

PAIR/P.299/1988

STUDI METODE HAMBURAN SINAR-X SUDUT KECIL
STUDI METODE HAMBURAN SINAR-X
SUDUT KESUDUT KECIL

Krisna Murni L., Toga Siagian,
dan dan Albert Sihombing

K.P. 64

STUDI METODE HAMBURAN SINAR-X SUDUT KECIL

Krisna Murni L.*, Toga Siagian**, dan Albert Sihombing***

ABSTRAK

STUDI METODE HAMBURAN SINAR-X SUDUT KECIL. Telah dipelajari metode Hamburan Sinar-X Sudut Kecil untuk larutan encer. Uraian mencakup dasar teori, instrumentasi SAG-6 Shimadzu, reduksi data dan eksperimen dasar. Dasar teori membahas secara khusus penentuan parameter jari-jari girasi, volume dan berat molekul partikel melalui kurva intensitas hamburan partikel. Untuk memperlancar proses, reduksi data telah disiapkan program komputer yang menghitung intensitas partikel penghambur tanpa koreksi geometri instrumen. Eksperimen dasar telah dilakukan menurut petunjuk literatur. Disimpulkan bahwa intensitas sinar-X yang datang kurang tinggi untuk memberikan data hamburan yang laik untuk diolah.

ABSTRACT

STUDY OF SMALL ANGLE X-RAY SCATTERING METHOD. The Small Angle X-ray Scattering method has been studied for the case of dilute liquid solution. Description of the basic theory, SAG-6 Shimadzu instrument and data reduction are presented as well as the preliminary experiment. Discussion of the basic theory to the determination of the radius of gyration, volume and molecular weight of the particle based on the intensity curve of the particulate scattering. The reduction data method has been implemented by means of a computer program which calculate the intensity of the scattering particle without geometry instrument corrections. Preliminary experiment has been done in accordance with the instruction of literature. It is found that the intensity of X-rays does not produce adequate scattering data for meaningful analysis.

PENDAHULUAN

Hamburan Sinar-X Sudut Kecil (Small Angle X-ray Scattering atau disingkat SAXS) telah dikenal sebagai metode untuk penelaahan struktur partikel berukuran koloid. Metode ini lazimnya mengamati hamburan pada sudut sekitar 0 sampai 10 derajat serta hanya dapat digunakan jika sistem yang ditinjau mempunyai inhomogenitas kerapatan elektron. Dengan demikian, metode ini dapat digunakan untuk menyelidiki makromolekul atau polimer dalam orde

sekitar 10 sampai 1000 Angstrom dalam larutan cair maupun padat.

Parameter yang dapat dianalisis melalui metode SAXS adalah ukuran partikel, bentuk, massa, dan distribusi elektron partikel. Teknik analisisnya telah berkembang dalam variasi maupun mutunya, antara lain teknik "atlas", teknik aproksimasi dengan bola-bola pejal, teknik "label" serta teknik analisis fungsi distribusi jarak. Analisis terhadap partikel dalam hal ini, selain menyelidiki struktur global partikel, juga sampai pada penyelidikan struktur bila terdapat inhomogenitas kerapatan elektron pada partikel itu sendiri.

* Pusat Aplikasi Isotop dan Radiasi, BATAN

** Pusat Penelitian Teknik Nuklir, BATAN

*** Pusat Perangkat Nuklir dan Rekayasa, BATAN

Berdasarkan hal tersebut, metode ini berguna untuk mempelajari morfologi partikel.

Intensitas hamburan fungsi sudut yang merupakan besaran yang diukur langsung dari eksperimen dapat secara langsung memberikan informasi mengenai beberapa parameter. Parameter-parameter tersebut adalah jari-jari girasi, volume partikel, berat molekul, dan fungsi distribusi jarak. Parameter tersebut dapat memberikan kontribusi untuk melakukan analisis secara keseluruhan dari partikel yang ditinjau.

Uraian dalam makalah ini akan menyajikan hal-hal yang menjadi elemen untuk menerapkan metode SAXS. Hal-hal tersebut terdiri atas : dasar teori, instrumentasi, reduksi data serta eksperimen. Pembahasan dilakukan untuk sistem berupa larutan encer, di mana efek interaksi antar partikel di dalam larutan dapat diabaikan. Uraian teori mencakup pembahasan parameter jari-jari girasi, volume partikel, dan berat molekul partikel. Instrumentasi yang digunakan adalah Small Angle Goniometer (SAG-6) buatan Shimadzu. Selain itu, program komputer disiapkan pula untuk mereduksi data intensitas hamburan eksperimen menjadi intensitas hamburan partikel tanpa koreksi geometri instrumen.

TEORI

Bila suatu molekul tunggal isotro-

pik, dalam vakum, disinari oleh berkas sinar-X, maka elektron-elektron dalam molekul akan menghamburkan sinar-X dengan intensitas, $I(h)$, yang berkaitan dengan struktur molekul sebagaimana dinyatakan oleh persamaan :

$$I(h) = \sum_{ij} f_i f_j \frac{\sin hr_{ij}}{hr_{ij}} \quad \text{----- 1)}$$

$h = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ dengan 2θ menyatakan sudut antara berkas sinar datang dan sinar terhambur; λ = panjang gelombang sinar-X; r_{ij} = jarak antara atom ke i dan j dalam molekul dengan penjumlahan dilakukan terhadap seluruh atom. $f_i = \left\{ \frac{e^2}{mc^2} \right\} f_i(h)$ analog dengan f_j adalah panjang hamburan atom ke i yang dapat juga dipandang sebagai transformasi Fourier dari distribusi kerapatan elektron atom ke i . $I(h)$ = banyaknya foton yang dihamburkan oleh molekul per satuan sudut ruang pada suatu h , tanpa memperhitungkan koreksi polarisasi.

Bila sistem yang disinari merupakan larutan polimer, maka persamaan (1) masih dapat berlaku, asalkan larutannya sangat encer dan faktor f_j (analog dengan f_i) diganti menjadi $f_j - v_j \rho$ mengingat adanya medium pelarut. Faktor v_j adalah volume yang tidak dapat diisi oleh pelarut karena adanya atom i , sedangkan ρ = rata-rata kerapatan panjang hamburan pelarut.

Menurut GUINIER (1939) yang dikutip oleh PETER B. MOORE (1, p.362) kurva $I(h)$ dari setiap molekul pada nilai h

kecil selalu berbentuk Gaussian. Perbedaan antara molekul-molekul yang lain bedanya hanya terletak pada lebar Gaussiannya. Melalui ekspansi deret pangkat persamaan (1) terhadap h dan memperhatikan dua suku pertama deret tersebut dapat ditunjukkan ANDEREG et.al (2,p. 329) bahwa kurva $I(h)$ untuk h kecil adalah Gaussian dan lebar Gaussiannya memberikan informasi mengenai jari-jari girasi partikel polimer. Untuk h kecil:

$$I(h) = I(0) \exp\left(-\frac{1}{3} R_g^2 h^2\right) \text{ ----- 2)}$$

Dengan demikian, kurva $\ln I(h)$ terhadap h^2 akan linier. Ekstrapolasi menuju $h=0$ kurva tersebut akan memberikan nilai $I(0)$, sedangkan kemiringannya memberikan nilai jari-jari girasi, R_g .

Jari-jari girasi pada hakekatnya adalah jari-jari inersia dalam mekanika. Besarnya sama dengan akar kuadrat rata-rata jarak semua eletron dari pusat gravitasi. Dengan demikian, jari-jari girasi merupakan parameter yang memberikan gambaran secara intuitif mengenai panjang pertikel.

Menurut POROD (1951) yang dikutip oleh O. GLATTER (3,p.153), besaran "invarian", Q , diberikan oleh persamaan :

$$Q = \int_0^\infty I(h) h^2 dh \text{ ----- 3)}$$

Kombinasi besarnya Q dengan intensitas hamburan pada sudut nol $I(0)$ dapat dipakai untuk menentukan volume parti-

kel, V , sebagai berikut :

$$V = 2\pi^2 \frac{I(0)}{Q} \text{ ----- 4)}$$

Penentuan volume partikel dengan cara ini sangat bergantung pada ketelitian mengekstrapolasi menuju sudut nol untuk memperoleh $I(0)$ dan ekstrapolasi menuju sudut besar dalam memperoleh Q .

Bila "intensitas absolut", yaitu intensitas hamburan dibagi dengan intensitas datang diketahui maka berat molekul partikel dapat dihitung. KRATKY (1951) menurunkan perumusan berat molekul dari $I(0)$ yang dikutip oleh GLATTER (3,p.151) sebagai berikut :

$$M = \frac{I(0)}{P} \frac{21,0 \cdot a^2}{\Delta z_2 \cdot d \cdot c} \text{ ----- 5)}$$

Besaran $P = \int_a I_0(x,t) dt dx$ dengan $I_0(x,t)$ = intensitas datang fungsi dari tinggi fokus ($2t$) dan lebar fokus (x). Sedangkan $\Delta z_2 = (z_2 - v_2^2 \rho)$ dengan v_2^2 = volume spesifik partikel sebanyak z_2 mol. Satuan konsentrasi partikel, c , adalah (g/cm^3) dan ketebalan sampel d dinyatakan dalam cm.

INSTRUMENTASI

Pada prinsipnya, instrumentasi untuk eksperimen hamburan sinar-X sudut kecil dapat dibagi menjadi tiga bagian, yaitu pembangkit sinar-X, spektrometer sinar-X, dan sistem pencatatan. Dalam eksperimen ini, instrumen yang digu-

nakan Small Angle Goniometer (SAG-6) buatan Shimadzu.

Komponen pembangkit sinar-X berupa tabung sinar-X yang digunakan dalam peralatan ini adalah Cu dengan kapasitas maksimal 60kV, 2kW. Tegangan optimal tabung sinar-X target Cu adalah 3-4 kali V_k dengan V_k adalah tegangan eksitasi kulit k dari target Cu (4). $V_{k.cu}$ adalah 9.0 kV, oleh karena itu, tegangan optimal pembangkit sinar-X terletak di antara 27-36 kV.

Tabung sinar-X anode Cu tersebut mempunyai jendela pemancaran sinar-X atau fokus yang berbentuk garis dan berukuran 0.1 x 10 mm. Fokus ini diletakkan vertikal.

Kamera spektrometer SAG-6 Shimadzu adalah kamera tipe slit yaitu, kamera yang sistem kolimasinya dibangun oleh sistem slit seperti terlihat pada Gambar 1 dan Gambar 2. Slit 1 dan 2 berfungsi sebagai kolimator sedangkan slit 3 berfungsi untuk menyerap hamburan parasit pada daerah sudut kecil yang disebabkan oleh slit 1 dan 2. Dengan demikian, pengukuran intensitas hamburan untuk penghambur kuat dapat dimulai dari garis 3 atau 4 (Gambar 2). Bila penghamburnya lemah, sudut hamburan minimal yang diamati, ϵ_0 adalah :

$$\tan \epsilon_0 = \frac{\sin \epsilon_0}{\cos \epsilon_0} = \frac{\frac{1}{2}a}{F} \quad \text{----- 6)}$$

$$\epsilon_0 = \frac{a}{2F}$$

dan maksimal ukuran partikel, D, adalah

$$D = \frac{\lambda}{\epsilon_0}$$

Sistem detektor yang digunakan adalah detektor sintilasi.

Kalibrasi instrumen ini pada prinsipnya terdiri atas tiga tahap. Tahap pertama, mengatur kedudukan goniometer agar berkas sinar yang keluar seluruhnya masuk ke dalam blok kolimator dan tertangkap oleh detektor. Tahap kedua, mencari posisi intensitas maksimal dalam keadaan slit blok kolimator dan slit detektor terpasang. Dalam tahap ketiga, kedudukan detektor diatur sampai display pengendali posisi sudut menunjukkan angka nol yang berarti posisi intensitas maksimal. Hasil dari ketiga tahap kalibrasi tersebut diperlihatkan grafik kurvanya pada Gambar 3.

"Blank-test" yaitu pencacahan dalam kondisi eksperimen sesungguhnya, tetapi tanpa sampel perlu dilakukan untuk melihat dipergensi berkas sinar langsung dan intensitas latar belakang yang akan digunakan sebagai batas dan koreksi intensitas hamburan. Gambar 4 adalah kurva blank-tes dengan ukuran slit dan jarak seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 1. Divergensi sinar langsung, $b = 0.070^\circ$.

REDUKSI DATA

Data yang diperoleh dari eksperimen berupa kurva intensitas hamburan total bukan merupakan intensitas ham-

buran partikel yang hendak ditinjau. Untuk mendapatkan intensitas partikel, dilakukan pengurangan antara intensitas larutan, $I_2(h)$, terhadap intensitas pelarut, $I_1(h)$.

Intensitas larutan merupakan kuadrat jumlah dari amplitudo hamburan semua jenis inhomogenitas kerapatan elektron yang dilintasi berkas sinar sebagai berikut :

$$I_2(h) = (A_s(h) + A_v(h) + A_i(h) + A_{if}(h) + A_{sf}(h))^2 \quad \text{--- 8)}$$

$A_2(h)$, $A_v(h)$, $A_i(h)$, $A_{if}(h)$, dan $A_{2f}(h)$ masing-masing adalah amplitudo hamburan seluruh sampel(s), volume partikel tak terlarut (v), partikel berukuran koloid (i), partikel berukuran lebih kecil dari koloid (if), dan pelarut (sf). Suku-suku A_v dan A_i merupakan elemen dalam hamburan partikel, A. Karena ukuran sampel jauh lebih besar dari ukuran koloid, maka A_2 dan suku-suku perkalian dengannya dapat diabaikan. Dengan aproksimasi demikian, selisih $I_2(h) - I_1(h)$ menjadi

$$I_2(h) - I_1(h) = I(h) + I_{if}(h) + J_p \quad \text{--- 9)}$$

di mana J_p adalah suku-suku interferensi antar partikel.

Untuk mengeliminir J_p dilakukan ekstrapolasi menuju konsentrasi mendekati nol, atau kondisi larutan encer. Sederetan kurva $I(h)$ untuk berbagai konsentrasi kemudian diekstrapolasi menuju konsentrasi nol. Metode dalam

makalah ini menggunakan ekstrapolasi linier yang mengasumsikan pengaruh konsentrasi lemah dan konsentrasinya juga rendah.

Suku $I_{if}(h)$, oleh LUZZATI (1960) yang dikutip oleh K. MULLER (3,p.232) memenuhi persamaan :

$$I(h) = \frac{P}{h^3 2\pi} + I_{if}(h) \quad \text{----- 10)}$$

yang mana pada h besar nilai $I_{if}(h)$ konstan. Kemiringan kurva $I^3(h)$. h^3 terhadap h^3 memberikan nilai konstanta $I_{if}(h)$. Dengan demikian intensitas partikel sesungguhnya, $I(h)$, dapat diperoleh. Program komputer untuk menghitung $I(h)$ telah dibuat.

EKSPERIMEN

Langkah-langkah untuk pengukuran rutin metode Hamburan Sinar-X Sudut Kecil telah diuraikan dalam literatur oleh K. MULLER (3,p.216). Bagian eksperimen berikut ini dimaksudkan untuk membuat catatan dari praktek yang telah dilakukan menurut anjuran dalam literatur tersebut.

Untuk mengatasi kesalahan pengukuran titik :

- Melakukan pengukuran dengan modus "step scanning" berulang kali kemudian diambil nilai rata-ratanya. Dengan demikian, fluktuasi intensitas dan problema ketidak-stabilan posisi "counter" dapat dikoreksi.
- Melakukan pengukuran berulang dalam

selang lebih pendek adalah lebih baik daripada sekaligus seluruhnya. Praktek tersebut untuk mengatasi kemungkinan adanya kesalahan sistematik eksperimen. Dalam hal tidak ada kesalahan sistematik eksperimen, maka nisbah antara standar deviasi harga-harga intensitas pada sudut tertentu dari nilai rata-rata intensitasnya terhadap kesalahan statistik intensitas rata-rata tersebut adalah satu.

Sampel berupa larutan seharusnya ditaruh dalam cuvet yang tidak boleh menyerap maupun menghambur sinar-X terlalu kuat. Dalam eksperimen ini telah dicoba wadah sampel berupa tabung kaca setebal 0,7 mm namun intensitas sinar-X sangat banyak diserap sehingga transmisinya kurang dari 20%. Untuk mengatasi absorpsi wadah kaca yang terlalu tinggi telah diusahakan penggunaan dengan kantong plastik. Hasilnya menunjukkan absorpsi yang dapat diabaikan. (Gambar 5 dan Gambar 6).

Untuk memperoleh intensitas hamburan maksimal, ketebalan sampel harus optimal. Karena walaupun intensitas hamburan naik secara linier dengan semakin tebalnya sampel, absorpsi oleh sampel akan naik secara eksponensial. Dengan demikian berarti bahwa bila partikel penghamburan lemah, maka untuk memperoleh intensitas berkas datang yang cukup tinggi.

Faktor lain yang memberi kontribusi pada intensitas hamburan adalah se-

lisis kerapatan elektron antara partikel dan pelarut, atau yang dikenal dengan sebutan kontras. Untuk pengukuran hamburan partikel dipilih kontras maksimal. Dalam hal ini peranan pelarut dan persiapan sampel sangat menentukan.

Eksperimen yang menyangkut kedua aspek terakhir di atas telah dilakukan terhadap serbuk Bovine Serum Albumin (BSA) yang dilarutkan dalam pelarut NaCl (5). Data eksperimen dengan modus "continue" memberikan hasil seperti yang disajikan dalam Gambar 7. Seharusnya data hamburan yang laik untuk diolah terletak di sebelah luar kurva blank. Munculnya kurva larutan di sebelah dalam telah disimpulkan berasal dari kurang tingginya intensitas berkas sinar-X yang datang, dan kemungkinan kurang sempurnanya persiapan sampel yang dilakukan. Saran untuk mengatasi hambatan tersebut adalah pengadaan tabung sinar-X yang masih baru atau pemakaian cuplikan standar.

KESIMPULAN

Dalam penelitian ini telah dipelajari metode Hamburan Sinar-X Susut Kecil. Metode ini berguna untuk mempelajari struktur partikel berukuran koloid. Kasus yang diambil adalah hamburan partikel dalam larutan encer. Dasar teori yang dibahas ditujukan untuk memperoleh parameter jari-jari girasi, volume serta berat molekul partikel. Pengukuran intensitas hamburan dilaku-

kan dengan instrumen Small Angle Goniometer SAG-6 Shimadzu. Untuk mempermudah mereduksi data eksperimen telah disiapkan program komputer. Hasil eksperimen menunjukkan perlunya pemakaian tabung sinar-X yang baru serta sampel standar demi kelanjutan pemanfaatan metode ini.

UCAPAN TERIMA KASIH

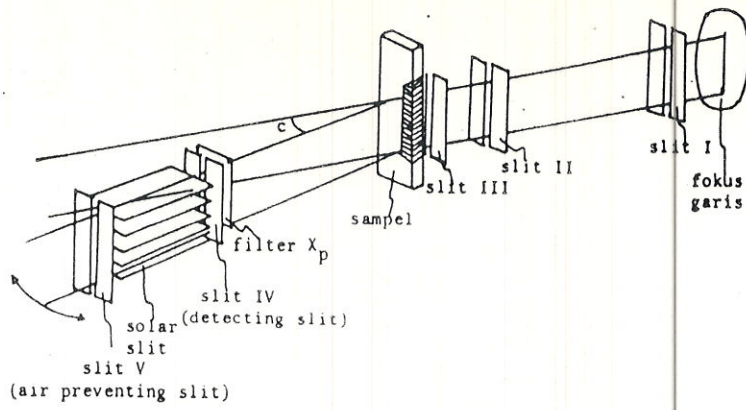
Penulis menyampaikan pernyataan terima kasih kepada Dr. Tjia May On (Departemen Fisika ITB) atas bimbingan yang telah diberikan.

DAFTAR PUSTAKA

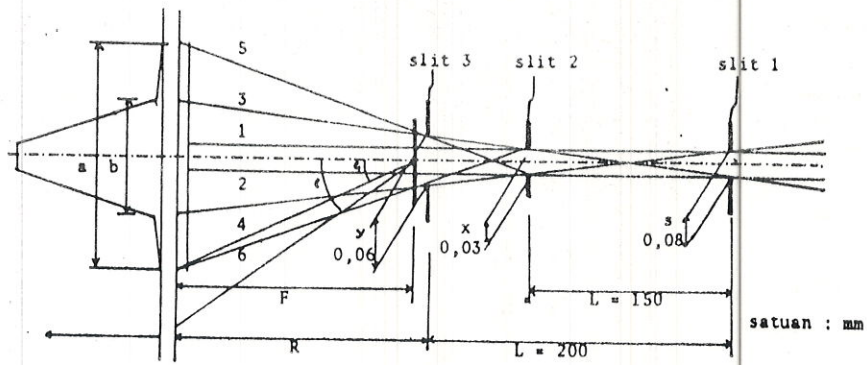
1. MOORE, P.B., Small-Angle scattering

techniques for the study of biological macromolecules and macromolecular aggregates, *Method of Experimental Physics*, 20 (1982) 337.

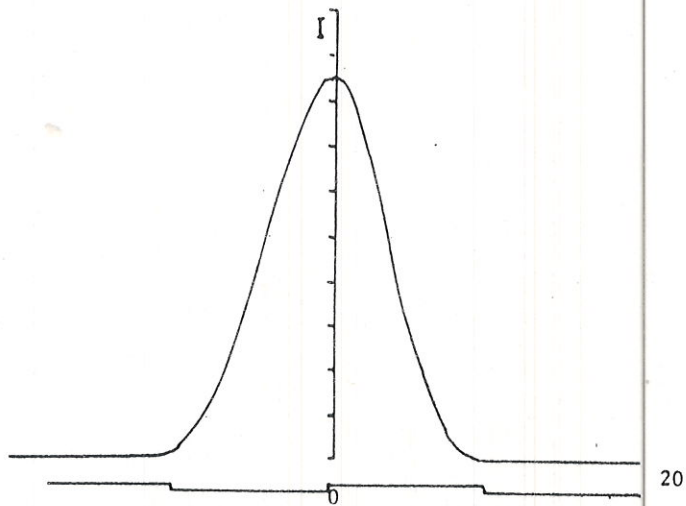
2. FLUGGE, S., *Encyclopedia of Physics* (Volume XXXII Structural Research), Springer-Verlag, Berlin (1957).
3. GLATTER, O., KRATKY, O., *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London (1982).
4. SHIMADZU, *Instruction Manual SAG-6*, Kyoto, (19..).
5. LUMBANRAJA, K.M., *Analisis hamburan sinar-X sudut kecil pada larutan encer*, Laporan Tugas Akhir Pasca Sarjana, ITB, Bandung (1987).



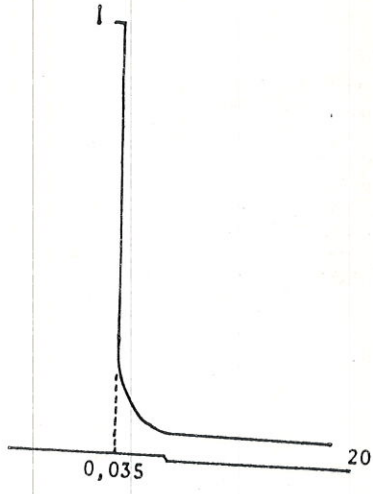
Gambar 1. Sistem kamera



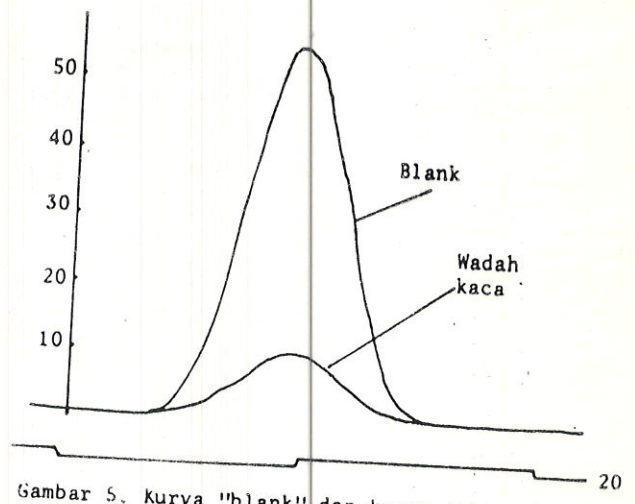
Gambar 2. Kamera slit dengan tiga slit: x, y, s.



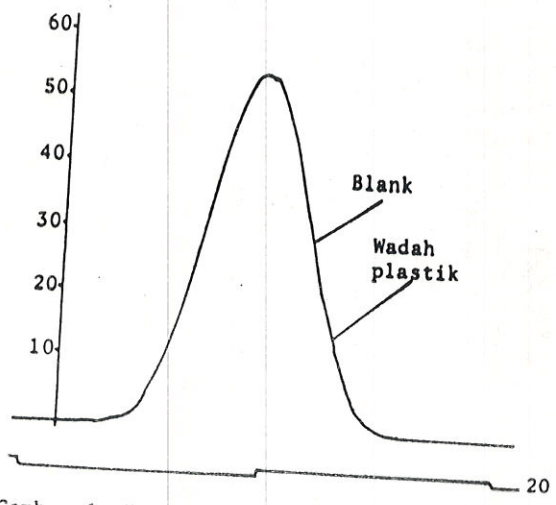
Gambar 3. Kurva intensitas maksimal pada sudut nol.



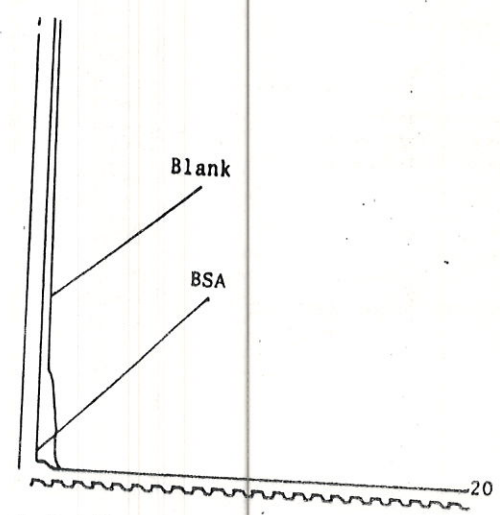
Gambar 4. Kurva "blank-test".



Gambar 5. Kurva "blank" dan kurva tabung kaca sebagai wadah sampel.



Gambar 6. Kurva "blank" dan kurva plastik sebagai wadah sampel.



Gambar 7. Hasil pengukuran sampel BSA