
EMPAT BELAS KONSENTRASI RUJUKAN UTJ DAN Th PADA BAHAN ACUAN STANDAR INTERNAL BERMATRIKS GRANIT TERALTERASI

Fourteen Reference Concentrations of REE and Th in Internal Standard Reference Materials With Altered Granite Matrices

Ronaldo Irzon, Shofi Andriani

Pusat Survei Geologi, Kementerian ESDM. Jl. Diponegor 57. Bandung
e-mail: ronaldoirzon18@gmail.com

Diterima: 10 September 2020, Direvisi: 1 Oktober 2021, Disetujui: 22 Juli 2021

Abstrak

Bahan referensi diperlukan sebagai tolok ukur tingkat kebenaran suatu pengukuran. Untuk mengatasi biaya yang mahal dan keterbatasan matriks dari *certified reference materials*, maka dikembangkan aneka ragam bahan referensi internal. Batuan jenis *granitoid* sering diteliti karena bermanfaat dalam mempelajari sejarah tektonik suatu wilayah dan memiliki komposisi unsur tanah jarang yang relatif lebih besar dari batuan beku segar lain. Tulisan ini bertujuan untuk menjabarkan proses pembuatan bahan uji internal dengan matriks batuan granit teralterasi yang diambil dari Tambang Pemali di Pulau Bangka pada koordinat 1° 53' LS dan 106° 03' BT. Homogenisasi sampel dilakukan secara manual sedangkan preparasi dilaksanakan dengan proses destruksi asam. Kadar analit pada sampel diukur menggunakan *Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry* (ICP-MS) di Laboratorium Pusat Survei Geologi. Empat belas konsentrasi analit yang terdiri dari tiga belas UTJ dan Th telah layak untuk dijadikan nilai rujukan setelah melalui proses penentuan limit deteksi, derajat kebenaran, dan tingkat presisi. Bahan standar internal ini dapat segera dimanfaatkan pada analisis sampel dengan matriks yang sesuai maupun sebagai pendamping *certified reference materials*.

Kata kunci: bahan acuan standar internal, granit teralterasi, geokimia, unsur tanah jarang.

Abstract

Reference material is needed as a measure of the correctness of an analysis. To overcome the high price and matrix limitations of certified reference materials, a variety of internal reference materials was developed. Granitic rocks are studied to explain the tectonic history of a region and have a relatively higher rare earth composition than other fresh igneous rocks. This paper aims to describe the process of developing internal standard reference materials with altered granite matrices taken from the Pemali Mine on Bangka Island at coordinates 1° 53' S and 106° 03' E. The sample homogenization was carried out manually while the acid destruction procedure was adopted in the chemical preparation. The composition of analytes in the sample was measured using Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS) at the Center for Geological Survey Laboratory. Fourteen concentrations of analytes including thirteen REE and Th were eligible to be used as reference values after defining the detection limit, accuracy, and degree of precision. The internal standard material is ready to be used in sample analysis with a suitable matrix or for certified reference materials accompaniment.

Kata kunci: internal reference material, altered granite, geochemistry, rare earth elements.

1. PENDAHULUAN

Akurasi merupakan hal yang substansial dalam suatu metode pengukuran dan dijadikan dasar kelayakan penggunaan data untuk interpretasi lebih jauh. Kebenaran (*trueness*) dan presisi (*precision*) disebut sebagai dua pilar utama dalam penentuan akurasi. Kebenaran diartikan sebagai derajat kedekatan antara rerata pengukuran terhadap suatu bahan referensi sedangkan presisi tergambar dari tingkat kedekatan beberapa kali pengukuran (Styarini dkk., 2011; Mermert dan Garnier, 2012; Krueve dkk., 2015; Horstwood dkk., 2016; Désenfant dan Priel, 2017; Baydoun dkk., 2018). Oleh sebab itu, suatu bahan yang telah teruji dengan

nilai referensinya dibutuhkan dalam penentuan kebenaran, sedangkan presisi hanya dapat diperhitungkan melalui pengulangan analisis. Presisi terbagi dalam tiga seksi, yaitu keterulangan (*repeatability*), kebolehulangan (*reproducibility*), dan presisi antar waktu (*intermediate precision*). Presisi yang ditentukan melalui pengulangan pengukuran menggunakan metode, perangkat, laboratorium, dan personal yang sama dalam interval waktu yang singkat disebut sebagai *repeatability* (Hackley dkk., 2015; Utami, 2017; Eichbaum dkk., 2018; Baydoun dkk., 2018; Fatimah dkk., 2020). *Intermediate precision* bermakna hampir sama dengan *repeatability*, namun dilakukan dalam rentang waktu berjauhan setidaknya pada hari

yang berbeda (Styarini dkk., 2011; Eka dkk., 2012; Hayun dkk., 2016). *Reproducibility* diperiksa melalui proses yang lebih rumit karena harus melibatkan laboratorium berbeda sehingga pasti dikerjakan oleh personal dan waktu yang tidak sama (Horstwood dkk., 2016; Groenenberg dkk., 2017; Utami dkk. 2017; Suda dkk., 2018; Irzon dan Kurnia, 2019; Irzon dan Kurnia, 2020).

Bahan referensi dengan kualitas terbaik secara global adalah *certified reference material* (CRM) yang dihasilkan melalui alur yang ketat dan digaransi oleh badan sertifikasi internasional yang sesuai (Fraga dkk., 2012; Nazaratul dkk., 2013; Irzon, 2017; Zhu dkk., 2017). Namun demikian, CRM berharga mahal, dengan kuantitas terbatas, dan minim variasi matriks. Kondisi demikian mendorong banyak penelitian untuk membuat bahan referensi sendiri sesuai dengan matriks yang dibutuhkan dan berharga murah (Christl dkk., 2013; Koesmawati dkk., 2013; Sunanti dkk., 2013; Irzon, 2017; Irzon, 2018^a). Material tersebut dikenal sebagai *internal reference material* (IRM, bahan referensi standar internal). Setelah digunakan dalam waktu yang cukup panjang, maka validasi bahan tersebut makin teruji sehingga bisa dilanjutkan dengan uji antar laboratorium. Selain Indonesia, Amerika Serikat (Neymark dkk., 2018), Cina (Li dkk., 2010), dan Yunani (Argyraki dan Kelepertzis, 2014) telah berhasil membuat IRM untuk mengatasi keterbatasan terhadap CRM.

Beragam perangkat analisis geokimia tersedia di Laboratorium Pusat Survey Geologi, yaitu: *X-Ray Fluorescence* (XRF), *Atomic Absorbance Spectrometry* (AAS), dan *Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry* (ICP-MS). Sesuai dengan pedoman akreditasi laboratorium, maka setiap pengukuran sampel harus divalidasi dengan analisis *reference material*. Beberapa IRM telah dibuat di sarana penelitian dengan ini agar dapat menjadi pendamping CRM, menekan biaya analisis, dan menyesuaikan dengan matriks sampel. Beberapa matriks yang telah tersedia dan teruji presisinya melalui pengulangan pengukuran secara internal adalah: tiga sedimen aliran berair tawar (Irzon dan Kurnia, 2013), tiga sedimen berair payau (Irzon dan Kurnia, 2015), kaolin (Irzon, 2017), dan andesit (Irzon, 2018). SS Pang 10 sebagai salah satu IRM bermatriks sedimen aliran berair payau bahkan telah teruji presisinya melalui uji antar laboratorium (Irzon dan Kurnia, 2019). Namun demikian, laboratorium ini belum memiliki IRM dengan matriks batuan granitik terubah. Begitu pula secara nasional bahwa

belum terdapat pembahasan mengenai pembuatan material bermatriks granit terubah yang dapat dijadikan acuan standar.

Tulisan ini bertujuan untuk menjelaskan pembuatan IRM dengan matriks batuan granitik terubah yang diambil dari daerah Pulau Bangka melalui pengulangan pengujian intra-laboratorium. Setelah melalui beberapa syarat keberterimaan, nilai kandungan elemen pada IRM tersebut dapat dipergunakan untuk analisis sampel dengan matriks sesuai.

2. TINJAUAN PUSTAKA

Batuan granitik merupakan jenis batuan beku yang paling banyak tersingkap di permukaan Bumi. Secara megaskopis batuan ini berwarna lebih terang karena memiliki kandungan silika tinggi dan dikategorikan sebagai batuan asam. Menurut klasifikasi alfabetis, pada dasarnya batuan granitik dikelompokkan menjadi tipe-I, tipe-S, dan tipe-A. Selain kadar geokimia dan sejarah tektoniknya, mineralisasi yang kadang terdapat pada intrusi batuan granitik dijadikan petunjuk mengenai tipe granit. Akibat sejarah tektonik yang melibatkan beberapa lempeng benua dan lempeng samudra sejak Perem, Batuan jenis ini banyak tersingkap di Sumatra, kepulauan yang terdapat di bagian barat Sumatra, dan di bagian barat Kalimantan (Cobbing, 2005; Irzon dkk., 2020).

Mineralisasi timah di Bangka dan Belitung yang telah dieksploitasi sejak satu abad silam berasosiasi dengan intrusi granit tipe-S. Pemanfaatan timah di kedua pulau tersebut terutama dilaksanakan oleh PT Timah Tbk sebagai salah satu Badan Usaha Milik Negara. Meskipun tidak semua intrusi di wilayah tersebut berasosiasi dengan timah, batuan granitik merupakan batuan dengan tingkat kekerasan dan ketahanan lapuk yang tinggi sehingga tetap strategis untuk konstruksi bangunan maupun pembuatan karya-karya seni. Kemudian, intrusi granit kerap dieksplorasi mengenai kelimpahan unsur tanah jarang (deret lantanida pada tabel kimia berikut Y dan Sc) yang relatif lebih besar dari batuan beku segar lainnya.

Kandidat IRM pada studi ini berasal dari lokasi penambangan timah milik PT. Timah Tbk di Pemali, Pulau Bangka. Terdapat lebih dari 850 IUP (izin usaha pertambangan) yang pada umumnya terkait dengan timah dan asosiasinya di pulau terbesar di Provinsi Bangka Belitung ini. Pulau Bangka diklasifikasikan sebagai pulau timah bersama dengan Pulau Singkep, Pulau Kundur, dan Pulau Belitung (Cobbing, 2005; Irzon dkk., 2018). Tambang Pemali berlokasi di

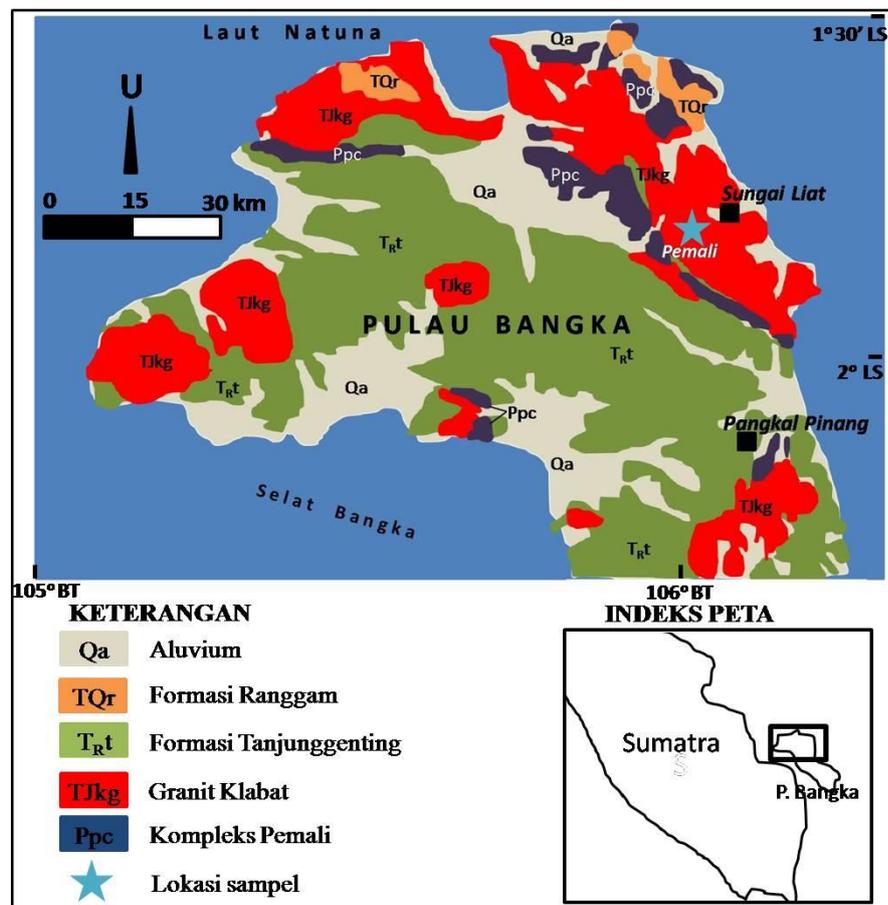
Empat Belas Konsentrasi Rujukan Utj Dan Th Pada Bahan Acuan Standar Internal Bermatriks Granit Teralterasi

(Ronaldo Irzon, Shofi Andriani)

Kecamatan Pemali dan merupakan bagian dari Peta Geologi Lembar Bangka Utara (Mangga dan Djamal, 1994) yang terdiri dari batuan terobosan, batuan ubahan, endapan permukaan, dan sedimen seperti dapat dilihat pada Gambar 1.

Unit batuan tertua adalah Kompleks Malihan Pemali berumur Perem yang banyak tersingkap di ujung utara dan selatan Pulau ini dan terdiri dari filit, sekis dan kuarsit. Granit Klabat yang terbentuk pada periode Yura

merupakan satu-satunya batuan intrusif. Lebih jauh, Ng dkk (2017) membagi batuan granitik di sini menjadi tiga kelompok, yaitu Nama, Pading, dan Toboali. Formasi Tanjung Genting, Formasi Ranggam, Endapan Rawa dan Aluvium merupakan urutan batuan sedimen dari tua ke muda yang terendapkan masing-masing pada kala Trias, Miosen-Pliosen, dan Holosen secara berurutan (Mangga dan Djamal, 1994).



Gambar 1 Peta geologi Bangka bagian utara dan lokasi pengambilan sampel (sumber: Mangga dan Djamal, 1994).

3. METODE PENELITIAN

Pengambilan Sampel

Sampel diambil dari domain intrusi granit yang tersingkap akibat penggalian di lokasi tambang Pemali (Gambar 2). Batuan granit tersebut tampak telah terkena alterasi berdasarkan banyaknya rekahan yang terisi oleh larutan hidrotermal (Gambar 3). Sebagian besar plagioklas feldspar telah berubah menjadi

mineral lempungan berwarna putih yang diperkirakan sebagai kaolin (Gambar 4). Sampel ini tidak masif dan lebih mudah dihancurkan bila dibandingkan dengan granit segar akibat pengaruh alterasi tersebut. Karena direncanakan sebagai kandidat IRM, sampel dimasukkan kedalam beberapa kantong sampel agar dapat membuat sampel dengan volume yang besar.



Gambar 2 Keadaan di lokasi Tambang Pemali.



Gambar 3 Singkapan granit terubah yang dijadikan sampel pada studi ini.



Gambar 4 Keadaan sampel yang relatif lebih lunak dibandingkan dengan granit segar.

Preparasi dan Analisis Geokimia

Preparasi dan analisis sampel dilakukan di Laboratorium Pusat Survei Geologi, Bandung.

Sampel tidak perlu dicuci karena bukan merupakan batuan segar. Sampel dikeringkan di bawah sinar matahari, digerus, dan diayak untuk mendapatkan ukuran butir -200 mesh. Seperti dilaksanakan pada proses homogenisasi beberapa IRM terdahulu (Irzon dan Kurnia, 2019; Irzon dkk., 2020), sampel dimasukkan ke dalam tong plastik berukuran besar untuk digelindingkan manual selama setidaknya tiga hari. Sampel kemudian dapat disimpan dalam beberapa wadah kaca ataupun plastik dan diberi label (Gambar 5). Wadah logam tidak layak digunakan karena dapat mengganggu homogenitas sampel selama penyimpanan akibat pengaruh magnetisme.



Gambar 5 bubuk sampel yang telah dikemas dalam botol plastik.

Sebanyak 1 gram sampel didestruksi menggunakan tiga asam kuat, yaitu asam klorat (HCl), asam format (HF), dan asam nitrat (HNO₃). Agar reaksi berjalan lebih cepat dan sempurna, destruksi dilakukan di atas *hotplate*. Penambahan asam perklorat (HClO₄) tidak diperlukan karena sampel dapat terdestruksi dengan baik menggunakan tiga asam tadi. Larutan induk diperoleh dengan pelarutan dalam HNO₃ 2%. Pada hari yang sama dengan pengukuran menggunakan ICP-MS, 1 ml larutan induk diencerkan dengan HNO₃ 2% hingga volume 10 ml. Kebenaran analisis dikonfirmasi menggunakan dua buah CRM yaitu AGV-2 dan GBW 7113 yang telah dipreparasi dengan alur yang sama. Selain untuk memperkuat perkiraan kebenaran, kedua CRM saling melengkapi karena beberapa analit yang tak ada nilai referensinya pada salah satu CRM dapat ditemukan pada CRM lainnya.

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Penentuan *Limit of Detection (LOD)*

Enam tingkat larutan kalibrasi untuk setiap analit dibuat untuk penentuan limit deteksi (*Limit of Detection*), yaitu 0,1 ppb, 1 ppb, 5 ppb, 10 ppb, 25 ppb, dan 50 ppb. Kurva kalibrasi perbandingan antara nilai pengukuran dan nilai yang diharapkan dapat terbentuk dengan memplot data ke dalam diagram kalibrasi. Kurva kalibrasi hasil pengukuran disimpulkan semakin baik jika slop kurva semakin mendekati 1. Persamaan regresi linear kurva tersebut tertera pada persamaan (1)

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

respon hasil pengukuran, slop kurva, respon yang diharapkan, dan intersep disimbolkan sebagai y, a, x, dan b secara berturut-turut pada persamaan di atas.

Rerata pengukuran dilambangkan dengan X sedangkan n adalah jumlah analisis. Dengan demikian, respon limit deteksi dapat dikalkulasi sebagai tiga kali nilai standar deviasi kurva kalibrasi (Sd) menggunakan persamaan (2) dan persamaan (3). Kemudian, *limit of detection (LOD)* berdasarkan nilai konsentrasi dihitung berdasarkan persamaan (4)

$$Sd = (\sum(Xi-X)^2/(n-2))^{0.5} \dots \dots \dots (2)$$

$$y_{LOD} = 3 \times Sd \dots \dots \dots (3)$$

$$LOD = (y_{LOD} + a) + (b/a) \dots \dots \dots (4)$$

Nilai positif pada intersep (b) dalam persamaan (4) bermakna bahwa analit telah dapat terbaca pada limit tersebut. Pada sisi lain, intersep negatif menandakan bahwa tingkat limit deteksi tersebut belum cukup untuk dapat membaca konsentrasi suatu analit. Oleh sebab itu, intersep (b) pada persamaan (4) hanya diperhitungkan jika bernilai negatif, namun dapat diabaikan bila bernilai positif (Kruve dkk., 2015; Irzon, 2018). Nilai LOD setiap analit dapat diperhatikan pada Tabel 1.

Tingkat Kebenaran Analisis

Kebenaran pada studi ini ditaksir berdasarkan perbandingan hasil analisis kedua CRM terhadap nilai referensinya. Preparasi terhadap CRM harus dilaksanakan serupa dengan preparasi sampel untuk menghindari kesalahan akibat bias metode. Kebenaran disimpulkan semakin baik jika semakin mendekati 100%. Analisis kedua CRM dilakukan tiga kali (triplo) agar presisinya pun dapat dihitung. Interval

toleransi terhadap kebenaran sangat terkait dengan tingkat ketelitian pengukuran. Oleh sebab itu, kebenaran pada studi ini dianggap baik dengan rentang 100±20% karena sesuai dengan derajat ketelitian analisis pada kadar ppm (Hidayat dan Novita, 2012; Mermet dan Granier, 2012; Susanti dkk., 2014; Irzon, 2018). Kebenaran setiap analisis dihitung berdasarkan persamaan (5). Hasil kalkulasi kebenaran menunjukkan bahwa hampir seluruh analit berada dalam rentang keberterimaan, kecuali Cs (Tabel 2). Dengan demikian, analit Cs tidak dilanjutkan dalam proses selanjutnya dalam penentuan nilai referensi calon IRM ini.

$$\text{Kebenaran} = \frac{\text{rerata pengukuran}}{\text{nilai referensi}} \times 100\% \dots (5)$$

Tabel 1 Hasil penentuan limit deteksi pada penelitian ini dalam satuan ppb.

Unsur	Limit deteksi	Unsur	Limit deteksi
Y	4,17	Dy	9,13
Nb	0,95	Ho	3,45
La	4,93	Er	6,14
Ce	4,94	Tm	3,54
Pr	3,75	Yb	4,49
Nd	9,63	Lu	2,98
Sm	2,33	Ta	4,29
Eu	3,73	Tl	7,71
Gd	4,66	Th	3,09
Tb	3,56	U	4,53

Penentuan Presisi

Presisi pengukuran dimaknai sebagai tingkat kemiripan hasil pengujian pengukuran yang dilakukan secara berulang terhadap sampel homogen (Utami, 2017; Irzon dan Kurnia, 2019; Irzon dan Kurnia, 2020). Oleh sebab itu, empat wadah sampel calon IRM dipilih secara acak untuk diperiksa kadarnya secara duplo sehingga total terdapat delapan kali pengulangan pengukuran. Beberapa teknik telah diajukan untuk penentuan derajat presisi, diantaranya *relative standard deviation (RSD)*, simpangan baku relatif dan metode Horwitz (CV_{Horwitz}). Batasan keberterimaan presisi berdasarkan RSD dihitung berdasarkan persamaan (6) dan sangat tergantung dengan derajat ketelitian metode pengukuran yang digunakan. Rentang keberterimaan RSD semakin luas seiring

dengan peningkatan ketelitian suatu teknik pengukuran (Hidayat dan Novita, 2012; Fatimah dkk., 2020). Lebih jauh, metode Horwitz melanjutkan pengukuran presisi berdasarkan RSD terhadap variansi Horwitz ($CV_{Horwitz}$) yang dikalkulasi menggunakan persamaan (7) seperti diterapkan pada beberapa penelitian sebelumnya (Eka dkk., 2012; Utami dkk., 2017; Irzon dkk., 2020).

$$RSD = \frac{\text{Standar Deviasi}}{X} \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

$$CV_{Horwitz} = 2^{1-0,5\log C} \dots\dots\dots (7)$$

Parameter C pada persamaan (7) adalah konsentrasi rerata pengukuran. Rentang keberterimaan presisi pada studi ini adalah RSD harus kurang dari 2/3 dari nilai $CV_{Horwitz}$. Hasil analisis calon IRM secara berulang berikut RSD dan $CV_{Horwitz}$ setiap analit dapat diperhatikan pada Tabel 3.

Tabel 2 Hasil pengukuran CRM AGV-2 dan GBW-7113 untuk penentuan kebenaran analit.

Unsur	AGV 2			GBW 7113		
	Hasil analisis	Nilai sertifikasi	Kebenaran (%)	Hasil analisis	Nilai sertifikasi	Kebenaran (%)
Li	-	t.d.	-	14,1	12,7	111,02
Y	19,4	20	97,00	41,95	42,5	98,71
Nb	16,34	15	108,93	39,03	34,3	113,79
Cs	-	t.d.	-	0,25	0,09	277,78
La	43,98	38	115,74	92,1	82,7	111,37
Ce	67,14	68	98,74	164,04	163	100,64
Pr	9,79	8,3	117,95	22,36	18,4	121,52
Nd	30,11	30	100,37	77,2	64,5	119,69
Sm	5,19	5,7	91,05	11,89	11,7	101,62
Eu	1,624	1,54	105,45	1,09	1,18	92,37
Gd	5,16	4,69	110,02	10,52	9,47	111,09
Tb	0,73	0,64	114,06	1,5	1,51	99,34
Dy	3,25	3,6	90,28	7,9	8,19	96,46
Ho	0,59	0,71	83,10	1,41	1,64	85,98
Er	1,78	1,79	99,44	4,32	4,31	100,23
Tm	0,26	0,26	100,00	0,65	0,73	89,04
Yb	1,66	1,6	103,75	4,02	4,51	89,14
Lu	0,24	0,25	96,00	0,55	0,67	82,09
Th	7,11	6,1	116,56	32,46	27,1	119,78
U	1,77	1,88	94,15	4,11	4,83	85,09

Analit Cs tidak dilanjutkan dalam penentuan nilai acuan akibat tingkat kebenarannya yang rendah berdasarkan uji CRM (ditandai dengan kotak merah)

Tabel 3 Konsentrasi analit dari delapan kali pengukuran berikut parameter RSD dan 2/3 $CV_{Horwitz}$.

Unsur	Wadah 1		Wadah 2		Wadah 3		Wadah 4		RSD	2/3 CV_{Horwit}
	Test 1	Test	Test 1	Test	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2		
Li	134,3	93,6	108,9	93,70	156,2	150,4	133,6	134,1	19,2	5,15
Y	4,85	5,70	5,49	5,05	4,36	4,65	4,95	4,53	9,32	8,39
Nb	8,95	13,6	17,09	22,55	27,22	23,43	10,65	11,25	40,5	6,97
La	27,84	27,7	27,56	27,00	27,28	27,70	27,19	26,63	1,53	6,48
Ce	53,36	51,8	56,78	51,81	59,89	52,38	54,80	51,94	5,40	5,85
Pr	6,77	7,14	7,99	7,13	8,47	7,25	7,65	7,09	7,80	7,89
Nd	16,23	18,7	20,90	18,30	17,57	18,76	19,94	18,01	7,69	6,87
Sm	4,53	5,03	5,38	5,03	5,73	4,91	5,27	4,89	7,11	8,35
Eu	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	16,8	18,32

Empat Belas Konsentrasi Rujukan Utj Dan Th Pada Bahan Acuan Standar Internal Bermatriks Granit Teralterasi

(Ronaldo Irzon, Shofi Andriani)

Unsur	Wadah 1		Wadah 2		Wadah 3		Wadah 4		RSD	2/3 CV _{Horwitz}
	Test 1	Test	Test 1	Test	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2		
Gd	3,30	3,56	3,77	3,49	3,97	3,44	3,64	3,36	6,23	8,81
Tb	0,27	0,30	0,32	0,29	0,33	0,28	0,30	0,27	7,47	12,82
Dy	1,30	1,44	1,44	1,35	1,44	1,30	1,38	1,27	5,17	10,18
Ho	0,14	0,17	0,17	0,15	0,15	0,13	0,15	0,13	10,4	14,21
Er	0,55	0,63	0,61	0,57	0,56	0,52	0,56	0,51	7,22	11,63
Tm	0,10	0,11	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09	6,33	15,06
Yb	0,73	0,83	0,80	0,77	0,74	0,71	0,77	0,69	6,17	11,13
Lu	0,04	0,06	0,05	0,05	0,04	0,04	0,05	0,03	20,5	17,01
Th	25,89	28,6	28,40	28,83	32,22	29,10	28,15	28,81	6,00	6,43
U	0,04	0,12	0,31	0,20	0,40	0,13	0,11	0,40	65,1	13,46

Presisi pengulangan pengukura analit Li, Y, Nb, Lu, dan U (ditandai dengan kotak merah) terdeteksi rendah sehingga tidak layak untuk menjadi nilai acuan

Hasil Pengukuran ICP-MS

Berdasarkan hasil pengukuran (Tabel 3), litium adalah satu-satunya elemen dengan rerata konsentrasi >100 ppm, yaitu 125,64 ppm. Cerium, lantanum, dan niobium adalah unsur tanah jarang berkadar terbesar dengan rerata masing-masing 54,10 ppm, 27,37 ppm, dan 18,56 ppm secara berurutan. Secara umum UTJ terbagi dalam dua kelompok, yaitu UTJ-ringan (deret La hingga Sm) dan UTJ-berat (deret Eu hingga Lu, Sc, dan Y) seperti dikemukakan oleh Nassar dkk (2015) dan Irzon dkk (2017). UTJ-ringan relatif jauh lebih melimpah daripada UTJ-berat yang berharga mahal. Sampel yang diperiksa memiliki kadar UTJ menengah dengan rerata jumlah total 119 ppm. Diantara UTJ-berat, terdapat tiga analit yaitu ltrium, gadolinium dan disprosium berkelimpahan >1 ppm. Rasio kadar UTJ-ringan/UTJ-berat pada sampel adalah 16,39 yang menunjukkan bahwa UTJ-ringan sangat dominan. Elemen radioaktif terdeteksi pada kadar menengah dengan rerata konsentrasi U dan Th sebesar 28,75 ppm dan 0,21 ppm secara berurutan.

Presisi

Berdasarkan syarat keberterimaan presisi pada studi ini, maka sebagian besar analit lolos uji presisi. Kedua unsur jarang bernomor atom rendah yaitu litium dan niobium tidak presisi dengan RSD >> 2/3 CV_{Horwitz}. RSD ltrium dan lutetium yang merupakan anggota UTJ hanya sedikit melebihi syarat keberterimaan presisi namun tidak bisa dilanjutkan dalam proses berikutnya. Diantara elemen radioaktif, analit Th dikategorikan presisi namun U tidak berdasarkan ketentuan yang ditetapkan. Dengan demikian, terdapat empat belas konsentrasi analit yang dianggap pantas untuk

ditetapkan sebagai nilai informasi dari calon IRM ini.

Penentuan Nilai Rujukan

Konsentrasi rujukan suatu bahan referensi terdiri dari dua kelas. Nilai referensi bisa ditetapkan ketika bahan referensi tersebut telah melalui uji intra-laboratorium dan antar laboratorium. Pada sisi lain, kandungan suatu bahan referensi hanya dapat dikategorikan sebagai nilai informasi jika tidak melalui uji banding antar laboratorium (Jochum dkk., 2016). Kelimpahan analit dari calon IRM pada studi ini merupakan nilai informasi berdasarkan aturan tersebut. Konsentrasi analit pada SS Pang 10 sebagai salah satu IRM di Laboratorium Pusat Survei Geologi yang bermatriks sedimen aliran payau telah ditingkatkan dari nilai informasi menjadi nilai referensi melalui uji banding yang melibatkan empat laboratorium eksternal berskala nasional (Irzon dan Kurnia, 2019).

Rentang ketidakpastian secara umum menggambarkan kisaran ketidakakuratan dari suatu set pengukuran. Nilai ketidakpastian harus dicantumkan dalam suatu nilai referensi terkait dengan kemungkinan adanya inhomogenitas antar pengukuran maupun antar sampel. Standar deviasi dari pengulangan pengukuran telah dijadikan rentang ketidakpastian pada beberapa penelitian sebelumnya (Désenfant dan Priel, 2017; Irzon dan Kurnia, 2019). Derajat ketepatan suatu nilai informasi ataupun nilai referensi terindikasi dari rendahnya kisaran ketidakpastian dan sebaliknya. Oleh sebab itu, nilai informasi bahan referensi internal pada studi ini adalah rataan delapan kali pengulangan pengukuran berikut standar deviasinya. Nilai informasi empat belas analit pada calon IRM terangkum dalam Tabel

4. Optimasi proses preparasi sampel, *set-up* perangkat pengukuran, dan penambahan jumlah pengulangan analisis dijadikan solusi untuk memperbaiki derajat ketidakpastian.

Tabel 4 Nilai informasi pada IRM yang dipelajari.

Analit	Nilai informasi (ppm)			Analit	Nilai informasi (ppm)		
La	27,37	±	0,42	Tb	0,30	±	0,02
Ce	54,10	±	2,92	Dy	1,37	±	0,07
Pr	7,44	±	0,56	Ho	0,15	±	0,02
Nd	18,56	±	1,43	Er	0,56	±	0,04
Sm	5,10	±	0,36	Tm	0,10	±	0,01
Eu	0,03	±	0,00	Yb	0,76	±	0,05
Gd	3,57	±	0,22	Th	28,75	±	1,73

5. KESIMPULAN

Sampel bermatriks granit teralterasi dari Tambang Pemali di Pulau Bangka telah diambil, melalui proses homogenisasi, dikemas, dan diperiksa secara acak untuk menjadi bahan referensi internal menggunakan perangkat ICP-MS. Limit deteksi berada pada kisaran ppb yang membuktikan tingkat deteksi tinggi dari perangkat yang digunakan. Pengukuran elemen Cs dianggap tidak akurat berdasarkan uji dua buah CRM. Berdasarkan syarat presisi pengukuran pada studi ini, terdapat 14 konsentrasi analit yang dapat dijadikan rujukan berupa nilai informasi. Bahan referensi internal ini telah siap dipergunakan sebagai pendamping CRM pada analisis sampel dengan matriks yang sesuai. Nilai rujukan pada studi ini merupakan nilai informasi yang dapat ditingkatkan menjadi nilai referensi melalui uji antar laboratorium pada masa yang akan datang.

UCAPAN TERIMAKASIH

Biaya studi ini diperoleh dari kegiatan Bidang Geosains di Pusat Survei Geologi. Penulis mengucapkan terimakasih kepada Kepala Pusat Survei Geologi yang telah memberi izin publikasi. Kepada PT Timah Tbk diucapkan terimakasih atas izin untuk mengambil sampel dari Tambang Pemali dan bantuan selama penulis berada di Bangka dan Belitung. Ucapan terimakasih atas bantuan pada kegiatan lapangan kepada Dr. Purnama Sendjaja, Bapak Joko Subandrio, dan Bapak Verry E. Setiawan. Bapak Kurnia telah membantu mengarahkan analisis hingga berjalan optimal.

DAFTAR PUSTAKA

- Argyraki, A., & Kelepertzis, E. (2014). Urban soil geochemistry in Athens, Greece: the importance of local geology in controlling the distribution of potentially harmful trace elements. *Science of the Total Environment*, 482, 366-377.
- Baydoun, R., El Samad, O., Nsouli, B., & Younes, G. (2018). Method validation for the determination of fraction of modern (F14C) in wood samples using conventional method. *Geochronometria*, 45(1), 68-73.
- Christl, M., Vockenhuber, C., Kubik, P. W., Wacker, L., Lachner, J., Alfimov, V., & Synal, H. A. (2013). The ETH Zurich AMS facilities: Performance parameters and reference materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 294, 29-38.
- Cobbing, E. J. (2005). Granites. *Geological Society, London, Memoirs*, 31(1), 54-62.
- Désenfant, M., & Priel, M. (2017). Reference and additional methods for measurement uncertainty evaluation. *Measurement*, 95, 339-344.
- Eichbaum, K., Brinkmann, M., Nuesser, L., Gembé, C., Ohlig, M., Buchinger, S., ... & Hollert, H. (2018). In vitro tools for the toxicological evaluation of sediments and dredged materials: intra-and inter-laboratory comparisons of chemical and bioanalytical methods. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(5), 4037-4050.

Empat Belas Konsentrasi Rujukan Utj Dan Th Pada Bahan Acuan Standar Internal Bermatriks Granit Teralterasi

(Ronaldo Irzon, Shofi Andriani)

- Eka, N., Retno, S. and Rohman, A. (2012). Validation and quantitative analysis of cadmium and lead in snake fruit by flame atomic absorption spectrophotometry. *International Food Research Journal*, 19(3), 937-940.
- Fatimah, S. F., Edityaningrum, C. A., Istyqomah, W. N., Gandjar, I. G., & Nurani, L. H. (2020). Validasi Metode Kromatografi Lapis Tipis (KLT)-Densitometri untuk Penetapan Kadar β -Karoten dalam Tablek Kunyah Ekstrak Spirulina platensis. *Jurnal Ilmiah Ibnu Sina*, 5(1), 137-148.
- Fraga, I. C. S., Ribeiro, C. M., Sobral, S. P., Dias, J. C., Gonçalves, M. A., Borges, P. P., & Gonzaga, F. B. (2012). Certified reference material of bioethanol for metrological traceability in electrochemical parameters analyses. *Talanta*, 99, 99-103.
- Groenenberg, J. E., Römkens, P. F., Zomeren, A. V., Rodrigues, S. M., & Comans, R. N. (2017). Evaluation of the single dilute (0.43 M) nitric acid extraction to determine geochemically reactive elements in soil. *Environmental science & technology*, 51(4), 2246-2253.
- Hackley, P. C., Araujo, C. V., Borrego, A. G., Bouzinos, A., Cardott, B. J., Cook, A. C., ... & Valentine, B. J. (2015). Standardization of reflectance measurements in dispersed organic matter: Results of an exercise to improve interlaboratory agreement. *Marine and Petroleum Geology*, 59, 22-34.
- Hayun, H., Maggadani, B. P., & Amalina, N. (2016). Determination of sibutramine adulterated in herbal slimming products using TLC densitometric method. *Indonesian Journal of Pharmacy*, 27(1), 15.
- Hidayat, D., & Novita, N. P. I. (2012). Sebaran Kandungan Logam Berat Cd pada Sedimen di Muara Sungai Way Kuala Bandar Lampung. *Molekul*, 7(1), 82-88.
- Horstwood, M. S., Košler, J., Gehrels, G., Jackson, S. E., McLean, N. M., Paton, C., ... & Schoene, B. (2016). Community-derived standards for LA-ICP-MS U-(Th)-Pb geochronology—Uncertainty propagation, age interpretation and data reporting. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(3), 311-332.
- 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. (2017). Pembuatan Material Acuan Internal Berupa Batuan Pada Zona Kaolinisasi dari Kokap Kulon Progo Menggunakan ICP-MS. *Jurnal Standardisasi*, 19(2), 103-112.
- Irzon, R. (2018). Penentuan Nilai Komposisi Acuan Standar Geokimia Internal dengan Matriks Andesit dari Hargorejo, Kulon Progo. *Jurnal Standardisasi*, 20(2), 107-118.
- Irzon, R., Syafri, I., Hutabarat, J., Sendjaja, P., & Permanadewi, S. (2018). Heavy metals content and pollution in tin tailings from Singkep Island, Riau, Indonesia. *Sains Malaysiana*, 47(11), 2609-2616.
- Irzon, R., & Kurnia, K. (2019). Penajaman Nilai Acuan Standar Internal SS Pang 10 Melalui Uji Banding Laboratorium. *Jurnal Standardisasi*, 21(2), 125-134.
- Irzon, R., Kurnia, K., & Haryanto, A. D. (2020). Presisi Pengukuran Produk Samping Tambang Timah Nudur Menggunakan Analisis XRF dan Peluang Ekonomi Produknya. *Jurnal Teknologi Mineral dan Batubara*, 16(2), 69-79.
- Koesmawati, T. A., Buchari, B., Amran, M. B., & Kardono, L. B. (2013). Determination of Total Arsenic in Indonesian Tuna Fish Sample. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 3(7), 116.
- 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.
- Li, X. H., Long, W. G., Li, Q. L., Liu, Y., Zheng, Y. F., Yang, Y. H., ... & Tao, H. (2010). Penglai zircon megacrysts: a potential new working reference material for microbeam determination of Hf–O isotopes and U–Pb age. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 34(2), 117-134.

- Mangga, S. A., & B. Djamal. (1994). *Peta Geologi Lembar Bangka Utara, Sumatera*. Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi.
- Mermet, J. M., & Granier, G. (2012). Potential of accuracy profile for method validation in inductively coupled plasma spectrochemistry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 76, 214-220.
- Nassar, N.T., Du, X., & Graedel, T.E. (2015). "Criticality of the rare earth elements." *Journal of Industrial Ecology*, 19(6), 1044-1054.
- Nazaratul, A. A. S., Mohd, S. H., Mohd, S. E., Siong, W. B., Shamsiah, A. R., Azian, H., & Shakirah, A. S. (2013). Instrumental neutron activation analysis of marine sediment in-house reference material. *Journal of Nuclear and Related Technologies*, 10(1), 1-7.
- Ng, S. W. P., Whitehouse, M. J., Roselee, M. H., Teschner, C., Murtadha, S., Oliver, G. J., ... & Chang, S. C. (2017). Late Triassic granites from Bangka, Indonesia: a continuation of the main range granite province of the South-East Asian tin belt. *Journal of Asian Earth Sciences*, 138, 548-561.
- Neymark, L. A., Holm-Denoma, C. S., & Moscati, R. J. (2018). In situ LA-ICPMS U–Pb dating of cassiterite without a known-age matrix-matched reference material: Examples from worldwide tin deposits spanning the Proterozoic to the Tertiary. *Chemical Geology*, 483, 410-425.
- Styarini, D., Zuas, O., & Hamim, N. (2011). Validation and uncertainty estimation of analytical method for determination of benzene in beverages. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 6(3), 159-172.
- Suda, Y., Grebennikov, A. V., Kuzmin, Y. V., Glascock, M. D., Wada, K., Ferguson, J. R., ... & Saito, N. (2018). Inter-laboratory validation of the WDXRF, EDXRF, ICP–MS, NAA and PGAA analytical techniques and geochemical characterisation of obsidian sources in northeast Hokkaido Island, Japan. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 17, 379-392.
- Sunanti, S. T., & Supriyanto, C. (2013). Penetapan nilai kandidat in-house reference material (RM) ZrO₂. *Jurnal Sains dan Teknologi Nuklir Indonesia (Indonesian Journal of Nuclear Science and Technology)*, 14(1), 23-36.
- Susanti, S., Evridianto, A. H., Asmara, I. D. Y., & Djalil, A. D. (2014). Penetapan Kadar Ibuprofen dalam Tablet Serta Aplikasinya pada Plasma Tikus Jantan Wistar Secara In Vitro dengan Metode KCKT. *Molekul*, 9(2), 175-182.
- Utami, A. R. (2017). Verifikasi Metode Pengujian Sulfat Dalam Air dan Air Limbah Sesuai SNI 6989.20: 2009. *Teknologi Proses dan Inovasi Industri*, 2(1), 19-25
- Zhu, Y., Narukawa, T., Inagaki, K., Miyashita, S. I., Kuroiwa, T., Ariga, T., ... & Lim, Y. (2017). Development of a certified reference material (NMIJ CRM 7203-a) for elemental analysis of tap water. *Analytical Sciences*, 33(3), 403-407.