

---

## PEMBUATAN MATERIAL ACUAN INTERNAL BERUPA BATUAN PADA ZONA KAOLINISASI DARI KOKAP KULON PROGO MENGGUNAKAN ICP-MS

### *The Making of Internal Regional Material Institute of Rocks in Kaolinization Zone of Kulon Progo Council Using ICP-MS*

Ronaldo Irzon

Pusat Survei Geologi, Jl. Diponegoro 57 Bandung, Jawa Barat, Indonesia  
email: ronaldoirzon18@gmail.com

Diterima: 17 Juli 2017, Direvisi: 7 Desember 2017, Disetujui: 11 Desember 2017

#### Abstrak

Setiap pengujian membutuhkan material acuan standar untuk mengkonfirmasi kebenaran hasilnya. *Certified Reference Material* (CRM) sebagai material acuan standar berlevel internasional memang memiliki tingkat kepercayaan yang baik namun berharga sangat tinggi sehingga diperlukan bahan lain sebagai pendamping. Penelitian ini membahas mengenai proses pembuatan material acuan internal berupa batuan dari zona kaolinisasi yang diambil dari wilayah Kokap, Kulon Progo untuk analisis unsur jarang dan tanah jarang. Calon standar internal dibagi menjadi delapan fraksi dan diukur komposisinya menggunakan (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*) ICP-MS milik Pusat Survei Geologi. Tingkat ketelitian metoda uji ditunjukkan oleh statistika pengukuran larutan kalibrasi yang sangat baik. AGV-2 dijadikan sebagai acuan utama dan dilengkapi dengan GBW 7113 untuk menjaga kebenaran pengukuran. Sebagian besar analit memiliki tingkat akurasi yang baik dengan membandingkan nilai acuan pada kedua CRM tersebut terhadap hasil pengukuran. Homogenitas setiap fraksi calon standar dipastikan melalui metoda Anova *single factor*. Penelitian ini telah menghasilkan nilai terhadap 23 elemen yang dianggap layak dijadikan acuan berupa rerata pengukuran dan standar deviasinya. Penelitian ini layak dilanjutkan dengan uji antar laboratorium sehingga tingkat kepercayaan dapat ditingkatkan menjadi bahan acuan nasional.

**Kata Kunci:** material acuan internal, komposisi kimia, akurasi, validasi.

#### Abstract

*Each test requires standard reference material to confirm the veracity of the results. CRMs as international standard reference material possess a good level of trust but very expensive that required other materials as a companion. This study discusses the process of making internal reference material of rocks from kaolinization zone taken from Kokap region, Kulon Progo for the analysis of rare and rare earth elements. The internal standard candidates were divided into eight fractions and were measured their composition using ICP-MS from Center for Geology Survey. The level of accuracy of the test method is shown by the excellent calibration measurement statistics. AGV-2 serve as the main reference and is equipped with GBW 7113 to keep the measurement correct. Most analytes have a good degree of accuracy by comparing the reference values on both CRM to the measurement results. The homogeneity of each standard candidate fraction is ensured through the Anova single factor method. This study has resulted in values against 23 elements that are considered worthy of reference in the form of measurement and standard deviation. This research is feasible to be continued by inter-laboratory test so that the level of trust can be increased to become national reference.*

**Key words:** internal reference material, chemical composition, accuracy, validation.

## 1. PENDAHULUAN

Penelitian mengenai ilmu kebumihuan memerlukan tiga aspek dalam pengembangannya. Berbagai referensi terdahulu sebagai fondasi awal untuk menemukan ide baru, sumber daya manusia dengan visi kedepan, dan perangkat sebagai pembukti hipotesa yang telah dikemukakan. *Certified Reference Material* (CRM, bahan uji standar) dibutuhkan dalam geanalisa sebagai

penjamin ketepatan hasil suatu penelitian (Lozano & Bernal, 2005). Selain mengetahui presisi pengukuran, analisis CRM akan menunjukkan sensitifitas maupun kalibrasi perangkat yang dipakai (Pandarinath, 2009).

CRM berharga sangat tinggi sehingga dalam jangka panjang akan semakin membebani keuangan laboratorium uji yang berafiliasi pemerintah maupun swasta. Berbagai laboratorium di beberapa negara telah memulai

hingga berhasil memproduksi standar nasionalnya sendiri untuk memangkas biaya analisis, seperti: Jepang (contoh: Yamamoto dkk, 2005), Meksiko (contoh: Lozano and Bernal, 2005; Pandarinath, 2009), dan Jerman (contoh: Jochum dkk, 2005). Laboratorium uji di Indonesia juga harus mengambil langkah ini dalam rangka penghematan anggaran.

## 2. TINJAUAN PUSTAKA

Kulon Progo merupakan salah satu kabupaten yang berada di wilayah Provinsi Daerah Istimewa Yogyakarta. Formasi Naggulan, Formasi Kebobutak, Formasi Jonggrangan, dan Formasi Sentolo merupakan satuan-satuan batuan sedimen yang tersingkap di Kulon Progo. Pada sisi lain, juga dapat dijumpai satuan batuan Andesit dan Dasit yang terpusat di wilayah Gunung Ijo. Pada masa Kuartar terbentuk pula Deposit Vulkanik Muda, Colloviun, dan Alluvium di daerah pesisir selatan Provinsi Daerah Istimewa Yogyakarta ini (Rahardjo &, 2012). Prosedur analisis unsur tanah jarang pada studi contoh dari Kulon Progo menggunakan ICP-MS telah mencapai presisi yang baik dengan berdasarkan perbandingan nilai standar CRM (Irzon dan Permanadewi, 2010). Penelitian tersebut diperkuat oleh nilai *relative standard deviation* (RSD)<5% pada kebanyakan hasil analisis.

Peran penting suatu bahan standar juga telah dipahami oleh Laboratorium Geologi. Pusat Survei Geologi yang mempunyai visi dapat melayani berbagai pelayanan penelitian geologi terutama di Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral, Indonesia. Setelah meningkatkan presisi prosedur analisis hingga berkategori baik (Irzon & Permanadewi, 2010) maka dilanjutkan dengan pembuatan bahan acuan internal untuk dapat menguatkan hasil pengujian hingga kemudian dianggap sanggup menggantikan CRM yang selama ini digunakan. Tulisan ini bertujuan untuk menjabarkan proses dan statistika hasil pengulangan calon bahan internal di Pusat Survei Geologi. Bahan yang dipilih merupakan batuan pada zona kaolinisasi dari daerah Kokap, Kulon Progo. Karena penelitian ini hanya mengaplikasikan perangkat ICP-MS, maka hanya kadar unsur jarang dan unsur tanah jarang yang diperiksa sesuai dengan kapabilitas alat. Ketersediaan bahan acuan internal ini kemudian dapat dilanjutkan menjadi bahan acuan nasional setelah kelak diujibandingkan dengan beberapa laboratorium terstandarisasi lain di Indonesia.

## 3. METODE PENELITIAN

Contoh CSIK 24 merupakan batuan dari zona kaolinisasi yang berasal dari tepian Sungai kering di kaki Gunung Kukusan. Secara administrasi calon bahan acuan internal diambil dari wilayah Kokap, Kabupaten Kulon Progo. Zona kaolinisasi ini berwarna kuning keputihan yang mendampingi batuan dasar berupa batuan andesit yang telah berubah. Jumlah contoh yang banyak diperlukan karena diproyeksikan sebagai bahan acuan internal.

Bahan yang didapat dari kegiatan lapangan digerus terlebih dahulu (-80 *mesh*) sebelum dilaksanakan tahap homogenisasi dan membagi contoh dalam delapan fraksi (Lynch, 1990). Setiap fraksi contoh kemudian disimpan dalam wadah botol untuk menjaga kontaminasi. Penggerusan tahap kedua, hingga besar butir 200 *mesh*, ditujukan agar contoh lebih mudah terdestruksi. Kedelapan fraksi dari contoh didestruksi oleh tiga jenis asam, yaitu: HF, HNO<sub>3</sub>, dan HCl di dalam *bomb Teflon* pada temperatur ≈180°C. Setelah contoh tampak telah terlarut, contoh disimpan dalam wadah khusus dengan penambahan HNO<sub>3</sub> 2% hingga volume 50 ml. Prosedur destruksi ini harus dilaksanakan secara cermat karena dapat menimbulkan bias pengukuran (Bayon dkk, 2009). AGV-2 dan GBW 7113 merupakan CRM yang diaplikasikan pada studi ini untuk menjaga kualitas pengukuran telah dipreparasi dengan prosedur yang sama dengan calon bahan acuan internal.

ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*) sebagai perangkat pengukuran pada studi ini telah banyak dimanfaatkan pada penelitian terhadap kadar elemen (contoh: Balcerzak, 2002; Irzon & Permanadewi, 2010; Leawood dkk, 2010) maupun isotop (contoh: Boulgya & Becker, 2002; Fukutani dkk, 2008; Misra & Froelich, 2009). Hasil pengukuran pada tulisan ini diperoleh menggunakan ICP-MS berikut gas Argon *ultra pure* (99.9%) milik Pusat Survei Geologi. Masing-masing delapan larutan calon bahan acuan, dua larutan CRM (AGV-2 dan GBW 7113), lima tingkat larutan kalibrasi (0.1, 1, 5, 10, dan 50 ppb), dan larutan blanko dipersiapkan dengan pelarut HCl 2%. Perangkat komputer ICP-MS merekam konsentrasi elemen pada larutan kalibrasi dan larutan blanko sebagai CPS (*Counts Per Second*) untuk menghasilkan kurva kalibrasi. Kadar elemen pada setiap fraksi calon standar diterjemahkan oleh sistem komputer sebagai perbandingan CPS terhadap kurva kalibrasi elemen. Setiap fraksi calon standar telah melalui tiga kali pengulangan pengukuran dengan ICP-MS. Data yang diambil untuk

analisis statistik selanjutnya adalah rata-rata pengulangan pada setiap fraksi standar.

Perangkat ICP-MS yang dimanfaatkan dalam penelitian ini dapat diamati pada Gambar 1.



Gambar 1 ICP-MS yang dimiliki oleh Laboratorium Geologi, Pusat Survei Geologi, digunakan dalam studi ini.

#### 4. HASIL DAN PEMBAHASAN

##### Limit Deteksi

Penentuan limit deteksi (*limit of detection*, LOD) dilaksanakan berdasarkan hasil pengukuran lima larutan kalibrasi dan blanko berupa tingkat presisi dan akurasi yang baik selama kondisi tertentu sebuah pengukuran (Ginting *et al*, 2007; Shrivastava *and* Gupta, 2011; Pratama *et al*, 2015). Perhitungan limit deteksi pada studi ini mengadaptasi alur Vogelgesang dan Hadrih (1998). Limit deteksi didefinisikan sebagai konsentrasi setara sinyal terkecil yang dapat dideteksi dengan yang terbentuk dari kurva kalibrasi antara *true value* (nilai sesungguhnya) dan *measured value* (nilai terukur) dengan persamaan (1):

$$y = a + bx \dots\dots\dots 1)$$

Pada persamaan (1) tersebut y, x, a, dan b secara berurutan adalah nilai sesungguhnya, nilai terukur, intersep y, dan slop. Intersep dan *slope* pada kurva yang terbentuk dari persamaan tersebut dapat dihitung dengan persamaan (3) dan (4) secara berurutan, yaitu:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i x_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \dots\dots\dots 2)$$

$$a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i - \frac{b}{n} \sum_{i=1}^n x_i \dots\dots\dots 3)$$

Masih terdapat ketidakpastian pada persamaan regresi linear yang kemudian disebut sebagai parameter standar deviasi residual ( $S_y$ ). Parameter ini dihitung dengan persamaan (4), yakni:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - (a + bx_i))^2}{n - 2}} \dots\dots\dots 4)$$

Nilai terkecil dan terbesar dari seluruh populasi pengukuran dibagi dalam faktor 10 untuk dapat mengetahui  $t_{f,\alpha}$  sebagai distribusi kuartil dengan *degree of freedom*  $f=n-2$  dan probabilitas 95% (probabilitas kesalahan  $\alpha = 0,05$ ). Parameter tersebut kemudian dipakai untuk mengukur  $y_{crit}$  pada persamaan (5) sebagai nilai terbesar yang dapat terbaca melalui analisis blanko dengan rumus:

$$y_{crit} = a + s_y t_{f,\alpha} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \dots\dots\dots 5)$$

Perhitungan demikian limit deteksi (DTC) pengukuran setiap elemen dapat diungkap melalui persamaan (6):

$$DTC = \frac{(y_{crit} - a)}{b} = \frac{s_y}{b} t_{f,\alpha} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \dots\dots\dots 6)$$

Hasil perhitungan limit deteksi seluruh larutan kalibrasi dan blanko dapat dicermati pada Tabel 1. Hampir seluruh analit menunjukkan limit deteksi <3 ppm untuk unsur jarang dan <1 ppm untuk unsur tanah jarang yang menggambarkan

ketelitian metode pengukuran. Limit deteksi yang kurang baik pada La, Ce, Nd, dan Gd (berada pada kisaran 2-6 ppm) dapat dijadikan petunjuk awal mengenai derajat ketepatan pengukuran yang lebih rendah daripada analit lain.

Tabel 1 Perhitungan limit deteksi elemen dan linest.

Hasil analisis	Blanko	Larutan Kalibrasi (ppm)						Limit Deteksi
		0	0.1	1	5	10	50	
Be (ppm)	0	0	1	5	10	50	0.1546	
Sc	0	0	1	5	11	50	1.4031	
V	0	0	1	6	11	50	1.7739	
Cr	0	0	2	6	12	49	3.0750	
Mn	0	0	1	6	12	50	2.8497	
Co	0	0	1	6	11	50	1.7739	
Ni	0	0	2	5	11	50	1.7561	
Cu	0	1	3	5	11	50	2.5390	
Rb	0	0	1	6	11	50	1.7739	
Sr	0	1	2	6	11	50	1.4390	
Y	0	0	1	5	10	50	0.1546	
Nb	0	0	1	6	10	50	1.3965	
Cs	0	0	1	5	11	50	1.4031	
Ba	0	0	1	5	10	50	0.1546	
La	0	-2	-1	3	8	51	4.5659	
Ce	0	-3	-2	2	7	51	6.6306	
Pr	0	0	1	5	10	50	0.1546	
Nd	0	-1	0	4	9	50	2.2893	
Sm	0	0	1	5	10	50	0.1546	
Eu	0	0	1	5	10	50	0.1546	
Gd	0	-2	-1	3	8	51	4.5659	
Tb	0	0	1	5	10	50	0.1546	
Dy	0	0	1	5	10	50	0.1546	
Ho	0	0	1	5	10	50	0.1546	
Er	0	0	1	5	10	50	0.1546	
Tm	0	0	1	5	10	50	0.1546	
Yb	0	0	1	5	10	50	0.1546	
Lu	0	0	1	5	10	50	0.1546	

**Validasi Analisis dengan CRM**

Ketepatan pengukuran atau akurasi dalam analisa kimia adalah ukuran perbedaan atau kedekatan antara rata-rata hasil uji dengan nilai sebenarnya (*true value*) (Purwanto *et al*, 2007). Akurasi dapat diketahui dengan memperbandingkan nilai standar pada setiap CRM terhadap hasil keluaran perangkat ICP-MS pada studi ini. AGV-2 merupakan CRM berupa batuan andesitik yang dipakai luas dalam bidang geokimia dan telah tersertifikasi ASTM (Kent *et al*, 2002). Namun demikian, tidak seluruh elemen kimia yang ingin dihitung tercantum dalam AGV-2. Oleh karena itu, GBW 7113 sebagai CRM produksi China yang berasal dari batuan rhyolit dipergunakan sebagai pelengkap. Akurasi dihitung dengan persamaan (7) berikut:

$$\text{Akurasi} = \frac{\text{Rerata pengukuran CRM}}{\text{Nilai sertifikat CRM}} \times 100 \dots\dots 7)$$

Nilai standar kedua CRM berikut hasil pengukuran terlampir pada Tabel 2. Rentang akurasi 80-120% merupakan syarat keberterimaan pengukuran yang dianggap baik pada studi ini. Seluruh unsur jarang pada studi ini tersertifikasi pada CRM AGV-2 meski hanya dilengkapi dengan enam unsur tanah jarang. Hampir seluruh unsur jarang pada pengukuran AGV-2 menunjukkan tingkat akurasi yang baik, kecuali Ni dan Zr. Namun demikian hanya Dy dan Yb dari enam elemen yang tersertifikasi dalam AGV-2 berkategori akurasi yang baik dengan nilai 80.08% dan 82.69% secara berurutan.

Tabel 2 Recovery pengukuran dua CRM pada pembuatan dua standar internal.

Elemen	Nomor Isotop	AGV-2			GBW 7113		
		Rataan Pengukuran	Nilai Sertifikasi	Akurasi	Rataan Pengukuran	Nilai Sertifikasi	Akurasi
Be (ppm)	9	2.013	2.3	87.52	4.773	4.09	116.70
Sc	45	11.06	13	85.08	6.879	5.15	133.57
V	51	106.7	120	88.92	18.12	3.8	476.84
Cr	52	15.97	17	93.94	5.972	7.3	81.81
Mn	55	645.8	770	83.87	1175	-	-
Co	59	13.94	16	87.13	2.69	2.4	112.08
Ni	60	31.15	19	163.95	140.2	64.5	217.36
Cu	65	48.35	53	91.23	26.71	10.9	245.05
Rb	85	60.83	68.6	88.67	236.5	213	111.03
Sr	88	549.1	658	83.45	50.17	43	116.67
Y	89	16.43	20	82.15	45.96	42.5	108.14
Zr	90	101.1	230	43.96	231.8	403	57.52
Nb	93	16.34	15	108.93	86.64	34.3	252.59
Cs	133	2.309	-	-	8.843	3.34	264.76
Ba	137	921.9	1140	80.87	528.4	506	104.43
La	139	19.16	38	50.42	78.08	82.7	94.41
Ce	140	38.23	68	56.22	165.4	163	101.47
Pr	141	4.594	8.3	55.35	18.25	18.4	99.18
Nd	146	18.72	30	62.40	67.4	64.5	104.50
Sm	147	3.72	-	-	12.3	11.7	105.13
Eu	153	1.561	-	-	1.398	1.18	118.47
Gd	157	-4.854	-	-	2.558	9.47	27.01
Tb	159	0.512	-	-	1.682	1.51	111.39
Dy	163	2.883	3.6	80.08	9.343	8.19	114.08
Ho	165	0.553	-	-	1.829	1.64	111.52
Er	166	1.501	-	-	5.195	4.31	120.53
Tm	169	0.212	-	-	0.781	0.73	106.99
Yb	172	1.323	1.6	82.69	4.993	4.51	110.71
Lu	175	0.216	-	-	0.801	0.67	119.55

Keterangan :  adalah pengukuran dengan akurasi baik, sedangkan  merupakan pengukuran dengan tingkat akurasi diluar tingkat keberterimaan.

Pada sisi GBW 7113, hampir seluruh UTJ berakurasi baik meski hanya tujuh dari empat belas unsur jarang berada dalam rentang akurasi 80-120%. Pengukuran Ni dan Zr yang kurang akurat pada GBW 7113 mengkonfirmasi tingkat keberterimaan yang rendah dua elemen ini dengan AGV-2. Akurasi yang baik pada La, Ce, Pr, dan Nd menggunakan GBW 7113 bertolak belakang dengan pengukuran terhadap AGV 2. Demikian pula Sc, V, Cu, dan Nb terdeteksi memiliki akurasi yang bagus berdasarkan *true value* AGV 2 namun tidak bila mengacu pada GBW 7113. Ketidakcocokan pada dua CRM sangat mungkin disebabkan oleh parameter limit deteksi yang kurang baik pada

La, Ce, dan Nd. Kemudian, diketahui bahwa calon bahan acuan internal terjadi akibat ubahan pada batuan andesit di Kulon Progo yang juga merupakan jenis batuan sama pada AGV-2.

Pada sisi lain, GBW 7113 merupakan batuan jenis lain, yakni rhyolit (batuan asam). Perbedaan jenis batuan sumber pada CRM dapat menjadi penyebab berikutnya akurasi yang rendah dalam analisis beberapa elemen. Karena parameter akurasi terkait dengan sistematika analisis, maka hasil pengukuran 20 elemen (Be, Sc, V, Cr, Mn, Co, Cu, Rb, Sr, Y, Nb, Ba, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu) yang dianggap layak digunakan untuk tahap selanjutnya dalam analisis delapan fraksi setiap calon standar.

**Penentuan Nilai Acuan Komposisi Standar Internal**

Meski pada awalnya fraksi-fraksi yang diuji berasal dari satu contoh, namun terdapat kemungkinan bahwa semua fraksi tersebut belum terpilah dengan baik akibat proses penggerusan, fraksinasi penyimpanan dalam wadah gelas, dan preparasi sebelum pengukuran. Oleh karena itu, homogenitas delapan fraksi contoh perlu diketahui sebelum penetapan nilai acuan standar. Metode *Anova single factor* diterapkan untuk mengukur tingkat homogenitas contoh sebelum proses penetapan nilai acuan. Setiap fraksi dianggap sebagai kelompok-kelompok berbeda yang berjumlah delapan. Rangkaian pengaruh sejak penggerusan hingga pengujian dijadikan faktor penyebab mengenai homogenitas seluruh fraksi. Program *Microsoft Excel* dimanfaatkan dalam uji *Anova single factor* dengan hasil yang tertera pada Tabel 3. Nilai signifikansi batas kritis atau probabilitas pada perhitungan ini ditetapkan

0,05. Dengan mengacu pada *p-value* hasil perhitungan (0,999871)>0,05 maka dapat disimpulkan bahwa seluruh contoh mutlak homogen.

Tabel 3a Kesimpulan perhitungan rerata hingga variansi delapan fraksi calon standar.

SUMMARY				
Kelompok	Count	Jumlah	Rerata	Variansi
Fraksi 1	20	857.3693	42.86847	5700.488
Fraksi 2	20	758.273	37.91365	4447.746
Fraksi 3	20	694.506	34.7253	3770.218
Fraksi 4	20	784.5448	39.22724	4826.877
Fraksi 5	20	753.9175	37.69588	4452.26
Fraksi 6	20	858.5076	42.92538	5784.213
Fraksi 7	20	863.2215	43.16108	5841.666
Fraksi 8	20	857.3693	42.86847	5700.488

Tabel 3b Hasil analisis dengan *Anova single factor* yang menyatakan bahwa fraksi contoh homogen dengan *p-value*>0,05.

ANOVA						
Sumber Variasi	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	1290.912	6	215.1521	0.043249	0.999656	2.167423
Within Groups	661645.9	133	4974.781			
Total	662936.8	139				

Mangan, Vanadium, dan Barium adalah analit unsur jarang dengan rerata diatas 100 ppm, yakni 280 ppm, 216 ppm, dan 124 ppm secara berurutan. Hanya Stronsium sebagai analit unsur jarang lain dengan rerata yang mendekati 100 ppm, yaitu 88 ppm. Pada sisi lain, unsur tanah jarang merupakan kumpulan 15 elemen pada deret lanthanida dalam tabel kimia yang secara umum memiliki sifat kimia serupa yakni memiliki elektron valensi 3. Oleh karena itu, Scandium dan Yttrium terkadang juga dimasukkan dalam kelompok ini oleh beberapa peneliti (contoh: Sawlowicz 2013; Lehmann, 2014). Pada prakteknya, komposisi Promethium (Pm) pada contoh jarang diukur kadarnya karena memang bersifat radioaktif.

Pada studi ini, Yttrium merupakan UTJ dengan kadar rerata terbesar (13,03 ppm), yang diikuti oleh Dysprosium (2,88 ppm), dan Samarium (2,86 ppm). Lanthanum dan Cerium seharusnya merupakan dua elemen UTJ yang sering ditemukan berkomposisi besar pada contoh batuan di Indonesia. Namun demikian,

limit deteksi yang kurang baik dan validitas yang rendah membuat dua elemen ini tidak dapat ditampilkan dan dijadikan sebagai acuan internal.

Nilai rerata, nilai maksimum, dan minimum tercantum pengukuran komposisi kimia pada delapan fraksi calon standar pada Tabel 4. Nilai rata-rata tersebut dapat dijadikan nilai acuan komposisi kimia setelah menghitung rentang rerata penyimpangannya berdasarkan kalkulasi standar deviasi. Persamaan untuk menghitung standar deviasi (s) dijabarkan dalam persamaan (8), yaitu:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \dots\dots\dots 8)$$

Dengan demikian, komposisi kimia yang layak dijadikan sebagai acuan pada calon standar dalam penelitian ini terangkum dalam Tabel 4 sebagai nilai rerata ± standar deviasi.

Tabel 4 Komposisi kimia setiap fraksi (fr) calon standar berikut nilai tertinggi (*max*) dan nilai terendah (*min*).

Analit	Fr 1	Fr 2	Fr 3	Fr 4	Fr 5	Fr 6	Fr 7	Fr 8	max	min	Nilai Acuan
Be	0.99	0.88	0.88	0.90	0.87	1.02	1.00	0.98	1.02	0.87	0.94 ± 0.06
Sc	19.91	16.82	15.97	17.28	17.19	19.34	20.15	20.09	20.15	15.97	18.34 ± 1.70
V	207.66	187.68	159.53	197.63	190.49	201.37	203.92	216.41	216.41	159.53	195.58 ± 17.22
Cr	26.55	24.51	23.28	24.47	24.18	26.35	26.73	27.37	27.37	23.28	25.43 ± 1.49
Mn	267.24	235.03	223.28	244.06	233.61	273.13	275.79	280.92	280.92	223.28	254.13 ± 22.55
Co	24.65	21.62	20.54	22.38	21.44	25.45	25.13	25.30	25.45	20.54	23.31 ± 2.02
Cu	35.52	35.42	31.87	35.73	30.84	31.79	33.01	36.87	36.87	30.84	33.88 ± 2.26
Rb	18.13	16.18	14.56	16.43	16.16	18.67	18.95	18.45	18.95	14.56	17.19 ± 1.57
Sr	94.69	82.76	70.35	84.53	81.90	98.35	98.18	96.05	98.35	70.35	88.35 ± 10.05
Y	13.70	12.07	11.46	12.40	11.95	14.11	14.40	14.17	14.40	11.46	13.03 ± 1.18
Nb	3.86	2.76	1.10	2.93	3.58	1.95	2.87	3.13	3.86	1.10	2.77 ± 0.88
Ba	134.30	113.60	113.60	116.60	112.80	136.50	132.40	136.90	136.90	112.80	124.59 ± 11.30
Sm	3.00	2.64	2.37	2.73	2.63	3.14	3.23	3.14	3.23	2.37	2.86 ± 0.31
Eu	1.20	1.05	0.95	1.07	1.04	1.20	1.21	1.21	1.21	0.95	1.12 ± 0.10
Tb	0.50	0.44	0.40	0.45	0.44	0.52	0.52	0.52	0.52	0.40	0.47 ± 0.05
Dy	3.05	2.69	2.43	2.74	2.67	3.10	3.17	3.14	3.17	2.43	2.88 ± 0.28
Ho	0.62	0.55	0.52	0.58	0.55	0.65	0.65	0.65	0.65	0.52	0.60 ± 0.05
Tm	0.25	0.22	0.22	0.23	0.22	0.26	0.27	0.27	0.27	0.22	0.24 ± 0.02
Yb	1.32	1.15	0.98	1.19	1.16	1.37	1.39	1.42	1.42	0.98	1.25 ± 0.15
Lu	0.24	0.21	0.21	0.22	0.21	0.25	0.26	0.26	0.26	0.21	0.23 ± 0.02

Keterangan: Nilai acuan merupakan nilai rerata ± standar deviasi.

## 5. KESIMPULAN

Penelitian ini telah mengambil contoh batuan pada zona kaolinisasi dari wilayah Kokap, Kulon Progo untuk dijadikan bahan acuan internal mengenai unsur jarang dan unsur tanah jarang. Calon bahan acuan telah dipilah dalam delapan fraksi agar dapat diuji derajat homogenitasnya. Delapan fraksi bahan acuan telah didestruksi sebelum diukur kadar kimianya menggunakan perangkat ICP-MS milik Pusat Survei Geologi.

Limit deteksi pada studi ini bertaraf baik, yakni <3 ppm pada hampir seluruh analit. Akurasi diperoleh dengan membandingkan nilai standar pada CRM terhadap nilai terukur. Dua CRM yang dipakai mengkonfirmasi bahwa 20 analit pada contoh layak untuk dijadikan nilai acuan. Derajat homogenitas delapan fraksi calon standar berkadar sangat baik dengan *p-value* (0,99)>0,05 melalui metode *Anova single factor*. Dengan demikian proses penggerusan, fraksinasi, penyimpanan, dan penyimpanan pada alur ini tidak mengubah homogenitas bahan. Dua puluh nilai acuan diperoleh dengan menghitung rerata pengukuran delapan fraksi ± standar deviasi pada setiap analit.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Studi ini didukung sepenuhnya secara finansial oleh Pusat Survei Geologi. Terimakasih kepada Bapak Kepala Pusat Survei Geologi atas izin penerbitan karya ilmiah ini. Bapak Sigit Maryanto, Bapak Kurnia, Bapak Usep Rohayat, dan Ibu Ernawati telah banyak memberi ide mengenai geokimia dan kerja keras dalam proses pengambilan contoh. Penulis mengucapkan terimakasih kepada Bapak Verry Edi Setiawan mengenai geologi setempat.

## DAFTAR PUSTAKA

- Balcerzak, M. (2002). *Sample Digestion Methods for the Determination of Traces of Precious Metals by Spectrometric Techniques*. *Analytical Sciences*, v.18, pp.737-750
- Bayon, G., Barrat, J.A., Etouveau, J., Benoit, M., Bollinger, C., & Revillon, S. (2009). *Determination of Rare Earth Elements, Sc, Y, Zr, Ba, Hf and Th in Geological Samples by ICP-MS after Tm Addition and Alkaline Fusion*. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 33 (1), pp. 51 – 62.

- Boulyga, S.F. & Becker, J.S. (2002). *Isotopic analysis of uranium and plutonium using ICP-MS and estimation of burn-up of spent uranium in contaminated environmental samples. Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.17, pp.1143-1147
- Fukutani, S., Fujii, T. & Yamana, H. (2008). *Measurement of Strontium Isotopic Ratio in Natural Matrix Sample Containing Strontium-90. Journal of Nuclear Science and Technology, supplement 6*, pp.85-88.
- Ginting, A. B., Setiawan, J. & Indaryati, S. (2007). Verifikasi Metoda Step dan Kontinyu untuk Penentuan Kapasitas Panas Menggunakan Thermal Analyzer. *Jurnal Standardisasi*, v.9 (1), hal. 26-34.
- Irzon, R. & Permanadewi, S. (2010). Metode ICP-MS untuk Studi Rare Earth Elements Batuan Beku di Daerah Kab. Kulonprogo dan Sekitarnya. *Proceedings PIT. IAGI, Lombok*.
- Irzon, R., Siregar, D.A. & Miranda, E. (2012). Nilai Kalor Tiga Jenis Sampel Cair Menggunakan Bomb Calorimeter. *48th Proceeding of Jaringan Kerjasama Kimia Indonesia. Yogyakarta*.
- Kent, A.J.R., Jacobsen, B., Peate, D.W., Waight, T.E. & Baker, J.A. (2004). *Isotope Dilution MC-ICP-MS Rare Earth Element Analysis of Geochemical Reference Materials NIST SRM 610, NIST SRM 612, NIST SRM 614, BHVO-2G, BHVO-2, BCR-2G, JB-2, WS-E, W-2, AGV-1 and AGV-2. Geostandards and Geoanalytical Research*, v.28, p.417-429
- Leawood, N., Satyanarayanan, M. & Sylvester, P.J. (2010). *Determination of PGE in Sulfide Ore Deposits by Isotope Dilution-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry using Hydrogen in Collision Reaction Interface. 11th International Platinum Symposium. June 21-24*.
- Lehmann, B. (2014). *Economic geology of rare earth elements in 2014: a global perspective. European Geologist*, v. 37, pp.21-24
- Lozano, R. & Bernal, J.P. (2005). *Characterization of a new set of eight geochemical reference materials for XRF major and trace element analysis. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 22(3), pp. 329-344.
- Lynch, J. (1990). *Provisional Elemental Values for Eight New Geochemical Lake and Stream Sediment Reference Materials LKSD-1, LKSD-2, LKSD-3, LKSD-4, STSD-1, STSD-2, STSD-3 dan STSD-4. Geostandards Newsletter*, v.14, pp.153-167.
- Lynch, J. (1996). *Provisional Elemental Values for Four New Geochemical Soil and Till Reference Materials. Geostandards Newsletter*, v.20, pp.277-287.
- Misra, S. & Froelich, P.N. (2009). *Measurement of lithium isotope ratios by quadrupole-ICP-MS: application to seawater and natural carbonates. Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.24, pp.1524-1533.
- Ozyurt, D.B., & Pike, R.W. (2003). *Theory and practice of simultaneous data reconciliation and gross error detection for chemical processes. Computers and Chemical Engineering*, v.28, pp.381 – 402.
- Pandarath, K. (2009). *Evaluation of geochemical sedimentary reference materials of the Geological Survey of Japan (GSJ) by an objective outlier rejection statistical method. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v.26 (3), pp. 638-648.
- Pratama, D.S., Pirdaus, P., Rinawati, Sagala, S.L. dan Suhelmi, I.R. (2015). Validasi Metoda Analisis Logam Na, K, Mg, dan Ca Pada Air Tua (Bittern) Menggunakan Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer (MP-AES). *Jurnal Standardisasi*, v.17 (3), hal. 187 - 198
- Purwanto, A., Supriyanto, C. dan Samin, P. (2007). Validasi Pengujian Cr, Cu, dan Pb dengan Metode Spektrometri Serapan Atom. *Prosiding Pustek Akselerator dan Proses Bahan – Batan, Yogyakarta*. hal 151-158
- Rahardjo, W., Sukandarrumidi, dan Rosidi, H.M.D. (1995). *Peta Geologi Lembar Yogyakarta, Jawa, Skala 1:100.000. Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi, Bandung*.
- Sawlowicz, Z. (2013). *REE and their relevance to the development of the Kupferschiefer copper deposit in Poland. Ore Geology Reviews*, v.55, pp.176–186.
- Shrivastava, A. dan Gupta, V.B. (2011). *Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. Chronicles of Young Scientists*, v.2(1), pp.21-25
- Vogelgesang, J. dan Hadrach, J. (1998). *Limits of detection, identification and determination: a statistical approach for practitioners. Accreditation and Quality Assurance*, v.3, pp.242-255



Watters, R.L., Eberhardt, K.R., Beary, E.S. & Fassett, J.D. (1997). *Protocol for Isotope Dilution Using Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS) for the Determination of Inorganic Elements. Metrologia*, v.34, pp.87-96

Yamamoto, K., Yamashita, F. & Adachi, M. (2005). *Precise determination of REE for sedimentary reference rocks issued by the Geological Survey of Japan. Geochemical Journal*, v. 39, pp. 289-297

