



KALIBRASI TENAGA DAN STANDAR MENGGUNAKAN ALAT X-RAY FLUORESCENCE (XRF) UNTUK ANALISIS UNSUR ZIRKONIUM DALAM MINERAL

Mulyono, Sukadi, Sihono, Rosidi, Bambang Irianto

Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan-BATAN Yogyakarta

Jl Babarsari Nomor 21, Kotak pos 6101 Ykbb 55281

e-mail : ptapb@batan.go.id

ABSTRAK

KALIBRASI TENAGA DAN STANDAR MENGGUNAKAN ALAT X-RAY FLUORESCENCE (XRF) UNTUK ANALISIS UNSUR ZIRKONIUM DALAM MINERAL.

X-Ray Fluorescence adalah salah satu alat analisis di PTAPB yang akan diajukan untuk mendapatkan sertifikat akreditasi dari KAN (Komite Akreditasi Nasional) pada tahun mendatang. Sesuai dengan ISO 17025-2005 setiap alat uji dalam suatu laboratoirun harus dikalibrasi dan terkuualifikasi agar hasil analisis yang diperoleh mampu tertelusuri. Kalibrasi tenaga dilakukan dengan menggunakan bahan standar serbuk Fe, Cu, Sr menggunakan sumber eksitasi Am-241, serbuk Cd, Sm, Sr menggunakan sumber eksitasi Cd-109 dan serbuk Ca, Ti, menggunakan sumber eksitasi Fe-55, sedangkan kalibrasi standar pengukuran menggunakan senyawa ZrO₂. Persamaan kalibrasi untuk sumber eksitasi Am-241, Cd-109 dan Fe-55 berturut-turut adalah $y=17,51x+6,923$ ($R^2 = 0,999$), $y=17,69x+1,494$ ($R^2 = 1$), $y=17,76x+1,604$ ($R^2 = 0,999$). Kalibrasi standar deret Zr dalam senyawa ZrO₂ dengan konsentrasi dari kadar terendah 0,0 % sampai dengan konsentrasiteringgi berkisatr 73, 0 % mempunyai persamaan : $y = 0,196x + 1,583$ dan $R^2 = 0,956$.

Kata kunci: Kalibrasi tenaga, kalibrasi standar, XRF, ZrO

ABSTRACT

CALIBRATION OF ENERGY AND STANDARD USING X-RAY FLUORESCENCE (XRF) EQUIPMENT FOR ELEMENTAL ANALYSIS OF ZIRCON IN MINERAL.

X-Ray fluorescence is one tool in PTAPB to be filed to obtain a certificate of accreditation from the NAC (National Accreditation Committee) in the coming year. According to ISO 17025-2005, every equipment in laboratory must be calibrated, so that the result of analysis can be investigated. The energy calibration was done using elements of Fe, Cu, Sr make use of Am-241 excitation source, Cd, Sm, Sr make use of Cd-19 excitation source and Ca, Ti make use of Fe-55 excitation source, and the measurement calibration for ZrO₂ compound. The equation of calibration for Am-241, Cd-109, Fe-55 excitation source were $y=17.51x+6.923$ ($R^2 = 0,999$), $y=17.69x+1.494$ ($R^2 = 1$), $y=17.76x+1.604$ ($R^2 = 0.999$) respectively. Calibration of Zr series standards in the ZrO₂ compound a concentration of 0.0 % to 73.0 % have the equation $y = 0.196x + 1.583$ and $R^2 = 0.956$.

Keyword: Energy calibration, stadard calibration, XRF, ZrO

PENDAHULUAN

Laboratorium harus memvalidasi metoda-
metoda non standar, metoda-metoda yang
dirancang oleh laboratorium untuk digunakan
sendiri, metoda-metoda yang digunakan diluar

kisaran peruntukannya dan perluasan dari metoda
standar, agar dapat mengkonfirmasi bahwa
metoda-metoda tersebut sesuai untuk tujuan
penggunaannya^[1]. Metoda pendar sinar-X (X ray
fluorescence, XRF) sebagai metoda tidak baku
untuk memperoleh pengakuan sebagai metoda



PROSIDING SEMINAR
PENELITIAN DAN PENGELOLAAN PERANGKAT NUKLIR
Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan
Yogyakarta, 26 September 2012

analisis yang digunakan di laboratorium pengujian, agar memenuhi persyaratan sebagai laboratorium pengujian yang terakreditasi, harus divalidasi terlebih dahulu. Untuk menguji kemampuan metoda XRF hanya logam tertentu yang dianalisis dalam suatu sampel, maka perlu dilakukan pengujian antara lain akurasi dan presisi, sensitivitas, limit deteksi, pengujian kalibrasi alat dan linieritas⁽¹⁻³⁾. Khusus pengujian verifikasi yaitu pengujian kalibrasi alat dan linieritas dan perlu dilakukan untuk mendapatkan gambaran ketetapan tenaga karakteristik unsur tidak bergeser dari nomor salurnya pada penggunaan alat sepektrometer pendar sinar-X untuk suatu analisis logam dalam suatu cuplikan.

Spektrometer pendar sinar-X merupakan salah satu alat analisis yang ke dua dimiliki (tahun 2008) PTAPB BATAN dan ditempatkan di laboratorium kimia analitik. Spektrometer pendar sinar-x tersebut yaitu *Multi Chanel Analyzer Canberra Genie 2000*. Dalam rangka kegiatan analisis yang berhubungan lingkungan misal analisis logam berat, sudah barang tentu *performance* alat uji XRF dan metoda uji yang digunakan perlu dilakukan, sensitivitas dan limit deteksi, sehingga jaminan mutu metoda XRF dapat tercapai. Demikian juga pada analisis logam - logam mayor maupun minor dalam sedimen. langkah yang diambil adalah dengan melakukan validasi terhadap alat uji XRF dan validasi metoda XRF.

Pada dasarnya prinsip kerja dari spektrometri pendar sinar-x adalah sinar X primer yang berasal dari sumber pengeksitasi / radioisotop ditembakkan terhadap cuplikan. Pancaran radiasi sinar X tersebut akan berinteraksi dengan cuplikan dalam proses efek foto listrik. Proses interaksi tersebut akan menghasilkan pendaran sinar X sekunder dari cuplikan, yang ditangkap oleh detektor kemudian dianalisis^[4,5].

Sinar X sekunder yang dipancarkan oleh cuplikan akan ditangkap oleh detektor. Sinar X tersebut oleh detektor akan diubah menjadi pulsa listrik. Pulsa-pulsa listrik kemudian akan diperkuat oleh preamplifier dan amplifier, dan diteruskan ke sistem analisator salur ganda (MCA). Pulsa listrik kemudian dicacah oleh analisator salur ganda, dan ditampilkan dalam bentuk puncak-puncak spektra sinar X. Tinggi rendah puncak spektra sinar X memiliki karakteristik energi tertentu yang berbeda satu sama lain.

Tujuan penelitian ini adalah untuk verifikasi alat spektrometer pendar-X (*X-ray fluorescence, XRF*) kemampuan unjuk kerja sebagai rekaman kalibrasi, yaitu kalibrasi tenaga dan kalibrasi deret standar (linieritas), dan mengetahui kestabilan penggunaan alat Spektrometer pendar sinar-X (*XRF: X-Ray Fluorescence*) menggunakan

unsur-unsur Sr, Cu dan Ti sebagai rekaman data *Chi Square*.

TATA KERJA

Bahan dan Peralatan

Bahan yang digunakan adalah sumber eksitasi Am-241, dan Fe-55, Cd-109. Standar skunder Fe, Cu, Sr, Cd, Sm, Ca dan Ti. Serbuk standar ZrO₂ dan pasir zirkon (CRM)

Peralatan yang digunakan adalah Seperangkat XRF, yang terdiri dari 1) detektor Si(Li), 2) *Power supply Canberra Model 2000*, 3) spektroskopi Amplifier Canberra Model 2020, 4) *Bias Supply Canberra Model 3102D*, 5) *Multi Chanel Analyzer Genie 2000 Canberra*. Vial pencacahan, neraca analitik dll)

Cara kerja

1. Sebelum pencacahan dilakukan, semua fungsi peralatan yang perlu diatur harus disetel (set) pada kondisi kerja optimum. Setelah itu dilakukan (keadaan ON) pemanasan alat sekitar 1800 detik, maka alat XRF siap dioperasikan.
2. Dilakukan kalibrasi tenaga dengan menggunakan sumber eksitasi Am-241 menggunakan serbuk Sr, Sm dan Cd, sumber eksitasi Cd-109 menggunakan serbuk Fe, Cu dan Sr sedangkan sumber eksitasi Fe-55 menggunakan serbuk logam Ca dan Ti.
3. Waktu pencacahan untuk keperluan kalibrasi tenaga 600 detik, untuk setiap sumber eksitasi Am-241, Cd-109 dan Fe-55. Semua hasil pencacahan disimpan dalam file dengan kode pencacahan.
4. Setelah selesai pencacahan semua data yang ada diambil dan dicatat hasil cacah dan nomor salur serta tenaga dicatat.
5. Untuk keperluan linieritas (CRM) pasir zirkon dan ZrO₂ dilakukan pencampuran dengan serbuk Al₂O₃ dengan berbagai perbandingan yaitu 0%, 20 %, 40 %, 60 %, 80 % 100 % dengan penimbangan seberat 5,0 gram dan dimasukkan dalam kuvet atau wadah pencacahan.
6. Pencacahan dilakukan dengan 7 pengulangan. Pencacahan dilakukan untuk semua cuplikan selama 750 detik dengan alat spektrometer pendar sinar-X, dengan detektor Si(Li) dan MCA *Genie 2000 Canberra*, sumber eksitasi Am-241, Cd-109 dan Fe-55
7. Setiap selesai pencacahan disimpan dalam file dengan kode tertentu, kemudian setiap pengambilan data dalam file dicatat intensitas unsur Zr dan compton.
8. Data yang ada dibuat kurva kalibrasi deret standar linieritas untuk unsur Zr.



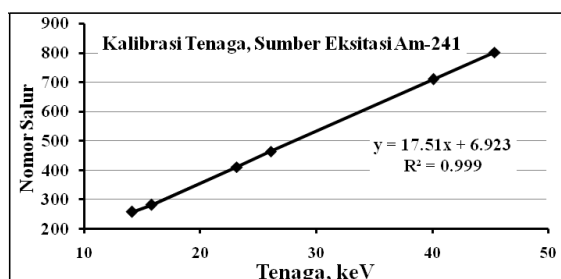
9. Penentuan *Chi Square*, dilakukan dengan mencacah standar unsur Cu untuk sumber eksitasi Cd-109, standar serbuk unsur
10. Pengukuran yang dilakukan secara komparatif yang mempunyai konsep dasar yang umum digunakan dalam kimia analitik.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sebelum alat digunakan untuk operasi pencacahan dilakukan maka harus dikalibrasi tenaga terlebih dahulu dengan menggunakan bahan yang berbeda sesuai dengan sumber eksitasi yang digunakan agar diperoleh hubungan garis lurus antara tenaga dan nomor salur, kemudian dibuat kurva kalibrasi tenaga dan persamaan kalibrasinya, semua data Tabel 1 menunjukkan hasil pencacahan standar serbuk untuk unsur Sr, Cd dan Sm yang ada dimasukkan ke dalam program *Excel* maka yang keluar dari program tersebut merupakan suatu kurva garis lurus seperti terlihat pada Gambar 1.

Tabel 1. Hasil cacah untuk menentukan nomor kanal atau nomor salur unsur Sr, Cd, dan Sm (Am-241)

Sr		Cd		Sm	
No salur	Tenaga	No salur	Tenaga	No salur	Tenaga
258	14,164	411	23,173	710	40,124
282	15,834	464	26,093	802	45,400



Gambar 1. Kurva garis lurus No Salur versus Tenaga memakai sumber eksitasi Am-241

Kurva garis lurus atau linier pada Gambar 1, merupakan hubungan linier antara tenaga (keV) dengan nomor salur dengan persamaan garis linier : $y = 017,51x + 6,923$ dan mempunyai derajat linieritas $R^2 = 0,999$, pencacahan dengan menggunakan sumber eksitasi Am-241. Kalibrasi tenaga ini penting untuk menentukan agar logam yang dianalisis tidak akan tergeser dari nomor salur dari tenaga, sehingga hasil analisis maksimal.

Tabel 2 menunjukkan hasil cacah untuk menentukan nomor kanal atau nomor salur unsur Fe, Cu, dan Sr dengan sumber eksitasi Cd-109. Dari data yang dimasukkan dalam program *Excel* maka keluaran persamaan, $y = 17,69x+1,494$ dan mempunyai derajat linieritas $R^2 = 1$.

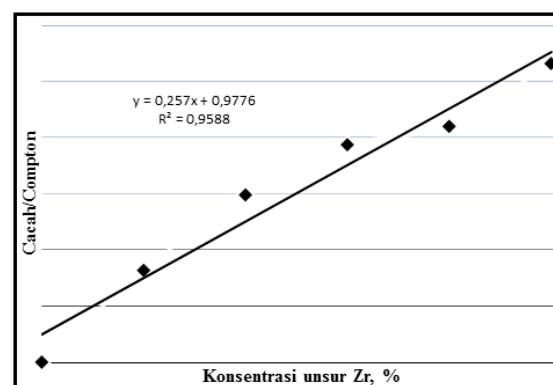
Tabel 2. Hasil cacah untuk menentukan nomor kanal atau nomor salur unsur Fe, Cu, dan Sr (Cd-109)

Fe		Cu		Sr	
No salur	Tenaga	No salur	Tenaga	No salur	Tenaga
115	6,403	144	8,097	252	14,164
127	7,057	159	8,904	282	15,834

Tabel 3 menunjukkan hasil cacah untuk menentukan nomor kanal atau nomor salur unsur Ca dan Ti dengan sumber eksitasi Fe-55. Dari data yang dimasukkan dalam program *Excel* maka keluaran persamaan, $y = 17,76x+1,604$ dan mempunyai derajat linieritas $R^2 = 0,999$.

Tabel 3. Hasil cacah untuk menentukan nomor kanal atau nomor salur unsur Ca dan Ti (Fe-55)

Ca		Ti	
No salur	Tenaga	No salur	Tenaga
67	3,691	82	4,510
73	4,012	89	4,931



Gambar 2. Kurva kalibrasi deret standar (0 - 39,154) % unsur Zr dalam CRM pasir zirkon

Gambar 2 merupakan kurva kalibrasi deret standar unsur Zr dalam CRM pasir zirkon dengan pengencer Al_2O_3 dengan komposisi pasir zirkon tanpa pengencer (100 %) dengan kadar Zr adalah 39,154 %, pasir zirkon 80 % kadar Zr adalah 31,323 %, pasir zirkon 60 % kadar Zr adalah 23,492 %, pasir zirkon 40 % kadar Zr adalah 15,661 %, pasir zirkon 20 % kadar 7,831 %, pasir zirkon atau murni Al_2O_3 maka kandungan Zr adalah 0,0 %. Perlu diketahui bahwa komposisi dalam hal ini adalah perbandingan antara pasir sirkon dan serbuk Al_2O_3 , sedangkan kadar atau konsentrasi adalah besaran satuan dimana 1,0 % sama dengan 10.000 mg/kg.

Terlihat pada Gambar 2 untuk linieritas deret standar unsur Zr dalam pasir zirkon berbagai variasi konsentrasi menunjukkan kalibrasi unsur standar pada rentang dari konsentrasi 0,0 % sampai



**PROSIDING SEMINAR
PENELITIAN DAN PENGELOLAAN PERANGKAT NUKLIR
Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan
Yogyakarta, 26 September 2012**

dengan 39,154 %, memberikan linieritas yang cukup baik dengan $R^2 = 0,958$ dengan persamaan linieritas adalah $y = 0,257x + 0,977$.

Dengan substitusi nilai y adalah intensitas atau cacah/Compton ke dalam persamaan kurva kalibrasi standar pada Gambar 4 untuk daerah linearitas konsentrasi rendah dan konsentrasi tinggi unsur Zr, maka diperoleh nilai x (konsentrasi) unsur Zr tersebut. Persamaan dan linearitas kurva kalibrasi standar dapat digunakan untuk penentuan kadar unsur Zr dalam berbagai padatan atau mineral pada konsentrasi minor maupun mayor.

Tabel 4 merupakan hasil pencacahan CRM ZrO_2 (Cacah/Compton) dengan variasi konsentrasi standar dengan pengenceran menggunakan serbuk senyawa Al_2O_3 , dari kadar 0,0 % sampai kandungan Zr 72,352 %. Hasil pencacahan cacah/compton dan konsentrasi unsur Zr selanjutnya akan dibuat kurva kalibrasi deret setandar unsur Zr dalam serbuk ZrO_2 .

Tabel 4. Hasil pencacahan CRM ZrO_2 (Cacah/Compton) dengan variasi konsentrasi

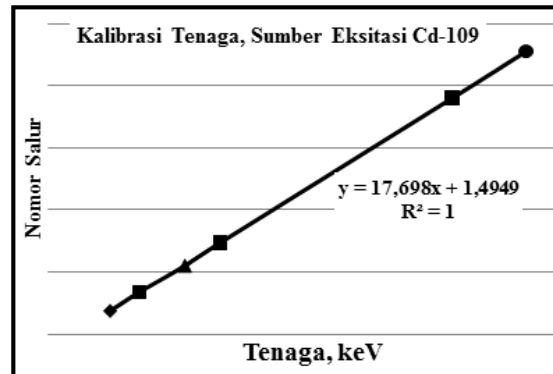
No	CRM ZrO_2 %	Konsentrasi Zr, %	Cacah/Compton
1	100	72,352	15,3092
2	80	57,882	12,8034
3	60	43,411	9,6826
4	40	28,941	8,8066
5	20	14,470	5,4851
6	0	0	0,0007

Dari data Tabel 4 untuk konsentrasi unsur Zr terhadap cacah/compton dapat ditentukan kurva kalibrasi standar deret Zr dengan berbagai konsentrasi. Setelah dimasukkan data tersebut maka keluaran program *Excel* adalah dengan persamaan : $y = 0,196x + 1,583$ dan mempunyai $R^2 = 0,956$. Sebagai mana seperti Gambar 4, maka untuk Gambar 5 hasil kalibrasi deret setandar cukup memuaskan menghasilkan linieritas hampir sempurna ($R^2 = 1,0$). Hasil linearitas ini dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi kadar Zr dalam suatu cuplikan padat, maupun sebaran dari kadar terendah : 0,0 % sampai dengan kadar tertinggi berkisar : 73,0 %.

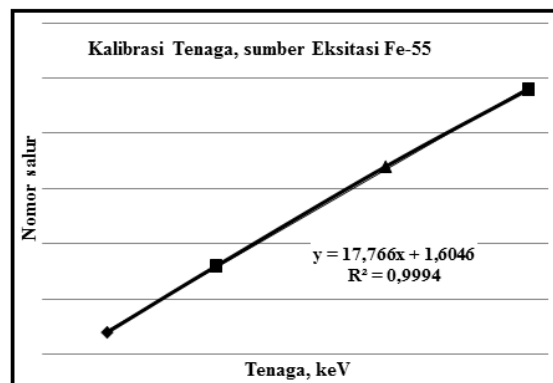
Gambar 6 merupakan linieritas kalibrasi standar unsur Zr dengan menggunakan standar CRM pasir zirkon dan CRM ZrO_2 . Persamaan $y = 0,189x + 2,301$ dan mempunyai $R^2 = 0,935$, hasil linieritas cukup baik.

Untuk mengetahui apakah alat cacah atau spektrometer dalam kondisi optimal, maka perlu diuji kesetabilan alatnya. Metoda statistik yang

digunakan adalah metoda uji *chi square*. Jika distribusi yang teramati berada dalam wilayah distribusi teoritis, maka dapat dikatakan bahwa alat cacah atau spektrometer pendar sinar-X dapat bekerja dengan baik ditinjau dari segi statistik.



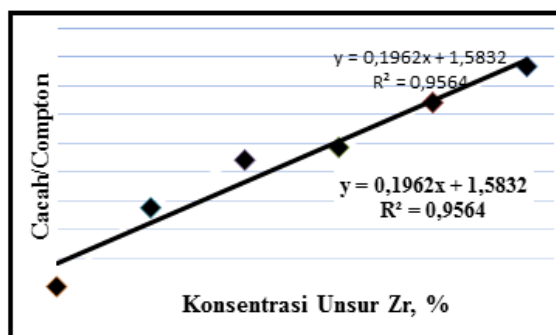
Gambar 3. Kurva garis lurus No Salur versus Tenaga memakai sumber eksitasi Cd-109.



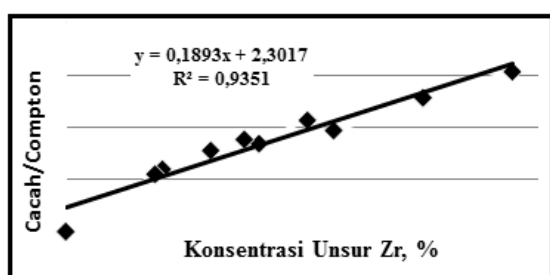
Gambar 4. Kurva garis lurus No Salur versus Tenaga memakai sumber eksitasi Fe-55

Tabel 5. Tabel *Chi square test* sumber eksitasi Cd-109 dengan unsur Cu

No.	Net Area (Xi)	(Xi - X)	(Xi - X) ²	Chi square Test (3,3 - 16,9)
1	1595	-56,7	3214,89	$\chi^2 = \sum (Xi-X)/X$ 11,390
2	1680	28,3	800,89	
3	1618	-33,7	1135,69	
4	1618	-33,7	1135,69	
5	1648	-3,7	13,69	
6	1726	74,3	5520,49	
7	1669	17,3	299,29	
8	1706	54,3	2948,49	
9	1592	-59,7	3564,09	
10	1665	13,3	176,89	
Σ :	16517		18810,1	
\bar{X} :	1651,7			



Gambar 5. Kurva kalibrasi deret standar (0,0 - 72,352) % unsur Zr dalam CRM ZrO₂



Gambar 6. Kurva kalibrasi deret standar (0,0 - 72,352) % unsur Zr dalam pasir zirkon dan CRM ZrO₂

Dari uji *chi square* hasil untuk ketida sumber eksitasi masih didalam jangkauan yang diijinkan yaitu dari 3,3 sampai 16,9 untuk pengulangan 10 kali, dimana hasil pengujian *chi square* untuk sumber eksitasi, Cd-109 dengan menggunakan standar serbuk Cu disajikan pada Tabel 2 menghasilkan nilai uji *chi square* adalah 11,390. Dengan perhitungan yang sama menggunakan sumber Am-241 dan Fe-55 nilai uji *chi square* berturut-turut adalah 15,57 dan 11,39.

KESIMPULAN

1. Kalibrasi tenaga menggunakan sumber eksitasi Am-241 dengan unsur Sr (14,164 keV), Cd (23,173 keV), Sm (40,124 keV) mempunyai persamaan $y = 0,1751x + 6,923$ dan derajat linieran $R^2 = 0,999$. Sumber eksitasi Cd-109 menggunakan unsur Fe (6,403 keV), Cu (8,097 keV) dan Sr (14,164 keV) mempunyai

persamaan, $y = 17,69x + 1,494$ derajat linieran $R^2 = 1$. Sumber eksitasi Fe-55 menggunakan unsur Ca (3,691 keV), dan Ti (4,510 keV) mempunyai persamaan, $y = 17,76x + 1,604$ derajat linieran $R^2 = 0,999$.

2. Kalibrasi standar deret Zr dengan berbagai konsentrasi mempunyai persamaan $y = 0,196x + 1,583$ dan mempunyai derajat linearitas $R^2 = 0,956$. Hasil linearitas ini dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi kadar Zr dalam suatu cuplikan padat, maupun sebaran dari kadar terendah : 0,0 % sampai dengan kadar tertinggi berkisar : 73,0 %.
3. Dari uji *chi square* hasil untuk ketida sumber eksitasi masih didalam jangkauan yang diijinkan yaitu dari 3,3 sampai 16,9 untuk pengulangan 10 kali, dimana hasil pengujian *chi square* untuk sumber eksitasi, Cd-109 dengan menggunakan standar serbuk Cu menghasilkan nilai uji *chi square* adalah 11,390 dan menggunakan sumber Am-241 dan Fe-55 nilai uji *chi square* berturut-turut adalah 15,57 dan 11,39.

DAFTAR PUSTAKA

1. BADAN STANDARDISASI, Persyaratan Umum Kompetensi Laboratorium Penguji dan Laboratorium Kalibrasi, Badan Standardisasi. Jakarta (2001)
2. SUKIRNO., TAFTAZANI. A., SUMINING., "Evaluasi Presisi dan Akurasi Hasil Analisis Fe, Ti dan Ce dengan Metoda XRF". Prosiding Seminar Nasional VI., Kimia dalam Lingkungan, Jasakiai., Jogjakarta (2003)
3. RICHARD M. ROUSSEAU. Deteksi Limit and Estimate of Uncertainty of Analytical XRF Results. The Rigaku Journal. Vol.18/NO.2/2001. Ottawa, Ontario (2001)
4. EUGENE.B.P., Introduction to X-Ray Spectrometry Analysis, Plenum Press, New York (1978)
5. TERTIAN. R. and CLAISSE. F. Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. Heyden and Son Ltd. Rheine (1982).