasil Uji Nd ₂ O ₃ (%)		Xt	Xt-Xr	(Xt-Xr) ²	Wt	Wt ²
	A	B					
1.	0,543	0,583	0,563	-0,0067	4,489E-05	0,04	0,0016
2.	0,558	0,567	0,5625	-0,0072	5,184E-05	-0,009	8,1E-05
3.	0,59	0,57	0,58	0,0103	0,00010609	0,02	0,0004
4.	0,568	0,57	0,569	-0,0007	4,9E-07	0,002	4E-06
5.	0,579	0,549	0,564	-0,0057	3,249E-05	0,03	0,0009
6.	0,55	0,53	0,54	-0,0297	0,00088209	0,02	0,0004
7.	0,587	0,591	0,589	0,0193	0,00037249	0,004	0,000016
8.	0,593	0,59	0,5915	0,0218	0,00047524	0,003	9E-06
9.	0,547	0,584	0,5655	-0,0042	1,764E-05	0,037	0,001369
10.	0,563	0,582	0,5725	0,0028	7,84E-06	-0,019	0,000361
		Xr	0,5697				
		Jumlah			0,0019911		0,00514
				Sx	0,000110617	Sw	0,0001285
				Sx ²	1,2236E-08	Sw ²	1,65122E-08
						Sw ² /2	8,25612E-09
						Sx ² - (Sw ² /2)	3,97992E-09
						Ss	1,98996E-09

Berdasarkan data pada tabel 5, kadar Nd₂O₃ sudah homogen, karena Ss < 0,3 σ .

Berdasarkan data uji homogenasi kadar makro komponen (Y₂O₃ , CeO₂), dan mikro komponen (La₂O₃, Nd₂O₃) kandidat CRM LTJ-oksida sudah homogen. Setelah berumur 3 bulan dilakukan uji stabilisasi yang disajikan pada tabel 6 s.d 9.

Tabel 6. Data uji stabilisasi kandidat CRM berdasarkan kadar Y₂O₃ sesuai ISO 13528:2008

Kode Contoh	Kadar Y ₂ O ₃ setelah 3 bulan		Rerata Kadar Y ₂ O ₃ , Yt (%)
	YA	YB	
1	5,433	5,457	5,445
2	5,556	5,542	5,549
10	5,348	5,332	5,340
	Yr (%)		5,444

Pada data uji homogenitas kadar Y₂O₃ (makro komponen) pada tabel 2 diperoleh Xr = 5,4867 % dan data uji stabilisasi pada tabel 6 diperoleh Yr = 5,444 %, sehingga | Xr - Yr | = 0,427, harga 0,3 σ = 0,929, sehingga kandidat CRM dinyatakan stabil karena memenuhi kriteria | Xr - Yr | ≤ 0,3 σ yaitu 0,427 < 0,929

Pada data uji homogenasi kadar CeO₂ (pada tabel 3) diperoleh Xr = 1,274 % dan data uji stabilisasi (tabel 7) diperoleh Yr = 1,267 %, sehingga | Xr - Yr | = 0,007, harga 0,3 σ = 1,157, sehingga kandidat CRM dinyatakan stabil, karena memenuhi kriteria | Xr - Yr | ≤ 0,3 σ yaitu 0,007 < 1,157

Berdasarkan data uji homogenasi kadar La₂O₃ pada tabel 4) diperoleh Xr = 0,826 % dan data uji stabilisasi (tabel 8) diperoleh Yr = 0,827%, sehingga | Xr - Yr | = 0,001, harga 0,3 σ = 1,235, sehingga sampel kandidat CRM dinyatakan sudah stabil, karena memenuhi kriteria | Xr - Yr | ≤ 0,3 σ yaitu 0,001 < 1,235

Tabel 7. Data uji stabilisasi kandidat CRM berdasarkan kadar CeO₂ (makro komponen) sesuai ISO13528:2008

Kode Contoh	Kadar CeO ₂ setelah 3 bulan		Rerata Kadar CeO ₂ Yt (%)
	YA	YB	
1	1,256	1,284	1,270
2	1,294	1,263	1,278
10	1,254	1,253	1,254
	Yr (%)		1,267

Tabel 8. Data uji stabilisasi kandidat CRM berdasarkan kadar La₂O₃ sesuai ISO13528:2008

Kode Contoh	Kadar La ₂ O ₃ setelah 3 bulan		Rerata Kadar La ₂ O ₃ , Yt (%)
	YA	YB	
2	0,831	0,848	0,840
5	0,828	0,839	0,834
9	0,809	0,806	0,808
	Yr (%)		0,827

Tabel 9. Data uji stabilisasi kandidat CRM berdasarkan kadar Nd₂O₃ sesuai ISO 13528:2008

Kode Contoh	Kadar Nd ₂ O ₃ setelah 3 bulan		Rerata Kadar Nd ₂ O ₃ Yt (%)
	Y _A	Y _B	
2	0,543	0,565	0,554
5	0,558	0,573	0,565
9	0,563	0,569	0,566
	Yr (%)		0,562

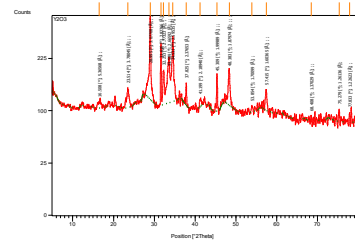
Pada data uji homogenitas kadar Nd₂O₃ (pada tabel 5) diperoleh Xr = 0,5697% dan data uji stabilisasi (tabel 9) diperoleh Yr = 0,562%, sehingga | Xr - Yr | = 0,0077, harga 0,3 σ = 1,306, sehingga sampel kandidat CRM dinyatakan stabil karena memenuhi kriteria | Xr - Yr | ≤ 0,3 σ yaitu 0,0077 < 1,306

Berdasarkan data uji stabilisasi kadar Y₂O₃, CeO₂, La₂O₃ dan Nd₂O₃ , kandidat CRM LTJ-oksida sudah stabil. Jadi kandidat CRM sudah memenuhi syarat

fisik sebagai CRM yaitu kadar air lebih kecil 1 %, sudah homogen dan stabil.

Hasil karakterisasi CRM LTJ - oksida disajikan pada gambar 1. Berdasarkan spektra XRD, pada gambar 1, CRM-LTJ- oksida hasil olah pasir senotim mengandung senyawa itrium uranium oxida ($Y_{1,92} U_{2,08} O_{8,43}$), iterbium vanadium oxida ($Yb V O_3$), cerium format ($C_3H_3CeO_6$) dan cerium itrium silikon ($CeY_4 Si_4$).

Untuk pengolahan data sertifikasi kadar komposisi senyawa oksida dalam CRM –LTJ oksida dari 7 laboratorium disajikan pada tabel 10, 11 dan 12.



Gambar 1. Spektra XRD CRM LTJ-Oksidahasil olah pasir senotim.

Tabel 10. Perhitungan kadar Y_2O_3 dalam CRM LTJ-Oksida

No. Lab	X_i	μ_i	W_i'	W_i	$W_i.X_i$	$W_i^2\mu_i^2$
1	7,530	0,130	59,17159763	0,189669	1,42821	0,000608
2	7,270	0,130	59,17159763	0,189669	1,3789	0,000608
3	6,830	0,180	30,86419753	0,098932	0,67571	0,0003171
4	7,161	0,185	29,2184076	0,093657	0,67068	0,0003002
5	5,487	0,118	71,81844298	0,230208	1,26308	0,0007379
6	7,075	0,180	30,86419753	0,098932	0,69995	0,0003171
7	6,928	0,180	30,86419753	0,098932	0,6854	0,0003171
Jumlah			311,9726384			0,0032054
X rerata					6,80192	
μ_x						0,0566163

Dari tabel 10. diperoleh kadar $Y_2O_3 = 6,802\%$ dan ketidakpastiannya $\pm 0,057\%$

Tabel 11. Perhitungan kadar CeO_2 dalam CRM LTJ-Oksida

No. Lab	X_i	μ_i	W_i'	W_i	$W_i.X_i$	$W_i^2\mu_i^2$
1	1,17	0,05	400	0,089954	0,10525	2,023E-05
2	1,26	0,06	277,7777778	0,062468	0,07871	1,405E-05
3	1,52	0,08	156,25	0,035138	0,05341	7,902E-06
4	1,61	0,09	123,4567901	0,027764	0,0447	6,244E-06
5	1,282	0,029	1189,060642	0,267402	0,34281	6,013E-05
6	1,315	0,029	1189,060642	0,267402	0,35163	6,013E-05
7	1,900	0,030	1111,111111	0,249872	0,47476	5,619E-05
Jumlah			4446,716963			0,0002249
X rerata					1,45127	
μ_x						0,0149962

Dari tabel 11, diperoleh kadar CeO_2 dan ketidakpastiannya $= 1,451 \pm 0,015\%$

Tabel 12. Perhitungan kadar La_2O_3 dalam CRM LTJ- Oksida

No. Lab	X_i	μ_i	W_i'	W_i	$W_i.X_i$	$W_i^2\mu_i^2$
1	0,701	0,035	816,3265306	0,079212	0,05553	7,686E-06
2	0,691	0,034	865,0519031	0,08394	0,058	8,145E-06
3	0,826	0,021	2267,573696	0,220033	0,18175	2,135E-05
4	0,796	0,020	2500	0,242587	0,1931	2,354E-05
5	0,799	0,029	1189,060642	0,11538	0,09219	1,12E-05
6	0,950	0,050	400	0,038814	0,03687	3,766E-06
7	1,062	0,021	2267,573696	0,220033	0,23368	2,135E-05
Jumlah			10305,58647			
X rerata					0,85111	
μ_x						0,0098506

Dari tabel 12, diperoleh kadar La_2O_3 dan ketidakpastiannya $= 0,851 \pm 0,010\%$

Dengan cara yang sama diperoleh kadar oksida lainnya disajikan pada tabel 13.

Tabel 13. Sertifikat CRM Inhouse LTJ-oksida hasil olah pasir senotim

No	Oksida Unsur	Kadar Oksida %	Ketidakpastian %
1	Y ₂ O ₃	6,802	0,057
2	Nd ₂ O ₃	0,644	0,009
3	La ₂ O ₃	0,851	0,010
4	Dy ₂ O ₃	0,891	0,090
5	Yb ₂ O ₃	0,692	0,009
6	Er ₂ O ₃	0,516	0,015
7	Gd ₂ O ₃	0,569	0,015
8	Sm ₂ O ₃	0,187	0,006
9	Pr ₆ O ₁₁	0,116	0,001
10	CeO ₂	1,451	0,015
11	Nb ₂ O ₅	0,059	0,002
12	Tb ₄ O ₇	0,070	0,003
13	Lu ₂ O ₃	0,058	0,004
14	ThO ₂	0,234	0,022
15	U ₃ O ₈	0,027	0,002
16	SiO ₂	0,321	0,009
17	Al ₂ O ₃	0,751	0,002
18	Fe ₂ O ₃	0,051	0,002
19	CaO	0,178	0,006
20	MgO	0,118	0,003
21	Na ₂ O	46,018	0,121
22	P ₂ O ₅	2,478	0,047
23	ZrO ₂	0,208	0,005
24	TiO ₂	0,055	0,001
25	SO ₃	6,544	0,056
26	Cl	3,794	0,050
27	LOI	24,008	
Jumlah		97,781	

Hasil karakterisasi CRM LTJ-oksida disajikan pada Gambar 1. Berdasarkan spektra XRD, pada Gambar 1, CRM LTJ-oksida dari pasir senotim mengandung senyawa itrium uranium oxide (Y_{1,92} U_{2,08} O_{8,43}), iterbium vanadium oxide (Yb V O₃), cerium format (C₃H₃CeO₆) dan cerium itrium silikon (Ce Y₄ Si₄).

Berdasarkan pada Tabel 14 kadar Y₂O₃ dalam CRM LTJ-Oksida hasil olah pasir senotim lebih tinggi dibanding CRM CeO₂ hasil olah pasir monasit, sedangkan kadar CeO₂ dalam CRM hasil olah pasir monasit jauh lebih tinggi dari pada CRM LTJ-oksida hasil olah pasir senotim.

Tabel 14. Sertifikat CRM Inhouse LTJ-oksida dari pasir senotim dan CeO₂ dari pasir monasit

No	Oksida Unsur	CRM LTJ-oksida dari pasir senotim %	CRM CeO ₂ dari pasir monasit[6] %
1	Y ₂ O ₃	7,155± 0,061	1,181± 0,001
2	Nd ₂ O ₃	0,644± 0,009	0,342± 0,018
3	La ₂ O ₃	0,851± 0,010	0,318± 0,004
4	Dy ₂ O ₃	0,891± 0,090	0,138± 0,006
5	Yb ₂ O ₃	0,692± 0,009	0,108± 0,001
6	Er ₂ O ₃	0,516± 0,015	0,096± 0,004
7	Gd ₂ O ₃	0,569± 0,015	-
8	Sm ₂ O ₃	0,187± 0,006	-
9	Pr ₆ O ₁₁	0,116± 0,001	-
10	CeO ₂	1,451± 0,015	74,187± 0,070
11	Nb ₂ O ₅	0,059± 0,002	-
12	Tb ₄ O ₇	0,070± 0,003	-
13	Lu ₂ O ₃	0,058± 0,004	-
14	ThO ₂	0,234± 0,022	2,491± 0,006
15	U ₃ O ₈	0,027± 0,002	0,027± 0,002
16	SiO ₂	0,321± 0,009	5,132± 0,020
17	Al ₂ O ₃	0,751± 0,002	0,210± 0,002
18	Fe ₂ O ₃	0,051± 0,002	0,193± 0,005
19	CaO	0,178± 0,006	0,161± 0,005
20	MgO	0,118± 0,003	-
21	Na ₂ O	46,018± 0,121	0,244± 0,008
22	P ₂ O ₅	2,478± 0,047	13,497± 0,085
23	ZrO ₂	0,208± 0,005	0,155± 0,001
24	TiO ₂	0,055± 0,001	-
25	SO ₃	6,544± 0,056	-
26	Cl	3,794± 0,050	0,065± 0,002
27	LOI	24,008	0.870
Jumlah		98,134	98,545

KESIMPULAN

Dari proses pengolahan pasir senotim dengan peleburan, pelindian, pengendapan dan kalsinasi diperoleh serbuk CRM LTJ-oksida dengan ukuran partikel 200 mesh sudah homogen, stabil, kadar air lebih kecil 1 % , mengandung senyawa itrium uranium oksida, iterbium vanadium oksida, cerium format dan cerium itrium silikon. Berdasarkan uji komposisi dari 7 laboratorium terakreditasi yang diolah dengan metode statistik ISO 35-2006 diperoleh sertifikat komponen dalam CRM LTJ-oksida terdiri dari 25 oksida dan 1 klorida, antara lain kadar Y₂O₃ : (6,802 ± 0,057) %, CeO₂ : (1,451± 0,015) %, La₂O₃ : (0,851± 0,010) %, Dy₂O₃ : (0,891± 0,090) %. Kadar Y₂O₃ dalam CRM--inhouse hasil oah pasir senotim lebih besar dari pada yang ada dalam CRM CeO₂ hasil olah pasir monasit. CRM in-house ini dapat digunakan sebagai bahan standar/pembanding pada uji

pengotor pada produk oksida logam tanah jarang hasil proses pilot plant.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada Bapak DR. Susilo Widodo yang telah menyetujui DIPA Pusat Sains dan Teknologi Akselerator tahun 2016 untuk membiayai penelitian ini. Penulis juga mengucapkan banyak terima kasih kepada Rosidi ST, Sutanto WW, Suhardi, Mulyono, Dwi Purnomo dan Sukadi yang telah banyak membantu penelitian ini hingga selesai.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] SRI SUKMAJAYA, DKK, "Proses Pemisahan Logam Tanah Jarang berat dari pasir senotim", Prosiding PPI IPTEK NUKLIR PSTA-BATAN Yogyakarta, 2016
- [2] SAMIN, SUSANNA TS, "Studi Metode Uji Homogenisasi Dan Stabilisasi Kandidat CRM CeO₂", Prosiding PPI IPTEK NUKLIR PSTA-BATAN Yogyakarta, 2016.
- [3] DEDEH DINARSIH, DKK, Pembuatan In-House Standard Bahan Acuan Baku (Standard Reference Material) Batu gamping, *buletin Sumber Daya Geologi*, Vol.5 No.2 August 2010 .
- [4] SAMIN, SUSANNA, SUPRIYANTO, Sertifikasi pasir zirkon Kalimantan, Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah, Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir, Buku II, Kimia Nuklir, Teknologi Proses, Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan, 2013.
- [5] SAMIN, SUSANNA TS, SUPRIYANTO C, Pembuatan dan sertifikasi bahan acuan standar (SRM) natrium zirkonat , Prosiding Seminar Nasional XX, Kimia Dalam Industri dan Lingkungan, Jaringan Kerjasama Kimia Indonesia Yogyakarta, 3 November 2011.
- [6] SAMIN, SUYANTI AND SUSANNA T.S, The synthesis and certification of cerium oxide certified reference materials (CRM) as processed result of monazite sand, Materials Research Society Indonesia Conference & Congress (MRS-INA C&C), 8-12 October 2017, Yogyakarta.
- [7] CAN QUAN, HUANFANG YAO, CAIXIA HOU, Certification and Uncertainty Evaluation of Flavonoids Certified Reference Materials, *J. Agricultural Science*, Vol.4, No. 9B, 89 – 96, 2013.
- [8] SAMIN, SUPRIYANTO, SAJIMO " Sintesis dan sertifikasi Bahan acuan bersertifikat (CRM) Zirkonia hasil olah pasir zirkon", *Jurnal IPTEK Nuklir GANENDRA*, Vol. 19, Nomor 1 Januari 2016. hal 1 - 13, ISSN 1410-6957. Terakreditasi Nomor : 551/AU2/P2MI-LIPI/06/2013.
- [9] PRAPASRI PURWASTIEN, KUNCHIT JUDPRASONG, NARUEMOL PINPRAPAI, Development of Rice Reference Material and Its Use For Evaluation of Analytical Performance of Food Analysis Laboratories, *Journal of Food Composition and Analysis* 22 , 453 – 462, 2009.

- [10] CATHERINE A. RIMMER, KARSTEN PUTZBACH, KATHERINE E. SHARPLESS, LANE C. SANDER, AND JAMES H. YEN, Preparation and Certification of Standard Reference Material 3278 Tocopherols in Edible Oils, *J. Agric. Food Chem.*, 60 (27), 6794–6798, 2012.
- [11] DEWI IRA PUSPITA SARI, Optimasi Proses Pembuatan Disprosium (Dy) Oksida dari Konsentrat Itrium Hasil Olah Pasir Senotim Dengan Metode Ekstraksi, Skripsi FMIPA-UNY, Yogyakarta, Juli 2017.

TANYA JAWAB

Dewita

1. Metode yang digunakan oleh ke 7 laboratorium sama apa tidak?
2. Sedang hasil yang didapat oleh laboratorium Bapak dibandingkan dengan 7 laboratorium, statusnya bagaimana?

Samin

1. Metode uji yang digunakan oleh ke 7 laboratorium tidak sama yaitu AAN, XRF-serbuk, XRF-tablet.
2. Hasil uji oleh laboratorium PSTA hampir sama dengan 6 laboratorium lain.

Ratmi Herlani

1. Uji komposisi oksida dilakukan dengan alat/instrumen apa?
2. Limit deteksi dari 7 alat dari 7 laboratorium terakreditasi tersebut sama atau tidak, mengingat hasil analisis yang ditunjukkan ada yang berbeda agak jauh nilainya?
3. Disebutkan CRM-Inhouse oksida LTJ hasil proses pasir senotim ini digunakan untuk mendukung uji pengotor LTJ hasil pilot plant, yang termasuk pengotor tersebut apa saja?

Samin

1. Uji komposisi oksida dilakukan dengan XRF, AAN, AAS, XRF-tablet.
2. Limit deteksi dari 7 alat pada 7 laboratorium jelas beda-beda tergantung jenis unsumnya.
3. CRM-Inhouse oksida LTJ dapat digunakan untuk uji pengotor antara lain : Fe, Al, Na, Cl, SO₄.

Suyanti

1. Dari beberapa literatur kandungan Y₂O₃ dalam pasir senotim antara 19-21%, sedang pada makalah ini dianalisis hasil proses senotim diperoleh kadar Y₂O₃ 7%, biasanya suatu proses meningkatkan kadar, ini justru lebih kecil dari pasir, kenapa?
2. Hasil CRM inhouse dapat digunakan untuk penentuan pengotor produk pilot plant, dan hasil CRM antara lain berisi Na₂O 72%; Cl tinggi, L.o.i tinggi, sedangkan pilot plant tidak menggunakan reagen Na (NaOH) dan Cl, masihkah CRM bisa digunakan untuk untuk produk pilot plant?

Samin

1. Pada proses pengolahan pasir senotim dalam penelitian ini terlalu banyak menggunakan NaOH

untuk pengendapan LTJ sebagai LTJ-OH, sehingga hasil proses yang tinggi adalah Na_2O sekitar 46% dan Y_2O_3 hanya 7,1% serta L.o.i $\pm 24\%$.

2. *CRM ini dapat digunakan sebagai bahan standar (pembanding) pada produk hasil proses yang matriksnya hampir sama.*