

Pemisahan Unsur Tanah Jarang (Ce, La, dan Gd) dengan Metode Solvent Impregnated Resin menggunakan 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolon

Separation of Rare Earth Elements (Ce, La, and Gd) by Solvent Impregnated Resin Method Using 1-Phenil-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Pyrazolone

Asep Rohiman* dan Buchari**

* Pusat Survei Geologi, Jl. Diponegoro 57, Bandung 40122 Indonesia,

Email: asep.rohiman@grdc.esdm.go.id dan a_rohiman@ic-proc.paume.itb.ac.id, phone (+62) 857 2153 0206

**Laboratorium Pemisahan dan Spesiasi Kimia, KK Kimia Analitik, Institut Teknologi Bandung

Naskah diterima : 25 Maret 2015, Revisi terakhir : 10 September 2015, Disetujui : 11 September 2015

Abstrak - Indonesia merupakan salah satu negara di dunia yang kaya sumber daya mineralnya, termasuk unsur logam tanah jarang. Sayangnya, teknologi untuk memurnikan unsur tanah jarang tersebut belum mumpuni. Salah satu teknologi terbaru saat ini dalam bidang pemisahan adalah dengan teknik mengimpregnasikan senyawa ekstraktan terhadap resin, yang dikenal dengan metode SIR. Senyawa pirazolon dan turunannya diketahui dapat digunakan untuk mengekstrak sejumlah ion logam salah satunya adalah ion logam tanah jarang. Pada penelitian ini, senyawa HPMBP telah berhasil disintesis. Senyawa tersebut digunakan sebagai ekstraktan untuk mengekstraksi ion logam tanah jarang dengan menggunakan metode SIR. Untuk menentukan kemurnian dan kesesuaian dengan yang diharapkan maka dilakukan karakterisasi baik secara fisik maupun kimiawi terhadap senyawa hasil sintesis tersebut yang meliputi: uji titik leleh, TLC, HPLC, karakterisasi gugus fungsi dengan spektroskopi IR, dan NMR. Tahap berikutnya yaitu penyiapan SIR yang dilakukan dengan cara mengamobilkan senyawa HPMBP pada Amberlite XAD-16. Rasio berat HPMBP terhadap XAD-16 yang dapat diamobilkan yaitu 3 : 2. Selanjutnya, produk SIR tersebut digunakan untuk ekstraksi La^{+3} , Ce^{+3} , dan Gd^{+3} dalam media HNO_3 0,1 M sebagai fasa air dengan cara batch. Kondisi pH optimum untuk ekstraksi La^{+3} , Ce^{+3} , dan Gd^{+3} secara berurutan diperoleh pada $\text{pH} = 3,1$; $\text{pH} = 2,19$ dan $\text{pH} = 1,70$.

Kata kunci - unsur logam tanah jarang, monasit, HPMBP, SIR, pemisahan.

Abstract - Indonesia is one of the country in the world that is rich in mineral resources, including rare earth metal element. Unfortunately, the technology to purify rare earth metal element is not sufficient. In recent years the alternative technology of separation is a Solvent Impregnated Resin method, by direct adsorption of the extractant onto macroporous polymeric supports or resin. Pyrazolone and derivatives known as compounds which can be used to extract a number of metal ions include the rare earth metal ions. In this study, the HPMBP's compound has been synthesized. This compound is used as an extractant for extracting rare earth metal ions by using solvent impregnated resin. To determine the purity and conformity with the expected compound, the characterization of physical and chemical for a synthesized compound is done include: testing the melting point, TLC, HPLC, characterization of functional groups by IR spectroscopy and NMR. The next stage is the preparation of SIR is done by immobilizing of HPMBP compounds on Amberlite XAD-16. The weight ratio of HPMBP and XAD-16 which can be immobilized is 3 : 2. Then, SIR's product is used for the extraction of La^{+3} , Ce^{+3} , and Gd^{+3} in 0.1 M HNO_3 media as the water phase by means of a batch. The optimum pH conditions for extraction of La^{+3} , Ce^{+3} , and Gd^{+3} sequentially obtained at $\text{pH} = 3.1$; $\text{pH} = 2.19$ and $\text{pH} = 1.70$.

Keywords - rare earth metal element, monazite, HPMBP, SIR, separation

PENDAHULUAN

Unsur logam tanah jarang (UTJ) mempunyai peranan yang sangat penting dalam perkembangan industri berteknologi tinggi. Beberapa penggunaan UTJ antara lain: optik kualitas tinggi, reaktor nuklir, superkonduktor, katalis, industri elektronika, magnet permanen, keramik, dan lain-lain (Mari drr., 2004). Banyaknya kegunaan UTJ menyebabkan kebutuhan UTJ menjadi semakin meningkat. Untuk memenuhi kebutuhan UTJ tersebut dibutuhkan teknik pemisahan yang sederhana, murah, dan mudah untuk diperbesar skalanya sehingga dapat diaplikasikan dalam skala industri.

Pemisahan dan pemurnian UTJ sampai saat ini masih sulit dilakukan. Hal ini disebabkan kemiripan sifat kimia dan fisika yang dimiliki oleh unsur-unsur tersebut. Penelitian dan pengembangan teknik pemisahan unsur logam tanah jarang masih perlu dilakukan mengingat sampai saat ini belum ada metode pemisahan yang efektif. Keadaan tersebut perlu ditangani dengan serius dan penuh perhatian karena kebutuhan terhadap unsur logam tanah jarang dengan kemurnian tinggi dari waktu ke waktu semakin meningkat.

Beberapa metode pemisahan UTJ yang telah dilakukan antara lain : kromatografi penukar ion, ekstraksi pelarut, kristalisasi berfraksi, dan metode pengendapan bertingkat. Dengan metode-metode ini perolehan kembali UTJ relatif masih rendah, sehingga tidak ekonomis (Amri., 2004). Metode baru yang diharapkan dapat mengatasi permasalahan tersebut adalah metode ekstraksi membran cair berpendukung. Akan tetapi metode tersebut masih terbatas pada skala laboratorium dan sulit untuk diperbesar skalanya. Untuk itu dibutuhkan metode lain yang lebih baik dan dapat diaplikasikan untuk skala industri.

Metode pemisahan yang relatif baru dan diharapkan memenuhi kriteria di atas adalah metode Solvent Impregnated Resin (SIR), yang pertama kali penggunaannya diusulkan oleh Warshawsky, drr., 2002. Pada metode SIR, ligan pengekstrak diamobilkan pada suatu polimer pendukung yang netral melalui interaksi Van der Waals. Dengan cara ini, UTJ yang dipisahkan dapat diperbanyak jumlahnya sesuai dengan jumlah resin, jenis dan konsentrasi ligan yang diresapkan, serta ukuran kolom yang digunakan. Pada metode SIR jumlah pengekstrak yang diperlukan menjadi jauh lebih sedikit dibandingkan dengan pada ekstraksi pelarut biasa dan dapat dipakai berulang-ulang. Selain itu selektifitas pemisahan dapat ditingkatkan dengan cara

mengatur komposisi pengekstrak dan merubah-ubah pH dari larutan umpan (Cortina, 1997; Juang, 1998).

Selektifitas pemisahan juga dipengaruhi oleh pemilihan ekstraktan yang tepat. Senyawa pirazolon dan turunannya telah diketahui dapat digunakan untuk mengekstrak sejumlah ion logam. Senyawa 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Pyrazolone (HPMBP) merupakan salah satu senyawa turunan pirazolon yang diketahui mempunyai kemampuan untuk memisahkan logam dengan sangat baik (Akama, drr., 1997).

Berdasarkan informasi tersebut maka pemisahan UTJ dengan non UTJ pada mineral monasit berpeluang besar dapat dilakukan dengan metode *Solvent Impregnated Resin* (SIR). Untuk mendapatkan hasil pemisahan yang baik maka perlu didukung dengan pencarian ekstraktan yang tepat. Oleh karena itu pada penelitian ini dilakukan sintesis senyawa HPMBP dan dipelajari kinerja ekstraksinya terhadap UTJ dengan menggunakan metode SIR. Tahap awal dari penelitian ini adalah mensintesis dan memurnikan senyawa HPMBP. Setelah berhasil disintesis, lalu dilakukan studi mengenai kondisi dan perbandingan konsentrasi optimal HPMBP dan Amberlite XAD-16. Kemudian, hasilnya digunakan pada studi mengenai kondisi optimal pada proses pemisahan UTJ. Selanjutnya, data-data hasil eksperimen tersebut digunakan untuk menurunkan persamaan matematik dari fenomena interaksi ion UTJ dengan SIR.

Di sisi lain salah satu sumber unsur UTJ yaitu monasit yang keberadaannya di Indonesia cukup memadai, seperti di Pulau Bangka, Belitung, dan Singkep (Aminudin., 2002). Mineral monasit pada umumnya mengandung sekitar 70 % UTJ dan sisanya non UTJ. Unsur-unsur non UTJ yang paling banyak adalah thorium dan sebagian kecil uranium. Komposisi UTJ dalam mineral monasit Bangka adalah La 23,9%, Ce 46,1%, Pr 5,05%, Nd 17,4%, Sm 2,53%, Eu 0,05%, Gd 2,7%, Tb 0,04%, Dy 0,69% , Ho 0,05% , Er 0,21% ,Tu 0,01%, Yb 0,12%, Lu 0,04% dan Y 2,41% (Jolyon, drr., 2006). Komposisi ini mengindikasikan bahwa monasit Bangka termasuk monasit serium.

EKSPERIMEN

Bahan dan Alat

Reagen untuk membuat larutan standar unsur tanah jarang merupakan senyawa oksida maupun nitratnya dengan tingkat kemurnian 99,9% (La_2O_3 , Gd_2O_3 , dan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Adapun reagen pereaksi kompleks unsur tanah jarang adalah Alizarin Red S, Fenol merah,

NaOH , HCl 37%, C₂H₅OH, NaOAc, dan CH₃COOH. Sedangkan reagen yang digunakan untuk mensintesis HPMBP adalah 1-*fenil-3-metil-5-pirazolon*, Benzoil klorida, Ca(OH)₂ dan 1,4-dioksan. Selanjutnya reagen yang digunakan untuk penyiapan SIR dan menentukan pH terbaik dengan SIR adalah Amberlite XAD-16, aseton, dan HPMBP hasil sintesis. Air yang digunakan merupakan air yang telah didemineralisasi. Untuk melarutkan dan mengencerkan logam tanah jarang digunakan HNO₃ 65% yang diencerkan untuk keperluan lebih lanjut.

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah sebagai berikut: Penentuan titik leleh menggunakan Fisher-Johns. Penentuan pH menggunakan pH meter (Hanna®) tipe pH 300. Pengukuran absorbans kompleks UTJ-Alizarin dilakukan dengan Spektrofotometer UV-Visible. Penentuan spektrum infra merah dilakukan dengan menggunakan Spektrofotometer IR Shimadzu® IR Prestige-21. Sintesis dilakukan dengan menggunakan suatu labu kaca leher tiga dengan penangas minyak dan pemanas Thermolyne. Pengukuran spektrum 1H NMR senyawa hasil sintesis dilakukan di Universitas Kebangsaan Malaysia (UKM). Selain itu digunakan pula sejumlah peralatan tambahan serta alat-alat gelas yang umum digunakan di laboratorium kimia analitik, antara lain: penyaring Buchner, pengaduk magnet, gelas kimia, labu takar, pipet tetes, batang pengaduk, pipet volume, pipet ukur, gelas ukur, dan botol semprot.

Sintesis Ekstraktan 1-*Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Pyrazolone* (HPMBP).

Sintesis HPMBP dilakukan berdasarkan metode Jensen (Jensen., 1959). Sebanyak 15,0025 g 1-*fenil-3-metil-5-pirazolon* dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang sebelumnya telah berisi 70 mL 1,4-dioksan lalu dipanaskan selama sekitar 20 menit pada temperatur 45 oC. Kemudian ditambahkan sebanyak 12,7897 g Ca(OH)₂ lalu dibiarkan selama sekitar 10 menit. Setelah itu dimasukkan benzoil klorida tetes demi tetes hingga seluruhnya masuk ke dalam labu leher tiga (10 mL benzoil klorida). Kedalam labu ditambahkan sisa 1,4-dioksan hingga jumlah total 1,4-dioksan yang digunakan sebanyak 100 mL. Campuran dipanaskan secara bertahap hingga suhu pemanasan berkisar antara 110-125°C. Waktu total sintesis adalah 3 jam.

Setelah 3 jam, campuran didinginkan hingga mencapai suhu kamar. Kemudian ditambahkan 250 mL HCl 2M, setelah itu larutan dalam labu dikocok kuat-kuat selama sekitar 10 menit hingga terbentuk padatan berwarna coklat. Padatan kemudian disaring dengan

menggunakan penyaring Buchner, lalu dicuci dengan menggunakan aqua dm hingga netral. Pengotor organik dibersihkan dengan cara mencuci padatan dengan etanol. Padatan kemudian disaring dan dikeringkan dalam vakum. HPMBP diperoleh sebagai suatu serbuk berwarna kuning cerah. Pengujian yang dilakukan terhadap kristal yaitu uji titik leleh, penentuan spektrum IR, dan NMR (1H dan 13C).

Pembuatan Larutan Standar

Sejumlah tertentu senyawa oksida maupun nitrat dari masing-masing unsur ditimbang . Senyawa oksida (La₂O₃ dan Gd₂O₃) dilarutkan dengan sedikit HNO₃ 65% kemudian dikisatkan. Setelah itu ditambahkan aqua dm hingga volume larutan tepat 250 mL. Ce(NO₃)₃.6H₂O dilarutkan dengan menggunakan HNO₃ 1:1, kemudian diencerkan hingga volume larutan tepat 250 mL. Larutan UTJ 100 ppm dibuat dengan mengencerkan dari larutan induk 1000 ppm. Pada gelas kimia 50 mL dimasukkan 10 mL UTJ 1000 ppm, 8,499 g NaNO₃, dan sejumlah HNO₃ 0,1 M. Volume larutan ditepatkan hingga 100 mL dengan penambahan HNO₃ 0,1 M.

Preparasi SIR

Resin Amberlite XAD-16 diayak dan diambil yang berukuran 30 mesh, kemudian dicuci secara berurutan dengan larutan HNO₃ 2M, larutan NaOH 2M, air destilasi dan aseton lalu dikeringkan pada suhu 400C dalam vakum selama 2 jam.

Penentuan kapasitas Amberlite XAD-16 terhadap HPMBP

SIR dibuat dengan perbandingan tertentu dengan cara melarutkan sejumlah ligan dengan 2 mL aseton. Masing-masing larutan dicampurkan dengan resin Amberlite XAD-16 dan diaduk menggunakan Shaker dengan kecepatan 300 rpm selama sekitar 2 jam. SIR dikeringkan pada suhu kamar dengan tekanan 1 atm selama 24 jam, dan ditimbang. Selisih berat resin sebelum dan setelah proses penyerapan HPMBP merupakan kapasitas resin Amberlite XAD-16 dalam menyerap HPMBP. Selanjutnya dibuat SIR dengan skala yang lebih besar untuk menentukan pH terbaik ekstraksi UTJ pada perbandingan berat optimum antara Amberlite XAD-16 dengan HPMBP.

Penentuan pengaruh pelarut organik terhadap SIR

Sejumlah resin Amberlite XAD-16 masing-masing direndam dengan pelarut aseton dan air pada botol vial

10 mL bertutup selama sekitar 2 jam. Kemudian ditimbang pada setiap rentang waktu tertentu hingga beratnya konstan.

Penentuan kondisi pH terbaik untuk ekstraksi UTJ dengan SIR

Pada eksperimen ini, pH larutan UTJ 100 ppm diatur hingga sesuai pH yang diinginkan (pH 1-5) dengan penambahan HNO_3 dan NaOH encer. Ekstraksi dilakukan dengan menggunakan botol vial 10 mL bertutup. Fasa air adalah 5 mL larutan UTJ 100 ppm yang berada dalam media HNO_3 0,1 M dan mengandung NaNO_3 1 M, sementara fasa organik adalah sebanyak 0,0500 g SIR. Pengadukan dilakukan dengan menggunakan pengaduk magnet. Ekstraksi dilakukan selama 3 jam, kemudian campuran didiamkan untuk memisah selama 30 menit. Setelah dilakukan ekstraksi, 1 mL fasa air diambil dan diperlakukan seperti perlakuan pada larutan standar UTJ untuk kemudian dianalisis secara spektrofotometri sinar tampak sebagai kompleks dengan alizarin sulfonat. Dari eksperimen ini dapat diketahui jumlah UTJ yang tersisa di fasa air, sehingga bisa ditentukan jumlah UTJ yang terekstrak ke fasa organik (SIR) dan D masing-masing UTJ.

HASIL DAN DISKUSI

Sintesis Senyawa HPMBP

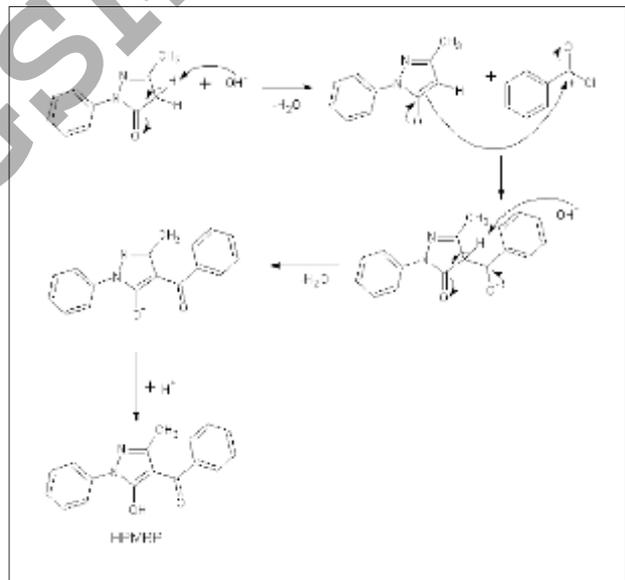
Pada penelitian ini HPMBP telah berhasil disintesis berdasarkan metode Jensen yang telah dimodifikasi. Reaksi yang terjadi adalah reaksi Claisen-Schmidt. Pada tahap awal terjadi proses aktivasi melalui penyerangan oleh basa terhadap atom H pada posisi α dari gugus karbonil yang bersifat asam pada cincin pirazolon, sehingga terbentuk senyawa intermediet enolat yang kemudian menyerang atom C pada gugus karbonil yang bermuatan positif dan melepaskan ion Cl^- . Reaksi ini berlangsung pada temperatur sekitar 120°C dan dikatalisis oleh basa. Basa yang digunakan pada penelitian ini adalah $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Reaksi selengkapnya dijelaskan dalam persamaan reaksi yang terdapat dalam Gambar 1.

Tabel 1. Sifat fisik tautomer HPMBP

Sifat Fisik	Struktur HPMBP	
	Enol	Keto
Bentuk	Butir Halus	Butir Halus
Warna	Kuning	Tidak Berwarna
Titik Leleh	92°C	120°C

Sumber : Rohiman, et al., 2008

Setelah reaksi berlangsung, campuran reaksi didinginkan sehingga terbentuk dua fasa dimana fasa 1 merupakan larutan yang berwarna coklat kehijauan dan fasa 2 berupa endapan kuning keputihan. Kemudian ditambahkan kedalamnya sejumlah asam untuk menetralkan kelebihan basa dan mengekstrak spesi yang bersifat polar ke dalam fasa air dengan cara dilakukan pengocokan dengan kuat selama kurang lebih 10 menit. Padatan yang merupakan hasil reaksi dipisahkan dengan cara disaring menggunakan penyaring Buchner. Padatan yang diperoleh masih mengandung pengotor, yang terutama merupakan sisa pereaksi. Untuk menghilangkan pengotor ini, dilakukan pencucian dengan etanol, dan dikeringkan dengan menggunakan pengering vakum. HPMBP hasil sintesis merupakan suatu butiran halus berwarna kuning cerah. Rendemen produk yang diperoleh dari sintesis ini adalah sebesar 60 %. Hal ini terjadi kemungkinan sebagian produk juga terlarut dalam etanol ketika dilakukan pencucian. Gambar 2 merupakan HPMBP yang diperoleh dari hasil sintesis yang telah dilakukan.



Sumber : Rohiman, et al., 2008

Gambar 1. Mekanisme reaksi sintesis HPMBP



Sumber : Rohiman, et al., 2008

Gambar 2. a) HPMBP sebelum dicuci dengan etanol; b).HPMBP setelah dicuci dengan etanol

Senyawa HPMBP bersifat sebagai suatu senyawa tautomerik. Senyawa ini memiliki sejumlah sifat fisik yang berbeda jika berada dalam bentuk keto maupun enolnya. Tabel 1 menunjukkan sejumlah sifat fisik HPMBP dalam kedua bentuk tautomernya.

Karakterisasi HPMBP dilakukan melalui 3 pengujian, yaitu uji titik leleh, uji kemurnian dengan HPLC serta penentuan struktur dengan spektroskopi IR dan ^1H , ^{13}C NMR. Sebelumnya dilakukan analisis kualitatif menggunakan TLC dengan eluen campuran etil asetat dan kloroform dengan perbandingan volume 3 : 2, pada pelat TLC menunjukan satu noktah, diduga HPMBP hasil sintesis sudah murni. Untuk menguatkan asumsi tersebut dilakukan karakterisasi dengan HPLC. Kromatogram yang diperoleh menunjukkan hanya terdapat satu puncak seperti tampak pada Gambar 3. Kemudian didukung dengan uji titik leleh, spektroskopi IR dan NMR. Berdasarkan data-data yang diperoleh dari serangkaian pengujian tersebut dapat disimpulkan bahwa hanya terdapat satu senyawa dalam padatan yang diperoleh dari hasil sintesis yaitu senyawa HPMBP. Berdasarkan uji titik leleh, diperoleh hasil titik leleh senyawa HPMBP pada 90-92°C. Hasil ini serupa dengan yang diperoleh oleh Akama and Tong, 1996. Pada bentuk keto, HPMBP memiliki titik leleh yang lebih tinggi (120°C) dibandingkan bentuk enol. Perbedaan ini diperkirakan disebabkan oleh terdapatnya interaksi berupa ikatan hidrogen baik intramolekuler maupun intermolekuler.

Spektrum IR HPMBP menunjukkan sejumlah karakteristik gugus fungsi pada senyawa ini. Tabel 2 menunjukkan identifikasi sejumlah gugus fungsional pada spektrum IR HPMBP hasil sintesis.

Pada spektrum NMR tampak bentuk puncak yang mirip satu sama lain (seperti cermin). Hal ini merupakan karakteristik atom H yang terikat pada C dalam cincin benzen yang bersifat simetris. Atom H yang terikat pada C dalam cincin benzen yang berikatan dengan gugus karbonil memiliki nilai geseran kimia yang lebih besar

Tabel 2. Identifikasi gugus fungsional pada spektrum IR HPMBP

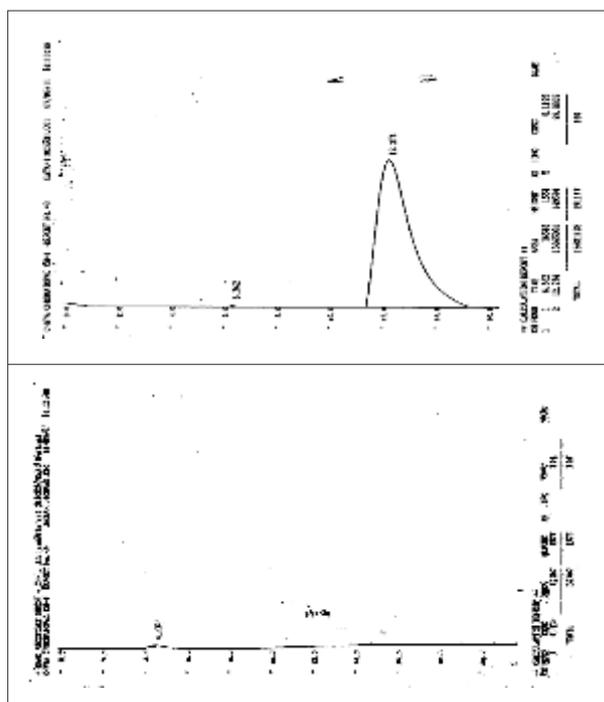
Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Identifikasi
3149,76	$\nu(\text{O-H})$ ikatan hidrogen intramolekul
3053,32	$\nu(\text{C-H})$ aril
1600,92	$\nu(\text{C=O})$ rantai samping
1568,13	$\nu(\text{C-C})$ fenil
1413,82	$\nu(\text{CH}_3)$
1192,01 , 1143,79	$\nu(\text{C-N})$
1058,92	$\nu(\text{CH})$ regangan cincin fenil
945,12	$\nu(\text{C-C}_6\text{H}_5)$

Sumber : Rohiman, et al., 2008

(Ph A). Seperti diketahui bahwa inti atom H dikelilingi oleh elektron yang bermuatan negatif dan bergerak mengelilingi inti. Gerakan elektron ini akan menghasilkan medan magnet yang berlawanan dengan medan magnet yang dihasilkan oleh inti atau keadaan ini disebut dengan *shielding*. Oleh karena adanya gugus karbonil yang bersifat sebagai gugus penarik elektron, maka kerapatan elektron atom H pada posisi orto lebih kecil akibatnya pergeseran kimianya bergeser ke arah medan magnet yang lebih besar atau biasa disebut dengan ke arah *deshielding*. Sebaliknya dengan atom H yang terikat pada gugus metil dimana gugus metil bersifat sebagai gugus pendorong elektron lebih bersifat *shielding* oleh karena itu pergeseran kimianya bergeser ke arah medan magnet yang lebih rendah.

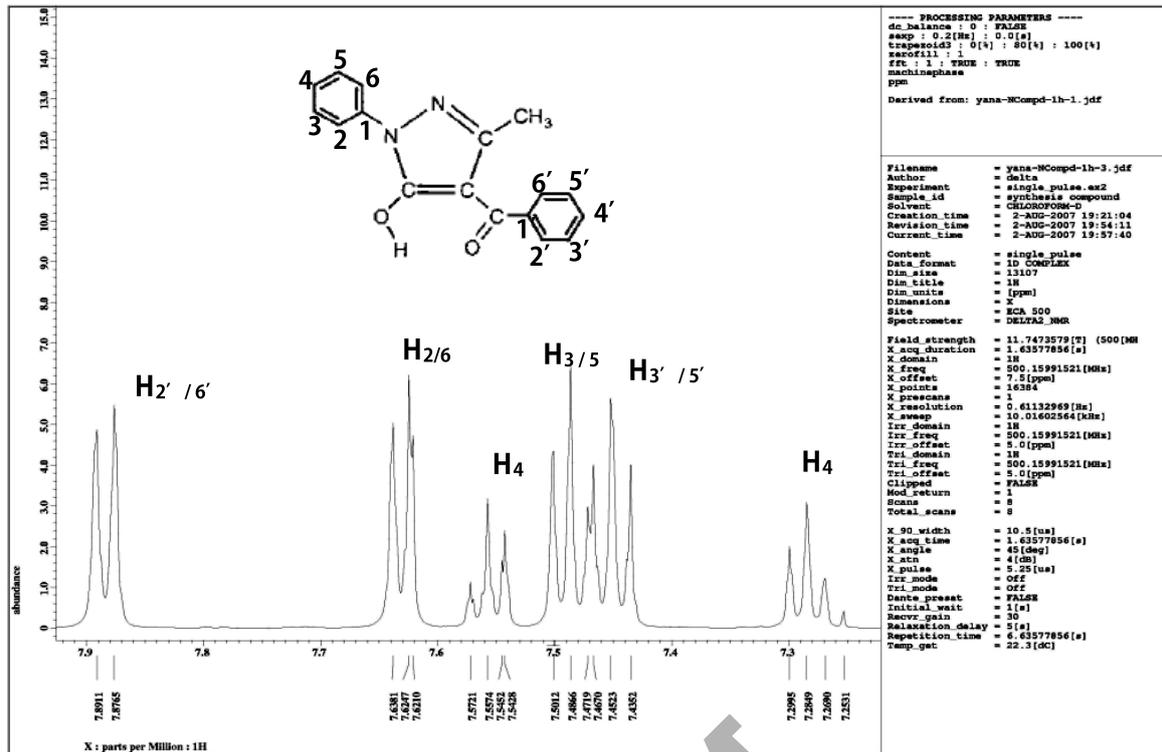
Nilai karakteristik geseran kimia atom H dalam cincin benzen/senyawa aromatik berada pada kisaran $\delta = 7$ Hz. Atom H pada gugus metil memiliki nilai geseran kimia, $\delta = 2,10$ Hz. Tabel 3 menunjukkan identifikasi yang dapat disimpulkan dari spektrum NMR ^1H . Kemudian didukung oleh spektrum NMR ^{13}C pada Tabel 4.

Berdasarkan semua hasil yang telah diperoleh, mulai dari kromatogram HPMBP hasil analisis HPLC, uji titik leleh, spektrum IR dan terakhir spektrum NMR (^1H , ^{13}C) maka senyawa hasil sintesis yang telah dilakukan merupakan senyawa yang diharapkan yaitu HPMBP.



Sumber : Rohiman, et al., 2008

Gambar 3. a) Kromatogram HPMBP; b) Kromatogram methanol sebagai pelarut.



Sumber : Rohiman, et al., 2008

Gambar 4. Spektrum NMR ¹H Senyawa HPMBP

Tabel 3 Identifikasi Spektrum NMR ¹H HPMBP

δ (ppm)	Keterangan
7,8838	d, 2 H, Ph A
7,6247	d, 2 H, Ph
7,5574	t, 1 H, Ph
7,4866	t, 2 H, Ph
7,4523	t, 2H, Ph A
7,2849	t, 1H, Ph A
2,1011	s, 3H, CH ₃

Sumber : Rohiman, et al., 2008

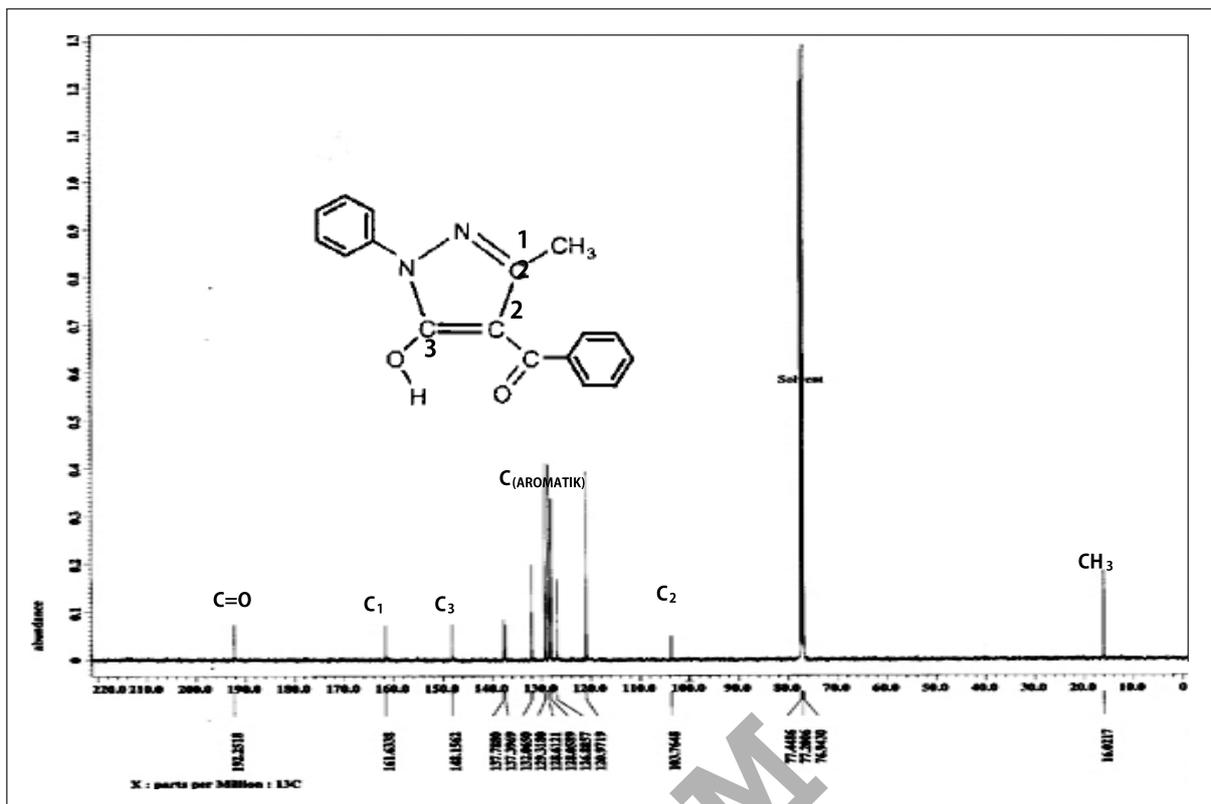
Tabel 4 Identifikasi Spektrum NMR ¹³C HPMBP

δ (ppm)	Keterangan
192,2518	C (Karbonil)
161,6338	C ₁
148,1562	C ₃
120,9719	C (Aromatik)
137,1880	
103,7648	C ₂
16,0217	CH ₃

Sumber : Rohiman, et al., 2008

Pada metode ini, UTJ terlebih dahulu dikomplekskan dengan senyawa alizarin sulfonat yang menghasilkan suatu kompleks berwarna merah-ungu. Kompleks yang terbentuk relatif stabil setelah 1 jam (Aminudin, 2002). Oleh karena itu, seluruh pengukuran dalam penelitian ini dilakukan 1 jam setelah seluruh pereaksi pengkompleks dicampurkan. Gambar 4 menunjukkan spektrum absorpsi ketiga UTJ pada daerah panjang gelombang 475-675 nm. Panjang gelombang maksimum La³⁺, Ce³⁺, dan Gd³⁺ sebagai kompleks dengan alizarin sulfonat berturut-turut masing-masing adalah 526 nm, 528 nm, dan 533 nm. Analisis UTJ secara spektrofotometri sinar tampak sebagai kompleksnya hanya dapat diterapkan pada analisis UTJ tunggal, dan tidak dalam bentuk campurannya. Berdasarkan spektrum absorpsi yang diperoleh, ketiga UTJ yang dianalisa (Ce, La, dan Gd) memberikan serapan maksimum pada panjang gelombang yang sangat berdekatan sehingga tidak memungkinkan dilakukan analisis campurannya.

Kurva kalibrasi yang diperoleh bagi masing-masing UTJ berupa suatu persamaan garis $y = mx + c$. Jika mengacu pada hukum Lambert Beer, semestinya persamaan garis yang diperoleh berupa persamaan garis $y = mx$, yang berarti tidak ada serapan yang terukur apabila tidak terdapat analit dalam sampel yang diukur. Pada persamaan Lambert Beer, $A = kC$, dengan A merupakan



Sumber : Rohiman, et al., 2008

Gambar 5. Spektrum ¹³C NMR Senyawa HPMBP

absorbans yang terukur, C adalah konsentrasi spesi yang diukur, dan k merupakan suatu tetapan. Dengan demikian, apabila C=0 maka A=0. Kurva kalibrasi yang diperoleh pada penelitian masih dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi suatu sampel yang tidak diketahui karena memiliki sebaran data yang tidak acak (r²~1). Konsentrasi sampel yang ditentukan harus berada dalam rentang daerah linier pengukuran pada kurva kalibrasi. Daerah linier kurva kalibrasi masing-masing UTJ berada pada selang konsentrasi 4-14 ppm. Hasil ini tidak jauh berbeda dengan yang diperoleh oleh I Made Sukarna (Sukarna., 1995). Kurva kalibrasi masing-masing UTJ terdapat dalam Tabel 5.

Penentuan kapasitas Amberlite XAD-16 terhadap HPMBP

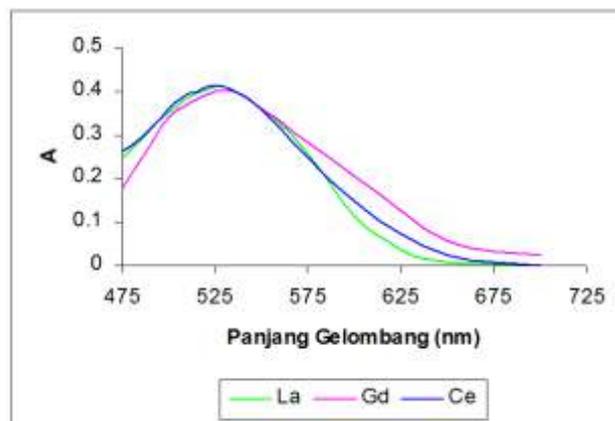
Pada penelitian ini kapasitas resin polimer pendukung Amberlite XAD-16 dalam menampung HPMBP ditentukan dengan metode gravimetri yaitu dengan cara menimbang Amberlite XAD-16 sebelum dan setelah

proses pengisian (*impregnasi*). Pertimbangannya apabila dilakukan dengan metode spektroskopi UV-vis yang menjadi hambatan tersulit adalah pelarut, dimana pelarut organik yang bisa melarutkan HPMBP adalah pelarut yang sangat mudah sekali menguap sehingga akan menyebabkan galat yang lebih besar. Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan metode gravimetri. Berdasarkan hasil penelitian kapasitas maksimum Amberlite XAD-16 terhadap HPMBP diperoleh pada perbandingan berat antara HPMBP dan Amberlite XAD-16 sebesar 3 : 2. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 7.

Tabel 5. Kurva Kalibrasi La(III), Ce(III) dan Gd(III)

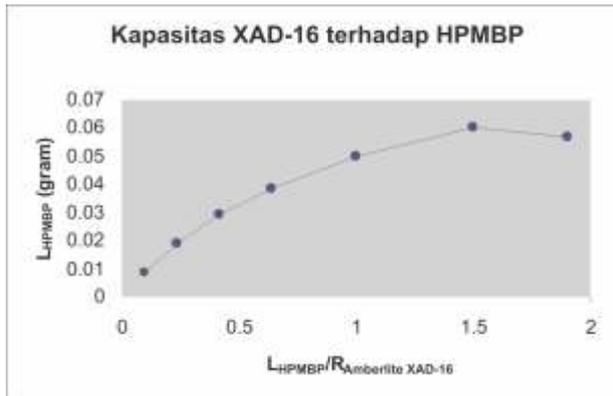
UTJ	Daerah Linier (ppm)	Persamaan Garis Regresi y = mx + c	R ²
La(III)	4-14	Y = 0,0273x - 0,0144	0,9968
Ce(III)	4-14	Y = 0,0321x - 0,0581	0,9990
Gd(III)	4-14	Y = 0,0435x - 0,0986	0,9990

Sumber : Rohiman, et al., 2008



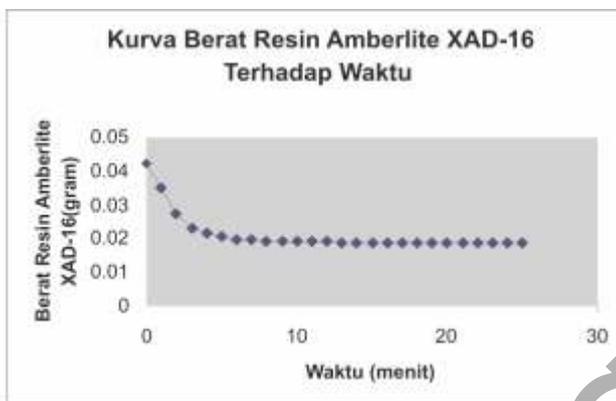
Sumber : Rohiman, et al., 2008

Gambar 6. Spektrum Absorpsi kompleks UTJ - alizarin sulfonat



Sumber : Rohiman, A., 2008

Gambar 7. Kurva kapasitas *Amberlite* XAD-16 terhadap HPMBP



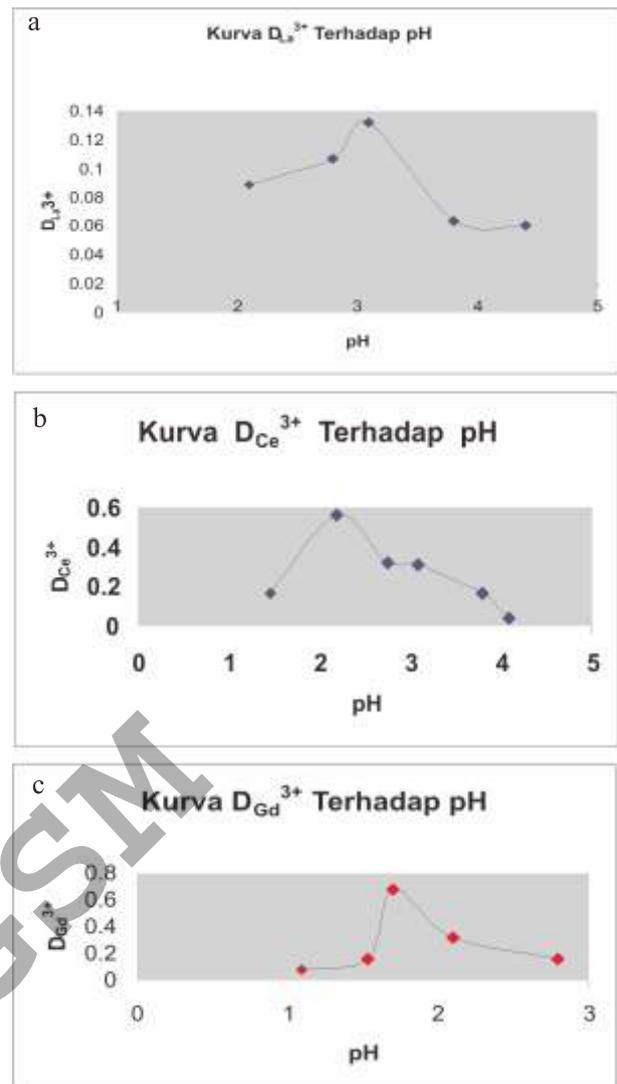
Sumber : Rohiman, A., 2008

Gambar 8. Pengaruh pelarut terhadap proses impregnasi

Penentuan pengaruh pelarut organik terhadap SIR

Pelarut yang digunakan pada proses impregnasi adalah aseton p.a. Untuk menentukan pengaruh pelarut organik terhadap impregnasi dilakukan dengan cara menimbang sejumlah resin *Amberlite* XAD-16 masing-masing direndam dengan pelarut aseton dan air pada botol vial 10 mL bertutup selama sekitar 2 jam. Kemudian ditimbang pada setiap rentang waktu tertentu hingga beratnya menjadi konstan.

Berdasarkan kurva yang diperoleh dari eksperimen menunjukkan tidak ada pelarut aseton yang terperangkap dalam *Amberlite* XAD-16. Fenomena ini mempunyai keuntungan dimana pada proses impregnasi yang menggunakan pelarut aseton, berat HPMBP yang terperangkap dalam resin yang ditentukan dengan metode gravimetri merupakan berat yang sebenarnya karena pelarut tidak terperangkap lama dalam resin. Selain itu juga terdapat kerugiannya dimana pada proses ekstraksi dengan menggunakan



Sumber : Rohiman, et al., 2008

Gambar 9. Kurva $D_{Ce(III)} = f(pH)$; a) untuk La^{3+} ; b) untuk Ce^{3+} dan c) untuk Gd^{3+}

SIR, akan menghambat transfer massa antar muka fasa air dengan fasa organik (resin) sehingga ion UTJ akan cenderung lebih menyukai tetap berada di fasa air.

Penentuan kondisi pH terbaik untuk ekstraksi UTJ dengan SIR

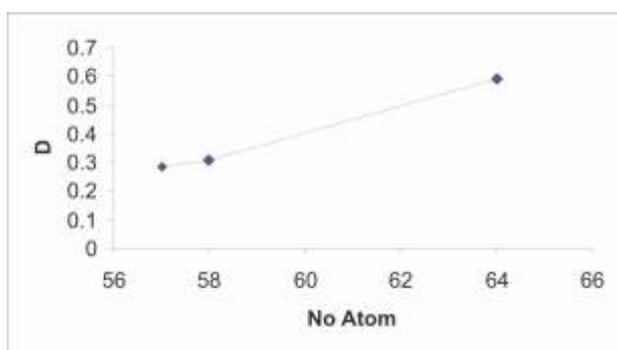
Sejumlah kondisi sangat berperan dalam menentukan efektivitas ekstraksi. Ekstraksi UTJ dengan menggunakan HPMBP sebagai ligan pengkhelet dipengaruhi pH karena senyawa ini bersifat sebagai suatu asam. Gambar 9 merupakan kurva yang menyatakan hubungan antara angka banding distribusi (DUTJ) dan pH dari La^{3+} , Ce^{3+} , dan Gd^{3+} . Dari kurva tersebut dapat disimpulkan bahwa pH optimum ekstraksi La^{3+} , Ce^{3+} , dan Gd^{3+} menggunakan SIR-HPMBP dengan cara batch masing - masing terjadi pada pH = 3,10, pH = 2,19 dan pH = 1,70. Pada kondisi

ini nilai DLa(III) , DCe(III) dan DGd(III) masing-masing mencapai nilai optimum sebesar 0,1319 ; 0,5624 dan 0,6828. Kondisi ini terjadi karena setiap UTJ membentuk spesi kompleks-HPMBP tertentu yang dipengaruhi oleh derajat keasaman. Hal ini belum dapat dijelaskan secara lebih seksama karena harus diteliti juga spesi-spesi kompleks yang kemungkinan terbentuk. Untuk penelitian berikutnya akan lebih baik jika dilakukan dengan melibatkan lintas bidang, khususnya bidang kimia anorganik dan organik.

Pada kondisi-kondisi optimum ekstraksi tersebut diperoleh angka banding distribusi masing-masing UTJ yang berlainan. Gambar 10, menunjukkan kurva antara nilai angka banding distribusi masing-masing UTJ terhadap nomor atom.

Pada Gambar 10 tampak bahwa nilai D pada kondisi optimum ekstraksi meningkat dengan peningkatan nomor atom. Jari-jari ion UTJ semakin kecil dari La(III) ke Gd(III) sehingga interaksi pembentukan kompleks antara La(III) dan ligan berlangsung semakin baik dengan meningkatnya nomor atom. Pada ekstraksi ketiga UTJ dengan kondisi pH terbaik diperoleh nilai faktor pemisahan masing-masing ion UTJ (12LTJLTJb) yang selengkapnya terdapat pada Tabel 6.

Nilai β yang diperlukan untuk dapat memisahkan 2 ion logam dengan metode ekstraksi pelarut adalah 104. Hasil yang diperoleh pada Tabel 6 menunjukkan bahwa pemisahan diantara ketiga UTJ tidak dapat dilakukan. Proses distribusi senyawa kompleks ion UTJ dengan HPMBP dalam SIR dianggap menyerupai proses distribusi dalam ekstraksi pelarut.



Sumber : Rohiman, A., 2008

Gambar 10. Kurva D-No.Atom

Tabel 6. Faktor pemisahan ion UTJ dengan ekstraksi SIR-HPMBP

	La	Ce	Gd
La		4,2638	5,1766
Ce	0,2345		1,2141
Gd	0,1932	0,8237	

Sumber : Rohiman, A., 2008

Penurunan Model Matematika Berdasarkan Hasil Eksperimen

Reaksi-reaksi kesetimbangan dalam fasa air :

- 1) Reaksi pembentukan kompleks ion logam tanah jarang dengan ion OH-

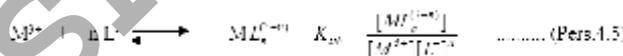
Misalkan ion logam tanah jarang M³⁺



- 2) Ligan HPMBP merupakan asam organik lemah yang dilambangkan sebagai HL. Maka HL dalam air mengalami disosiasi, sehingga model persamaan matematikanya adalah sebagai berikut :



- 3) Reaksi pembentukan kompleks



Kompleks ML_n⁽³⁻ⁿ⁾ terdistribusi diantara fasa air dan fasa organik (resin):



Selanjutnya, jika dianggap ML_n⁽³⁻ⁿ⁾ dan HL dalam fasa organik tidak mengalami perubahan, maka angka banding distribusi D dinyatakan dengan

$$D = \frac{[ML_n^{3-n}]_{org}^{total}}{[ML_n^{3-n}]_{aq}^{total}} = \frac{[ML_n^{3-n}]_{org}}{[ML_n^{3-n}] + [M^{3+}] + [M(OH)^{2+}] + [M(OH)_2^+] + [M(OH)_3]} \quad \dots\dots (Pers.4.7)$$

$$D = \frac{[ML_n^{3-n}]_{org}}{[ML_n^{3-n}] \left(1 + \frac{[M^{3+}]}{[ML_n^{3-n}]} + \frac{[M(OH)^{2+}]}{[ML_n^{3-n}]} + \frac{[M(OH)_2^+]}{[ML_n^{3-n}]} + \frac{[M(OH)_3]}{[ML_n^{3-n}]} \right)} \quad \dots\dots (Pers.4.8)$$

$$D = \frac{K_a}{\left(1 + \frac{[M^{3+}]}{[ML_n^{3-n}]} + \frac{[M(OH)^{2+}]}{[ML_n^{3-n}]} + \frac{[M(OH)_2^+]}{[ML_n^{3-n}]} + \frac{[M(OH)_3]}{[ML_n^{3-n}]} \right)} \quad \dots\dots (Pers.4.9)$$

$$D = \frac{K_a}{\left(1 + \frac{1}{K_{10}K_a[L^-]} + \frac{\beta_1[M^{3+}][OH^-]}{K_{10}[L^-]} + \frac{\beta_2[M^{3+}][OH^-]^2}{K_{10}[L^-]} + \frac{\beta_3[M^{3+}][OH^-]^3}{K_{10}[L^-]} \right)} \quad \dots\dots (Pers.4.10)$$

$$D = \frac{K_a}{\left(1 + \frac{\beta_1[M^{3+}][OH^-][H^+]}{K_{10}K_a[HL]} + \frac{\beta_2[M^{3+}][OH^-]^2[H^+]}{K_{10}K_a[HL]} + \frac{\beta_3[M^{3+}][OH^-]^3[H^+]}{K_{10}K_a[HL]} \right)} \quad \dots\dots (Pers.4.11)$$

$$D = \frac{K_d}{1 + \frac{\beta_1 K_a [M^{2+}][H^+]^{-1}}{K_m K_a^0 [HL]^0} + \frac{\beta_2 K_a^2 [M^{2+}][H^+]^{-2}}{K_m K_a^0 [HL]^0} + \frac{\beta_3 K_a^3 [M^{2+}][H^+]^{-3}}{K_m K_a^0 [HL]^0}} \quad \text{.....(Pers.4.12)}$$

Jika diandaikan M^{2+} dan $[HL]$ adalah tetap dan M^{2+} dengan OH^- hanya membentuk satu spesi saja yaitu $M(OH)^{2+}$, maka :

$$D = \frac{K_d}{1 + K_1 [H^+]^{n-1}} \quad \text{.....(Pers.4.13)}$$

$$\text{Dengan } K_1 = \frac{\beta_3 K_a^3 [M^{2+}]}{K_m K_a^0 [HL]^0} \quad \text{.....(Pers.4.14)}$$

$$\text{Sehingga } \log D = \log K_d - \log (1 + k_1 [H^+]^{n-1})$$

Jika $k_1 \gg 1$, maka

$$\log D = \log K_d - \log (k_1 [H^+]^{n-1})$$

$$\log D = \log K_d - \log K_1 + (n-1) \text{ pH}$$

$$\log D = K + (n-1) \text{ pH} \quad \text{.....(Pers.4.15)}$$

satu spesi saja yaitu $M(OH)^{2+}$, terbukti. Namun, perlu dilakukan penelitian dan pengkajian lebih lanjut dengan melibatkan sudut pandang bidang kimia fisika dan anorganik.

$$\log D = -0,075 \text{ pH} - 0,8992 \quad (R^2 = 0,9813 ; n = 0,9250) \\ \text{.....(Pers.4.16)}$$

$$\log D = -0,3257 \text{ pH} + 0,4512 \quad (R^2 = 0,9698 ; n = 0,6743) \\ \text{.....(Pers.4.17)}$$

$$\log D = -0,5407 \text{ pH} + 0,7064 \quad (R^2 = 0,9555 ; n = 0,4593) \\ \text{.....(Pers.4.18)}$$

KESIMPULAN

Berdasarkan data penelitian diperoleh senyawa HPMBP berupa serbuk berwarna kuning cerah dengan titik leleh 90°C , % rendemen (60-72)%, larut baik dalam kloroform dan aseton. Pelarut aseton tidak tertahan lama dalam resin *Amberlite* XAD-16 sehingga

menghambat transfer masa dari fasa air terhadap fasa resin. Kemudian kapasitas *Amberlite* XAD-16 terhadap HPMBP diperoleh pada perbandingan berat antara HPMBP dengan *Amberlite* XAD-16 sebesar 3 : 2. Selanjutnya kondisi pH terbaik untuk ekstraksi La^{3+} , Ce^{3+} , dan Gd^{3+} menggunakan SIR dengan cara batch masing-masing diperoleh pada $\text{pH} = 3,1$; $\text{pH} = 2,19$ dan $\text{pH} = 1,70$. Penelitian lebih lanjut diperlukan untuk menguji kemampuan ekstraksi SIR tersebut pada kondisi pH terbaik terhadap sampel real dan diharapkan dapat berperan dalam upaya prakonsentrasi, pemisahan dan pemurnian logam tanah jarang.

Penelitian ini masih memerlukan penyempurnaan dan pengembangan lebih lanjut diantaranya :

Proses ekstraksi dengan SIR pada kondisi pH terbaik perlu dilakukan pada sampel sintetik standar tunggal dan standar ganda sebelum dilakukan pada sampel sebenarnya. Kemudian, pelaksanaan proses ekstraksi dalam suatu kompartemen dengan suhu yang terkontrol dengan baik dan pengadukan secara sempurna. Penelitian mengenai spesi-spesi kompleks yang terbentuk antara UTJ dengan HPMBP perlu dilakukan melalui kerja sama dengan bidang Kimia Fisika dan Anorganik.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Prof. Dr. Yana Maolana Syah, M.Si., (Ketua KK Kimia Organik ITB), Bapak Dr. Rusnadi, M.Si., Prof. Dr. Muhammad Bachri Amran, DEA (Ketua KK Kimia Analitik ITB) dan Laboratorium NMR, Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM) atas bantuannya dalam pengukuran spektrum (^1H , ^{12}C) NMR senyawa hasil sintesis serta waktu luangnya untuk berdiskusi dengan penulis.

ACUAN

- Aminudin, S., 2002. Pola Transport pada ekstraksi dan pemisahan unsur tanah jarang dengan teknik membran cair berpendukung menggunakan pengemban campuran Asam Di-(-2-etilheksil) fosfat (D2EHP) dan Tributyl Fosfat (TBP). Disertasi, Institut Teknologi Bandung.
- Amri, M., 2004. *Pemisahan Cerium dari Mineral monazit Bangka dengan Teknik Membran Cair Berpendukung Menggunakan Campuran TBP dan D2EHP sebagai Carrier*, Institut Teknologi Bandung, Bandung.
- Akama, Y., Tong, A., Matsumoto, N., Ikeda, T., and Tanaka, S., 1996. Raman Spectroscopic Study on keto – enol Tautomers of HPMBP, *Vibr Spectroscopy*, 13, 113–115.
- Akama, Y., Iwadate, T., Tong, A., Takashi, Y., and Tanaka, S., 1997. Chromatographic Behavior of The Chromium (III) Complex of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone, *Journal of Chromatography A*, 789, 479-483.
- Akama, Y and Tong, A., 1996. Spectroscopic Studies of The Keto-Enol Tautomers of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone, *Microchemical Journal*, 53, 34-41.
- Babic, K., 2004. Solvent impregnated resin technology for the removal of aldehydes from aqueous solutions” at *PRO3 Symposium*, Kaiserslautern, Germany.
- Chevis, D.A., Johannesson, K.H., Burdige, D.J., Cable, J.E., Martin, J.B., and Roy, M., 2015. Rare earth element cycling in a sandy subterranean estuary in Florida, USA. *Marine Chemistry* 176, 34–50.
- Cortina, N. M., 1997. *Kinetic Studies on Heavy Metal Ions Removal by Impregnated Resin Containing Di-(2,4,4-Trimetylenyl)Phosphinic Acid*. 1067–1068.
- Dukov, I.L and Jordanov, V.M., 1998. Synergistic Solvent Extraction of Lanthanides With Mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone and Primary Ammonium Salts, *Hydrometallurgy*, 48, 145-151.
- Fessenden, R., and Fessenden, J., 1994. *Kimia Organik, Alih bahasa* : Dr. A. H. Pudjaatmaka, Penerbit Buku Erlangga, Jakarta, 436-439.
- Guan, Y. and Wu, X. Y., 1990. The theory and application of solvent impregnated resins, *Ion Exch. Adsorp.*, 6, 60-67.
- Harvey, D., 2000. *Modern Analytical Chemistry*, Mc. Graw Hill, New York, 211-216.
- Heyes, S.J., 1998. Lanthanides & Actinides. <http://www.chem.ox.ac.uk/icl/heyas/LanthAct/lanthact.html>, diakses tanggal 21 Oktober 2006.
- Ismono., 1979. *Cara-cara Optik dalam Analisa Kimia*, Departemen Kimia ITB, Bandung, 47-60.
- Jensen, B.S., 1959. The synthesis of 1-phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolone-5. *Acta Chem. Scand.* 13, 1668 – 1670.
- Jia, Q., Wuping, L., Degian Li, and Chunji Niu., 2003. Synergistic Extraction of Lanthanum (III) from Chloride Medium by Mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5 and Triisobutylphosphine sulphide, *Analytica Chimica Acta*, 477, 251-256.
- Jolyon and Ralph, Monazite(Ce), <http://www.mindat.org/min-2751.html>., diakses tanggal 21 Oktober 2006.
- Juang, R.S., 1999. Preparation, Properties and Sorption Behavior of Impregnated Resins Containing Acidic Organophosphorus Extractants, *Proc. Natl. Sci. Counc. ROC(A)*, 23 (3), 353-364.
- Khopkar, S.M, 1990. *Konsep Dasar Kimia Analitik, A.Saptorahardjo* (Penterjemah), Edisi I. Universitas Indonesia Press, Jakarta, 189-227.
- Mari, E.V., Carlos, A.S., and Alcidio.A., 2004. Sequential separation of the yttrium – heavy rare earths by fractional hydroxide precipitation, *Journal of Alloys and Compounds*, 374, 405–407.
- Marinsky, J.A, and Marcus, Y. 1997. *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hongkong, 13, 195–284.
- Marsac, R., Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., and Bouhnik, L.M., 2012. Aluminium competitive effect on rare earth elements binding to humic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 89, 1–9

- Melek, M., 2001. Sorption Behaviour of (VI) with N,N-dibutyl-N1-benzoylthiourea Impregnated in Amberlite XAD-16. 55, *Talanta*, 639-645.
- Moeller, T., 1996. *The Lanthanides, In Comprehensive Inorganic Chemistry*, 4, Pergamon Press Ltd., Oxford.
- Mohapatra, P.K., Veeraraghavan, R., and Manchanda, R., 1999. Extraction of Thorium(IV) by a mixture of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone and tri-n-octyl phosphine oxide, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1, 31-38.
- Molycorp., 1995. *Cerium : A Guide To Its Role In Chemical Technology*, Molycorp Inc, Mountain Pass, USA.
- Muraviev, Ghantous, L., and Vallente, M., 1998. *Stabilisation of Solvent Impregnated Resin Capacities by Different Techniques, Reactive and Functional Polymers*, 38, 259-268.
- Navarro, R., Mendoza, T.L., and Saucedo., 2000. Study of The Sorption of Cr(III) With XAD-2 Resin Impregnated with Di-(2,4,4-Trimethylpentyl)phosphinic Acid (Cyanex 272), *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 319-343.
- Pavithran, R., and Reddy, M.L.P., 2005. Steric Effects of Polymethylene Chain of 4-acylbis(pyrazolone) on The Solvent Extraction of Trivalent Lanthanoids : Synergistic Effect With Mono and Bifunctional Neutral Organophosphorus Extractants, *Analytica Chimica Acta*, 536, 219-226.
- Rohiman, A., 2008. Sintesis dan Kinerja 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone (HPMBP) pada ekstraksi Ce, La, Gd dengan Metode Solvent Impregnated Resin (SIR). Skripsi, Institut Teknologi Bandung.
- Rohiman, A., Buchari., Amran, M.B., Maolana Syah, Y., and Rusnadi., 2008. Syntheses and performance of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone (HPMBP) on the extraction of Ce³⁺, La³⁺, and Gd³⁺ by solvent impregnated resin (SIR) method. *Proceeding of The International Seminar on Chemistry*, Jatinangor, Indonesia : 377-380
- Rusnadi., 2007. Sintesis 1 fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazonon (HPMBP) dan Penggunaannya untuk Ekstraksi La, Ce dan GD. Tesis, Institut Teknologi Bandung.
- Sadeghi, M., Albanese, S., Morris, G., Ladenberger, A., Andersson, M., Cannatelli, C., Lima, A., and De Vivo, B., 2015. REE concentrations in agricultural soil in Sweden and Italy: Comparison of weak MMI® extraction with near total extraction data. *Applied Geochemistry* 63, 22-36
- Solomon. T. W.G., 1996. *Organic Chemistry*, 6th Edition, John Wiley & Sons, New York, 534–588, 769-770.
- Shukla, R., and Rao, G.N., 2002. Solvent Extraction of Metals With Potassium-dihydro-bispyrazolyl-borate, *Talanta*, 57, 633-639.
- Sukarna, I.M., 1995. Studi Selektifitas Pemisahan Lantanum dari Logam Tanah Jarang Serium, Neodinium, dan Gadolinium dalam Sistem Ekstraksi Pelarut Cair – Cair. Tesis, Institut Teknologi Bandung, Bandung.
- Thomas and Michael, 1996. *Ultraviolet and Visible Spectroscopy*, 2nd Edition, John Willey and Sons, Chicester., 11-101.
- Wei-fan., 2003. Extraction of Thorium Traces From Hydrochloric Acid Media by 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 256, 149-152.
- Warshawsky, A., Alex, G.S., Mark, Y.V., and Karel Jerabek., 2002. Interphase Mobility and Migration of Hydrophobic Organic Metal Extractant Molecules in Solvent Impregnated Resin, *Separation Science and Technology*, 37,(11), 2607 – 2622. Zhang., Zheng, Guodong., Takahashi, Y., Wu, C., Zheng, C., Yao, J., and Xiao, C., 2015. Extreme enrichment of rare earth elements in hard clay rocks and its potential as a resource. *Ore Geology Reviews* 72, 191–212