
PENENTUAN NILAI KOMPOSISI BAHAN ACUAN STANDAR INTERNAL GEOKIMIA DENGAN MATRIKS ANDESIT DARI HARGOREJO KULON PROGO

Value Determination of Geochemical In-House Reference Material With Andesite Matrices From Hargorejo Kulon Progo

Ronaldo Irzon^{1,2}

¹Universitas Padjadjaran, Jl. Dipati Ukur No. 35 Bandung, Indonesia

²Pusat Survei Geologi. Jl. Diponegoro 57 Bandung, Indonesia

e-mail: ronaldoirzon18@gmail.com

Diterima: 18 April 2018, Direvisi: 3 Mei 2018, Disetujui: 14 Mei 2018

Abstrak

Bahan acuan standar diperlukan untuk menguji kualitas rangkaian proses pengukuran. Bahan ini bernilai mahal, terutama bahan acuan yang sudah diakui sebagai *certified reference material* (CRM) karena telah melalui proses yang rumit, panjang, dan melibatkan banyak laboratorium bersertifikasi internasional. Kesesuaian matriks bahan acuan standar sampel pengujian menjadi pertimbangan penting. Untuk mengatasi permasalahan tersebut maka laboratorium di Indonesia perlu menghasilkan bahan acuan standar dari beragam matriks yang dapat dimulai dengan membuat bahan acuan standar internal. Tulisan ini bertujuan untuk menjelaskan proses pembuatan bahan acuan standar geokimia internal dengan matriks batuan andesit dari Desa Hargorejo, Kabupaten Kulon Progo. Sampel andesit yang diperoleh dilapangan dipreparasi dan dibagi menjadi delapan *split* untuk kemudian diukur kadar geokimianya dengan menggunakan ICP-MS. Seluruh preparasi dan pengujian dilaksanakan di Laboratorium Geologi – Pusat Survei Geologi. Hampir seluruh analit menunjukkan ketelitian yang tinggi dengan dengan LOD>3 ppb. Terdapat 4 analit dengan tingkat akurasi yang rendah berdasarkan tingkat *recovery* CRM sehingga tidak dilanjutkan dalam proses berikutnya. Disimpulkan bahwa seluruh *split* sampel tetap homogen meski telah melalui proses pembagian sampel menjadi 8 *split* berdasarkan variansi dan hasil uji Anova. Dua puluh analit pada sampel layak dijadikan nilai acuan standar internal dengan variansi <10. Sampel ini tetap dianggap homogen meski telah terbagi menjadi delapan *split* berdasarkan $F_{hitung} > F_{kritis}$ pada uji Anova. Sampel ini kelak dapat kemudian diujikan lebih jauh oleh personal, metoda preparasi, dan perangkat analisis yang berbeda untuk mengetahui kestabilan hasil pengukuran lebih lanjut. Agar layak dijadikan bahan acuan standar nasional, bahan ini perlu diujikan ke beberapa laboratorium bersertifikasi nasional lain untuk meningkatkan validitas nilai acuannya.

Kata kunci: acuan standar internal, geokimia, andesit.

Abstract

Reference materials are required to clarify the quality of analysis. The materials are expensive, especially the certified reference materials (CRM) because of the long and complex process which involves many internationally certified laboratories. The conformity of the reference material matrix with the test sample is important. To overcome these problems, laboratories in Indonesia need to create in-house standard reference materials of various matrices. This paper explains the process of producing geochemical in-house standard reference materials with andesite matrices from Hargorejo, Kulon Progo Regency. The sample was analyzed using ICP-MS. Preparations and measurements were carried out at the Geological Laboratory – Center for Geological Survey. Almost all analyte show high accuracy with LOD > 3 ppb. Four analytes with a low level of accuracy based on the CRM recovery were not continued to the next process. The homogeneity is good although the sample was fractionated into eight splits based on the degree of variance and Anova test. Twenty analytes are reasonable to become in-house standard reference values with variance < 10. This sample is considered homogeneous based on $F_{count} > F_{crit}$ of Anova test. The sample can then be re-tested by different personal, preparation methods, and analytical devices to verify its stability. This material should be tested by other nationally certified laboratories to become a national reference material and to improve its validity.

Keyword: in-house reference material, geochemistry, andesite.

1. PENDAHULUAN

Ketepatan pengukuran sangat diperlukan untuk menghasilkan kesimpulan yang tepat mengenai

gejala geologi. Suatu rangkaian pengukuran harus didukung oleh kompetensi laboran yang baik, urutan kerja yang terstandarisasi, dan adanya bahan acuan standar untuk menguji

kualitas pengukuran sehingga menghasilkan data yang valid. *Certified Reference Material* (CRM) dikenal sebagai bahan acuan standar tersertifikasi dengan level lebih tinggi karena telah diujikan dengan prosedur valid yang telah diujikan di berbagai laboratorium bersertifikasi internasional (Irzon & Kurnia, 2013; Kato dkk, 2014).

CRM harus dilengkapi dokumen mengenai ketelusuran pengukuran, besaran ketidakpastian, derajat homogenitas, stabilitas, dan jumlah massa yang dikeluarkan oleh badan sertifikasi (Gates dkk, 2009; Othmani dkk, 2014; Jochum dkk, 2015). Tingginya nilai jual CRM dipengaruhi oleh proses produksinya yang panjang dan rumit tersebut. Kemudian, bahan acuan yang paling cocok adalah bahan-bahan dengan matriks serupa dengan sampel yang diujikan dimana hal tersebut merupakan sesuatu yang cukup sulit mengingat bahwa sangat beragamnya matriks dalam studi ilmu kebumihian. Oleh sebab itu, beberapa studi juga telah mengembangkan bahan acuan internal (*in-house reference material*) untuk diproyeksikan sebagai pendamping hingga pengganti CRM (Carpentier dkk, 2015; Jweda dkk, 2015; Zuilen dkk, 2016; Weber dkk, 2018; Irzon, 2018; Ranfield dkk, 2018; Sczymanowski dkk, 2018). Pembuatan bahan acuan internal pun telah diinisiasi oleh Laboratorium Pusat Survei Geologi terutama dalam bidang geokimia dan telah menghasilkan beberapa matriks bahan acuan, yaitu: *stream sediments* (Irzon & Kurnia, 2013), sedimen daerah payau (Irzon & Kurnia, 2015), dan zona kaolinisasi pada batuan andesit (Irzon, 2018).

Bahan-bahan dengan matriks batuan andesit belum pernah diproses untuk dijadikan bahan acuan internal oleh Laboratorium Geologi. Oleh sebab itu, studi ini bertujuan untuk menjelaskan proses pembuatan bahan acuan standar dengan matriks batuan andesit dari Desa Hargorejo, Kabupaten Kulon Progo. Validitas pengukuran, tingkat homogenitas, dan nilai acuan calon bahan acuan internal dijabarkan dalam penelitian ini. Kabupaten Kulon Progo dipilih karena tersingkap batuan andesit cukup luas di sana dengan kesampaian lokasi yang tidak terlalu sulit sehingga memudahkan untuk penambahan berat sampel di waktu mendatang.

2. TINJAUAN PUSTAKA

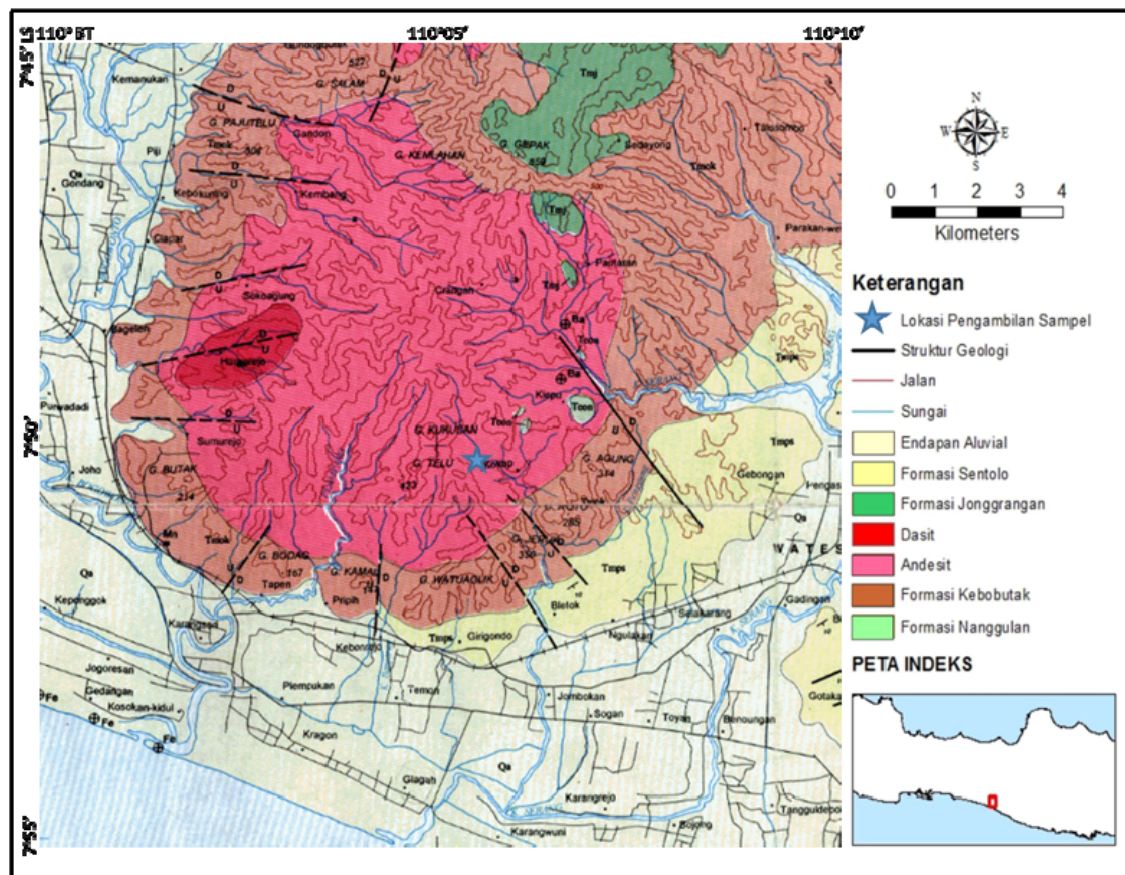
Kulon Progo merupakan salah satu kabupaten di Provinsi Daerah Istimewa Yogyakarta. Wilayah

terdiri dari unit-unit batuan beku, batuan sedimen dengan perselingan batuan vulkanik dan endapan Kuartar. Formasi Naggulan, Formasi Kebobutak, Formasi Jonggrangan, dan Formasi Sentolo adalah unit-unit batuan sedimen di daerah Kulonprogo dan terbetuk pada zaman dengan urutan sebagai berikut Eosen, Oligosen-Miosen, Miosen, dan Miosen Akhir. Unit batuan terobosan Andesit dan Dasit dapat dijumpai di sekitar wilayah Gunung Kukusan. Deposit Vulkank Muda, Koloviun, dan Aluvium terbentuk kemudian pada era Kuartar.

Titik pengambilan sampel berikut keadaan geologi sederhana wilayah Kulon Progo dapat dilihat pada Gambar 1. Lokasi pengambilan sampel berada di Desa Hargorejo, Kecamatan Kokap, yang secara administratif berada di Kabupaten Kulon Progo. Titik pengamatan terletak di daerah barat daya Peta Geologi Lembar Yogyakarta skala 1:100.000 (Rahardjo dkk, 2012). Lokasi studi berjarak sekitar 10 km dari Pantai Glagah yang berada di selatan Pulau Jawa.

Pembuatan bahan acuan standar membutuhkan proses yang cukup panjang, mulai dari pengambilan sampel, penggerusan, preparasi kimia, pengukuran dengan perangkat uji, dan verifikasi data. Limit deteksi, tingkat akurasi, dan derajat homogenitas bahan harus diuji dalam proses pembuatan bahan acuan standar (Ismail dkk, 2014; Marks dkk, 2016; Zuilen dkk, 2016; Szymanowski dkk, 2018). Konsentrasi terendah yang dapat ditentukan secara statistik dalam suatu pengukuran dengan tingkat kepastian tertentu disebut dengan limit deteksi *Limit of Detection* (LOD).

Beberapa Metode telah diajukan untuk mengetahui limit deteksi suatu pengukuran. *Blank determination* bertolak kepada deviasi pengukuran blanko dengan sedikitnya sepuluh kali pengukuran (Torowati & Galuh, 2014). Beberapa tingkat larutan kalibrasi harus dibuat dan diukur untuk mengetahui LOD melalui teknik regresi linear (Dini dkk, 2016; Kuncoro dkk, 2016; Irzon, 2018). Limit deteksi juga dapat diketahui dengan terlebih dahulu menghitung *limit of blank* (LOB) sebagai konsentrasi analit tertinggi yang mungkin didapatkan saat pengukuran larutan blanko (Shrivasta & Gupta, 2011). Bila tidak mungkin mendapatkan konsentrasi rendah pada blanko, metode *spiking* berupa penambahan analit tertentu pada blanko dapat dilakukan (Hadi, 2010; Saadati dkk., 2013; Ismail dkk, 2014).



Gambar 1 Geologi lokal wilayah Kulon Progo berikut titik pengambilan sampel (Rahardjo dkk, 2012).

Ketepatan pengujian dapat diklarifikasi melalui analisis bahan acuan standar tersertifikasi yang telah diberi perlakuan yang sama dengan contoh saat preparasi maupun pengukuran dengan alat. Hingga saat tulisan ini dibuat, belum ada *reference material* dari Indonesia yang telah diakui secara internasional. Agar dapat diakui sehingga menjadi *certified reference material*, bahan acuan standar harus memenuhi beberapa kriteria, yaitu: dianalisis dengan prosedur metrologi yang *valid*, mencantumkan besaran ketidakpastian yang mengacu pada *International System of Units*, penjelasan derajat homogenitas bahan, pernyataan mengenai jaminan ketertelusuran metrologi, memiliki stabilitas pengukuran, dan mencantumkan berat minimum yang harus digunakan (Jochum dkk, 2015; Walker dkk, 2016; Yang dkk, 2018). Lebih lanjut, CRM juga dapat dimanfaatkan dalam menjaga ketertelusuran pengukuran baik dengan teknik *one point* (Ulrich dkk, 2013; Othmani dkk, 2014) maupun *two points* atau juga dikenal dengan *bracketing techniques* (Carpentier dkk, 2015; Jweda dkk, 2015; Zuilen dkk, 2016; Weber dkk, 2017; Szymanowski dkk, 2018). Teknik terakhir

cenderung lebih sulit karena dengan penambahan sejumlah tertentu CRM untuk kemudian dihitung pengaruhnya pada perubahan jumlah analit terdeteksi. Teknik *two points* biasanya digunakan untuk pengukuran isotop maupun analit lain yang berjumlah sangat sedikit (Carpentier dkk, 2015; Jweda dkk, 2015; Zuilen dkk, 2016; Weber dkk, 2017).

3. METODE PENELITIAN

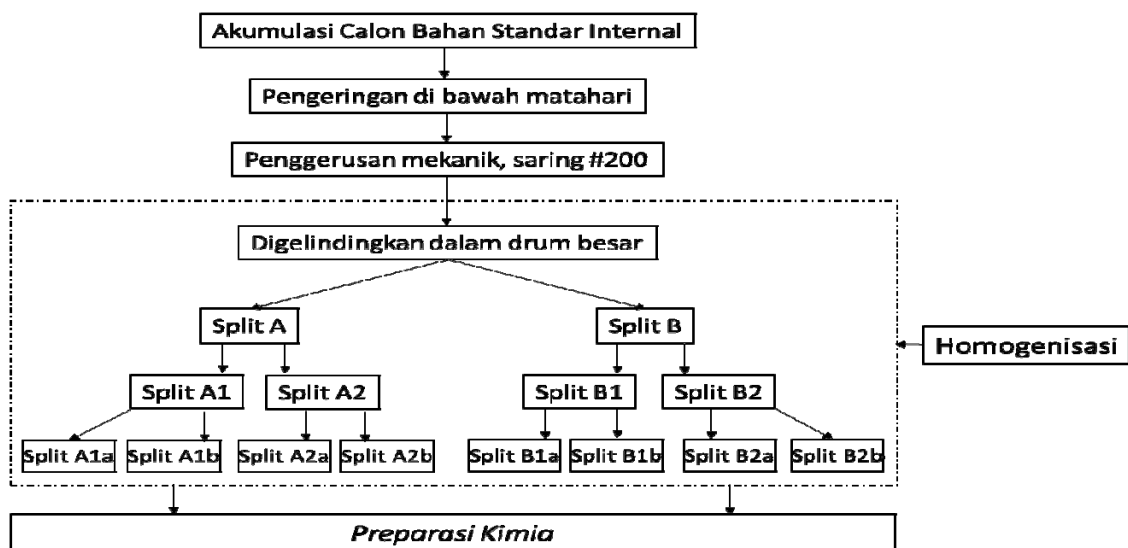
Calon bahan acuan internal pada studi ini disebut sebagai IRMKP 22 dan secara megaskopis merupakan batuan beku *intermediate* berwarna abu kehitaman, cukup segar, pejal, porfiri, berbutir halus hingga sedang. Felspar dan hornblenda cukup mudah dikenali sebagai fenokris. Pada saat sampel ini diambil terdapat penambang tradisional yang memecah dan mengambil batu untuk bahan bangunan tidak jauh dari lokasi studi. Massa contoh yang diambil harus banyak karena memang direncanakan sebagai calon bahan referensi internal. Batuan dengan matriks serupa dapat ditemukan dengan mudah di Desa Hargorejo sehingga

memudahkan bila kelak akan dilaksanakan penambahan massa sampel.

Setelah tiba di laboratorium, batuan dikeringkan terlebih dahulu di bawah sinar matahari selama satu hari sebelum digerus secara mekanik dengan *jaw crusher* dan *ball mill* hingga besar butir 200 mesh. Ukuran butir tersebut dianggap cukup untuk memudahkan proses destruksi menggunakan bahan-bahan kimia. Tahapan homogenisasi dengan penggelindingan manual dari penelitiannya diterapkan pada studi ini (Irzon dan Kurnia, 2013). Bahan yang telah dihomogenkan dibagi menjadi dua *split*, dimana satu *split* dipisahkan untuk dipreparasi sedangkan *split* lainnya kembali melalui proses homogenisasi. Tahapan ini terus dilanjutkan hingga didapatkan delapan *split* yang siap untuk preparasi kimia. Proses preparasi sebelum destruksi menggunakan larutan kimia tercantum pada Gambar 2.

Asam formiat (*ultrapure grade*), asam nitrat (*ultrapure grade*) dan asam perklorat (*pro-*

analysis grade) digunakan pada destruksi kimia. Kecepatan reaksi berbanding lurus dengan kenaikan temperatur dan kecepatan pengadukan. Oleh karena itu, destruksi dilakukan dalam *bomb* Teflon yang diset pada temperatur $\approx 180^{\circ}\text{C}$ dengan proses pengadukan melalui perputaran Teflon *vessel*. Setelah terlarut maka sampel dipanaskan hingga hampir kering sebelum dilarutkan dalam larutan asam nitrat 2%. Kecermatan prosedur harus dijaga agar tidak menyebabkan bias pengukuran. Studi ini juga memanfaatkan dua buah *certified reference material* (CRM), yaitu AGV-2 dan GBW 07113 untuk menjaga ketepatan hasil uji melalui *one point validation metode*. ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*) digunakan berdasarkan tingkat limit deteksi dan terbukti *cost-effective* dalam pengukuran *trace elements* dan *rare earth elements* (Michel dkk, 2015; Chen dkk, 2017; Verni dkk, 2017). Gas Argon tingkat *ultrapure* dipakai untuk nebulasi contoh sehingga terbentuk ionisasi.



Gambar 2 Proses preparasi sampel sebelum menggunakan bahan-bahan kimia.

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Limit Deteksi

Perhitungan limit deteksi pada studi ini dilakukan dengan pembuatan lima tingkat larutan kalibrasi digunakan dalam studi ini (0,1 ppb, 1 ppb, 5 ppb, 10 ppb, dan 50 ppb). Larutan ini merupakan larutan dengan analit tunggal dengan kadar tertentu dan berbeda dengan CRM yang merupakan *multi-elements material*. Linearitas kurva secara sederhana dapat dilihat berdasarkan nilai slop. Linearitas pengukuran disimpulkan semakin baik bila slop makin

mendekati 1. Pengukuran larutan kalibrasi menghasilkan kurva regresi linear dengan persamaan (1) (Shivastava & Gupta, 2011; Prabowo dkk, 2012; Kuncoro dkk, 2016)

$$y = ax + b \dots \dots \dots 1)$$

dimana y, x, a, dan b masing-masing adalah respon hasil pengukuran, respon yang seharusnya diperoleh, slop kurva, dan intersep sebagai perpotongan kurva terhadap sumbu y.

Limit deteksi berdasarkan respon pembacaan alat adalah tiga kali nilai standar deviasi kurva kalibrasi $S_{y/a}$ dengan persamaan (2)

$$LOD = 3 \times S_{y/x} \dots\dots\dots 2)$$

Standar deviasi sendiri dikalkulasi dengan persamaan (3)

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n-2}} \dots\dots\dots 3)$$

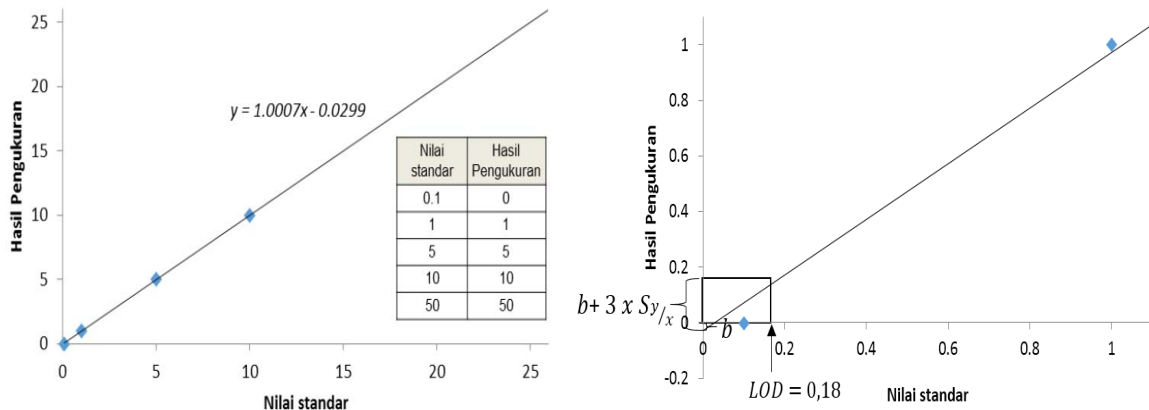
\bar{x} dan n merupakan rerata dan jumlah tingkat larutan kalibrasi. Dengan demikian, LOD berdasarkan konsentrasi diketahui dengan formula pada persamaan (4)

$$LOD = \left((3 \times S_{y/x}) + a \right) + (b + a) \dots\dots\dots 4)$$

Perlu diperhatikan bahwa b (intersep) diperhitungkan bila bernilai negatif, namun diabaikan bila bernilai positif. Hal ini berdasarkan asumsi bahwa intersep positif dapat diartikan

bahwa sesungguhnya analit telah dapat terdeteksi pada limit dibawahnya. Pada sisi lain, intersep negatif berarti bahwa *level limit* deteksi sebelumnya masih belum cukup untuk menganalisis suatu analit sehingga perlu ditambahkan pada kalkulasi *limit* deteksi (Fonollosa dkk, 2014; Kruve dkk. 2015).

Contoh kurva kalibrasi penentuan *limit* deteksi dalam studi ini dapat diamati pada Gambar 3. Ukuran *limit* deteksi pada setiap analit ditampilkan pada Tabel 1.



Gambar 3 Perhitungan LOD analit Be: a) Kurva dan regresi linear larutan kalibrasi; b) intersep (b) dan LOD.

Tabel 1 Hasil perhitungan *limit* berdasarkan regresi linear kurva kalibrasi dalam satuan ppb.

Analit	Larutan Kalibrasi					Limit Deteksi
	0,1	1	5	10	50	
Be	0	1	5	10	50	0.18
Sc	0	1	5	11	50	1.60
V	0	1	6	11	50	1.93
Cr	0	2	6	12	50	2.83
Mn	0	1	6	12	50	3.13
Co	0	1	6	11	50	1.93
Ni	0	2	5	11	50	1.88
Cu	1	3	5	11	50	2.37
Rb	0	1	6	11	50	1.93
Sr	1	2	6	11	50	0.40
Y	0	1	5	10	50	0.15
Nb	0	1	6	10	50	1.58
Cs	0	1	5	11	50	1.60
Ba	0	1	5	10	50	0.18

Analit	Larutan Kalibrasi					Limit Deteksi
	0,1	1	5	10	50	
La	-1	0	3	8	51	3.78
Ce	-1	1	4	9	51	2.42
Pr	0	1	5	10	50	0.18
Nd	-1	0	4	9	50	1.32
Sm	0	1	5	10	50	0.18
Eu	0	1	5	10	50	0.18
Gd	-2	-	3	8	51	2.88
Tb	0	1	5	10	50	0.18
Dy	0	1	5	10	50	0.18
Ho	0	1	5	10	50	0.18
Er	0	1	5	10	50	0.18
Tm	0	1	5	10	50	0.18
Yb	0	1	5	10	50	0.18
Lu	0	1	5	10	50	0.18

Akurasi Pengukuran

Validitas pengukuran dianggap penting untuk mengukur akurasi hasil analisis terhadap hasil sebenarnya (Prabowo dkk, 2012; Kato dkk., 2014; Verni dkk, 2017; Irzon, 2018). Derajat validitas biasanya diketahui dengan membandingkan nilai standar pada CRM dengan nilai hasil analisis yang dilaksanakan dengan preparasi dan alur pengujian yang sama dengan sampel (Kato dkk, 2014; Carpentier dkk, 2015; Chen dkk, 2015; Zuilen dkk, 2016; Verni dkk, 2017). Kombinasi AGV-2 dan GBW 07113 digunakan karena tidak seluruh unsur yang diukur tersertifikasi oleh salah satu CRM tersebut. Kedua CRM diukur dengan tiga kali pengulangan untuk dapat mengetahui kestabilan analisis. Akurasi dihitung dengan persamaan (5) berikut:

$$Akurasi (\%) = \frac{\text{Rataan Pengukuran CRM}}{\text{Nilai Sertifikasi CRM}} \times 100 \dots 5)$$

Nilai standar kedua CRM, deviasi pengukuran, berikut hasil pengukuran terlampir pada Tabel 2. Dalam studi ini, hasil pengukuran terhadap suatu analit dianggap valid dengan rentang akurasi 80-120% terhadap nilai sertifikasi (Irzon, 2017; de Souza dkk, 2015). Kedua CRM juga diukur tiga kali untuk mengetahui stabilitasnya. Kemudian, analit dianggap stabil dalam studi ini dengan standar deviasi lebih kecil dari 3. Sebagian besar analit menunjukkan akurasi yang baik pada pengukuran GBW 07113,

kecuali V, Ni, Cu, Zn, Nb, Cs, Gd, dan Er dengan tingkat akurasi 121% hingga 321%.

Akurasi yang rendah pada analit Gd juga disertai dengan derajat stabilitasnya yang rendah (Tabel 2). Namun demikian, akurasi yang baik ditunjukkan oleh hampir seluruh unsur jarang berdasarkan AGV-2, kecuali Ni dan Zn dengan *recovery* 163% dan 233% secara berurutan. Jenis matriks calon bahan acuan standar terhadap matriks CRM dijadikan pertimbangan dalam mengatasi perbedaan tersebut. AGV-2 dijelaskan sebagai batuan andesit dari Guano Valley (Amerika Serikat) (Jochum dkk, 2015; Perrett dkk, 2017) sedangkan GBW 07113 merupakan batuan rhyolit (Owen dkk, 2014; Ali dkk, 2017). Akibat kesamaan matriks bahan acuan standar dengan AGV-2 maka CRM tersebut dijadikan referensi utama dalam penentuan tingkat akurasi pada penelitian ini.

Berdasarkan tingkat akurasi dan stabilitas, 25 analit layak untuk dilanjutkan pada proses pembuatan bahan acuan internal ini (Be, Sc, V, Cr, Mn, Co, Cu, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu). Bahan acuan standar ini diambil ketika pelaksanaan tugas lapangan Pusat Survei Geologi di Kabupaten Kulon Progo dengan tema geokimia batuan beku pada tahun 2008. Kemudian, proses analisis baru dimulai pada bulan April tahun 2013. Prosedur penyimpanan yang baik ditunjukkan oleh tingkat deviasi yang pada hampir seluruh analit, kecuali Rb dan Gd.

Tabel 2 Akurasi pengukuran AGV-2 dan GBW 07113 terhadap nilai sertifikasi.

Analit	AGV-2				GBW 07113			
	Rataan Analisis (ppm)	Std Dev (%)	Nilai Sertifikasi (ppm)	Akurasi (%)	Rataan Analisis (ppm)	Std Dev (%)	Nilai Sertifikasi (ppm)	Akurasi (%)
Be	2,01	1,94	2,3	87,52	4,773	1,05	4,09	116,70
Sc	11,06	0,39	13	85,08	6,19	0,59	5,15	80,81
V	106,7	0,73	120	88,92	18,12	1,38	3,8	292,84
Cr	15,97	0,46	17	93,94	5,972	1,11	7,3	81,81
Mn	645,8	0,76	770	83,87	1175	0,91	-	-
Co	13,94	0,29	16	87,13	2,69	0,48	2,4	112,08
Ni	31,15	0,71	19	163,95	140,2	0,61	64,5	217,36
Cu	48,35	0,87	53	91,23	26,71	0,67	10,9	245,05
Zn	287	0,62	86	233,72	355,7	0,79	86,3	321,17
Rb	60,83	0,91	68,6	88,67	236,5	5,26	213	111,03
Sr	549,1	0,80	658	83,45	50,17	1,11	43	116,67
Y	16,43	0,97	20	82,15	45,96	1,09	42,5	108,14
Zr	206,12	0,68	230	89,62	431,8	1,16	403	106,95
Nb	16,34	2,66	15	108,93	86,64	0,88	34,3	252,59
Cs	2,309	1,21	-	-	8,843	0,85	3,34	264,76
Ba	921,9	1,02	1140	80,87	528,4	0,71	506	104,43
La	31,16	1,27	38	82,02	78,08	1,10	82,7	94,41

Analit	AGV-2				GBW 07113			
	Rataan Analisis (ppm)	Std Dev (%)	Nilai Sertifikasi (ppm)	Akurasi (%)	Rataan Analisis (ppm)	Std Dev (%)	Nilai Sertifikasi (ppm)	Akurasi (%)
Ce	57,28	1,53	68	84,24	165,4	1,11	163	101,47
Pr	7,367	1,47	8,3	88,76	18,25	1,41	18,4	99,18
Nd	28,12	1,49	30	93,40	67,4	1,40	64,5	104,50
Sm	3,72	0,78	-	-	12,3	1,20	11,7	105,13
Eu	1,561	0,32	-	-	1,398	0,84	1,18	118,47
Gd	d,l	1,93	-	-	14,69	3,11	9,47	155,12
Tb	0,512	1,51	-	-	1,682	1,49	1,51	111,39
Dy	2,883	1,37	3,6	80,08	9,343	1,05	8,19	114,08
Ho	0,553	1,56	-	-	1,829	0,59	1,64	111,52
Er	1,501	2,00	-	-	5,195	1,38	4,31	120,53
Tm	0,212	2,99	-	-	0,781	1,11	0,73	106,99
Yb	1,323	2,43	1,6	82,69	4,993	0,91	4,51	110,71
Lu	0,216	2,23	-	-	0,801	0,48	0,67	119,55

Derajat Homogenitas dan Nilai Referensi Acuan Standar Internal

Delapan *split* calon bahan acuan yang telah diperoleh sesuai prosedur sebelumnya diukur dengan tahapan yang sama dengan CRM. Delapan hasil pengukuran tersebut kemudian dibandingkan untuk mengetahui derajat homogenitasnya yang menjadi syarat mendasar dari suatu bahan acuan (Chen dkk., 2015; Jochum dkk., 2015; Marks dkk., 2016; Pankhurst dkk., 2016; Szymanowki dkk., 2018). Derajat homogenitas delapan *split* andesit dari Hargorejo dinilai berdasarkan perhitungan variansi dan dilanjutkan dengan uji Anova. Variansi dihitung dengan persamaan (6) (Kato dkk., 2014; Verma dkk., 2016) berikut ini.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n} \dots\dots\dots(6)$$

Analit pada pengukuran delapan *split* dianggap homogen bila variansi < 10. Oleh karena itu, hasil delapan kali pengukuran terhadap analit V, Mn, Cu, Sr, dan Ba tidak dapat dijadikan acuan akibat hasilnya yang kurang homogen. Selama pengujian, kecepatan alir gas Argon, kondisi vakum, dan *cone* pada ICP-MS dapat terganggu sehingga berpengaruh terhadap densitas dan

viskositas larutan yang masuk ke perangkat ICP-MS (Limbeck dkk., 2015; Jokobik-Kolon dkk., 2018). Selain itu pembentukan *oxide based particle*, *argides based particle*, dan *doubly charge ion* dapat menyebabkan kesalahan pembacaan dan instabilitas pengukuran (Liu dkk., 2008; Irzon dan Kurnia, 2016). Faktor-faktor tersebut diduga sebagai penyebab inhomogenitas beberapa analit.

Tes Anova merupakan metoda statistik untuk menguji perbedaan rerata antar setidaknya dua kelompok. Kelompok yang dimaksud dalam studi ini adalah delapan *split* calon acuan standar internal berupa batuan andesit dari Hargorejo. Hasil pengukuran delapan *split* pada bahan acuan standar berikut derajat variansinya terdapat pada Tabel 3. Penjumlahan kadar seluruh unsur dalam setiap *split* menunjukkan kalkulasi jumlah (*sum*), rerata (*average*), dan variansi yang tidak jauh berbeda melalui uji Anova. Derajat homogenitas tinggi pada delapan *split* yang disimpan pada wadah yang berbeda ditunjukkan oleh $F_{hitung} < F_{crit}$ dengan *p-value* ≈ 1 (Berbel dkk., 2015; Ulrich dkk., 2015). Detil uji Anova terangkum dalam Tabel 4.

Tabel 3 Hasil pengukuran delapan split sampel (ppm), rerata (\bar{x}), dan variansi (σ^2).

	<i>split</i> 1	<i>split</i> 2	<i>split</i> 3	<i>split</i> 4	<i>split</i> 5	<i>split</i> 6	<i>split</i> 7	<i>split</i> 8	\bar{x}	σ^2
Be	0,96	0,96	0,83	0,92	0,96	0,81	1,06	0,93	0,93	0,01
Sc	14,92	14,65	12,82	13,96	14,48	12,62	15,66	14,29	14,17	1,06
V	147,22	148,50	133,79	133,71	153,85	132,03	145,30	131,33	140,71	79,58
Cr	18,21	18,08	15,89	17,60	20,17	15,16	20,81	18,20	18,02	3,62
Mn	954,75	941,45	813,30	911,72	944,02	809,88	1028,85	913,62	914,70	5355,79
Co	18,71	18,31	15,91	17,64	18,62	15,12	20,05	17,50	17,73	2,52

	<i>split 1</i>	<i>split 2</i>	<i>split 3</i>	<i>split 4</i>	<i>split 5</i>	<i>split 6</i>	<i>split 7</i>	<i>split 8</i>	\bar{x}	σ^2
Cu	41,27	41,36	37,89	39,08	42,62	37,11	47,87	38,75	40,74	11,88
Rb	27,54	26,78	23,25	25,30	26,55	23,27	28,35	24,86	25,74	3,59
Sr	329,89	322,24	277,36	310,51	323,26	274,30	346,72	306,00	311,28	630,35
Y	12,55	12,28	10,36	11,81	12,53	9,83	14,35	11,92	11,95	1,95
Nb	2,66	2,67	2,45	2,17	2,77	1,42	2,93	1,89	2,37	0,26
Ba	302,80	300,20	257,10	289,40	302,80	249,00	319,50	281,50	287,79	585,55
La	0,75	0,31	t,d,	t,d,	1,79	t,d,	3,38	0,37	0,83	1,68
Ce	7,64	6,47	4,33	5,45	9,19	2,49	12,31	7,45	6,92	9,10
Pr	1,25	1,11	0,77	1,08	1,45	0,67	1,64	1,03	1,13	0,10
Nd	6,93	6,57	6,12	6,56	7,27	6,58	7,66	6,45	6,77	0,24
Sm	2,00	1,95	1,61	1,83	2,07	1,51	2,44	1,87	1,91	0,08
Eu	0,93	0,92	0,78	0,89	0,93	0,76	0,99	0,87	0,88	0,01
Tb	0,38	0,37	0,32	0,35	0,38	0,30	0,44	0,35	0,36	0,00
Dy	2,47	2,41	2,24	2,32	2,49	2,14	2,84	2,32	2,40	0,04
Ho	0,53	0,53	0,55	0,52	0,54	0,43	0,62	0,51	0,53	0,00
Er	1,35	1,34	1,14	1,29	1,37	1,29	1,55	1,29	1,33	0,01
Tm	0,23	0,23	0,25	0,22	0,24	0,21	0,28	0,22	0,23	0,00
Yb	1,27	1,27	1,06	1,23	1,28	1,21	1,48	1,21	1,25	0,01
Lu	0,25	0,24	0,20	0,23	0,24	0,22	0,28	0,23	0,24	0,00

Tabel 4 Uji Anova terhadap delapan *split* sampel.

<i>Kelompok</i>	<i>Sum</i>	<i>Average</i>	<i>Variance</i>
Split 1	1852.011	108.9418	58441.59
Split 2	1827.946	107.5263	56800.92
Split 3	1584.574	93.21021	42319.78
Split 4	1755.477	103.2634	53169.83
Split 5	1841.502	108.3236	57167.52
Split 6	1566.959	92.17407	41780.86
Split 7	1969.047	115.8263	67355.32
Split 8	1741.864	102.4626	53063.91

<i>Sumber variasi</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F_{hitung}</i>	<i>P-value</i>	<i>F_{crit}</i>
Antar Kelompok	7727.871	7	1103.982	0.020534	0.999991	2.081872
Dalam Kelompok	6881596	128	53762.47			
Total	6889323	135				

Langkah terakhir adalah penentuan nilai referensi dari bahan acuan standar internal ini. Nilai referensi merupakan rata-rata delapan kali pengukuran setiap *split* sampel dan disertai derajat ketidakpastian sebagai salah satu persyaratan bahan acuan (Gates dkk, 2009; Shrivasta & Gupta, 2011; Kato dkk, 2014; Jochum dkk, 2015; Ulrich dkk, 2015). Tingkat

ketidakpastian pada studi ini ditetapkan berdasarkan perhitungan standar deviasi terhadap seluruh pengukuran delapan *split*. Dengan demikian, IRMKP 22 memiliki komposisi dua puluh analit yang dapat diajukan sebagai referensi internal seperti terlampir pada Tabel 5.

Tabel 5 Nilai acuan standar internal andesit dari Hargorejo, Kulon Progo(ppm).

Nilai acuan standar internal		
Be	0,93	± 0,08
Sc	14,17	± 1,03
Cr	18,02	± 1,90
Co	17,73	± 1,59
Rb	25,74	± 1,89
Y	11,95	± 1,40
Nb	2,37	± 0,51
La	0,83	± 1,30
Ce	6,92	± 3,32
Pr	1,13	± 0,32
Nd	6,77	± 1,32
Sm	1,91	± 0,29
Eu	0,88	± 0,08
Tb	0,36	± 0,04
Dy	2,40	± 0,28
Ho	0,53	± 0,06
Er	1,33	± 0,14
Tm	0,23	± 0,03
Yb	1,25	± 0,15
Lu	0,24	± 0,03

5. KESIMPULAN

Bahan acuan standar berharga mahal meskipun dianggap sesuatu yang mutlak untuk menjaga ketepatan pengukuran. Pembuatan bahan acuan standar internal dijadikan langkah awal untuk menghasilkan bahan acuan dengan tingkat kepercayaan yang lebih tinggi lagi. Studi ini mengulas proses pembuatan bahan acuan standar dengan matriks batuan andesit dari Hargorejo, Kulon Progo oleh Pusat Survei Geologi. Setelah membuat deskripsi lengkap mengenai keadaan lapangan dari calon bahan acuan standar internal, proses preparasi dimulai dengan pengeringan, penggerusan, dan destruksi kimiawi. ICP-MS digunakan untuk mengukur kadar setiap analit yang telah dibagi melalui proses homogenisasi menjadi delapan split. AGV-2 dan GBW 07113 dijadikan sebagai *certified reference materials* untuk menjaga akurasi hasil pengukuran.

Limit deteksi pada penelitian ini sangat baik, dimana hanya Mn dan La dengan LOD > 3 ppb. Empat analit terdeteksi dengan tingkat akurasi yang rendah berdasarkan tingkat *recovery* CRM sehingga dinilai tidak layak untuk melalui proses asesmen berikutnya. Perhitungan

derajat homogenitas ditentukan dengan kalkulasi variansi antara delapan *split* dan dilanjutkan dengan uji Anova. Disimpulkan bahwa dua puluh analit layak dijadikan nilai acuan standar internal dengan variansi < 10. Pembagian sampel menjadi delapan *split* tidak banyak mempengaruhi derajat homogenitasnya dengan $F_{hitung} > F_{kritis}$ pada uji Anova.

Bahan acuan internal ini dapat diujikan kembali untuk mengetahui kestabilan hasil pengukuran lebih lanjut. Stabilitas yang dimaksud adalah bagaimana pengaruh personal laboran, jenis perangkat uji, dan waktu yang berbeda dalam lingkup internal Pusat Survei Geologi terhadap perolehan data komposisi bahan acuan standar internal ini. Kemudian, bahan ini perlu diujikan ke beberapa laboratorium bersertifikasi nasional lain agar bisa naik menjadi bahan acuan standar nasional. Ketersediaan bahan acuan dengan matriks yang semakin lengkap dapat menghemat anggaran bagi laboratorium pengujian di Indonesia.

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 Eko Partoyo, Bapak Joko Subandrio, dan Bapak Verry Edi Setiawan mengenai geologi setempat.

DAFTAR PUSTAKA

- Ali, A., Nasir, S. J., Jabeen, I., Al Rawas, A., Banerjee, N. R., & Osinski, G. R. (2017). *Chemical and oxygen isotopic properties of ordinary chondrites (H5, L6) from Oman: Signs of isotopic equilibrium during thermal metamorphism. Meteoritics & Planetary Science*, 52(10), 2097-2112.
- Berbel, G. B., Favaro, D. I., & Braga, E. S. (2015). *Impact of harbour, industry and sewage on the phosphorus geochemistry of a subtropical estuary in Brazil. Marine pollution bulletin*, 93(1-2), 44-52.
- Carpentier, M., Gannoun, A., Pin, C., & Sigmarsson, O. (2016). *New Thorium Isotope Ratio Measurements in Silicate Reference Materials: A-THO, AGV-2, BCR-2, BE-N, BHVO-2 and*

- BIR-1. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(2), 239-256.
- Chen, S., Wang, X., Niu, Y., Sun, P., Duan, M., Xiao, Y., Guo, P., Gong, H., Wang, H. & Xue, Q. (2017). *Simple and cost-effective methods for precise analysis of trace element abundances in geological materials with ICP-MS*. *Science Bulletin*, 62(4), 277-289.
- De Souza, J. J. L. L., Abrahão, W. A. P., de Mello, J. W. V., da Silva, J., da Costa, L. M., & de Oliveira, T. S. (2015). *Geochemistry and spatial variability of metal (loid) concentrations in soils of the state of Minas Gerais, Brazil*. *Science of the Total Environment*, 505, 338-349.
- Dini, B. Y. A., Asnawati, A., & Winata, I. N. A. (2016). Pembuatan *Test Strip* Boraks Berbasis Membran Selulosa Bakterial (Nata de Coco) yang Dimobilisasi Reagen Kurkumin dan Aplikasinya Terhadap Sampel Makanan. *Berkala Sainstek*, 4(1), 10-14.
- Fonollosa, J., Vergara, A., Huerta, R., & Marco, S. (2014). *Estimation of the limit of detection using information theory measures*. *Analytica chimica acta*, 810, 1-9.
- Gates, K., Chang, N., Dilek, I., Jian, H., Pogue, S., & Sreenivasan, U. (2009). *The uncertainty of reference standards—a guide to understanding factors impacting uncertainty, uncertainty calculations, and vendor certifications*. *Journal of analytical toxicology*, 33(8), 532-539.
- Irzon, R., & Kurnia, K. (2013). Acuan Standar Internal Geokimia dengan Matriks Stream Sediments Wilayah Soreang, Jawa Barat. *Jurnal Geologi dan Sumberdaya Mineral*, 23(1), 3-12.
- Irzon, R., & Kurnia, K. (2015). Bahan Standar Internal dengan Matriks Stream Sediments dari Sungai Berair Payau dan Tawar di Daerah Pangandaran dan Sekitarnya. *Jurnal Geologi dan Sumberdaya Mineral*, 16(2), 67-77.
- Irzon, R., & Kurnia, K. (2016). Perbandingan Analisis Ni dalam Batuan Beku Menggunakan AAS, ICP-MS, dan XRF. Publikasi Sarana Teknik Pusat Survei Geologi, 9-20
- Irzon, R. (2018). Pembuatan Material Acuan Internal Berupa Batuan Pada Zona Kaolinisasi dari Kokap Kulon Progo Menggunakan ICP-MS. *Jurnal Standardisasi*, 19(2), 103-112.
- Ismail, R., Lee, H. Y., Mahyudin, N. A., & Bakar, F. A. (2014). *Linearity study on detection and quantification limits for the determination of avermectins using linear regression*. *Journal of food and drug analysis*, 22(4), 407-412.
- Jochum, K. P., Weis, U., Schwager, B., Stoll, B., Wilson, S. A., Haug, G. H., Andreae, M.O. & Enzweiler, J. (2016). *Reference values following ISO guidelines for frequently requested rock reference materials*. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(3), 333-350.
- Jweda, J., Bolge, L., Class, C., & Goldstein, S. L. (2016). *High Precision Sr-Nd-Hf-Pb Isotopic Compositions of USGS Reference Material BCR-2*. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(1), 101-115.
- Kato, M., Kinumi, T., Yoshioka, M., Goto, M., Fujii, S. I., & Takatsu, A. (2015). *Development of C-reactive protein certified reference material NMJ CRM 6201-b: optimization of a hydrolysis process to improve the accuracy of amino acid analysis*. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 407(11), 3137-3146.
- Kuncoro, B. (2017). Uji Kesesuaian Sistem Kromatografi Cair Kinerja Tinggi Fase Terbalik pada Bahan Baku Parasetamol. *Jurnal Farmagazine*, 1(2), 35-41.
- Kruve, A., Rebane, R., Kipper, K., Oldekop, M. L., Evard, H., Herodes, K., Ravio, P. & Leito, I. (2015). *Tutorial review on validation of liquid chromatography–mass spectrometry methods: Part I*. *Analytica chimica acta*, 870, 29-44.
- Limbeck, A., Galler, P., Bonta, M., Bauer, G., Nischkauer, W., & Vanhaecke, F. (2015). *Recent advances in quantitative LA-ICP-MS analysis: challenges and solutions in the life sciences and environmental chemistry*. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 407(22), 6593-6617.
- Liu, Y., Hu, Z., Gao, S., Günther, D., Xu, J., Gao, C., & Chen, H. (2008). *In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard*. *Chemical Geology*, 257(1-2), 34-43.
- Marks, M. A., Kendrick, M. A., Eby, G. N., Zack, T., & Wenzel, T. (2017). *The F, Cl, Br and I Contents of Reference Glasses BHVO-2G, BIR-1G, BCR-2G, GSD-1G, GSE-1G, NIST SRM 610 and NIST SRM*

612. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(1), 107-122.
- Matczuk, M., Anecka, K., Scaletti, F., Messori, L., Keppler, B. K., Timerbaev, A. R., & Jarosz, M. (2015). *Speciation of metal-based nanomaterials in human serum characterized by capillary electrophoresis coupled to ICP-MS: a case study of gold nanoparticles*. *Metalomics*, 7(9), 1364-1370.
- Michel, A., Noireaux, J., & Tharaud, M. (2015). *Determination of Boron Concentration in Geochemical Reference Materials Extracted by Pyrohydrolysis and Measured by ICP-MS*. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39(4), 489-495.
- Othmani, M. A., Souissi, F., Bouzahzah, H., Bussière, B., Da Silva, E. F., & Benzaazoua, M. (2015). *The flotation tailings of the former Pb-Zn mine of Touiref (NW Tunisia): mineralogy, mine drainage prediction, base-metal speciation assessment and geochemical modeling*. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(4), 2877-2890.
- Owen, R. B., Renaut, R. W., Behrensmeyer, A. K., & Potts, R. (2014). *Quaternary geochemical stratigraphy of the Kedong-Ologesailie section of the southern Kenya Rift valley*. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 396, 194-212.
- Pankhurst, M. J., Walshaw, R., & Morgan, D. J. (2017). *Major element chemical heterogeneity in Geo2 olivine microbeam reference material: A spatial approach to quantifying heterogeneity in primary reference materials*. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(1), 85-91.
- Perrett, G. M., Maxwell, J. A., & Campbell, J. L. (2017). *Combined X-ray diffraction and alpha particle X-ray spectrometer analysis of geologic materials*. *X-Ray Spectrometry*, 46(3), 171-179.
- Prabowo, M. H., Wibowo, A., & Yuliani, F. (2016). *Identifikasi Dan Analisis Akrilamida Dalam Kopi Serbuk (Tubruk) Dan Kopi Instan Dengan Metode Kromatografi Cair Kinerja Tinggi*. *Jurnal Ilmiah Farmasi*, 9(1).
- Rahardjo, W., Sukandarrumidi, & Rosidi, H.M.D. (2012). *Geological Map of the Yogyakarta Sheet 1:100,000*. Center for Geological Survei, Geological Agency.
- Saadati, N., Abdullah, M. P., Zakaria, Z., Sany, S. B. T., Rezayi, M., & Hassonizadeh, H. (2013). *Limit of detection and limit of quantification development procedures for organochlorine pesticides analysis in water and sediment matrices*. *Chemistry Central Journal*, 7(1), 63.
- Shrivastava, A., & Gupta, V. (2011). *Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods*. *Chronicles of Young Scientists*, 2(1), 21-21.
- Szymanowski, D., Fehr, M. A., Guillong, M., Coble, M. A., Wotzlaw, J. F., Nasdala, L., ... & Schönbacher, M. (2018). *Isotope-dilution anchoring of zircon reference materials for accurate Ti-in-zircon thermometry*. *Chemical Geology*, 481, 146-154.
- Torowati, T., & Galuh, B. S. (2014). *Penentuan Nilai Limit Deteksi dan Kuantisasi Alat Tritasi Potensiometer Untuk Analisis Uranium*. *PIN Pengelolaan Instalasi Nuklir*, (13).
- Ulrich, J. C., Sarkis, J. E. S., & Hortellani, M. A. (2015). *Homogeneity study of candidate reference material in fish matrix*. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 575, No. 1, p. 012040). IOP Publishing.
- Verma, S. P., Díaz-González, L., Pérez-Garza, J. A., & Rosales-Rivera, M. (2016). *Quality control in geochemistry from a comparison of four central tendency and five dispersion estimators and example of a geochemical reference material*. *Arabian Journal of Geosciences*, 9(20), 740.
- Verni, E. R., Londonio, A., Bazán, C., Strasser, E., Perino, E., & Gil, R. A. (2017). *REE profiling in basic volcanic rocks after ultrasonic sample treatment and ICPMS analysis with oxide ion formation in ICP enriched with O₂*. *Microchemical Journal*, 130, 14-20.
- Walker, M. J., Burns, D. T., Elliott, C. T., Gowland, M. H., & Mills, E. C. (2016). *Is food allergen analysis flawed? Health and supply chain risks and a proposed framework to address urgent analytical needs*. *Analyst*, 141(1), 24-35.
- Weber, M., Lugli, F., Jochum, K. P., Cipriani, A., & Scholz, D. (2018). *Calcium carbonate and phosphate reference materials for monitoring bulk and microanalytical determination of Sr isotopes*. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 42(1), 77-89.

- Yang, Y., Li, L., Yang, H., Li, X., Zhang, X., Xu, Zhang, D, Jin.W. & Yang, L. (2018). *Development of certified matrix-based reference material as calibrator for genetically modified rice G6H1 analysis. Journal of agricultural and food chemistry.*
- Zuilen, K., Nögler, T. F., & Bullen, T. D. (2016). *Barium isotopic compositions of geological reference materials. Geostandards and Geoanalytical Research, 40(4), 543-558.*