

PEMBUATAN DAN SERTIFIKASI CRM-INHOUSE ZIRKONIL KLOORIDA HASIL PROSES MINERAL ZIRKON

Samin, Sajimo, Supriyanto, Isman Mulyadi T.

Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan – BATAN, Jl.Babarsari, Kotak Pos 6101 ykbb, Yogyakarta
samin@batan.go.id.

ABSTRAK

PEMBUATAN DAN SERTIFIKASI CRM-INHOUSE ZIRKONIL KLOORIDA HASIL PROSES MINERAL ZIRKON. Telah dilakukan pembuatan dan sertifikasi bahan acuan bersertifikat (CRM) zirkonil klorida hasil proses mineral zirkon Kalimantan. Mineral zirkon diproses dalam Feeder dengan kecepatan 17 kg/jam, maka diperoleh konsentrat zirkon. Konsentrat zirkon dicampur dengan NaOH, NaF, Na_2CO_3 dan H_2O . Campuran dilebur dalam Furnace pada suhu 750°C selama 2 jam. Leburan dilindi menggunakan aquadest. Hasil pelindian dilakukan pengendapan selama 24 jam. Padatan dipisahkan dari filtratnya dan kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C selama 3 jam dan diperoleh natrium zirkonat. Natrium zirkonat dilakukan pelindian dengan HCl, diperoleh larutan zirkonil klorida, dan kemudian diuapkan, sehingga diperoleh larutan zirkonil klorida pekat. Larutan ini dilakukan kristalisasi maka diperoleh kristal zirkonil klorida. Kristal zirkonil klorida dicuci dengan etanol sehingga diperoleh kristal zirkonil klorida berwarna putih. Kristal ini dikeringkan dalam oven pada suhu 90°C , digerus dengan stainless steel, diayak lolos 100 mesh, dihomogenkan dengan homogenizer dan dilakukan uji homogenasi dan stabilisasi dengan metode statistik. Kristal zirkonil klorida distandardisasi dengan menggunakan standar $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ buatan E.Merck, meliputi uji senyawa kimia dengan Spektrometri XRD, uji komposisi, kadar air Kristal dan uji berat jenis. Berdasarkan evaluasi data uji homogenasi dan stabilisasi, kandidat CRM Zirkonil klorida sudah homogen, stabil dan memenuhi syarat sebagai CRM. Dibandingkan dengan standar zirkonil klorida, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, CRM kristal zirkonil klorida mempunyai komposisi kimia (96,263 %), kadar air kristal (98,625 %) dan berat jenis (97,190 %) mirip sama. Sertifikat parameter uji dalam CRM zirkonil klorida dari 7 laboratorium terakreditasi dengan metode statistik diperoleh konsentrasi Zr : $(27,357 \pm 0,007)$ %, Hf : $(0,625 \pm 0,0006)$ %, Ti : $(0,005 \pm 0,00006)$ %, Si : $(0,071 \pm 0,0009)$ %, Cl : $(22,442 \pm 0,186)$ %, Mg : $(0,097 \pm 0,0156)$ %, Na : $(0,072 \pm 0,0002)$ %, Mo : $(0,012 \pm 0,0001)$ %, dan H_2O : $(44,716 \pm 0,199)$ %.

Kata Kunci : Sertifikasi, CRM-Inhouse, zirkonil klorida, mineral zirkon.

ABSTRACT

THE PREPARATION AND CERTIFICATION OF ZIRCONYL CHLORIDE CRM-INHOUSE FROM PROCESS RESULT OF ZIRCON MINERAL. The preparation and certification of the zirconyl chloride certified reference material (CRM) has been carried out from the raw material of the zircon mineral. The zircon mineral was processing in the Feeder with the velocity of 17 kg/hour and produced the zircon concentrate. The zircon concentrate was mixed with NaOH, NaF, Na_2CO_3 and H_2O . The mixture was melted in the Furnace at 750°C for 2 hours. The results of molten was pressed with aquadest and then was precipitated for 24 hours. The solid was separated from the filtrate, and then it was dried in the Oven at 105°C for 3 hours, those result was called sodium zirconate. Sodium zirconate was leaching with HCl, it was found the zirconyl chloride solution and then was evaporated it was found the zirconyl chloride concentrated solution. This solution was crystallized, then obtained the zirconyl chloride crystal. It was washed with ethanol, so retrieved the crystal white zirconyl chloride. The crystal white zirconyl chloride was dried in the Oven at 90°C , it was crushed with stainless steel pounder and sieved to 200 mesh of the particle size. The crystal white zirconyl chloride was stirred up to homogenous in the Homogenizer. Next was treated the homogenization and the stabilisation testing with statistically method. Zirconyl chloride crystals was standardized by using standard $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ made in E. Merck. were include the chemical compounds test with XRD Spectrometry, the composition the content of crystals and the specific gravity. From the evaluation of the homogenization and stabilisation testing, the crystal zirconyl chloride was homogen, stable and it was fulfil to physically behavior as CRM. Compared with the standard zirconyl chloride, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, the XRD spectra and chemical composition (96,263%), the content of crystals (98,625%) and specific gravity (97,190 %) of the zirconyl chloride crystal were neraly same respectively. Certificate of the parameters testing results in the CRM the zirconyl chloride crystal from 7 accredited Laboratories with statistically method were resulted 10 parameters are the concentration of Zr : $(27,357 \pm 0,007)$ %, Hf : $(0,625 \pm 0,0006)$ %, Ti : $(0,005 \pm 0,00006)$ %, Si : $(0,071 \pm 0,0009)$ %, Cl : $(22,442 \pm 0,186)$ %, Mg : $(0,097 \pm 0,0156)$ %, Na : $(0,072 \pm 0,0002)$ %, Mo : $(0,012 \pm 0,0001)$ %, and H_2O : $(44,716 \pm 0,199)$ %.

Keywords : Certification, CRM-Inhouse zirconyl chloride, zircon mineral

PENDAHULUAN

Untuk dapat meyakinkan kualitas zirkonil klorida hasil pengolahan sumber daya alam lokal kepada pelanggan, sangat diperlukan data standardisasi dan sertifikasi yang menjamin kualitas produk tersebut[1]. Hingga saat ini PSTA-BATAN belum mempunyai data standardisasi dan sertifikasi zirkonil klorida hasil pengolahan pasir zirkon Kalimantan. Untuk memperoleh zirkonil klorida yang memenuhi standar, maka perlu dilakukan pembuatan zirkonil klorida dari pasir zirkon, zirkonil klorida tersebut dipreparasi (hingga kering, lolos 100 mesh), dihomogenkan, kemudian dilakukan standardisasi[2]. Agar dapat memiliki data uji kualitas yang lengkap perlu dilakukan uji fisis dan kimia (3). Berbagai parameter yang dapat digunakan untuk standadisasi yaitu uji kandungan air kristal, kadar unsur dan intensitas spektra XRD. Untuk uji kandungan air kristal dilakukan dengan metode gravimetri. Uji komposisi jenis dan kadar unsur yang dapat dilakukan dengan metode XRF, AAN, AAS. Uji struktur senyawa dilakukan uji spektrum senyawa dengan metode XRD. Dengan metode spektrometri XRD dapat ditentukan jenis senyawa bahan uji, asalkan memiliki standar yang digunakan sebagai pembanding (4). Untuk uji tingkat kemurnian dilakukan pengujian dengan metode XRF dan untuk sertifikasi kadar unsur-unsur baik logam maupun non logam dilakukan dengan uji banding antar laboratorium kemudian diolah dengan metode statistic (4). Untuk penentuan kadar unsur dapat dilakukan dengan berbagai metode uji yaitu metode AAN, spektrometri sinar X, AAS, UV-Vis, HPLC dan potensiometri ISE. Unsur-unsur pengotor logam dan non logam yang dilakukan penelitian adalah U, Th, Zr, Hf, Na, Si, Fe, Ti, Mo[3]. Untuk mendukung kegiatan *pilot plant* pembuatan Zirkonia di PTAPB-BATAN, maka sangat diperlukan adanya data uji kualitas pada setiap tahapan proses pengolahan untuk mengontrol kualitas produk zirconia yang dihasilkan.

Salah satu kegunaan zirkon adalah untuk bahan pelapis pada bahan bakar uranium berbentuk kernel/bola[5]. Seperti telah kita ketahui bahwa pada bahan bakar Reaktor Suhu Tinggi (RST), membutuhkan bahan uranium yang berbentuk kernel atau bola. Bahan kernel tersebut supaya tahan suhu tinggi perlu dilapisi oleh suatu bahan pelapis yang tahan suhu, dan salah satu bahan pelapis yang dapat digunakan adalah zirkon karbida (ZrC). Secara prinsip, Zirkon karbida dibuat dari serbuk zirkon ditambah serbuk grafit, dipanaskan pada suhu tertentu sehingga menjadi zirkon karbida (ZrC). Serbuk zirkon ini dibuat dari pasir zirkon yang berasal dari alam sehingga masih banyak mengandung pengotor. Sebagai pelapis kernel bahan bakar RST, zirkonium harus memenuhi persyaratan yang telah ditentukan[5]. Kegunaan logam zirkonium selain sebagai bahan kelongsong bahan bakar reaktor juga sebagai bahan struktur

reaktor. Zirkonium merupakan logam yang mempunyai ketahanan korosi yang besar, baik terhadap asam maupun terhadap basa pada berbagai suhu dan konsentrasi sehingga berfungsi sebagai pelindung bahan bakar reaktor nuklir[6]. Zirkonium juga mempunyai tampang lintang serapan neutron yang sangat kecil sehingga dapat digunakan untuk bahan struktur di dalam reaktor nuklir. Adanya unsur pengotor seperti hafnium, boron, kadmium, besi, aluminium, titanium, timbal, dll. dalam kelongsong dapat mengurangi efektifitas reaksi bahan bakar nuklir dengan neutron di dalam reaktor nuklir. Oleh karena itu, analisis unsur pengotor dalam zirkonil klorida sangat penting untuk dilakukan[7]. Untuk memperoleh hasil uji yang dapat diandalkan, maka peralatan yang digunakan terlebih dahulu diverifikasi, sehingga penunjukkan alat diyakini benar.

Setelah diverifikasi peralatan uji yang digunakan telah dikalibrasi secara periodik dan hasil kalibrasinya memuaskan[8]. Selain itu untuk mendukung kehandalan data hasil uji, metode uji yang digunakan harus tervalidasi dan bahan standar yang digunakan tidak kadaluarsa. Pada penelitian ini metode uji yang akan digunakan dilakukan validasi menggunakan bahan acuan standar yang mirip matriksnya. Indikator validasi metode yang akan didapatkan adalah batas deteksi, akurasi, presisi dan daerah kerja[3]. Mengacu RENSTRA PTAPB BATAN 2010-2014[9] adalah : “Terwujudnya iptek akselerator dan proses bahan untuk peningkatan nilai tambah sumber daya alam lokal dan mendukung penyediaan energi berwawasan lingkungan” maka dengan mengolah mineral zirkon menjadi zirkonil klorida, kemudian dilakukan standardisasi, homogenasi dan sertifikasi, maka akan diperoleh CRM-Inhouse zirkonil klorida. Pelaksanaan standardisasi dan sertifikasi zirkonil klorida berdasarkan pada Pedoman Standardisasi dan Sertifikasi Bahan Pembanding pada ISO GUIDE 35-2006[10], peralatan yang akan digunakan untuk standardisasi, homogenasi dan sertifikasi zirkonil klorida adalah XRD, gravimetri, XRF, HPLC, AAN, HPLC[2,12,13]. Pengolahan data standardisasi dan sertifikasi dilakukan dengan metode statistic[2,11].

TATA KERJA

Bahan Mineral zirkon Kalimantan sebanyak 40 kg diolah menjadi konsentrat zirkon. Konsentrat zirkon dilebur dengan NaOH, NaF, Na₂CO₃ dalam tungku pada suhu 750 °C selama 90 menit. Leburan konsentrat zirkon dilindi dengan aquadest, natrium silikat dan pengotor lainnya dipisahkan, sehingga diperoleh natrium zirkonat yang bebas silikat dan pengotor lain. Natrium zirkonat dilindi dengan HCl, sehingga diperoleh larutan zirkonil klorida encer (Zr : 10 g/l). Pemekatan larutan zirkonil klorida (Zr : 40 g/l). Kristalisasi larutan zirkonil klorida pekat tahap I

yang dilakukan dengan pemanasan dan pemvakuman. Pemisahan kristal zirkonil klorida tahap I dengan sentrifugasi, diperoleh kristal zirkonil klorida. Pelarutan kristal zirkonil klorida tahap I. Pemekatan larutan zirkonil klorida dengan sistem vakum. Kristalisasi larutan zirkonil klorida tahap II. Pemisahan kristal zirkonil klorida tahap II dengan sentrifugasi. Pencucian kristal zirkonil klorida tahap II dengan etanol, sehingga diperoleh kristal zirkonil klorida berwarna putih. Pengeringan kristal zirkonil klorida Penggerusan kristal zirkonil klorida. Pengayakan kristal zirkonil klorida lolos 100 mesh. Homogenasi kristal zirkonil klorida. Standardisasi kristal zirkonil klorida dengan standar zirkonil klorida ($ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$) buatan E. Merck. Uji homogenasi kristal zirkonil klorida. Evaluasi data uji standardisasi zirkonil klorida yang dibandingkan dengan data XRD standar $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$. Pemeraman kristal zirkonil klorida dalam kondisi ruangan yang terkendali. Penimbangan kristal zirkonil klorida dengan kemasan 20 g sebanyak 20 botol untuk uji banding antar laboratorium secara duplo. Distribusi kristal zirkonil klorida ke 7 laboratorium terakreditasi untuk dilakukan uji banding. Pengumpulan data uji komposisi dari berbagai laboratorium dan melakukan evaluasi data uji komposisi zirkonil klorida dari 7 Laboratorium.

1. Uji homogenitas dengan metode statistik :
 - a. Menentukan harga *Mean Square Between* (MSB)
 - b. Menentukan harga *Mean Square Within* (MSW)
 - c. Menentukan harga $F = (MSB / MSW)$

Sampel dinyatakan homogen jika $F_{hitung} < F_{tabel}$

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

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

2. Uji stabilitas dengan metode statistik

$$\left| \bar{X}_i - \bar{X}_{HM} \right| < 0,3nIQR \quad (3)$$

\bar{X}_i = rerata sampel hasil uji kedua

\bar{X}_{HM} = rerata sampel hasil uji homogenitas

0,3 = konstante yang ditetapkan oleh APLAC

$nIQR$ = selisih antara kuartil 3 dan kuartil 1 yang ternormalisasi.

3. Sertifikasi kadar unsur dan CRM-zirkonil klorida

Untuk sertifikasi, kandidat bahan acuan didistribusi kepada 7 laboratorium uji untuk analisis. Menghitung komposisi kadar unsur dari berbagai laboratorium dengan metode statistik :

Perhitungan rerata kadar unsur (\bar{X} rata-rata) digunakan persamaan :

$$\bar{X} = \sum W_i X_i \quad (4)$$

$$W_i = \frac{W'}{\sum_{i=1}^p W_i'} \quad (5)$$

$$W' = \frac{1}{\mu^2} \quad (6)$$

Perhitungan ketidakpastian (μ) digunakan persamaan

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

\bar{x} : rerata kadar unsur

x_i : data kadar unsure dari setiap Laboratorium

W : berat unsur

μ : ketidakpastian pengukuran unsur

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada Tabel 1, kadar air dalam sampel zirkonil klorida berbeda 6,2 % dengan standar ($ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$), perbedaan ini di bawah 10 %.

Tabel 1. Kadar air dalam sampel zirkonil klorida dan standar.

Sampel/Standar	Kadar Air (%)	Rerata (%)	Perbedaan (%)
Sampel	44,932	44,716 ± 0,199	6,2
	44,850		
	44,702		
	44,688		
	44,409		
Standar	47,426	47,812 ± 0,086	
	47,335		
	47,508		

Pada Tabel 2, kadar air kristal dalam sampel zirkonil klorida berbeda 1,25 % dengan standar ($ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$), perbedaan ini masih di bawah 10 %.

Tabel 2. Kadar air kristal dalam sampel zirkonil klorida dan standar.

Sampel/Standar	Kadar Air kristal (mol)	Rerata (mol)	Perbedaan (%)
Sampel	7,883	7,90 ± 0,199	1,25
	7,91		
	7,91		
	7,90		
	7,88		
Standar	8	8	

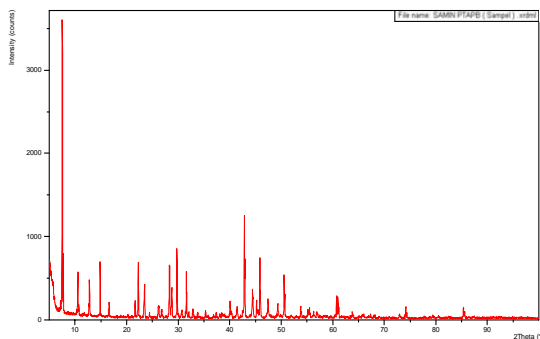
Tabel 3. Berat Jenis sampel zirkonil klorida dan standar.

Sampel/Standar	Berat Jenis (g/cm ³)	Rerata (g/cm ³)	Perbedaan (%)
Sampel	1,82	1,836	4,3
	1,83		
	1,82		
	1,84		
	1,87		
Standar	1,75	1,76	
	1,78		
	1,76		

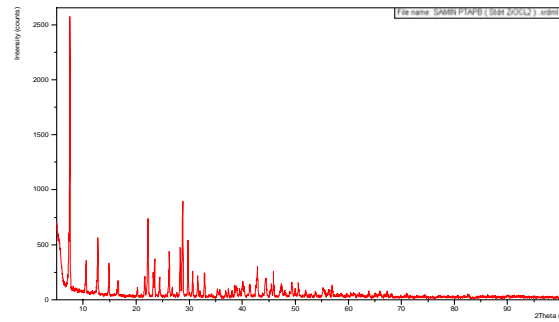
Pada Tabel 3, berat jenis sampel zirkonil klorida berbeda 4,3 % dengan standar (ZrOCl₂ · 8 H₂O), perbedaan ini masih jauh di bawah 10 %.

Dibandingkan dengan standar, menurut data kadar air (Tabel 1), kadar air kristal (Tabel 2) dan berat jenis (Tabel 3), kualitas zirkonil klorida hasil olah mineral zirkon cukup baik.

Spektra XRD kandidat CRM zirkonil klorida (Gambar 1) mirip sama dengan standar zirkonil klorida buatan E-Merck Jerman (Gambar 2). Berdasarkan data pada Gambar 1 senyawa kimianya adalah ZrOCl₂ · 8 H₂O.



Gambar 1. Spektra XRD zirkonil klorida, hasil proses mineral zircon.



Gambar 2. Spektra XRD standar zirkonil klorida (ZrOCl₂ · 8 H₂O) buatan E.Merck.

Uji Homogenitas Zirkonil Klorida[12,13]

Sampel kandidat CRM zirkonil klorida dalam jumlah 2 kg dihomogenkan, kemudian dibagi dan dimasukkan kedalam beberapa wadah. Selanjutnya dipilih sejumlah ($n \geq 10$). kemasan secara acak. Dari setiap wadah (subsampel) dihomogenkan kembali dan diambil dua bagian untuk dianalisis secara duplo, kemudian dihitung nilai variansi dari pengambilan sampel dan variansi dari keberulangan analisis. Kedua nilai tersebut masing-masing diperoleh dari *MSB* dan *MSW*.

Tabel 4. Data uji homogenitas zirkonil klorida, parameter unsur major (Kadar Zr) untuk penentuan MSB[12].

No	Kadar Zr (%)		$a_i + b_i$	$\frac{(a_i+b_i)-\bar{X}}{(a_i+b_i)}$	$\frac{\{(a_i + b_i)-\bar{X}\}^2}{(a_i + b_i)}$
	a	b			
1.	27,9071	27,4045	55,3116	0,40498	0,1640088
2.	27,3928	27,1699	54,5627	-0,34392	0,118280966
3.	27,2055	27,3464	54,5519	-0,35472	0,125826278
4.	27,3641	27,8617	55,2258	0,31918	0,101875872
5.	27,879	27,2835	55,1625	0,25588	0,065474574
6.	27,4211	27,7288	55,1499	0,24328	0,059185158
7.	27,227	27,0851	54,3121	-0,59452	0,35345403
8.	27,1638	27,474	54,6378	-0,26882	0,072264192
9.	27,4213	27,4048	54,8261	-0,01047	0,00011
10	27,5641	27,7617	55,3258	0,05483	0,00301
Jumlah (Σ)			549,0662	3,552E-14	1,242565
Rerata (\bar{X})			54,90662	3,552E-15	0,1242565
MSB			0,069031		

Tabel 5. Data Uji Homogenitas zirkonil klorida, parameter unsur major (kadar Zr) untuk penentuan MSW[12].

No	Kadar Zr (%)		a _i - b _i	(a _i - b _i) - $\bar{X}_{(a_i - b_i)}$	{(a _i - b _i) - $\bar{X}_{(a_i - b_i)}$ } ²
	a	b			
1.	27,9071	27,4045	0,5026	0,50006	0,250060004
2.	27,3928	27,1699	0,2229	0,22036	0,04855853
3.	27,2055	27,3464	-0,1409	-0,14344	0,020575034
4.	27,3641	27,8617	-0,4976	-0,50014	0,25014002
5.	27,879	27,2835	0,5955	0,59296	0,351601562
6.	27,4211	27,7288	-0,3077	-0,31024	0,096248858
7.	27,227	27,0851	0,1419	0,13936	0,01942121
8.	27,1638	27,474	-0,3102	-0,31274	0,097806308
9.	27,4213	27,4048	0,0165	0,01396	0,000194882
10.	27,5641	27,7617	-0,1976	-0,20014	0,04005602
Jumlah (Σ)			0,0254	0	1,174662424
Rerata (\bar{x})			0,00254	1,665E-17	0,117466242
MSW			0,058733		

Berdasarkan data MSB pada Tabel 4 dan MSW pada Tabel 5 dapat diperoleh F_{hitung} :

$$F_{hitung} = \frac{MSB}{MSW} = 1,17534$$

$$F_{tabel} (p = 0,05 ; v_1 = 9 ; v_2 = 10) = 3,779$$

Jadi $F_{hitung} < F_{tabel}$, maka kandidat CRM zirkonil klorida sudah homogen.

Tabel 6. Data uji homogenitas zirkonil klorida, parameter unsur minor (Kadar Hf) untuk penentuan MSB[12].

No	Kadar Hf (%)		a _i + b _i	(a _i + b _i) - $\bar{X}_{(a_i + b_i)}$	{(a _i + b _i) - $\bar{X}_{(a_i + b_i)}$ } ²
	a	b			
1.	0,65886	0,65959	1,31845	0,0015524	2,40995E-06
2.	0,65840	0,65936	1,31776	0,0008674	7,52383E-07
3.	0,65660	0,65857	1,31518	-0,001722	2,96391E-06
4.	0,65855	0,65658	1,31513	-0,001772	3,13857E-06
5.	0,65948	0,65827	1,31775	0,000848	7,19783E-07
6.	0,66049	0,65774	1,31823	0,0013304	1,76996E-06
7.	0,65886	0,65737	1,31623	-0,000666	4,43023E-07
8.	0,65991	0,65770	1,31760	0,0007064	4,99001E-07
9.	0,65664	0,65875	1,31539	-0,001506	2,26683E-06
10.	0,65682	0,66043	1,31726	0,0003594	1,29168E-07
Jumlah (Σ)			13,1690	1,332E-15	1,50926E-05
Rerata (\bar{x})			1,3169	1,332E-16	1,50926E-06
MSB			8,38E-07		

Tabel 7. Data uji homogenitas zirkonil klorida, parameter unsur minor (kadar Hf) untuk penentuan MSW[12].

No	Kadar Hf (%)		a _i - b _i	(a _i - b _i) - $\bar{X}_{(a_i - b_i)}$	{(a _i - b _i) - $\bar{X}_{(a_i - b_i)}$ } ²
	a	b			
1.	0,65886	0,65959	-0,0007	-0,000760	5,76992E-07
2.	0,65840	0,65936	0,00097	-0,000995	9,89229E-07
3.	0,65660	0,65857	-0,002	-0,001995	3,98242E-06
4.	0,65855	0,65658	0,00197	0,0019484	3,79626E-06
5.	0,65948	0,65827	0,00121	0,0011804	1,39334E-06
6.	0,66049	0,65774	0,00275	0,0027284	7,44417E-06
7.	0,65886	0,65737	0,00149	0,0014664	2,15033E-06
8.	0,65991	0,65770	0,00221	0,0021864	4,78034E-06
9.	0,65664	0,65875	-0,0021	-0,002128	4,52668E-06
10.	0,65682	0,66043	0,00361	-0,00363	1,31958E-05
Jumlah (Σ)			0,00026	0	4,28356E-05
Rerata (\bar{x})			2,5E-05	0	4,28356E-06
MSW			2,14E-06		

Berdasarkan data MSB pada Tabel 6 dan MSW pada Tabel 7 dapat diperoleh F_{hitung} :

$$F_{hitung} = 0,391486$$

$$F_{tabel} (p = 0,05 ; v_1 = 9 ; v_2 = 10) = 3,779$$

Berdasarkan data uji homogenitas dengan parameter uji unsur major (kadar Zr) dan unsur minor (kadar Hf) , masing-masing $F_{hitung} < F_{tabel}$. Jadi sampel kandidat CRM zirkonil klorida sudah homogen.

Uji Stabilitas Kandidat CRM Zirkonil Klorida

Untuk uji stabilitas sebagai data pertama digunakan data kandungan analit dari hasil uji homogenitas. Data kedua diperoleh dengan melakukan analisis pada saat semua peserta telah uji banding antar laboratorium . Sampel dikatakan stabil jika antara data pertama dan kedua atau data pertama dan ketiga, tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan yang ditentukan dengan persamaan :

$$\left| \bar{X}_i - \bar{X}_{HM} \right| < 0,3n IQR$$

Untuk lebih memantapkan data uji stabilitas, dilakukan untuk unsur-unsur yang kadarnya major dan minor. Untuk unsur major dipilih zirkonium (Zr) dan untuk unsur minor dipilih Hf.

Tabel 8. Data uji stabilitas zirkonil klorida, parameter uji kadar Zr[12].

Kode	Kadar Zr (%)		Rerata
	a	b	
1	27,9071	27,4045	27,6558
2	27,3928	27,1699	27,28135
3	27,2055	27,3464	27,27595
4	27,3641	27,8617	27,6129
5	27,879	27,2835	27,58125
6	27,4211	27,7288	27,57495
7	27,227	27,0851	27,15605
8	27,1638	27,474	27,3189
	X-Hm		27,58525
2 bulan	27,6135	27,5789	27,5962
	X-i		27,5962
median	27,3928	27,4045	27,39865
3q	27,6135	27,5789	27,5962
1q	27,227	27,2835	27,25525
IQR	0,3865	0,2954	0,34095
n (tetapan)	0,7413		
nIQR	0,252746		
0,3 x nIQR	0,075824		
X i - X Hm	0,011		

Q : kuartil

IQR : selisih antara kuartil 3 dan kuartil 1 yang belum ternormalisasi.

Pada Tabel 8, nilai *nIQR* adalah 0.252746 % , maka $0,3 \times nIQR = 0,075824\%$. Selisih dua nilai rata-rata yang diperoleh (0,011%) lebih kecil dari 0,075824 % , maka sampel kandidat CRM zirkonil klorida dinyatakan stabil. Pada Tabel 9, nilai *nIQR* adalah 0,001102 % maka $0,3 \times nIQR = 0,000331\%$.

Tabel 9. Data uji stabilitas zirkonil klorida, parameter uji kadar Hf[12].

Kode	Kadar Hf (%)		Rerata
	a	b	
1	0,658858	0,659592	0,659225
2	0,658398	0,659367	0,6588825
3	0,656603	0,658573	0,657588
4	0,65855	0,656576	0,657563
5	0,659476	0,65827	0,658873
6	0,660491	0,657737	0,659114
7	0,658862	0,65737	0,658116
8	0,659908	0,657696	0,658802
9	0,656645	0,658747	0,657696
10	0,656825	0,660432	0,6586285
	X-Hm		0,6584488
2 bulan	0,6585	0,6589	0,6587
	X-i		0,6587
median	0,65855	0,658573	0,6585615
3q	0,659169	0,6591335	0,6591513
1q	0,657612	0,6577165	0,657664
IQR	0,001557	0,001417	0,0014872
n (tetapan)	0,7413		
nIQR	0,001102		
0,3 x nIQR	0,000331		
I X i - X Hm I	0,000251		

Karena selisih dua nilai rata-rata yang diperoleh 0,000251 % lebih kecil dari 0,000331 % , maka kandidat CRM zirkonil klorida dinyatakan stabil.

Jadi berdasarkan data uji stabilisasi pada Tabel 8 dan 9, kondisi sampel kandidat CRM zirkonil klorida hasil proses mineral zirkon sudah stabil.

Sertifikasi

Tabel 10. Sertifikasi perhitungan kadar Zr.

No. Lab	X_i	μ_i	W_i'	W_i	$W_i \cdot X_i$	$W_i^2 \mu_i^2$
1	27,000	0,703	2,0234354	0,000101	0,00272	5,028E-09
2	26,999	0,700	2,0408163	0,000102	0,00275	5,071E-09
3	27,260	0,010	10000	0,498493	13,5889	2,485E-05
4	27,419	0,575	3,0245747	0,000151	0,00413	7,516E-09
5	27,453	0,010	10000	0,498493	13,6851	2,485E-05
6	27,564	0,650	2,3668639	0,000118	0,00325	5,882E-09
7	27,432	0,140	51,020408	0,002543	0,06977	1,268E-07
Jumlah			20060,476			4,985E-05
X rerata					27,3567	
μ_x						0,0070604

Dari Tabel 10 diperoleh kadar Zr : $27,3567 \pm 0,007\%$

Tabel 11. Sertifikasi perhitungan kadar Hf.

No. Lab	X_i	μ_i	W_i'	W_i	$W_i.X_i$	$W_i^2 \mu_i^2$
1	0,658	0,00085	1384083,0	0,5751	0,3784	2,39E-07
2	0,53	0,01	10000	0,00416	0,0022	1,73E-09
3	0,58	0,001	1000000	0,41554	0,241	1,73E-07
4	0,588	0,0203	2426,6544	0,00101	0,0006	4,19E-10
5	0,656	0,010	10000	0,00416	0,0027	1,73E-09
Jumlah			2406509,7			4,16E-07
X rerata					0,6250	
μ_x						0,00064

Dari Tabel 11, diperoleh kadar Hf : $0,6250 \pm 0,0006\%$

Tabel 12. Sertifikasi perhitungan kadar Ti.

No. Lab	X_i	μ_i	W_i'	W_i	$W_i.X_i$	$W_i^2 \mu_i^2$
1	0,0048	0,00024	17361111,11	0,12315	0,00059	0,0000036
2	0,0048	0,00024	17361111,11	0,12315	0,00059	0,0000036
3	0,0057	0,0004	6250000	0,04433	0,00025	0,0000008
4	0,0056	0,0001	100000000	0,70936	0,00397	0,0000503
Juml			140972222,2			
	X rt				0,00541	
	μ_x					0,0000583

Dari Tabel 12, diperoleh kadar Ti : $0,0054 \pm 0,00005 \%$

Tabel 13. Sertifikasi perhitungan kadar Si.

No. Lab	X_i	μ_i	W_i'	W_i	$W_i.X_i$	$W_i^2 \mu_i^2$
1	0,0724	0,0032	97656,25	0,2357462	0,01707	0,00018
2	0,07	0,0023	189035,92	0,4563404	0,03194	0,00048
3	0,0715	0,0028	127551,02	0,3079134	0,02202	0,00026
Juml			414243,19			
	X rt				0,07103	
	μ_x					0,00092

Dari Tabel 13, diperoleh kadar Si : $0,071 \pm 0,0009\%$. Dengan cara yang sama diperoleh kadar Cl : $22,4420 \pm 0,1860 \%$, kadar Mg : $0,0966 \pm 0,0156 \%$, Na : $0,0715 \pm 0,0002 \%$, Mo : $0,0115 \pm 0,0001 \%$.

Tabel 14. Sertifikat kadar unsur dan ketidakpastian dalam CRM Zirkonil klorida.

No	Parameter	Konsentrasi (%)	Ketidakpastian (%)
1	ZrOCl ₂ 8 H ₂ O	96,263 %	0,0100
2	Zr	27,357	0,007
3	Hf	0,625	0,0006
4	Ti	0,005	0,00006
5	Si	0,071	0,0009
6	Cl	22,442	0,1860
7	Mg	0,097	0,0156
8	Na	0,072	0,0002
9	Mo	0,012	0,0001
10	H ₂ O	44,716	0,199

KESIMPULAN

Zirkonil klorida hasil proses mineral zirkon mempunyai komposisi kimia (96,263 %), kadar air kristal (98,625 %) dan berat jenis (97,190 %) mirip sama dengan standar zirkonil klorida, $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$. Berdasarkan evaluasi data uji homogenitas dan stabilitas dengan metode statistik, kristal zirkonil klorida sudah memenuhi persyaratan sebagai bahan acuan bersertifikat (CRM) inhouse. Sertifikat parameter uji dalam CRM zirkonil klorida dari 7 laboratorium terakreditasi dengan metode statistik diperoleh konsentrasi $Zr : (27,357 \pm 0,007) \%$, $Hf : (0,625 \pm 0,0006) \%$, $Ti : (0,005 \pm 0,00006) \%$, $Si : (0,071 \pm 0,0009) \%$, $Cl : (22,442 \pm 0,186) \%$, $Mg : (0,097 \pm 0,0156) \%$, $Na : (0,072 \pm 0,0002) \%$, $Mo : (0,012 \pm 0,0001) \%$ dan $H_2O : (44,716 \pm 0,199) \%$.

UCAPAN TERIMA KASIH

Dengan tersusunnya makalah ini, penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada Kementerian Ristek yang telah membiayai penelitian ini melalui PKPP, dengan Keputusan Menristek RI Nomor 315/M/Kp/XII/2011, tanggal 30 Desember 2011. Penulis juga mengucapkan banyak terima kasih kepada Sdr. Ir. Budi Sulistio, Taryadi, Agus Sulistiono, Sri Hartati, Rosidi ST, Sukirno ST, Sutanto WW, Mulyono, Farida Ernawati, Samiardjo, Pusat Survey Geologi-Bandung, Pusat Tekmira-Bandung, dan PT Sukofindo yang telah membantu pelaksanaan penelitian ini sampai selesai.

DAFTAR PUSTAKA

1. Samin, Susanna TS, Supriyanto, *Pembuatan dan Sertifikasi Bahan Acuan Standar Natrium Zirkonat*, Prosiding JASA-KIAI, Yogyakarta, 2011.
2. Supriyanto, Samin, *Validasi Spektrofotometri Serapan Atom Pada Analisis Zr dan Pengotor dalam bahan Standar $ZrOCl_2$* , Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah, Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir, Yogyakarta, 2013.
3. Samin, Susanna, Supriyanto, *Sertifikasi Pasir Zirkon Kalimantan*, Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah, Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir, Yogyakarta, Diterbitkan oleh Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan –BATAN, Yogyakarta, 2013.
4. Sujarwo, *Infrastruktur Metrologi Kimia dan Pemenuhan Kebutuhan Bahan Acuan untuk Pengujian Kimia Pusat Penelitian Kimia – LIPI*, 2012.
5. Sukarsono, *Review Teknologi Pelapisan Partikel Terlapis Untuk Bahan Bakar Reaktor Suhu*

- Tinggi*, Prosiding PPI–Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknik Nuklir, PTAPB-BATAN, Yogyakarta, 2011.
6. Narukan, *Karakterisasi Termal Serbuk U-Zr Sebagai Bahan Bakar Reaktor Riset*, Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah, Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir, Yogyakarta, 2013.
 7. Herry Poernomo, Sajimo, *Kajian Teknologi Pengolahan Limbah Tenorm Pada Pengolahan Pasir Zirkon*, Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah, Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir, Yogyakarta, 2013.
 8. ISO/IEC 17025 : 2005, *General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories*, ISO, Geneva.
 9. RENSTRA PTAPB-BATAN, Yogyakarta, 2010.
 10. ISO 35 (2006), *Reference Materials – General and Statistic Principles for Certification*.
 11. J.C. Miller, J.N. Miller, *Statistika Untuk Kimia Analitik*, Edisi kedua, 1992.
 12. Susanna Tuning S. dan Samin, *Homogenitas dan Stabilitas kandidat Bahan Standar Zirkonil Klorida Dengan Metode XRF*, Prosiding Seminar Nasional XXI “ Kimia dalam Industri dan Lingkungan , JASA KIAI, Yogyakarta, 2012.
 13. Supriyanto C, Samin, *Uji Homogenitas dan Stabilitas Kandidat Bahan Standar Zirkonil Klorida ($ZrOCl_2$) Hasil Olah Pasir Zirkon Kalimantan dengan metode F-AAS*, Jurnal IPTEK Nuklir Ganendra, Vol. 17, No. 1, 2014.

TANYA JAWAB

Damunir

- Pakai CRM untuk $ZrOCl_2 \times H_2O$, kenapa tidak dipelajari variable yang berpengaruh untuk mencapai CRM yang memenuhi persyaratan CRM yang bertaraf internasional, bukan hanya pencampuran tapi akibatnya/mutunya kurang memenuhi syarat sebagai CRM.

Samir

- Variabel yang mempengaruhi pembuatan sudah dipelajari yaitu uji homogenasi dan uji stabilisasi serta ukuran partikel. Persyaratan CRM sudah dipenuhi, CRM yang dibuat masih CRM-in house belum melibatkan internasional, karena dana dan waktu tidak cukup. Pembuatan Zirkonil klorida dari mineral Zirkon butuh waktu lama (± 6 bulan). Pembuatan CRM butuh waktu 2 – 7 bulan, tinggal 2 – 3 bulan untuk karakterisasi dan sertifikasi. Jadi tidak cukup waktunya jika melibatkan internasional.