

STUDI METODE UJI HOMOGENITAS DAN STABILITAS KANDIDAT CRM CERIUM OKSIDA

Samin dan Susanna TS

Pusat Sains dan Teknologi Akselerator, Batan
Jl. Babarsari Kotak Pos 6101 ykbb, Yogyakarta
email: samin@batan.go.id

ABSTRAK

STUDI METODE UJI HOMOGENITAS DAN STABILITAS KANDIDAT CRM CERIUM OKSIDA. Telah dipelajari metode uji homogenitas dan stabilitas kandidat CRM cerium oksida berdasarkan ISO 13258 dan Pedoman KAN DP.01.34. Tujuan penelitian ini untuk memilih metode uji homogenitas dan stabilitas yang tangguh pada pembuatan CRM cerium oksida. Disiapkan 10 subsampel cerium oksida secara random, dipilih jenis analit yang mewakili 2 senyawa yaitu CeO_2 dan La_2O_3 . Pada 10 subsampel dilakukan analisis kadar CeO_2 dan La_2O_3 secara duplo dengan metode analisis yang sama, oleh analis yang sama dan di Laboratorium yang sama. Data hasil analisis dihitung secara statistik berdasarkan ISO 13528 dan Pedoman KAN DP.01.34. Menurut ISO 13528 sampel cerium oksida dikatakan homogen jika $S_s \leq 0,3 \sigma$ dan stabil jika $|X_r - Y_r| \leq 0,3 \sigma$. Pada penelitian ini diperoleh data uji homogenitas CeO_2 yaitu $S_s = 2,073 \times 10^{-4}$ yang lebih kecil dari $0,3 \sigma$ ($0,5476$) dan uji stabilitas diperoleh harga $|X_r - Y_r| = 0,225$ dan harga ini $< 0,3 \sigma$. Sedangkan untuk La_2O_3 , untuk uji homogenitas diperoleh harga $S_s = 1,649 \times 10^{-4}$ yang lebih kecil dari $0,3 \sigma$ ($0,4865$) dan uji stabilitas diperoleh harga $|X_r - Y_r| = 0,2185$ dimana harga ini $< 0,3 \sigma$. Dibandingkan dengan metode Pedoman KAN, sampel cerium oksida juga sudah homogen karena $F_{hitung} < F_{tabel}$ dan stabil, karena $|X_i - X_{hm}| < 0,3 \times n \text{ IQR}$. Diperoleh bahwa hasil dari evaluasi data uji homogenitas dan stabilitas yang diolah dengan menggunakan metode statistik ISO 13528 tidak berbeda nyata dengan metode statistik Pedoman KAN DP.01.34, yaitu sama-sama memenuhi persyaratan homogen dan stabil. Jadi metode uji homogenitas dan stabilitas berdasarkan ISO 13528 dapat digunakan pada pembuatan CRM cerium oksida.

Kata kunci: Uji homogenitas dan stabilitas, kandidat CRM, cerium oksida, ISO 13528.

ABSTRACT

METHODS STUDY OF HOMOGENEITY AND STABILITY TEST FROM CERIUM OXIDE CRM CANDIDATE. The methods study of homogeneity and stability test from cerium oxide CRM candidate has been studied based on ISO 13258 and KAN DP. 01. 34. The purpose of this study was to select the test method homogeneity and stability tough on making CRM cerium oxide. Prepared 10 subsamples of cerium oxide randomly selected types of analytes which represent two compounds, namely CeO_2 and La_2O_3 . At 10 subsample is analyzed CeO_2 and La_2O_3 contents in duplicate with the same analytical methods, by the same analyst, and in the same laboratory. Data analysis results calculated statistically based on ISO 13528 and KAN DP.01.34. According to ISO 13528 Cerium Oxide samples said to be homogeneous if $S_s \leq 0.3 \sigma$ and is stable if $|X_r - Y_r| \leq 0.3 \sigma$. In this study, the data of homogeneity test obtained CeO_2 is $S_s = 2.073 \times 10^{-4}$ smaller than 0.3σ (0.5476) and the stability test obtained $|X_r - Y_r| = 0.225$ and the price is $< 0.3 \sigma$. Whereas for La_2O_3 , the price for homogeneity test obtained $S_s = 1.649 \times 10^{-4}$ smaller than 0.3σ (0.4865) and test the stability of the price obtained $|X_r - Y_r| = 0.2185$ where the price is $< 0.3 \sigma$. Compared with the method from KAN, a sample of cerium oxide has also been homogenized for $F_{calc} < F_{table}$ and stable, because $|X_i - X_{hm}| < 0.3 \times n \text{ IQR}$. Provided that the results of the evaluation homogeneity and stability test from CeO_2 CRM candidate test data were processed using statistical methods ISO 13528 is not significantly different with statistical methods from KAN DP.01.34, which together meet the requirements of a homogeneous and stable. So the test method homogeneity and stability test based on ISO 13528 can be used to make CRM cerium oxide.

Keywords: Homogeneity and stability test, CRM candidate, cerium oxide ISO13528

PENDAHULUAN

Permintaan pengujian logam tanah jarang cerium untuk uji kualitas produk hasil proses dari tahun ke tahun semakin meningkat, sehingga diperlukan bahan acuan bersertifikat cerium yang cukup banyak untuk kontrol kualitas mutu produk. Mengingat bahan acuan bersertifikat (CRM) cerium oksida sulit

didapatkan, maka perlu dilakukan pembuatan sendiri yang dimulai dari pembuatan kandidat CRM cerium oksida. Persyaratan CRM harus kadar air $< 1\%$, homogen dan stabil [1-4]. Telah diketahui cerium dapat digunakan sebagai inti untuk elektroda karbon lampu busur, untuk kaos lampu pijar, untuk penerangan gas. Cerium juga digunakan dalam paduan aluminium dan besi, dalam *stainless steel*

sebagai agen pengerasan presipitasi, membuat magnet permanen. Cerium oksida adalah bagian dari katalis konverter katalitik yang digunakan untuk membersihkan gas buang kendaraan, juga mengkatalisis reduksi oksida nitrogen (NO_x) ke gas nitrogen [5]. Semua mobil baru sekarang dilengkapi dengan conveter katalitik yang terdiri dalam substrat keramik atau logam, lapisan oksida aluminium dan cerium dan lapisan logam terdispersi halus seperti platinum atau rhodium, yang merupakan permukaan aktif. Cerium sulfida (Ce₂S₃) cenderung untuk menggantikan kadmium dalam pigmen merah untuk kontainer, mainan, barang-barang rumah tangga dan krat, karena kadmium kini dianggap meracuni lingkungan. Kegunaan lain cerium adalah pada televisi layar datar, lampu cahaya energi rendah dan CD magnet-optik. Penggunaan cerium masih terus berkembang, karena fakta bahwa itu adalah cocok untuk menghasilkan katalisator dan untuk memoles kaca [5].

Dengan adanya perdagangan global, maka produk-produk cerium dari berbagai negara diperdagangkan ke seluruh dunia secara bebas. Kegunaan cerium adalah untuk agen oksidasi kimia, bubuk pemoles, pewarna kuning pada kaca dan keramik, katalis untuk oven "self-cleaning", katalis "cracking" katalitik cairan pada kilang minyak [6]. Produk yang ditawarkan harus dapat memenuhi semua persyaratan dan regulasi sebelum dapat dilepaskan ke pasar. Ada berbagai produk logam tanah jarang dengan berbagai kualitas ditawarkan di pasar dan bisa saja produk berkualitas rendah masuk ke suatu negara bila negara tersebut tidak memiliki sistem keamanan logam tanah jarang yang kuat. Sistem ini sangat bergantung pada data hasil pengujian yang valid, komparabel dan dapat dipercaya oleh semua pihak. Selain itu, peningkatan kualitas produk yang berarti daya saing di pasaran internasional juga membutuhkan data uji kualitas yang akurat. Data tersebut sangat diperlukan sebagai penunjang penting perdagangan [6-7].

Masalah yang ada di tingkat BATAN, khususnya di PSTA-BATAN adalah keterbatasan bahan acuan bersertifikat (*Certified Reference Materials = CRM*). Proses pengadaan bahan standar pembanding cerium oksida yang mirip sama dengan sampel produk hasil proses tidak ada di pasaran. Untuk mengetahui kualitas produk hasil proses dilakukan dengan metode analisis kimia yang selalu menggunakan bahan acuan bersertifikat. Agar hasil analisis kimia dapat dipercaya dibutuhkan bahan acuan bersertifikat yang kondisi matriksnya mirip sama dengan sampel yang dianalisis [8]. Hipotesis: Berdasarkan proses homogenasi dengan homogenizer dan stabilisasi selama kurun waktu tertentu (2-5 bulan), maka akan diperoleh data uji

homogenitas dan stabilitas yang memenuhi persyaratan CRM.

Untuk memperoleh kandidat bahan acuan cerium oksida yang bersertifikat, kandidat cerium oksida tersebut dipreparasi yang meliputi pengeringan, penggilingan dan pengayakan hingga lolos 100-200 mesh, kemudian dihomogenkan dengan homogenizer [9, 10]. Untuk meyakinkan bahwa kandidat CRM cerium oksida sudah homogen dan stabil perlu dilakukan evaluasi data uji homogenasi kadar senyawa makro terhadap 10 subsampel kandidat CRM Cerium oksida dengan metode ISO 13528 [11-13] dan Pedoman KAN DP. 01.34 [14-18].

TATA KERJA

a. Bahan-bahan penelitian yang digunakan :

Bahan baku yaitu cerium oksida produksi PT-Bisa Kimia, Bahan standar CeO₂ buatan Aldrich

b. Alat-alat penelitian yang digunakan :

Alat-alat analisis yang digunakan : Ball-Mill, Ayakan ukuran lolos 200 mesh, Oven, Furnace, Neraca Analitik, Homogenizer, Spektrometer XRF.

c. Cara kerja

1. Pengadaan bahan baku dan bahan dukung

Pengadaan bahan baku (Cerium oksida), bahan standar CeO₂

2. Pembuatan kandidat CRM Cerium Oksida

Cerium oksida dikeringkan pada suhu 90 °C selama 2 x 6 jam dalam ruangan tertutup. Kemudian digerus dengan Ball-Mill dan diayak sampai diperoleh ukuran butir lolos 200 mesh, lama penggerusan dan pengayakan 2 x 6 jam. Cerium oksida yang sudah berukuran lolos 200 mesh dihomogenkan dalam Homogenizer.

3. Uji homogenasi kandidat CRM Cerium oksida

A. Metode uji homogenitas berdasarkan ISO 13528 [11-13]

- Secara random diambil 10 subsampel
- Ditentukan jenis analit yang mewakili makro elemen dan mikro element (CeO₂ dan La₂O₃)
- Untuk setiap jenis analit (CeO₂ dan La₂O₃), ke 10 subsampel dianalisis di laboratorium yang sama, oleh analis yang sama, menggunakan peralatan yang sama (metode spektrometri XRF) dan pada hari yang sama.
- Analisis dilakukan secara duplo
- Data hasil analisis dihitung secara statistik sebagai berikut :
 - Dihitung rata-rata hasil uji siplo dan duplo (\bar{X}_i) dengan rumus:

$$X_t = (X_{t,1} + X_{t,2})/2 \quad (1)$$

dimana $X_{t,1}$ adalah hasil uji ke-1 dan $X_{t,2}$ hasil uji ke-2

- 2) Dihitung selisih absolut (Wt) dari hasil dari hasil siplo dan duplo dengan rumus:

$$Wt = |X_{t,1} - X_{t,2}| \quad (2)$$

- 3) Dihitung rata-rata umum (*general average*) atau diberi kode X_r dengan rumus: $X_r = \sum X_t / g$, dimana g adalah jumlah subsampel yang digunakan

- 4) Dihitung standar deviasi dari rata-rata subsample (S_x) dengan rumus:

$$S_x = \sqrt{\sum (X_{t..} - X_{r..})^2 / (g-1)} \quad (3)$$

- 5) Dihitung standar deviasi *within samples* (S_w) dengan rumus:

$$S_w = \sqrt{\sum w_t^2 / (2g)} \quad (4)$$

- 6) Dihitung standar deviasi *between samples* (S_s) dengan rumus:

$$S_s = \sqrt{S_x^2 - (S_w^2 / 2)} \quad (5)$$

- 7) Sampel dinyatakan homogen, jika $S_s \leq 0,3 \sigma$, dimana σ : standar deviasi untuk asesmen profisiensi (SDPA), σ dapat ditetapkan melalui $CV_{Horwitz}$.

- 8) $CV_{Horwitz} = 0,67 \times 2^{(1-0,5 \log C)}$ (6)

B. Metode uji homogenitas berdasarkan Pedoman KAN, No. DP.01.34 [14-18]

- Sampel kandidat CRM Cerium oksida dalam jumlah 800 g dihomogenkan, kemudian dibagi dan dimasukkan ke dalam 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 (*mean square between*) dan MSW (*mean square within*).

Uji homogenitas meliputi:

- 1) Menentukan harga *Mean Square Between* (MSB)
- 2) Menentukan harga *Mean Square Within* (MSW)
- 3) Menentukan harga $F = (MSB / MSW)$
- 4) Sampel dinyatakan homogen jika $F_{hitung} < F_{tabel}$

$$MSB = \frac{\sum \left[(a_i + b_i) - \bar{X} (a_i + b_i) \right]^2}{2(n-1)} \quad (7)$$

$$MSW = \frac{\sum \left[(a_i - b_i) - \bar{X} (a_i - b_i) \right]^2}{2n} \quad (8)$$

$$F = \frac{MSB}{MSW} \quad (9)$$

4. Uji stabilitas kandidat CRM Cerium oksida

A. Metode uji stabilitas berdasarkan ISO 13528 [11-13] Setelah penyimpanan selama waktu tertentu (2-3 bulan) dilakukan analisis lagi secara duplo sebagai berikut :

- 1) Uji stabilitas dilakukan di laboratorium yang sama dengan pelaksanaan uji homogenitas
- 2) Metode uji stabilitas dilakukan dengan metode analisis yang sama dengan senyawa analit yang sama sesuai dengan uji kadar analit pada uji homogenitas (kadar CeO_2 dan La_2O_3 dengan metode spektrometri XRF).
- 3) Dipilih sejumlah g kemasan subsample secara random, dimana $g \geq 3$
- 4) Dari g kemasan subsampel terpilih, setiap kemasan subsampel dibagi 2 untuk keperluan analisis duplo
- 5) Setiap subsampel ditimbang 0,5 g dianalisis dengan XRF dan ditentukan kadar CeO_2 dan La_2O_3
- 6) Dihitung rata-rata kadar CeO_2 pengujian pertama ($Y_{r,1}$) dan pengujian kedua ($Y_{r,2}$) dari data uji stabilisasi
- 7) Dihitung selisih rata-rata hasil pengujian yang diperoleh pada uji homogenitas (X_r) dengan rata-rata hasil yang diperoleh pada uji stabilitas (Y_r).
- 8) Kandidat CRM dikatakan stabil apabila $|X_r - Y_r| \leq 0,3 \sigma$

B. Metode uji stabilitas berdasarkan Pedoman KAN, No. DP.01.34 [14-18]

Untuk uji stabilitas, sebagai data pertama digunakan data kandungan analit dari hasil uji homogenitas. Data kedua dan seterusnya diperoleh dengan melakukan analisis pada saat yang diinginkan, misalnya 1, 2, 3 atau 5 bulan penyimpanan sampel. Suatu sampel dikatakan stabil jika antara data pertama dan kedua atau data pertama dan ketiga, tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan yang ditentukan dengan persamaan:

$$\bar{X}_i - \bar{X}_{hm} < 0.3 \times n \text{ IQR}$$

\bar{X}_i = rata-rata sampel hasil uji kedua

\bar{X}_{hm} = rata-rata hasil uji homogenitas

0.3 = konstanta yang ditetapkan oleh APLAC
 n IQR = selisih antara kuartil 3 dan kuartil 1 yang ternormalisasi

Uji stabilitas sampel uji kandidat CRM Cerium oksida dilakukan dengan analisis kadar makro elemen, cerium oksida (CeO_2) dan lantanum oksida (La_2O_3) dalam kandidat CRM setelah disimpan selama 2 – 5 bulan, kemudian dihitung kestabilannya secara statistik.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Komposisi bahan baku (cerium oksida) dengan metode analisis spektrometri XRF disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Kadar senyawa oksida dalam bahan baku

No	Parameter	Konsentrasi (%)
1	CeO_2	$54,433 \pm 0,359$
2	La_2O_3	$26,682 \pm 0,237$
3	SiO_2	$4,95 \pm 0,11$
4	Al_2O_3	$0,071 \pm 0,004$
5	P_2O_5	$1,470 \pm 0,060$
6	HfO_2	$0,00017 \pm 0,00003$
7	F	$12,10 \pm 0,350$
8	Cl	$1,030 \pm 0,050$
9	SO_3	$0,031 \pm 0,002$

Uji Kadar air dalam Kandidat CRM Cerium Oksida

Tabel 2 . Data Uji Kadar Air pada Kandidat CRM CeO_2 Dengan Metode Gravimetri

No	Sub Sampel	Kadar Air (%)
1	Kandidat CRM CeO_2 -1	0,301
2	Kandidat CRM CeO_2 -3	0,296
3	Kandidat CRM CeO_2 - 4	0,300
4	Kandidat CRM CeO_2 - 5	0,298
5	Kandidat CRM CeO_2 - 6	0,294
6	Kandidat CRM CeO_2 - 7	0,300
7	Kandidat CRM CeO_2 - 8	0,300
8	Kandidat CRM CeO_2 - 9	0,301
9	Kandidat CRM CeO_2 -10	0,299
10	Kandidat CRM CeO_2 -11	0,300
11	Kandidat CRM CeO_2 -12	0,300
12	Kandidat CRM CeO_2 -13	0,301
13	Kandidat CRM CeO_2 -14	0,298
	Rerata	0,299

Berdasarkan data uji komposisi bahan baku pada Tabel 1, diperoleh bahwa senyawa makro yang ada dalam kandidat cerium oksida adalah CeO_2 dan La_2O_3 mewakili senyawa mikro logam tanah jarang . Sehingga untuk uji homogenitas dan stabilitas akan dilakukan evaluasi secara statistik dengan menggunakan kadar kedua senyawa tersebut.

Berdasarkan data uji kadar air pada tabel 2, diperoleh 0,299 %, berarti serbuk kandidat CRM cerium oksida sudah kering dan sudah memenuhi syarat sebagai CRM, yaitu kadar air < 1 %. Jadi sudah dapat dilakukan uji homogenitas dan uji stabilitas.

Evaluasi data uji homogenitas kadar CeO_2 dan La_2O_3 dalam kandidat CRM cerium oksida berdasarkan ISO 13528 disajikan pada tabel 3 dan 4

Seperti disebutkan di atas bahwa sampel dinyatakan homogen apabila harga $S_s \leq 0,3 \sigma$. Harga σ untuk uji CeO_2 bisa dihitung melalui CV_{Horwitz} yaitu dengan rumus $CV_{\text{Horwitz}} = 2^{1-0,5 \log C}$, C adalah konsentrasi CeO_2 yang diukur yaitu 54,476 % atau 0,54476 sehingga diperoleh harga $CV_{\text{Horwitz}} = 2^{1-0,5 \log 0,54476} = 2^{1-0,5 \log 0,54476} = 1,8253$. Harga $0,3 \sigma = 0,3 \times 1,8253 = 0,5476$

Pada Tabel 3. hasil evaluasi data uji homogenitas kadar CeO_2 diperoleh harga $S_s = 2,073 \times 10^{-4}$, kandidat CRM sudah homogen, karena $S_s < 0,3 \sigma$ yaitu $2,073 \times 10^{-4} < 0,5476$. Dengan menggunakan kadar La_2O_3 , harga σ bisa dihitung melalui CV_{Horwitz} yaitu dengan rumus $CV_{\text{Horwitz}} = 2^{1-0,5 \log C}$, C adalah konsentrasi La_2O_3 yang diukur yaitu 26,676 % atau 0,26676 sehingga diperoleh

harga $CV_{\text{Horwitz}} = 2^{1-0,5 \log 0,26676} = 1,6216$, harga $0,3 \sigma = 0,3 \times 1,6216 = 0,4865$

Pada Tabel 4. hasil evaluasi data uji homogenitas kadar La_2O_3 diperoleh harga $S_s = 1,649 \times 10^{-4}$, kandidat CRM sudah homogen, karena $S_s < 0,3 \sigma$ yaitu $1,649 \times 10^{-4} < 0,4865$.

Evaluasi data uji stabilitas kadar CeO_2 dan La_2O_3 dalam kandidat CRM cerium oksida berdasarkan ISO 13528 disajikan pada Tabel 5 dan 6 ($1-0,5 \log C$)

Kriteria keberterimaan sampel dinyatakan stabil, jika $|X_r - Y_r| \leq 0,3 \sigma$. Berdasarkan data uji homogenitas kadar CeO_2 (pada Tabel 3) diperoleh $X_r = 54,476$ dan data uji stabilitas (pada Tabel 5) diperoleh $Y_r = 54,251$, sehingga $|X_r - Y_r| = 0,225$, harga $0,3 \sigma = 0,546$, maka sampel dinyatakan stabil karena memenuhi kriteria $|X_r - Y_r| \leq 0,3 \sigma$ yaitu $0,225 < 0,546$

Tabel 5. Data perhitungan uji stabilitas berdasarkan kadar CeO_2 sesuai ISO 13528:2008

No	Kode Sampel	Hasil Uji CeO_2 (%) Setelah 3 bulan		Yt (%) Rata-rata Y_A dan Y_B
		Y_A	Y_B	
1	2	55,169	53,259	54,2140
2	5	54,259	54,198	54,2285
3	9	54,369	54,252	54,3105
			Yr (%)	54,251

Tabel 3. Data perhitungan uji homogenitas berdasarkan kadar CeO₂ sesuai ISO 13528:2008

Kode Sampel	Hasil Uji CeO ₂ , %		Xt	Xt-Xr	(Xt-Xr) ²	Wt	Wt ²
	A	B					
1	54,259	54,378	54,3185	-0,15735	0,024759023	0,119	0,014161
2	54,744	54,243	54,4935	0,01765	0,000311522	0,501	0,251001
3	54,57	54,358	54,464	-0,01185	0,000140423	0,212	0,044944
4	54,019	54,594	54,3065	-0,16935	0,028679423	0,575	0,330625
5	54,511	54,754	54,6325	0,15665	0,024539222	-0,243	0,059049
6	54,876	54,739	54,8075	0,33165	0,109991722	0,137	0,018769
7	54,662	54,697	54,6795	0,20365	0,041473323	0,035	0,001225
8	54,623	54,692	54,6575	0,18165	0,032996722	-0,069	0,004761
9	54,198	54,437	54,3175	-0,15835	0,025074723	0,239	0,057121
10	54,109	54,054	54,0815	-0,39435	0,155511922	0,055	0,003025
		Xr	54,47585				
			Jumlah		0,443478025		0,784681
				Sx	0,024637668	Sw	0,01961703
				Sx²	0,000607015	Sw²	0,00038483
						Sw²/2	0,00019241
						Sx²- (Sw²/2)	0,00041460
						Ss	0,0002073

Tabel 4. Data perhitungan uji homogenitas berdasarkan kadar La₂O₃ sesuai ISO 13528:2008

Kode	Hasil Uji La ₂ O ₃ (%)		Xt	Xt-Xr	(Xt-Xr) ²	Wt	Wt ²
	A	B					
1	26,58	26,568	26,574	-0,1018	0,01036324	-0,012	0,000144
2	26,786	26,954	26,87	0,1942	0,03771364	-0,168	0,028224
3	26,885	27,088	26,9865	0,3107	0,09653449	-0,203	0,041209
4	26,407	26,494	26,4505	-0,2253	0,05076009	0,087	0,007569
5	26,57	26,424	26,497	-0,1788	0,03196944	0,146	0,021316
6	26,443	26,632	26,5375	-0,1383	0,01912689	-0,189	0,035721
7	27,041	26,553	26,797	0,1212	0,01468944	-0,488	0,238144
8	27,089	26,756	26,9225	0,2467	0,06086089	0,333	0,110889
9	26,563	26,355	26,459	-0,2168	0,04700224	-0,208	0,043264
10	26,72	26,608	26,664	-0,0118	0,00013924	0,112	0,012544
		Xr	26,6758				
			Jumlah		0,3691596		0,539024
				Sx	0,02050887	Sw	0,0134756
				Sx²	0,00042061	Sw²	0,000181592
						Sw²/2	9,07959E-05
						Sx²- (Sw²/2)	0,000329818
						Ss	0,000164909

Tabel 6. Data perhitungan uji stabilitas berdasarkan kadar La_2O_3 sesuai ISO 13528:2008

No	Kode Sampel	Hasil Uji La_2O_3 (%) Setelah 3 bulan		Yt (%) Rata-rata Y_A dan Y_B
		Y_A	Y_B	
1	2	25,172	28,315	26,7435
2	5	26,718	26,728	26,723
3	9	26,771	26,8375	26,80425
			Yr (%)	26,756917

Berdasarkan kadar La_2O_3 , $X_r = 26,6758$ (pada tabel 4), $Y_r = 26,7569$ (pada tabel 6), sehingga $|X_r - Y_r| = 0,0811$, harga $0,3 \sigma = 0,4865$, maka sampel dinyatakan stabil karena memenuhi kriteria $|X_r - Y_r| \leq 0,3 \sigma$ yaitu $0,0811 < 0,4865$.

Untuk meyakinkan hasil metode uji homogenitas dan uji stabilitas menurut ISO 13528 perlu dibandingkan dengan metode menurut pedoman KAN DP 01.34.

Tabel 7. Data Uji Homogenitas Kadar CeO_2 menurut Pedoman KAN

No	Kadar CeO_2 (%)		$a_i + b_i$	$(a_i + b_i) - \bar{X} (a_i + b_i)$	$\{(a_i + b_i) - \bar{X} (a_i + b_i)\}^2$
	a	b			
1	54,378	54,379	108,757	0,2918	0,08514724
2	54,167	54,054	108,221	-0,2442	0,05963364
3	54,358	54,023	108,381	-0,0842	0,00708964
4	54,109	54,243	108,352	-0,1132	0,01281424
5	54,360	54,198	108,558	0,0928	0,00861184
6	54,198	54,019	108,217	-0,2482	0,06160324
7	54,259	54,360	108,619	0,1538	0,02365444
8	54,437	54,153	108,59	0,1248	0,01557504
9	54,200	54,261	108,461	-0,0042	1,764E-05
10	54,259	54,237	108,496	0,0308	0,00094864
Jumlah (Σ)			1084,652	-7,10543E-14	0,2750956
Rerata (\bar{X})			108,4652	-7,10543E-15	0,02750956
MSB			0,015283		
No	Kadar CeO_2 (%)		$a_i - b_i$	$(a_i - b_i) - \bar{X} (a_i - b_i)$	$\{(a_i - b_i) - \bar{X} (a_i - b_i)\}^2$
	a	b			
1	54,378	54,379	-0,001	-0,0808	0,00652864
2	54,167	54,054	0,113	0,0332	0,00110224
3	54,358	54,023	0,335	0,2552	0,06512704
4	54,109	54,243	-0,134	-0,2138	0,04571044
5	54,360	54,198	0,162	0,0822	0,00675684
6	54,198	54,019	0,179	0,0992	0,00984064
7	54,259	54,360	-0,101	-0,1808	0,03268864
8	54,437	54,153	0,284	0,2042	0,04169764
9	54,200	54,261	-0,061	-0,1408	0,01982464
10	54,259	54,237	0,022	-0,0578	0,00334084
Jumlah (Σ)			0,798	0	0,2326176
Rerata (\bar{X})			0,0798	0	0,02326176
MSW			0,011631		

Tabel 8. Data Uji Homogenitas Kadar La_2O_3 menurut Pedoman KAN

No	Kadar La_2O_3 (%)		$a_i + b_i$	$(a_i + b_i) - \bar{X}_{(a_i + b_i)}$	$\{(a_i + b_i) - \bar{X}_{(a_i + b_i)}\}^2$
	a	b			
1.	26,431	26,580	53,011	-0,0658	0,00432964
2.	26,568	26,786	53,354	0,2772	0,07683984
3.	26,407	26,494	52,901	-0,1758	0,03090564
4.	26,570	26,424	52,994	-0,0828	0,00685584
5.	26,443	26,632	53,075	-0,0018	3,24E-06
6.	26,553	26,371	52,924	-0,1528	0,02334784
7.	26,403	26,563	52,966	-0,1108	0,01227664
8.	26,355	26,513	52,868	-0,2088	0,04359744
9.	26,608	26,629	53,237	0,1602	0,02566404
10.	26,720	26,718	53,438	0,3612	0,13046544
Jumlah (Σ)			530,77	-6,39E-14	0,3542856
Rerata (\bar{X})			53,077	-6,39E-15	0,03542856
MSB			0,019683		
No	Kadar La_2O_3 (%)		$a_i - b_i$	$(a_i - b_i) - \bar{X}_{(a_i - b_i)}$	$\{(a_i - b_i) - \bar{X}_{(a_i - b_i)}\}^2$
	a	b			
1.	26,431	26,580	-0,149	-0,0838	0,00702244
2.	26,568	26,786	-0,218	-0,1528	0,02334784
3.	26,407	26,494	-0,087	-0,0218	0,00047524
4.	26,570	26,424	0,146	0,2112	0,04460544
5.	26,443	26,632	-0,189	-0,1238	0,01532644
6.	26,553	26,371	0,182	0,2472	0,06110784
7.	26,403	26,563	-0,16	-0,0948	0,00898704
8.	26,355	26,513	-0,158	-0,0928	0,00861184
9.	26,608	26,629	-0,021	0,0442	0,00195364
10.	26,720	26,718	0,002	0,0672	0,00451584
Jumlah (Σ)			-0,652	0	0,1759536
Rerata (\bar{X})			-0,065	0	0,01759536
MSW			0,008798		

Evaluasi data uji homogenitas kandidat CRM cerium oksida menurut metode pedoman KAN DP. 01.34 disajikan pada Tabel 7. dan 8. Pada Tabel 7. diperoleh $F_{hitung}=1,31401, F_{tabel} (p=0,05 ; v_1= 9 ; v_2=10) = 3,779$. Menurut pedoman KAN, berdasarkan evaluasi data uji homogenitas kadar CeO_2 , sampel kandidat CRM sudah homogen, karena $F_{hitung} < F_{tabel}$ yaitu $1,314 < 3,779$. Pada Tabel

8. diperoleh $F_{hitung} = 2,237, F_{tabel} (p=0,05 ; v_1= 9 ; v_2=10) = 3,779$

Menurut pedoman KAN, berdasarkan evaluasi data uji homogenitas kadar La_2O_3 , sampel kandidat CRM sudah homogen, karena $F_{hitung} < F_{tabel}$ yaitu $2,237 < 3,779$).

Evaluasi data uji stabilitas kandidat CRM cerium oksida menurut metode pedoman KAN DP. 01.34 disajikan pada Tabel 9 dan 10

Tabel 9. Data Uji Stabilitas Senyawa CeO_2 menurut Pedoman KAN

Kode	Kadar CeO_2 (%)		Rata-rata
	a	b	
1.	54,3780	54,3790	54,3785
2.	54,1670	54,0540	54,1105
3.	54,3580	54,0230	54,1905
4.	54,1090	54,2430	54,176
5.	54,3600	54,1980	54,279
6.	54,1980	54,0190	54,1085
7.	54,2590	54,3600	54,3095
8.	54,4370	54,1530	54,295
9.	54,2000	54,2610	54,2305
10.	54,2590	54,2370	54,248
		X-Hm	54,2326
5 bulan	55,169	53,259	54,214
		X-i	54,214
median	54,259	54,198	54,2285
3q	54,369	54,252	54,3105
1q	54,199	54,0385	54,11875
IQR	0,17	0,2135	0,19175
n (tetapan)	0,7413		
nIQR	0,142144		
0,3 x nIQR	0,042643		
$ X_i - X_{Hm} $	-0,0186		

Pada Tabel 9. diperoleh nilai nIQR adalah 0,142144, maka $0,3 \times nIQR = 0,3 \times 0,142144 = 0,042643$. Harga mutlak selisih dua nilai rata-rata diperoleh: $0,0186 < 0,0426$, maka sampel dinyatakan stabil

Pada Tabel 10. diperoleh nilai nIQR adalah 0,084508, maka $0,3 \times nIQR = 0,3 \times 0,084508 = 0,025352$. Harga mutlak selisih dua nilai rata-rata diperoleh : $0,0093 < 0,025352$, maka sampel kandidat CRM dinyatakan stabil. Jadi berdasarkan uji homogenitas dan stabilitas baik dengan kadar CeO_2 maupun La_2O_3 kedua-duanya memenuhi persyaratan CRM

Menurut pedoman KAN DP 01.34 metode evaluasi data uji homogenasi lebih rumit harus

menentukan MSB, MSW, F_{hitung} dan data yang di luar batas (*outlier*) tidak digunakan. Menurut ISO 13258 tidak menentukan MSB dan MSW langsung menentukan harga W_t , S_x , S_w dan S_s . Untuk metode uji stabilitas menurut pedoman KAN dan ISO 13528 hampir mirip sama menggunakan data homogenitas dan data pengujian setelah kurun waktu tertentu (2 – 3 bulan atau lebih).

Tabel 10. Data Uji Stabilitas Senyawa La_2O_3 menurut Pedoman KAN

Kode	Kadar La_2O_3 (%)		Rata-rata
	a	b	
1.	26,5530	26,8630	26,708
2.	26,7860	26,8850	26,8355
3.	26,9540	26,8120	26,883
4.	26,7560	26,7280	26,742
5.	26,7200	26,7200	26,72
6.	26,7180	26,7100	26,714
7.	26,8210	26,7220	26,7715
8.	26,7130	26,7500	26,7315
9.	26,6900	26,5840	26,637
10.	26,6410	26,5580	26,5995
	X-Hm		26,7342
4 bulan	25,172	28,315	26,7435
	X-i		26,7435
median	26,718	26,728	26,723
3q	26,771	26,8375	26,80425
1q	26,6655	26,715	26,69025
IQR	0,1055	0,1225	0,114
n (tetapan)	0,7413		
nIQR	0,084508		
0,3 x nIQR	0,025352		
$ X_i - X_{Hm} $	0,0093		

KESIMPULAN

Metode uji homogenitas dan stabilitas berdasarkan ISO 13528 menggambarkan metode yang lebih tangguh dan lebih spesifik dari pada berdasarkan pedoman KAN DP 01.34. Metode uji homogenitas dan stabilitas berdasarkan ISO 13528 sudah diakui tingkat internasional dan tanpa menghilangkan data yang di luar batas (*outlier*) , sedangkan pedoman KAN DP 01.34 hanya diakui tingkat nasional dan menghilangkan data yang di luar batas (*outlier*) . Berdasarkan evaluasi data uji homogenitas dan stabilitas kadar senyawa CeO_2 dan La_2O_3 yang diukur secara duplo dalam 10 subsampel kandidat CRM cerium oksida baik dengan metode

ISO 13528 maupun dengan metode KAN, kandidat CRM cerium oksida sudah homogen dan stabil.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada DIPA PSTA tahun anggaran 2015 yang telah membiayai pelaksanaan penelitian ini. Penulis juga mengucapkan banyak terima kasih kepada Sdr. Rosidi ST, Sutanto, Suhardi, Sukadi, Mulyono, Dwi Purnomo yang telah banyak membantu pelaksanaan penelitian ini sampai selesai.

DAFTAR PUSTAKA

1. ISO GUIDE 35, Certification of Reference Materials - General and Statistical Principles, 2006.
2. Susanna Tuning Sunanti, Samin, Supriyanto C., *Penetapan nilai kandidat in-house reference material (RM) ZrO_2* , Jurnal Sains dan Teknologi Nuklir Indonesia 14: 23 – 30, 2013
3. Sujarwo, *Infrastruktur Metrologi Kimia dan Pemenuhan Kebutuhan Bahan Acuan untuk Pengujian Kimia*, Pusat Penelitian Kimia – LIPI, 2012.
4. SUPRIYANTO, 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 17: 45-53, 2014.
5. <http://klikisma.com/2015/04/pengertian-unsur-cerium-dan-efeknya.html>, diakses tanggal 7 Juni 2016.
6. Samin, Supriyanto, Sajima, *Synthesis dan sertifikasi bahan acuan bersertifikat (CRM) zirkonia hasil olah pasir zirkon*, Jurnal IPTEK Nuklir Ganendra 19: 1-13, 2016.
7. Syukria Kurniawati, Indah Kusmartini, Diah Dwiana Lestiani, Woro YNS., Jurnal Iptek Nuklir Ganendra, 17, 1, (2014), 27-33.
8. Dedeh Dinarsih, dkk, *Pembuatan IN-House STANDARD Bahan acuan baku (Standard Reference Material) Batu Gamping* , Sumber daya Geologi 5: 1-8, 2010.
9. Samin, Sajimo, Supriyanto, Isman Mulyadi T., *Pembuatan dan sertifikasi CRM-inhouse zirkonil klorida hasil proses mineral zirkon*, Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah, Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir 2015. Buku II, Kimia, Teknologi Proses Pengolahan Limbah dan Lingkungan, Pusat Sains dan Teknologi Akselerator -BATAN, Yogyakarta, 2015.

10. Samin, Susanna, Supriyanto, *Sertifikasi pasir zirkon Kalimantan*, Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah, Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir, Buku II, Kimia Nuklir, Teknologi Proses, Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan – BATAN Yogyakarta, 26 Juni 2013.
11. Frank Baumeister, *Homogeneity of EQA samples-requirements according to ISO/IEC 17043 EQALM symposium*, Bucharest, 2013.
12. ISO 13528: 2008 . Statistical Methods for use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons, 2008.
13. Maria Fatima Palupi, dkk, *Uji homogenitas dan stabilitas sampel uji profisiensi sediaan obat hewan siprofloksasin serbuk*, Prosiding Temu Teknis Nasional Tenaga Fungsional Petanian, Balai Besar Pengujian Mutu dan Sertifikasi Obat Hewan, Bogor, 2006.
14. *Pedoman perhitungan statistik untuk uji profisiensi*, KAN, DP.01.34, Jakarta, Juli 2004.
15. 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 Yogyakarta, Jaringan Kerjasama Kimia Indonesia, 6 Desember 2012.
16. Susanna Ts, Supriyanto C, Samin , *Metode spektrometri serapan atom (F-AAS) untuk uji homogenitas dan stabilitas bahan kandidat CRM ZrO₂* , Prosiding Seminar Nasional XIX, Kimia Dalam Industri dan Lingkungan, Jaringan Kerjasama Kimia Indonesia (JASA KIAI). Yogyakarta, 11 November 2010.
17. Supriyanto C, Susanna Ts, Samin , *Uji homogenitas dan stabilitas kandidat bahan acuan standar pasir zirkon dengan metode nyala spektrometri serapan atom*, Prosiding Seminar Nasional XIV, Kimia Dalam Pembangunan, Jaringan Kerjasama Kimia Indonesia Yogyakarta, 16 Juni 2011.
18. Samin, Susanna Ts, Supriyanto C, *Pembuatan dan sertifikasi bahan acuan standar (SRM) natrium zirkonat*, Prosiding Seminar Nasional XX, Kimia Dalam Industri dan Lingkungan, Jaringan Kerjasama Kimia Indonesia Yogyakarta, 3 November 2011.

TANYA JAWAB

Slamet Santosa

- Dari dua (2) metode yang di pelajari, ISO 13528 sebagai metode yang lebih baru, seberapa jauh mempunyai kualitas yang lebih baik? (Tinjauan statistik)

Samin

- *Metode homogenasi dan stabilisasi yang lebih tangguh dari 2 metode yang dipelajari adalah metode ISO 13528, pernyataan ini di ambil dari pengalaman penelitian yaitu dengan sebaran data dari > 10 suhu sampel yang datanya beda 2,5 % - 5 % dengan ISO 13528 masih dapat memenuhi persyaratan homogenitas tetapi dengan metode rekaman KAN tidak masuk persyaratan homogenitas.*