

PENGEMBANGAN ANALISIS MENGGUNAKAN XRF UNTUK PENENTUAN UNSUR Pb, Fe DAN TI DALAM LARUTAN DENGAN METODE TETES

Rosika K.¹, S. Fatimah², Arif N.¹

¹ Peneliti, PTBN-BATAN, PUSPIPEK, Serpong
² Pranata Nuklir PTBN-BATAN, PUSPIPEK, Serpong

ABSTRAK

PENGEMBANGAN ANALISIS MENGGUNAKAN XRF UNTUK PENENTUAN UNSUR Pb, Fe dan Ti DALAM LARUTAN DENGAN METODE TETES. Analisis terhadap bahan cair dapat dilakukan melalui 2 (dua) cara yaitu dengan pengujian langsung dalam bentuk cair atau dengan menambahkan suatu matrik sehingga berbentuk padat. Dalam penelitian ini pengujian bahan cair menggunakan XRF (*X-Ray Fluorescence*) dilakukan dengan cara meneteskan larutan ke permukaan kertas saring. Larutan standar Fe, Pb dan Ti masing-masing diteteskan pada kertas saring berdiameter 3 cm dengan variasi volume dan konsentrasi kemudian dikeringkan. Dari hasil penelitian disimpulkan bahwa untuk konsentrasi > 5000 ppm, Pb mempunyai penyimpangan < 5%, sedangkan Fe dan Ti mempunyai penyimpangan < 10%.

Kata Kunci : Metode Tetes, Larutan Standar Pb, Fe dan Ti, XRF

ABSTRACT

THE DEVELOPMENT OF ANALYSIS BY XRF (X-RAY FLUORESCENCE) FOR DETERMINATION OF Pb, Fe, Ti ELEMENT IN STANDARD SOLUTION USING DROPPED METHOD. Analysis for liquid can be done by two method. The first method is direct analysis in liquid state. The second method is adding some matrix in the liquid to form a solid state. In this experiment, the analysis was done using the second method by dropping the liquid on a filter absorber. Pb, Fe and Ti standard liquid was dropped on a 3 cm diameter filter absorber with various volumes and concentrations and dried. The conclusion of the experiment is that, Pb, Fe and Ti content is higher than 5000 ppm with a deviation of < 5% for Pb and < 10% deviation for Fe and Ti.

Keywords : Dropping method, Pb, Fe and Ti standard solution, XRF

PENDAHULUAN

Spektrometer XRF (*X-Ray Fluorescence*) adalah salah satu alat di PTBN (Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir) untuk analisis unsur dalam sampel dalam suatu bahan secara kualitatif dan kuantitatif^[1,2]. Pada penelitian sebelumnya telah dilakukan analisis bahan padat dan serbuk. Sebagai pengembangan metode analisis menggunakan XRF dilakukan penelitian untuk pengujian bahan berbentuk cair.

Analisis unsur untuk sampel dalam bentuk cair dapat dilakukan melalui 2 (dua) cara yaitu dengan pengujian langsung dalam bentuk cair atau dengan menambahkan suatu matrik sehingga berbentuk padat^[2,3]. Dalam penelitian ini pengujian bahan cair menggunakan XRF dilakukan melalui cara kedua. Cara kedua dilakukan melalui metode tetes. Metode tetes dipilih karena metode ini lebih memperkecil resiko kontaminasi terhadap *chamber* XRF. Sampel disiapkan dengan cara diteteskan pada kertas saring. Setelah diteteskan akan terjadi proses penyerapan dalam kertas saring. Dalam proses penyerapan tersebut berlaku peristiwa

difusi cairan dalam padatan, dengan sumber difusi terletak pada pusat tetes larutan yang selanjutnya menyebar ke tepi kertas saring. Keadaan ini tentunya akan sampai pada kondisi larutan yang diserap mencapai tepi kertas penyerap. Hal ini mungkin akan berpengaruh pada hasil analisis.

Bahan yang digunakan sebagai sampel adalah larutan standar Fe, Pb dan Ti dengan pertimbangan unsur-unsur tersebut harus mempunyai batasan tertentu bila terdapat dalam suatu bahan bersama unsur yang lain^[4]. Misalnya unsur Fe dalam air minum, unsur Pb dalam udara, atau unsur Ti dalam kosmetik. Bila kandungannya melebihi batas konsentrasi yang diijinkan, maka unsur-unsur tersebut sangat berbahaya bagi lingkungan terutama bagi manusia.

Dengan melakukan percobaan ini diharapkan akan diperoleh volume dan konsentrasi larutan Fe, Pb, Ti yang dapat dianalisis menggunakan XRF dengan metode tetes. Penentuan konsentrasi optimal dapat dilakukan melalui perhitungan statistik dengan batas kepercayaan 95%^[5].

BAHAN DAN METODELOGI

Bahan

- Larutan Pb, Fe dan Ti masing-masing dengan konsentrasi 10000 ppm
- Kertas saring Whatman 40
- Pipet ukur bermerk Eppendorph
- Dudukan sampel
- Nitrogen cair
- Akuades

Peralatan

- Lampu *infra red*
- DX-95 EDAX Spectrometre System
- DX-4 EDAX Analyzer & Computer System

Tata Kerja :

- Kalibrasi energi dilakukan memakai standar Al-2024 (Energi Al 1,486KeV dan Cu 8,040KeV) pada kondisi tegangan 14kV, kuat arus 100uA dan vakum 300mTorr.
- Larutan standar Pb, Fe dan Ti yang mempunyai konsentrasi 10.000 ppm diteteskan pada kertas saring diameter 3 cm dengan variasi volume 50 μ L, 100 μ L, 150 μ L, 200 μ L, 250 μ L, 300 μ L, 350 μ L dan 400 μ L, selanjutnya dikeringkan di bawah lampu *infra red*.
- Pengukuran dengan XRF untuk memperoleh volume optimum. Unsur Pb diukur pada tegangan 18 kV arus 100 μ A vakum 300 mTorr selama 300 detik, sedangkan Fe dan Ti diukur pada tegangan 14 kV arus 100 μ A selama 300 detik. Pengukuran dilakukan dengan 3 (tiga) kali pengulangan.
- Larutan Pb, Fe, dan Ti masing-masing diencerkan dengan akuades sehingga konsentrasinya 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 4000 ppm, 5000 ppm, 8000 ppm, pada volume optimal untuk masing-masing unsur, kemudian diteteskan pada kertas saring berdiameter 3 cm, selanjutnya dikeringkan di bawah lampu *infra red*.
- Pengukuran larutan dengan variasi konsentrasi di atas dilakukan pada volume optimum dengan kondisi tegangan, arus dan waktu yang sama dengan kondisi pengukuran optimasi volume.
- Dilakukan perhitungan standar deviasi dan Chi Square (χ^2)

A. Perhitungan standar deviasi (s)

$$S = \sqrt{[(\sum X - X)^2 / (n - 1)]}$$

dengan S = standar deviasi

$\sum X$ = jumlah nilai cacahan dari n pengukuran

X = nilai cacahan rata-rata dari n pengukuran

n = pengulangan pengukuran

B. Perhitungan Chi Square (χ^2)

$$\chi^2 = (\sum X - X)^2 / X^2$$

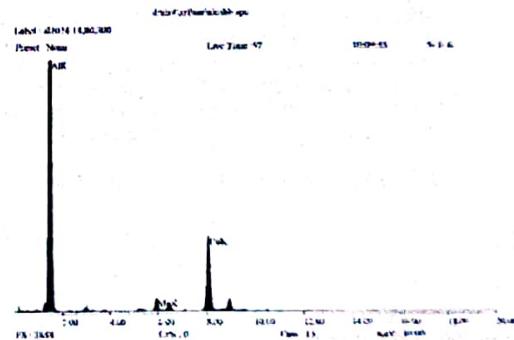
$$= (n - 1) S^2 / X^2$$

Akurasi (ketepatan) pengukuran dengan batas kepercayaan 95%

- Analisis data.

HASIL DAN BAHASAN

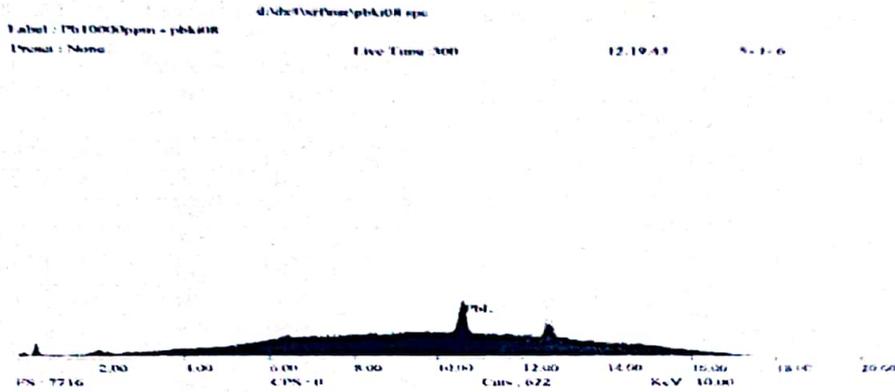
Sebelum dilakukan pengukuran, maka dilakukan kalibrasi energi dengan menggunakan paduan logam AlCu (Al2024) pada tegangan 14kV arus 100uA dan vakum 300mTorr. Dari hasil pengukuran diperoleh bahwa unsur Al mempunyai energi 1,486 keV dan Cu mempunyai energi 8,040 keV. Nilai tersebut sesuai dengan energi sinar-x transisi elektron dari orbital elektron L ke orbital elektron K untuk unsure Al dan Cu^[6]. Spektrum kalibrasi energi tampak pada gambar 1.



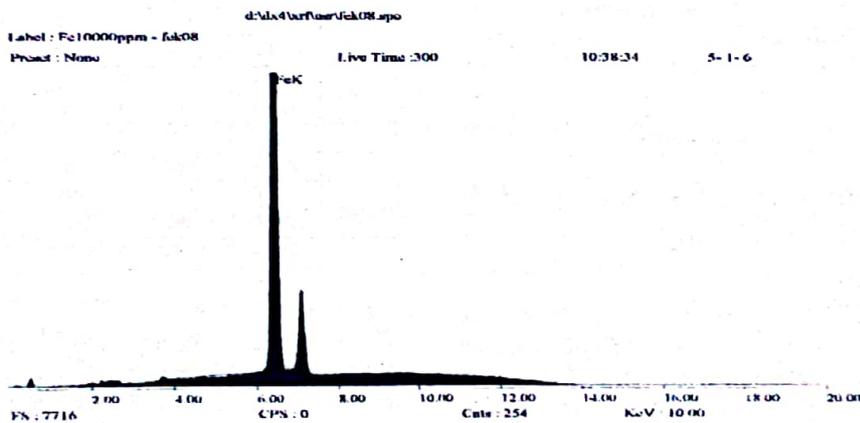
Gambar 1. Spektrum Kalibrasi Energi Al2024

Pengukuran yang berhubungan dengan energi suatu unsur dalam bahan menggunakan XRF sangat berkaitan dengan nilai resolusi alat tersebut. Resolusi merupakan kemampuan detektor untuk memisahkan dua puncak energi yang saling berdekatan (daya pisah). Resolusi yang diperoleh dari hasil kalibrasi sekitar 144 eV^[7]. Hal ini telah memenuhi persyaratan dari pabrikan. Spektrum yang muncul pada pengukuran larutan Pb, Fe dan Ti masing-masing seperti pada gambar 2, gambar 3 dan gambar 4. dengan puncak Pb pada energi 10,55 keV, puncak Fe pada 6,4 keV dan puncak Ti pada 4,51 keV.

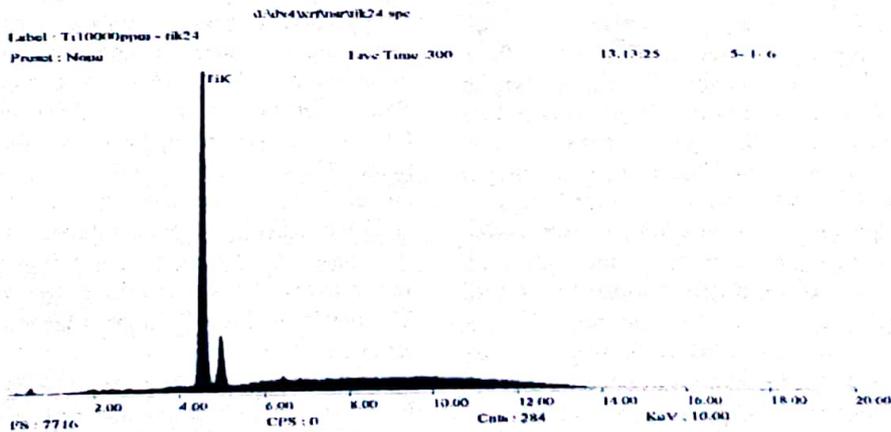
Pada gambar 2, 3 dan 4 muncul puncak Pb pada energi 10,55 keV, puncak Fe pada 6,4 keV dan puncak Ti pada 4,51 keV. Bila dibandingkan ketiga gambar tersebut, intensitas larutan Pb lebih rendah dibandingkan dengan intensitas Fe dan Ti pada gambar 3 dan 4. Hal ini disebabkan oleh intensitas yang muncul pada spektrum larutan Pb pada energi kulit L, sedangkan intensitas yang



Gambar 2. Spektrum Larutan Standar Pb



Gambar 3. Spektrum Larutan Standar Fe

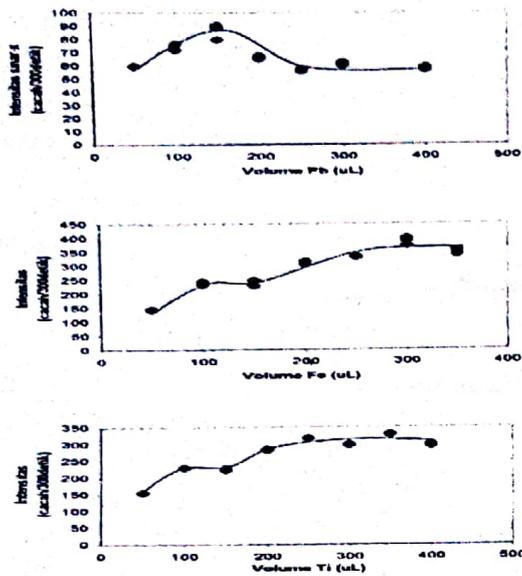


Gambar 4. Spektrum Larutan Standar Ti

energi kulit K. Pada analisis suatu bahan menggunakan XRF, intensitas sinar-x pada kulit L lebih rendah daripada intensitas sinar-x pada kulit K. Energi kulit L unsur Pb pada 10,55 keV dan 12,61 keV, sedangkan energi kulit K unsur Pb pada

74,22 keV dan 84,92 keV. Energi kulit Pb tidak dapat terukur karena melebihi limit deteksi alat yaitu 30 keV^[7]. Larutan Pb, Fe dan Ti 10000 ppm diukur untuk volume yang bervariasi. Dari pengukuran tersebut diperoleh hasil seperti

ditunjukkan pada Gambar 5, Gambar 6 dan Gambar 7.



Gambar 5. Pengaruh Volume Larutan Pb, Fe, Ti Terhadap Intensitas Sinar-X

Pada gambar 5 dapat dilihat bahwa volume optimum untuk larutan Pb adalah 150 µL. Larutan Pb mempunyai penyebaran yang lebih cepat sehingga pada 150 µL sudah mencapai kondisi optimum. Semakin banyak larutan yang diteteskan pada kertas saring, maka semakin banyak bahan terlarut terserap dari pusat tetesan menuju tepi kertas saring. Luas maksimum yang terkena sinar-x pada sampel adalah 5,73 cm², sedangkan luas kertas saring 7,07 cm². Pada volume 50 µL sampai dengan 150 µL, larutan Pb yang diteteskan pada kertas saring masih bisa terserap dalam luasan yang terkena sinar-x. Selanjutnya pada volume di atas 150 µL sampai dengan 400µL, larutan tersebut akan terserap hingga ke tepi kertas saring sehingga ada bagian larutan yang tidak terukur yang menyebabkan intensitas sinar-x karakteristik berkurang. Hal ini berlaku juga pada larutan Fe (gambar 6) dan larutan Ti (gambar 7). Kondisi optimum untuk Fe dan Ti tercapai pada volume 250 µL. Setelah volume 250 µL, kondisi peresapan masih stabil dibandingkan dengan peresapan yang terjadi pada larutan Pb.

Optimasi volume yang telah dilakukan digunakan untuk pengukuran larutan dengan konsentrasi yang bervariasi. Dari hasil perhitungan menggunakan Progran Excell diperoleh cacahan/intensitas rata-rata dan standar larutan Pb, Fe dan Ti seperti ditunjukkan pada tabel 1.

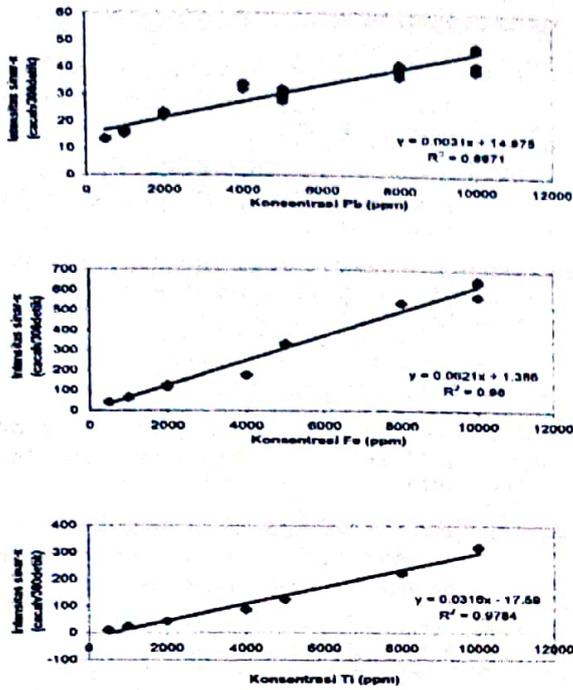
Tabel 1. Konsentrasi dan Intensitas/Cacahan Rata-Rata Unsur Pb, Fe dan Ti dengan Variasi Konsentrasi

Unsur	Cacahan Rata-Rata	Konsentrasi (ppm)	Standar Deviasi	Relative SD	Nilai Chi Square
Pb	13,545	500	0,248	1,831	0,002
	15,855	1000	0,703	4,434	0,010
	22,790	2000	0,779	3,418	0,006
	33,235	4000	0,827	2,488	0,003
	29,802	5000	1,595	5,351	0,014
Fe	39,342	8000	1,920	4,881	0,012
	42,948	10000	4,162	9,691	0,038
	41,480	500	1,251	3,016	0,0045
	64,345	1000	2,528	3,930	0,0077
	122,435	2000	7,313	5,973	0,0178
Ti	177,843	4000	2,634	1,481	0,0004
	332,923	5000	5,045	1,515	0,0011
	538,990	8000	3,262	0,605	0,0001
	602,824	10000	40,124	6,581	0,0173
	11,593	500	0,379	3,267	0,00213
Ti	25,813	1000	0,513	1,987	0,00079
	44,883	2000	0,405	0,902	0,00016
	87,443	4000	0,058	0,066	0,000001
	124,833	5000	0,448	0,359	0,00003
	223,850	8000	0,997	0,445	0,00004
321,853	10000	2,127	0,661	0,00009	

Nilai Chi Square yang diperoleh untuk analisis larutan Pb dari tabel di atas antara 0,002 sampai dengan 0,038. Dalam tabel appendix D halaman 287^[5] untuk derajat kebebasan (DF) 4 dan tingkat kepercayaan 95% nilai Chi Square adalah 0,711. Jadi dari hasil tersebut, nilai Chi Square yang diperoleh lebih kecil dibandingkan dengan nilai Chi Square dalam tabel^[5]. Maka hasil perhitungan dapat diterima pada tingkat kepercayaan 95 %. Hasil perhitungan nilai Chi Square larutan Fe antara 0,0001 sampai dengan 0,0178. Dengan menggunakan tabel yang sama pada DF = 2 nilai Chi Square pada appendix D adalah 0,103. Maka nilai Chi Square Fe juga jauh lebih kecil daripada nilai tabel. Oleh karena itu hasil perhitungan diterima pada tingkat kepercayaan 95 %. Demikian juga dengan larutan Ti, nilai Chi Square dapat diterima pada tingkat kepercayaan 95 %.

Selanjutnya dari tabel di atas dibuat grafik kalibrasi pengukuran larutan Pb, Fe dan Ti seperti pada gambar 6.

Tampak pada gambar 6, hubungan antara konsentrasi dan intensitas sinar-x karakteristik untuk ketiga larutan Pb, Fe, dan Ti adalah linear. Hal ini dapat dijelaskan untuk konsentrasi bahan yang tinggi, aka probabilitas proses eksitasi produksi sinar-x juga tinggi, sehingga semakin besar konsentrasi dalam sampel maka intensitas semakin tinggi^[6].



Gambar 6. Hubungan Antara Konsentrasi Dengan Intensitas Sinar-X Karakteristik Pb, Fe dan Ti

Konsentrasi hasil pengukuran dibanding konsentrasi analit (Pb, Fe dan Ti) mempunyai perbedaan. Perbedaan nilai tersebut dinyatakan sebagai % penyimpangan dan dihitung menggunakan rumus :

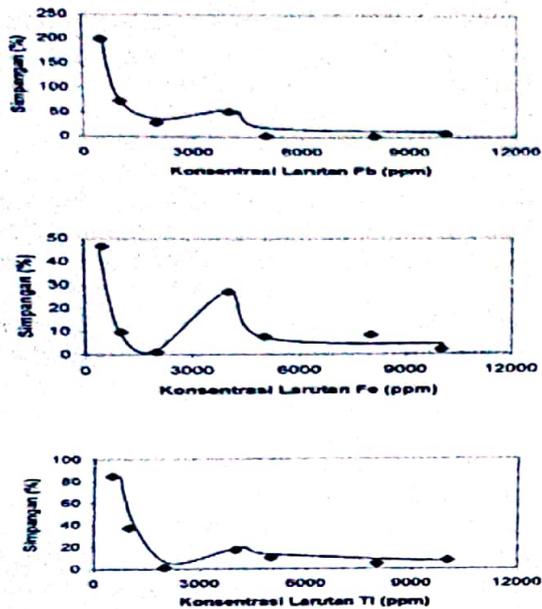
$$\% \text{ Penyimpangan} = \frac{(\text{konsentrasi pengukuran} - \text{konsentrasi sertifikat})}{\text{konsentrasi sertifikat}} \times 100 \%$$

Perbedaan nilai dan penyimpangannya dapat dilihat pada tabel 2 dan gambar 7.

Dari tabel 2 terdapat perbedaan antara konsentrasi hasil pengukuran dengan sertifikat. Pada gambar 7 dan tabel 2 dapat dilihat bahwa penyimpangan pengukuran larutan Pb < 5 % untuk konsentrasi antara 5000 ppm sampai dengan 10000 ppm. Hal ini menunjukkan bahwa analisis XRF memberikan hasil yang relatif baik mulai konsentrasi 5000 ppm, mengingat XRF adalah alat analisis unsur utama dalam bahan. Untuk konsentrasi larutan Pb < 5000 ppm memberikan hasil yang mempunyai penyimpangan yang cukup besar. Sedangkan Fe dan Ti penyimpangannya < 10 % mulai konsentrasi 5000 ppm sampai 10000 ppm, tetapi pada konsentrasi 2000 ppm penyimpangan < 5 %. Kondisi pada konsentrasi 2000 ppm sebenarnya sudah menunjukkan kondisi yang cukup baik, tetapi pada konsentrasi 4000 ppm penyimpangan > 5 %. Faktor yang dapat memberikan kontribusi kesalahan adalah pada saat preparasi sampel dan proses penyerapan unsur yang berbeda terhadap kertas saring. Penyimpangan konsentrasi unsur Pb untuk konsentrasi 500 ppm sampai dengan 4000 ppm lebih tinggi daripada penyimpangan unsur Fe dan Ti, karena intensitas sinar-x unsur Pb yang terdeteksi lebih sedikit (< 40 cacah / 300 detik) dibandingkan dengan intensitas unsur Fe dan Ti (> 40 cacah / 300 detik). Sebaliknya penyimpangan konsentrasi unsur Pb untuk konsentrasi 5000 ppm sampai dengan 10000 ppm lebih rendah daripada penyimpangan unsur Fe dan Ti karena intensitas sinar-x unsur Pb yang terdeteksi oleh alat (< 100 cacah / 300 detik) mempunyai intensitas yang lebih rendah daripada Fe dan Ti (> 100 cacah / 300 detik). Selain itu sinar-x unsur Pb yang terdeteksi oleh XRF adalah pada kulit L, sedangkan unsur Fe dan Ti pada kulit K.

Tabel 2. Perbandingan Konsentrasi Pengukuran dan Teoritis Unsur Pb, Fe dan Ti

Konsentrasi Sertifikat (ppm) Pb, Fe, Ti	Konsentrasi Pengukuran (ppm)			Penyimpangan (%)		
	Pb	Fe	Ti	Pb	Fe	Ti
500	-501,7	734,0	923,5	200,333	46,800	84,705
1000	268,3	1098,7	1373,5	73,167	9,867	37,352
2000	2580,0	2025,2	1977,0	29,000	1,257	1,150
4000	6061,7	2908,9	3323,8	51,542	27,279	16,904
5000	4917,2	5382,2	4507,1	1,656	7,644	9,859
8000	8097,2	8668,8	7640,5	1,215	8,36	4,494
10000	9299,3	9796,7	10741,9	5,007	2,033	7,419



Gambar 7. Konsentrasi Pengukuran Dibandingkan Konsentrasi Standar

SIMPULAN DAN SARAN

Pengulangan pengukuran (ripitabilitas) memenuhi kriteria pada batas kepercayaan 95 % sedangkan kondisi yang relatif baik diperoleh pada volume 150 μ L dengan konsentrasi 5000 - 10000 ppm untuk Pb, untuk Fe dan Ti pada volume 250 μ L dengan konsentrasi yang sama yaitu 5000 - 10000 ppm. Dengan demikian dapat dinyatakan bahwa metode tetes bisa digunakan sebagai alternatif metode analisis menggunakan XRF untuk bahan cair yang mengandung unsur Pb, Fe atau Ti dengan syarat dilakukan optimasi kapasitas serapan matrik bahan. Selanjutnya disarankan agar dikembangkan metode analisis bila unsur tersebut bercampur dengan unsur lain dalam suatu matrik bahan yang berbeda-beda dan untuk unsur yang lain dalam bahan cair.

DISKUSI

HENDIG WINARNO

Apakah metode tetes ini belum pernah/belum banyak digunakan untuk pengukuran Pb, Fe dan Ti ?

ROSIKA K.

Belum pernah. Oleh karena itu diperlukan percobaan ini mungkin ada informasi baru

DAFTAR PUSTAKA

1. BERTIN, E.P., "Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis", 2nd ed., Plenum, New York 1975.
2. JENKINS, RON and DE VRIES, "Practical X-Ray Spectrometry", 2nd Ed., Macmillan London, 1969.
3. ROSIKA K. dkk, "Penggunaan Metode Tetes pada Pengukuran Uranium dengan Cara Fluoresensi Sinar-X", Prosiding Presentasi Ilmiah Daur Bahan Bakar Nuklir VI, Jakarta 7-8 Nopember 2001.
4. MSDS (Material Safety Data Sheet), Genium Published Corporation, New York, Juli 1991.
5. ANDERSON, ROBERT L., "Practical Statistics for Analytical Chemists", van Nostrand Reinhold Company, New York, 1987.
6. Tabel Periodik Unsur, Phillips, 1995.
7. Manual Alat EDAX DX-95 XRF, 1995.