

SINTESIS DAN SERTIFIKASI BAHAN ACUAN BERSERTIFIKAT (CRM) ZIRKONIA HASIL OLAH PASIR ZIRKON

THE SYNTHESIS AND CERTIFICATION OF ZIRCONIA CERTIFIED REFERENCE MATERIALS (CRM) AS A PROCESSED RESULT OF ZIRCON SAND

Samin, Supriyanto C. dan Sajima

Pusat Sains dan Teknologi Akselerator, BATAN
Jl. Babarsari Kotak Pos 6101 Ykbb, Yogyakarta 55281
samin@batan.go.id

Diterima 28 Agustus 2015, diterima dalam bentuk perbaikan 10 September 2015, disetujui 6 Nopember 2015

ABSTRAK

SINTESIS DAN SERTIFIKASI BAHAN ACUAN BERSERTIFIKAT (CRM) ZIRKONIA HASIL OLAH PASIR ZIRKON. Sintesis dan sertifikasi bahan acuan bersertifikat (CRM) zirkonia hasil olah pasir zirkon perlu dilakukan untuk mendukung kegiatan pilot plant pembuatan zirkonia di PSTA-BATAN. Sintesis dan sertifikasi CRM zirkonia dilakukan menggunakan bahan baku zirkonium oksid klorida hasil olah pasir zirkon Kalimantan. Zirkonium oksid klorida dilarutkan dengan aquadest (1:10), ditambah ammonia pada pH 10, maka terbentuk endapan zirkonium hidroksida. Zirkonium hidroksida dipanaskan pada suhu 110 °C dan dilakukan kalsinasi pada suhu 900 °C, sehingga diperoleh zirkonia. Zirkonia dikeringkan pada suhu 110 °C, digerus dan diayak sampai diperoleh ukuran butir lolos 200 mesh. Serbuk zirkonia dihomogenkan, kemudian dilakukan uji homogenasi, uji stabilisasi, uji karakterisasi dan uji kadar air. Pada evaluasi data diperoleh kandidat CRM zirkonia sudah homogen, stabil, mengandung mineral baddeleyite yang monoklin dan kadar air lebih kecil 1 %. Disimpulkan serbuk zirkonia sudah memenuhi syarat fisik sebagai CRM. Sertifikat hasil uji parameter dalam CRM zirkonia dari 7 laboratorium terakreditasi dengan metode statistik diperoleh 9 oksida, adalah ZrO_2 : (95,422 ± 0,027) % ; HfO_2 : (1,443 ± 0,004) % ; SiO_2 : (0,535 ± 0,002) % ; Al_2O_3 : (0,362 ± 0,012) % ; Fe_2O_3 : (0,028 ± 0,003) % ; TiO_2 : (0,026 ± 0,001) % ; Na_2O : (0,262 ± 0,026) % ; Nd_2O_3 : (0,0367 ± 0,007) % ; CeO_2 : (0,131 ± 0,013) % . Sertifikasi ini tertelusur ke BCS-CRM No. 358 zirkonia buatan BAS-Perancis.

Kata kunci: CRM, zirkonia, kontrol kualitas

ABSTRACT

THE SYNTHESIS AND CERTIFICATION OF ZIRCONIA CERTIFIED REFERENCE MATERIALS (CRM) AS A PROCESSED RESULT OF ZIRCON SAND. In order to support the pilot plant of zirconia production at PSTA-BATAN, synthesis and certification of zirconia certified reference materials (CRM) is absolutely needed. The synthesis and certification of zirconia CRM has been carried out from the raw material of zirconium oxide chloride as a processed result of Kalimantan zircon sand. Zirconium oxide chloride dissolved in distilled water (1:10), added by ammonia at pH 10, it was formed a zirconium hydroxide precipitate. Zirconium hydroxide was heated at 110 ° C and calcination at a temperature of 900 °C in order to obtain zirconia. Zirconia was dried at 110 ° C, crushed and sieved to obtain a grain size of 200 mesh qualify. Zirconia powder was homogenized and then treated by homogenation test, stabilization test, characterization test and water content test. In the evaluation of the test data showed that candidate of CRM zirconia were homogeneous, stable, contain the monoklin of baddeleyite minerals and the water content obtained was less than 1%. It was concluded that zirconia powder are already physical qualified as CRM. Certificate of test results on parameters of zirconia CRM from 7 accredited laboratories using statistical methods obtained 9 oxides were ZrO_2 : (95.422 ± 0.027)% ; HfO_2 : (1.443 ± 0.004)% ; SiO_2 : (0.535 ± 0.002)% ; Al_2O_3 : (0.362 ± 0.012)% ; Fe_2O_3 : (0.028 ± 0.003)% ; TiO_2 : (0.026 ± 0.001) % ; Na_2O : (0.262 ± 0.026)% ; Nd_2O_3 : (0.0367 ± 0.007)% ; CeO_2 : (0.131 ± 0.013)% . This certification was traceable to BCS-CRM No. 358 zirconia from BAS-France.

Keywords: CRM, zirconia, quality control

PENDAHULUAN

Dengan adanya perdagangan global, maka produk-produk zirkonia dari berbagai negara diperdagangkan ke seluruh dunia secara bebas. Produk yang ditawarkan harus dapat memenuhi semua persyaratan dan regulasi sebelum dapat dilepaskan ke pasar. Ada berbagai produk zirkonia dengan berbagai kualitas ditawarkan di pasar dan bisa saja produk berkualitas rendah masuk ke suatu negara bila negara tersebut tidak memiliki sistem keamanan zirkonia 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 peningkatan daya saing di pasaran internasional juga membutuhkan data uji kualitas yang akurat. Data tersebut sangat diperlukan sebagai penunjang perdagangan⁽¹⁻⁵⁾.

Bahan acuan bersertifikat (*CRM*) adalah suatu bahan yang mempunyai satu atau lebih sifat bahan, homogen dan cukup stabil⁽⁶⁻¹⁰⁾. *CRM* dapat digunakan dalam mengkalibrasi peralatan, menguji metode atau sebagai standar dalam pengukuran/analisis sampel. *CRM* dapat berupa senyawa murni (standar dengan kemurnian tinggi) atau matrix (mirip sampel yang dianalisis di laboratorium), misal : *milk powder, soil, river water, tomato leaves*⁽⁸⁻¹¹⁾.

Kegunaan *CRM*

Kegunaan *CRM* dalam bidang analisis antara lain untuk⁽⁸⁻¹¹⁾ :

1. Mengestimasi akurasi hasil pengujian atau mengestimasi validitas/keabsahan hasil uji sampel.
2. Memvalidasi metoda pengujian/analisis.
3. Mengevaluasi unjuk kerja (akurasi, presisi) suatu metoda pengujian.
4. Memperbaiki atau mengembangkan metoda pengujian.
5. Mengevaluasi unjuk kerja analisis/laboratorium.
6. Mengkalibrasi atau memeriksa unjuk kerja peralatan.
7. Mengkalibrasi standar lain (yang lebih rendah tingkat akurasi-nya), misal standar/bahan acuan sekunder.
8. Mengintegrasikan data uji yang diperoleh dari beberapa metode atau dari banyak laboratorium hingga diperoleh data yang abash.

Masalah yang ada di BATAN, khususnya di PSTA-BATAN adalah belum dimilikinya teknologi pembuatan bahan acuan bersertifikat (*CRM*) *zirkonia* untuk memenuhi kebutuhan dalam negeri bagi laboratorium-laboratorium pengujian maupun kalibrasi, padahal *CRM* ini sangat diperlukan untuk kontrol kualitas produk, validasi metode, sertifikasi produk, kalibrasi alat uji, dan pelayanan pada *customer*⁽⁹⁻¹¹⁾. Selama ini untuk memenuhi kebutuhan bahan *CRM* dilakukan dengan cara membeli/memesan ke luar negeri dengan harga yang sangat mahal, namun terkadang matriksnya tidak selalu sama dengan yang dibutuhkan. Dengan pertimbangan hal-hal tersebut di atas, maka perlu dilakukan penelitian tentang pembuatan *CRM zirkonia*. Terkait dengan kegiatan *pilot plant* pembuatan zirkonia di PSTA, maka sangat diperlukan adanya bahan acuan bersertifikat (*CRM*) zirkonia untuk mengontrol kualitas produk zirkonia yang dihasilkan⁽¹⁾.

Hipotesis : Berdasarkan data homogenasi, stabilisasi, standarisasi dan pengolahan data uji banding antar laboratorium dengan ISO-“*Guide*” 35-2006 dapat dibuat bahan acuan bersertifikat zirkonia yang dapat digunakan untuk uji kualitas sampel zirkonia buatan PSTA.

Teknik yang dapat digunakan untuk sertifikasi *Reference Material* adalah pengukuran oleh satu metode primer dalam satu organisasi, pengukuran oleh dua atau lebih metode acuan yang independen dalam satu organisasi, pengukuran oleh satu jaringan laboratorium-laboratorium yang kompeten menggunakan satu atau lebih metode yang berbeda yang sudah terbukti akurat dan pengukuran oleh satu metode spesifik dalam satu uji banding antar laboratorium^(7,10,12,13).

METODOLOGI

Bahan-bahan Penelitian Yang Digunakan

Bahan-bahan penelitian yang digunakan antara lain : bahan baku (zirkonium oksid klorida hasil olah pasir zirkon Tumbangtiti-Kalimantan), sampel kandidat CRM zirkonia, standar Zr, Hf, B, Cd, Si, Fe, Ti, Mg, Cr, Sn, Cu, Pb, gas asetilen, HNO₃, HClO₄, dan H₂SO₄.

Alat-alat Penelitian Yang Digunakan

Alat-alat analisis yang digunakan : spektrofotometer F-AAS, XRF, AAN, UV-Vis dan spektrograf emisi, *homogenizer*, *ball-mill*, ayakan ukuran lolos 200 mesh, *oven*, *furnace*, neraca analitik, labu takar, pipet gondok, pipet mikro, gelas beker, wadah sampel dari polietilen, kertas label dan alat-alat gelas laboratorium lainnya.

Cara Kerja

Pengadaan bahan baku dan bahan dukung

Pengadaan bahan baku (zirkonium oksid klorida hasil olah pasir zirkon), dan bahan pendukung : NH₄OH, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄, SnCl₂ buatan E. Merck

Pembuatan zirkonium hidroksida dan zirkonia dari zirkonium oksid klorida

Zirkonium oksid klorida (ZOC) dilarutkan dengan akuades (1:10), ditambahkan larutan NH₄OH pekat ke dalam larutan ZOC pada pH 10, maka terjadi endapan Zr(OH)₄. Endapan yang terbentuk dicuci menggunakan akuades pada pH 7, dikeringkan hingga kering pada suhu 110 °C dan hasil pengeringan dilakukan kalsinasi pada suhu 900 °C dalam oven.

Pembuatan kandidat CRM zirkonia

Zirkonia hasil proses dikeringkan pada suhu 90 °C selama 2 × 6 jam dalam ruangan tertutup. Setelah dingin digerus dengan *ball-mill* dan diayak sampai diperoleh ukuran butir lolos 200 mesh, lama penggerusan dan pengayakan 2 × 6 jam. Zirkonia yang sudah berukuran lolos 200 mesh dihomogenkan dalam *homogenizer*. Pada tahap ini diperoleh serbuk zirkonia sebagai kandidat CRM yang homogen berukuran lolos 200 mesh sebanyak 600 g.

Uji homogenasi kandidat CRM zirkonia

Sampel kandidat CRM zirkonia dalam jumlah 600 g yang sudah dihomogenkan, kemudian dibagi dan dimasukkan ke dalam beberapa wadah dengan berat masing-masing 25 g. Selanjutnya dipilih sejumlah ($n \geq 10$), kemasan secara acak. Dari setiap wadah (subsampel) dihomogenkan kembali dan diambil dua bagian untuk dianalisis pengulangan secara duplo (a dan b), kemudian dihitung nilai variansi dari pengambilan sampel dan variansi dari keberulangan analisis. Kedua nilai tersebut masing-masing diperoleh dari *MSB* (*mean square between*) dan *MSW* (*mean square within*). Sampel dinyatakan homogen jika $F_{hitung} < F_{tabel}$, sedangkan perhitungan nilai *MSB*, *MSW*, dan *F* dilakukan secara statistik menggunakan persamaan (1), (2), dan (3) sebagai berikut^(1,6,10) :

$$MSB = \frac{\sum[(a_1+b_1)-\bar{X}(a_1+b_1)]^2}{2(n-1)} \quad (1)$$

$$MSW = \frac{\sum[(a_1-b_1)-\bar{X}(a_1-b_1)]^2}{2n} \quad (2)$$

$$F_{hitung} = \frac{MSB}{MSW} \quad (3)$$

Uji stabilitas kandidat CRM Zirkonia

Untuk uji stabilitas, sebagai data pertama digunakan data kandungan analit dari hasil uji homogenitas. Data kedua dan seterusnya diperoleh dengan melakukan analisis pada saat yang diinginkan, misalnya 1, 2 atau 3 bulan penyimpanan sampel. Suatu sampel dikatakan stabil jika antara data pertama dan kedua atau data pertama dan ketiga, tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan yang ditentukan dengan persamaan (4)^(1,6,10) :

$$\text{Jika } |X_i - X_{Hm}| < 0,3 \times n \text{ IQR} \quad (4)$$

X_i = rata-rata sampel hasil uji kedua
 X_{Hm} = rata-rata hasil uji homogenitas
 0,3 = konstanta yang ditetapkan oleh APLAC
 $nIQR$ = selisih antara kuartil 3 dan kuartil 1 yang ternormalisasi.

Uji kadar air

Kadar air dalam kandidat CRM ditentukan dengan cara gravimetri yaitu dengan wadah tanpa sampel dipanaskan dalam oven pada suhu 110 °C selama 1 jam, didinginkan dalam eksikator selama 1 jam, ditimbang, dilakukan berulang-ulang hingga diperoleh berat wadah yang konstan. Ditimbang sampel dengan berat tertentu dalam wadah, dipanaskan dalam oven pada suhu 110 °C selama 1 jam, sampel didinginkan dalam eksikator selama 1 jam, ditimbang, dilakukan berulang – ulang hingga diperoleh berat sampel konstan.

Standardisasi dan karakterisasi

Untuk standardisasi dilakukan dengan membandingkan spektra XRD sampel zirkonia buatan PSTA dibandingkan dengan standar zirkonia buatan E-Merck-Jerman, sedangkan karakterisasinya dipelajari jenis mineral dan sistem kristalnya.

Sertifikasi

Perhitungan secara statistik dalam sertifikasi kandidat CRM zirkonia dihitung dari data 7 laboratorium (Lab. Pusat Survey Geologi Bandung, Lab. Pustekmira Bandung, Lab. PSTNT-BATAN Bandung, Lab. PSTBM-BATAN Serpong, Lab. pt. Sucofindo Surabaya, Lab. PSTA-BATAN Yogyakarta metode XRF dan AAN, dengan menggunakan persamaan (5), (6), (7) dan (8) sebagai berikut^(1,7,10,14) :

$$W^1 = \frac{1}{\mu^2} \quad (5)$$

$$W = \frac{W^1}{\sum_{i=1}^p W_i^1} \quad (6)$$

$$\bar{X} = \sum W_i X_i \quad (7)$$

$$\mu(\bar{x}) = \sqrt{\sum W_i^2 \mu_{xi}^2} \quad (8)$$

W^1 = Weighting, W = final weighting

X_i dan μ = kadar dan nilai ketidakpastian masing-masing laboratorium

\bar{X} dan $\mu\bar{x}$ = rerata kadar dan ketidakpastian sertifikasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan Zirkonium Oksida Dari Zirkonium Oksid Klorida Hasil Olah Pasir Zirkon.

Komposisi bahan baku (zirkonium oksid klorida) disajikan pada Tabel 1. Berdasarkan pada Tabel 1, zirkonium oksid klorida masih mengandung Na dan Si sehingga dimungkinkan masih mengandung natrium silikat. Untuk memisahkan natrium silikat yang masih ada, zirkonium oksid klorida dilakukan proses pelarutan dengan aquadest sampai larut sempurna dan dibiarkan hingga terbentuk endapan. Fitrat dipisahkan dari endapannya (residu natrium silikat). Fitrat pada penelitian ini adalah larutan zirkonium oksid klorid kemudian diendapkan dengan ammonium hidroksida pada kondisi pH 7 – 8, maka akan terbentuk endapan zirkonium hidroksida⁽¹⁶⁾. Reaksi yang terjadi⁽¹⁷⁾ adalah :



Tabel 1. Kadar senyawa dan parameter dalam zirkonium oksida klorida hasil olah pasir zirkon Kalimantan (Tumbangtiti).

No	Senyawa	Konsentrasi, (%)	Ketidakpastian, (%)
1	ZrOCl ₂ 8 H ₂ O	96,2630 %	0,0100
No	Parameter	Konsentrasi, (%)	Ketidakpastian, (%)
1	Zr	27,2600	0,0100
2	Hf	0,6248	0,0004
3	Cl	22,4420	0,1860
4	Mg	0,0966	0,0156
5	Na	0,0715	0,0002
6	Si	0,0710	0,0009
7	Ti	0,0054	0,00006
8	Mo	0,0115	0,0001
9	H ₂ O	44,7162	0,0865
	Jumlah	95,2990	

Zirkonium hidroksida hasil pengendapan yang berwarna putih, dicuci dengan aquadest panas agar bebas dari klorida ⁽¹⁶⁾. Endapan dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C, kemudian dilakukan kalsinasi pada suhu 900 °C, sehingga menjadi ZrO₂. Reaksi kalsinasi yang terjadi ⁽¹⁷⁾ adalah :



Pembuatan Kandidat CRM Zirkonium Oksida

Zirkonium oksida yang diperoleh dari proses kalsinasi setelah didinginkan pada suhu kamar, digerus hingga lolos 200 mesh dengan Ball Mill, dihomogenkan dengan homogenizer, dipanaskan pada suhu 90 °C, kemudian dilakukan uji kadar air.

Uji Kadar Air Dalam Kandidat CRM Zirkonia

Berdasarkan pada Tabel 2, data uji kadar air diperoleh $0,337 \pm 0,007\%$, berarti serbuk kandidat CRM zirkonia sudah kering dan sudah memenuhi syarat sebagai CRM, yaitu kadar air < 1 %. Jadi sudah dapat dilakukan uji homogenitas dan uji stabilitas.

Tabel 2 . Data Uji Kadar Air pada Kandidat CRM Zirkonia Dengan Metode Gravimetri

Sub Sampel	Berat Basah (g)	Berat Kering, (g)	Kadar Air, (%)
1	0,296	0,295	0,338
2	0,290	0,289	0,345
3	0,296	0,295	0,338
4	0,300	0,299	0,333
5	0,297	0,296	0,337
6	0,295	0,294	0,339
7	0,312	0,311	0,321
8	0,290	0,289	0,345
	Rerata		$0,337 \pm 0,007$

Uji Homogenitas Kandidat CRM Zirkonia

Perhitungan secara statistik uji homogenitas kandidat CRM zirkonia dilakukan dengan menentukan nilai MSB, MSW, dan F menggunakan persamaan (1), (2), dan (3) seperti disajikan pada Tabel 3. Hasil uji homogenitas dilakukan pengulangan secara duplo (a dan b).

Tabel 3. Data Uji Homogenitas Senyawa Makro (Kadar ZrO₂) Kandidat CRM Zirkonia.

Kode Sampel	Kadar ZrO ₂ (%)		$a_i + b_i$	$(a_1 + b_1) - \bar{X}(a_1 + b_1)$	$[(a_1 + b_1) - \bar{X}(a_1 + b_1)]^2$
	a	b			
1	96,1614	96,1241	192,2855	0,188975065	0,035711575
2	96,0477	95,9824	192,03009	-0,066437213	0,004413903
3	96,1477	96,0269	192,1746	0,078077319	0,006096068
4	95,9917	95,8976	191,88933	-0,20719563	0,042930029
5	95,8444	96,0652	191,90966	-0,186867242	0,034919366
6	96,2016	96,3502	192,55173	0,455207327	0,20721371
7	96,1851	96,1619	192,34697	0,250443218	0,062721805
8	95,8406	96,1859	192,02655	-0,069977959	0,004896915
9	95,9118	95,9799	191,8917	-0,204820119	0,041951281
10	95,9933	95,8658	191,85912	-0,237404765	0,056361023
Jumlah	960,3253	960,63999	1920,9652	-2,84217E-13	0,497215675
Rerata	96,04826	96,0640	192,09652	-2,84217E-14	0,049721568
MSB	0,027623				

Kode Sampel	Kadar ZrO ₂ (%)		$a_i - b_i$	$(a_1 - b_1) - \bar{X}(a_1 - b_1)$	$[(a_1 - b_1) - \bar{X}(a_1 - b_1)]^2$
	a	b			
1	96,1614	96,1241	0,0372608	0,068734272	0,0047244
2	96,0477	95,9824	0,0652205	0,096693925	0,009349715
3	96,1477	96,0269	0,1207814	0,152254834	0,023181535
4	95,9917	95,8976	0,0941178	0,125591247	0,015773161
5	95,8444	96,0652	-0,220799	-0,189325402	0,035844108
6	96,2016	96,3502	-0,148576	-0,117102056	0,013712892
7	96,1851	96,1619	0,023234	0,054707452	0,002992905
8	95,8406	96,1859	-0,345324	-0,313850199	0,098501947
9	95,9118	95,9799	-0,068137	-0,036663526	0,001344214
10	95,9933	95,8658	0,127486	0,158959454	0,025268108
Jumlah	960,3253	960,6400	-0,314735	0	0,230692985
Rerata	96,0325		-0,031473	0	0,023069299
MSW	0,011535				

Berdasarkan perhitungan nilai MSB dan MSW pada Tabel 2, diperoleh nilai $F_{hitung} = MSB/MSW = 2,394793$, sedangkan nilai F_{tabel} (pada $p = 0,05$; $v_1 = 9$; $v_2 = 10$) = 3,779. Jadi sampel kandidat CRM zirkonia sudah homogen karena nilai $F_{hitung} < F_{tabel}$ (2,395 < 3,779).

Uji Stabilitas Kandidat CRM Zirkonia

Tabel 4. Data Uji Stabilitas Senyawa Major (ZrO₂) Kandidat CRM Zirkonia.

Kode	Kadar ZrO ₂		Rata-rata
	a	b	
1.	96,1614	96,1241	96,142750
2.	96,0477	95,9824	96,015044
3.	96,1477	96,0269	96,087301
4.	95,9917	95,8976	95,944664
5.	95,8444	96,0652	95,954829

Kode	Kadar ZrO ₂		Rata-rata
	a	b	
6.	96,2016	96,3502	96,275866
7.	96,1851	96,1619	96,173484
8.	95,8406	96,1859	96,013273
9.	95,9118	95,9799	95,945852
10.	95,9933	95,8658	95,92956
	X _{Hm}		96,048262
4 bulan	96,0474	96,0762	96,0618
	X-i		96,0618
median	96,0474	96,065228	96,056314
3q	96,15454	96,142993	96,148764
1q	95,95175	95,981177	95,966465
IQR	0,202782	0,1618161	0,1822992
n (tetapan)	0,7413		
n/IQR	0,135138		
0,3 × nIQR	0,040542		
X _i - X _{Hm}	0,013538		

Pada Tabel 4 disajikan perhitungan parameter X_i , X_{Hm} , dan n/IQR untuk uji stabilitas sampel kandidat CRM zirkonia dengan kadar senyawa mayor (ZrO₂). Berdasarkan perhitungan pada Tabel 5 diperoleh nilai n/IQR : 0,135138, maka $0,3 \times n/IQR = 0,3 \times 0,135138 = 0,040542$. Dengan menggunakan persamaan (4), diperoleh harga mutlak selisih dua nilai rata-rata diperoleh: $0,013538 < 0,040542$, maka sampel kandidat CRM zirkonia dinyatakan stabil.

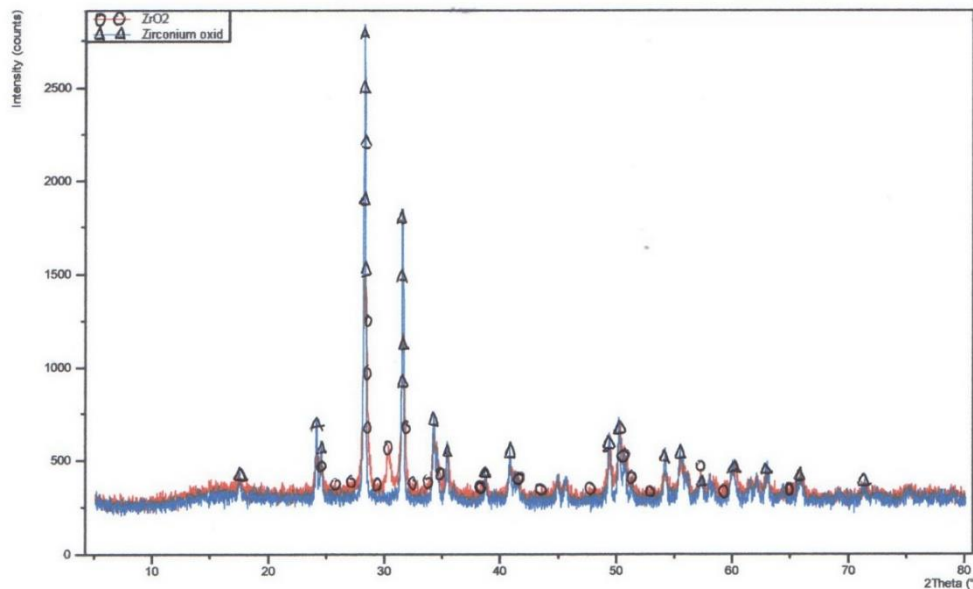
Tabel 5. Data Uji Stabilitas Senyawa Minor (HfO₂) Kandidat CRM Zirkonia.

Kode	Kadar HfO ₂		Rata-rata
	a	b	
1.	1,4310	1,4458	1,4384049
2.	1,4415	1,4326	1,4370162
3.	1,4343	1,4441	1,4392
4.	1,4346	1,4499	1,44225
5.	1,4390	1,4493	1,44415
6.	1,4493	1,4394	1,44435
7.	1,4419	1,4328	1,43735
8.	1,4443	1,4418	1,44305
9.	1,4419	1,4394	1,4406409
10.	1,4311	1,4328	1,4319668
	X-Hm		1,4398379
4 bulan	1,441	1,4347	1,43785
	X-i		1,43785
median	1,441	1,4394	1,4402

Kode	Kadar HfO ₂		Rata-rata
	a	b	
3q	1,441891	1,4449613	1,4434261
1q	1,43445	1,4337668	1,4341084
IQR	0,007441	0,0111945	0,0093177
n (tetapan)	0,7413		
nIQR	0,006907		
0,3 × nIQR	0,002072		
X _i -X _{Hm}	0,001988		

Pada Tabel 5 disajikan perhitungan parameter X_i , X_{Hm} dan $nIQR$ untuk uji stabilitas sampel kandidat CRM zirkonia dengan kadar senyawa minor (HfO₂). Berdasarkan perhitungan pada Tabel 6 diperoleh nilai $nIQR$: 0,006907, maka $0,3 \times nIQR = 0,3 \times 0,006907 = 0,002072$. Dengan menggunakan persamaan (4), harga mutlak selisih dua nilai rata-rata diperoleh: $0,001988 < 0,002072$, maka sampel kandidat CRM zirkonia dinyatakan stabil.

Uji Standardisasi dan Karakterisasi Kandidat CRM Zirkonia



Gambar 1. Spektra XRD sampel kandidat CRM zirkonia (o merah) dan Standar zirconium oksida (Δ biru)

Standardisasi kandidat CRM zirkonia dilakukan menggunakan XRD yaitu dengan membandingkan hasil (spektra) antara spektra dari sampel kandidat CRM zirkonia (o warna merah) dengan spektra dari standar ZrO₂ buatan E-Merck-Jerman (Δ warna biru) seperti disajikan dalam Gambar 1. Berdasarkan pada Gambar 1, terlihat bahwa kandidat CRM zirkonia mengandung mineral *baddeleyite*, sistem kristal monoklin dengan rumus kimia ZrO₂ yang mirip sama dengan standar ZrO₂. Terlihat bahwa kandidat CRM zirkonia memiliki mineral *baddeleyite* terjadi pada posisi $2\theta = 17,428^\circ; 24,132^\circ; 28,208^\circ; 31,470^\circ; 34,158^\circ; 38,581^\circ; 40,754^\circ; 49,317^\circ; 50,159^\circ; 54,015^\circ; 55,397^\circ; 60,221^\circ$ dan senyawa *zirconia (Y-doped),syn* pada posisi $2\theta = 30,182^\circ; 35,299^\circ; 50,579^\circ; 60,221^\circ; 62,933^\circ; 62,993^\circ$ dengan rumus kimia $(Zr_{0,94}Y_{0,06})O_{1,88}$, sedangkan standar ZrO₂ hanya mengandung mineral *baddeleyite* pada posisi $2\theta = 17,433^\circ; 24,019^\circ; 24,419^\circ; 28,143^\circ; 31,455^\circ; 34,112^\circ; 38,607^\circ; 40,693^\circ; 49,264^\circ; 50,124^\circ; 54,015^\circ; 55,397^\circ; 60,221^\circ$ dengan rumus kimia ZrO₂ dan tidak mengandung senyawa *zirconia (Y-doped),syn*. Pada kandidat CRM zirkonia mempunyai intensitas spektra difraksi cukup tinggi pada posisi $2\theta =$

28,208 ° ; dan 31,470 ° , sedangkan standar zirkonia mempunyai intensitas spektra difraksi cukup tinggi pada posisi $2\theta = 28,143^\circ$ dan $31,455^\circ$. Pada prinsipnya spektra posisi spektra difraksi antara kandidat CRM zirkonia dan standar ZrO_2 adalah mirip sama kurang lebih ada perbedaan posisi $2\theta = 0,065^\circ$ atau 0,23 % ; dan $2\theta = 0,015^\circ$ atau 0,05 %. Berdasarkan bentuk spektra difraksi antara kandidat CRM zirkonia dan standar ZrO_2 juga mirip sama yaitu mempunyai jenis mineral *baddeleyite* ^(16,18) .

Sertifikasi

Berdasarkan data parameter uji kadar air, uji homogenasi, uji stabilisasi, uji standarisasi dan karakterisasi pada kandidat CRM zirkonia, semua parameter tersebut secara fisik sudah memenuhi persyaratan sebagai CRM zirkonia^(1,7,8,12), sehingga langkah selanjutnya dapat dilakukan sertifikasi. Sertifikasi dilakukan dengan cara mengirimkan subsampel kandidat CRM zirkonia ke 7 laboratorium yang telah terakreditasi oleh KAN (Lab. Pusat Survey Geologi Bandung, Lab. Pustekmira Bandung, Lab. PSTNT-BATAN Bandung, Lab. PSTBM-BATAN Serpong, Lab. pt. Sukofindo Surabaya, Lab. PSTA-BATAN Yogyakarta metode XRF, Lab. PSTA-BATAN Yogyakarta metode AAN). Hasil yang diperoleh dari 7 Laboratorium berupa data kadar oksida disertai ketidakpastiannya dalam sampel kandidat CRM zirkonia, kemudian dilakukan perhitungan secara statistik berdasarkan ISO 35-2006 ^(1,7) dengan menggunakan persamaan (5), (6), (7) dan (8), seperti disajikan pada Tabel 6 – Tabel 11.

Tabel 6. Sertifikasi Perhitungan Kadar ZrO_2

No. Lab	X_i	μ_i	W_i'	W_i	$W_i \cdot X_i$	$W_i^2 \mu_i^2$
1	93,157	2,939	0,1157713	8,33E-05	0,00776	5,987E-08
2	96,231	0,173	33,412409	0,024027	2,31215	1,728E-05
3	96,076	0,247	16,391024	0,011787	1,13244	8,476E-06
4	96,070	0,233	18,419938	0,013246	1,27254	9,525E-06
5	95,282	0,160	39,06250	0,02809	2,67648	2,02E-05
6	95,410	0,028	1248,6109	0,897884	85,6671	0,0006457
7	94,580	0,170	34,602076	0,024883	2,35339	1,789E-05
Jumlah			1390,6146			0,0007191
X rerata					95,4219	
μ_x						0,0268162

Tabel 7. Sertifikasi Perhitungan Kadar HfO_2

No. Lab	X_i	μ_i	W_i'	W_i	$W_i \cdot X_i$	$W_i^2 \mu_i^2$
1	1,330	0,113	78,314668	0,001966	0,00261	4,934E-08
2	1,325	0,113	78,314668	0,001966	0,0026	4,934E-08
3	1,920	0,070	204,08163	0,005123	0,00984	1,286E-07
4	1,446	0,011	9070,2948	0,227673	0,32926	5,715E-06
5	1,428	0,007	20408,163	0,512264	0,73151	1,286E-05
6	1,463	0,010	10000	0,251009	0,36718	6,301E-06
Jumlah			39839,169			1,88E-05
X rerata					1,443	
μ_x						0,0043359

Tabel 8. Sertifikasi Perhitungan Kadar SiO₂

No. Lab	X_i	μ_i	W_i'	W_i	$W_i \cdot X_i$	$W_i^2 \mu_i^2$
1	0,825	0,092	118,14745	0,000467	0,00039	1,845E-09
2	1,002	0,092	118,14745	0,000467	0,00047	1,845E-09
3	0,630	0,028	1248,6109	0,004934	0,00311	1,949E-08
4	0,488	0,025	1600	0,006322	0,00309	2,498E-08
5	0,534	0,002	250000	0,987811	0,52749	3,903E-06
Jumlah			253084,91			3,951E-06
X rerata					0,53454	
μ_x						0,0019878

Tabel 9. Sertifikasi Perhitungan Kadar Al₂O₃

No. Lab	X_i	μ_i	W_i'	W_i	$W_i \cdot X_i$	$W_i^2 \mu_i^2$
1	0,567	0,028	1275,510204	0,20337867	0,115316	3,243E-05
2	0,550	0,028	1248,61092	0,19908961	0,109499	3,174E-05
3	0,230	0,017	3460,207612	0,55172623	0,126897	8,797E-05
4	0,218	0,059	287,2737719	0,04580548	0,009986	7,304E-06
Jumlah			6271,602509			0,0001594
X rerata					0,361698	
μ_x						0,0126273

Tabel 10. Sertifikasi Perhitungan Kadar TiO₂

No. Lab	X_i	μ_i	W_i'	W_i	$W_i \cdot X_i$	$W_i^2 \mu_i^2$
1	0,028	0,003	160000,0000	0,0032	0,0001	0,0000
2	0,024	0,001	2250000,00	0,0455	0,0011	0,0000
3	0,038	0,001	2550984,79	0,0516	0,0020	0,0000
4	0,026	0,000	44444444,44	0,8996	0,0231	0,0000
Jumlah			49405429,23			0,0000
X rerata					0,0262	
μ_x						0,0001

Berdasarkan evaluasi data pada Tabel 6 sampai dengan Tabel 10 dan dengan cara perhitungan yang sama untuk penetapan kadar Fe₂O₃, Na₂O, Nd₂O₃, CeO₂, diperoleh sertifikat kadar oksida dalam CRM zirkonia hasil olah pasir zirkon Kalimantan disajikan pada Tabel 11.

Tabel 11. Sertifikat Kadar Oksida dalam CRM Zirkonia Hasil Olah Pasir Zirkon Kalimantan

No	Oksida	Kadar, %	Ketidakpastian, %
1	ZrO ₂	95,422	0,027
2	HfO ₂	1,443	0,004
3	SiO ₂	0,535	0,002
4	Al ₂ O ₃	0,362	0,012
5	TiO ₂	0,026	0,001
6	Fe ₂ O ₃	0,028	0,003

No	Oksida	Kadar, %	Ketidakpastian, %
7	Na ₂ O	0,262	0,026
8	Nd ₂ O ₃	0,037	0,007
9	CeO ₂	0,131	0,013

Tabel 12. Perbandingan Sertifikat Kadar Oksida dalam CRM Zirkonia Hasil Olah Pasir Zirkon Kalimantan dengan zirkonia buatan E-Merck -Jerman ⁽¹⁾.

No	Oksida	CRM _{PSTA} , %	CRM _{E-Merck} , %	Keterangan
1	ZrO ₂	95,422 ± 0,027	97,733 ± 0,002	CRM _{PSTA} < CRM _{E-Merck}
2	HfO ₂	1,443 ± 0,004	1,733 ± 0,002	CRM _{PSTA} < CRM _{E-Merck}
3	SiO ₂	0,535 ± 0,002	0,122 ± 0,005	CRM _{PSTA} > CRM _{E-Merck}
4	Al ₂ O ₃	0,362 ± 0,012	0,025 ± 0,002	CRM _{PSTA} > CRM _{E-Merck}
5	TiO ₂	0,026 ± 0,001	0,015 ± 0,001	CRM _{PSTA} > CRM _{E-Merck}
6	Fe ₂ O ₃	0,028 ± 0,003	0,007 ± 0,001	CRM _{PSTA} > CRM _{E-Merck}
7	Na ₂ O	0,262 ± 0,026	-	
8	Nd ₂ O ₃	0,037 ± 0,007	-	
9	CeO ₂	0,131 ± 0,013	-	

Tabel 13. Certificate of Analysis BCS-CRM No. 358 Zirconia, BAS-Perancis ⁽¹⁵⁾

No	Parameter	Konsentrasi (%)	Ketidakpastian (%)
1	ZrO ₂	92,700	0,250
2	HfO ₂	1,630	0,040
3	SiO ₂	0,200	0,010
4	Fe ₂ O ₃	0,064	0,004
5	TiO ₂	0,200	0,020
6	Al ₂ O ₃	0,080	0,010
7	CaO	1,500	0,010
8	MgO	3,420	0,050
9	BaO	0,100	0,010
10	SrO	0,070	0,010
	LOI	0,080	0,010

Berdasarkan pada Tabel 11, diperoleh sertifikasi CRM zirkonia hasil olah pasir zirkon Kalimantan buatan PSTA (CRM_{PSTA}), sedangkan pada Tabel 12 menunjukkan perbandingan antara CRM_{PSTA} dengan CRM buatan E-Merck buatan Jerman dengan perbedaan kadar ZrO₂ sekitar 2,5 %. Sertifikasi CRM zirkonia hasil olah pasir zirkon Kalimantan buatan PSTA (CRM_{PSTA}) adalah tertelusur ke BCS-CRM No. 358 zirkonia buatan BAS-Perancis (Tabel 13). Hal tersebut dapat diartikan bahwa ada kesesuaian antara CRM_{PSTA} dengan BCS-CRM No. 358 zirkonia buatan BAS-Perancis. Hasil penelitian berupa serbuk CRM-inhouse zirkonia hasil olah pasir zirkon Kalimantan (Tumbangtiti), lolos 200 mesh disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Prototip serbuk *CRM-inhouse* zirkonia hasil olah pasir zirkon Kalimantan, lolos 200 mesh sejumlah 20 botol kemasan 25 g.

KESIMPULAN

Zirkonium oksid klorid hasil olah pasir zirkon yang diproses melewati pengendapan sebagai $Zr(OH)_4$ dan dilanjutkan kalsinasi pada suhu $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ dapat diperoleh zirkonia. Dari zirkonia diperoleh serbuk *CRM-inhouse* zirkonia lolos 200 mesh sejumlah 20 botol dengan kemasan 25 gram. Kandungan mineral dan sistem kristal dalam *CRM-inhouse* zirkonia adalah *baddeleyite* dengan rumus kimia ZrO_2 dan kristal monoklin yang mirip sama dengan standarnya. Sertifikat komposisi oksida dalam *CRM-inhouse* zirkonia hasil olah pasir zirkon Kalimantan adalah ZrO_2 : $(95,422 \pm 0,027)\%$; HfO_2 : $(1,443 \pm 0,004)\%$; SiO_2 : $(0,535 \pm 0,002)\%$; Al_2O_3 : $(0,362 \pm 0,012)\%$; Fe_2O_3 : $(0,028 \pm 0,003)\%$; TiO_2 : $(0,026 \pm 0,001)\%$; Na_2O : $(0,262 \pm 0,026)\%$; Nd_2O_3 : $(0,0367 \pm 0,007)\%$; CeO_2 : $(0,131 \pm 0,013)\%$. Sertifikasi tertelusur ke *BCS-CRM* No. 358 zirkonia buatan BAS-Perancis dan dibandingkan dengan standar zirkonia buatan E-Merck Jerman ada perbedaan kadar ZrO_2 sekitar 2,5 %.

UCAPAN TERIMA KASIH

Dengan tersusunnya makalah ini, penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada Pusat Sains dan Teknologi Akselerator yang telah menyediakan sarana dan prasarana untuk kelancaran pelaksanaan penelitian. Penulis juga mengucapkan banyak terima kasih kepada Saudara Drs. Agus Sulistyono, Taryadi, Sri Suhartati, Rohyanto, Sutanto WW, Iswantoro, Mulyono, Sukadi dan Suhardi yang telah banyak membantu penelitian ini sampai selesai.

DAFTAR PUSTAKA

1. SUSANNA TS, SAMIN, C. SUPRIYANTO, *J. Sains dan Teknologi Nuklir Indonesia*, XIV, 1 (2011), 23-30.
2. SUJARWO, *Infrastruktur Metrologi Kimia dan Pemenuhan Kebutuhan Bahan Acuan untuk Pengujian Kimia*, Pusat Penelitian Kimia – LIPI, (2012).
3. MOUSA MAGHARBEH, MANER FAYYAD, MUFEED BARTARSEH, *Jordan J. of Earth And Environmental Sciences*, 4 (2), (2012), 15 – 22.
4. SYUKRIA KURNIAWATI, INDAH KUSMARTINI, DIAH DWIANA LESTIANI, WORO YNS, *Jurnal Iptek Nuklir Ganendra*, 17, 1 , (2014), 27-33.
5. SUPRIYANTO, SUKIRNO, SAMIN, *Jurnal Iptek Nuklir Ganendra*, 18, 1 , (2015) 35 - 43.
6. C. SUPRIYANTO, SAMIN, *J. Iptek Nuklir Ganendra*, 17, 1, (2014), 45-53.
7. ISO GUIDE 35, 2006, "Certification of Reference Materials - General and Statistical Principles".

8. KATHERINE E. SHARPLESS, LANE C. SANDER, STEPHEN, A. WISE, AGNES NGUYENPHO, JOSEPH M. BETZ, *The Journal of the American Botanical Council* , 90 (2011), 44-51 .
9. CATHERINE A. RIMMER, KARSTEN PUTZBACH, KATHERINE E. SHARPLESS, LANE C. SANDER, AND JAMES H. YEN, *J. Agric. Food Chem.*, 60, 27, (2012), 6794–6798.
10. SAMIN, SUSANNA, SUPRIYANTO, “ Sertifikasi Pasir Zirkon Kalimantan“, *Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah, IPTEK Nuklir*, Yogyakarta, (2013), 164 – 170.
11. EVELYN DE F. GUIMARAES, ELIANE C. P. DO REGO, HELEN C. M. CUNHA, JANAINA M. RODRIGUES, JOSE DANIEL FIGUEROA-VILLAR, *J. Braz. Chem. Soc.*, 25 , 2 (2014) 351 – 360.
12. QUAN, C. , YAO, H. AND HOU, C., *Certification and uncertainty evaluation of Flavonoids Certified Reference Materials, Agricultural Sciences*, 4, (2013) 89-96.
13. DAI, X.H., FANG, X., SHAO, M.W., LI, M., et al. *J. Chromatography B*, 879, (2011), 429-435.
14. SUKIRNO, SAMIN P, *Jurnal Iptek Nuklir Ganendra* ,17, 1 , (2011), 10-18.
15. ANONIM, BAS, *Bureau of Analysed Samples Ltd, Certificate of Analysis BCS-CRM No. 358 Zirconia*, (1994).
16. HERMANUS SENYAN, IMELDA H SILLALAH, HARLIA, *Jurnal Kimia Khatulistiwa*,2,3,(2013), 157 – 162.
17. RAGHUNATH P RANA, SWADESH K, PRATIHAR AND SANTANU BHATTACHARYYA, *Journal of Materials Processing Technology*, 190, 1-3, (2007), 350 -357
18. DWIRETNANI SUDJOKO, TRIYONO, *Jurnal Iptek Nuklir Ganendra* ,XI, 1 , (2008), 11-16.