

PRAKTIKUM
KARAKTERISASI ZAT KIMIA BERBAHAYA:
X-RAY FLUORESCENCE (XRF)



BRIN
BADAN RISET
DAN INOVASI NASIONAL

BADAN RISET DAN INOVASI NASIONAL
2025

BAB I

PENDAHULUAN

Tujuan Instruksional Umum:

Peserta mengenal prinsip kerja dan serta dapat melakukan pengoperasian XRF dan analisis kualitatif dan kuantitatif

Tujuan Instruksional Khusus:

Setelah melakukan praktikum ini, peserta mampu untuk:

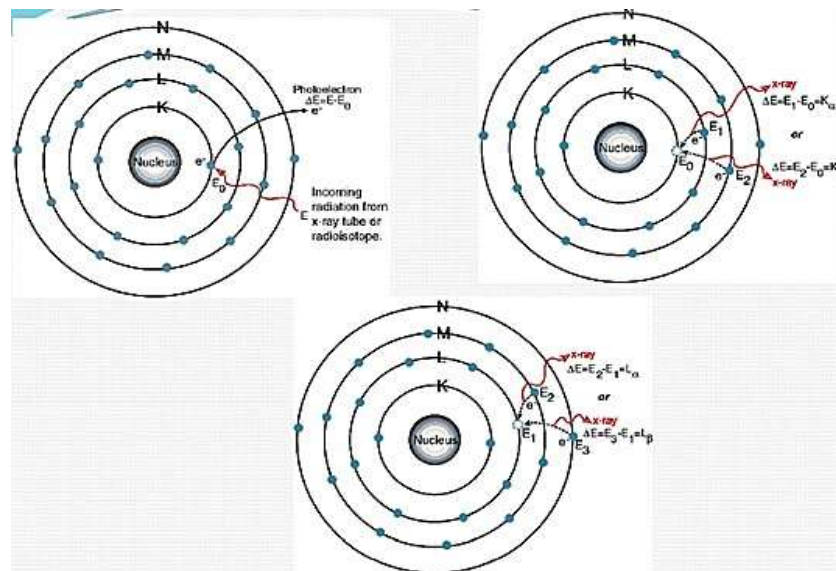
1. Menyiapkan sampel uji untuk XRF
2. Mengoperasikan XRF
3. Melakukan analisis kualitatif dan kuantitatif

BAB II TEORI

2.1 Prinsip Kerja XRF

X-Ray Fluorescence (XRF) merupakan teknik analisa non-destruktif yang digunakan untuk identifikasi serta penentuan konsentrasi elemen yang ada pada padatan, bubuk ataupun sample cair. XRF mampu mengukur elemen dari berilium (Be) hingga Uranium pada level trace element, bahkan di bawah level ppm. Secara umum, XRF spektrometer mengukur panjang gelombang komponen material secara individu dan intensitas dari emisi flourosensi yang dihasilkan sampel saat diradiasi dengan sinar-X berenergi tinggi.

Prinsip dasar dari spektrometri XRF adalah interaksi dari sinar X dari sumber dengan atom dari suatu unsur yang akan dianalisis. Sinar-X yang berinteraksi dengan atom akan mengakibatkan tereksitasinya/keluarnya elektron pada kulit terdalam sebuah atom yang mengakibatkan kekosongan pada kulit tersebut. Elektron dari kulit yang lebih luar akan mengisi kekosongan tersebut. Transisi elektron ini akan menghasilkan emisi sinar-X yang karakteristik pada unsur tersebut sesuai dengan perbedaan energi ikat dari dua kulit elektron yang terlibat dalam transisi tersebut.



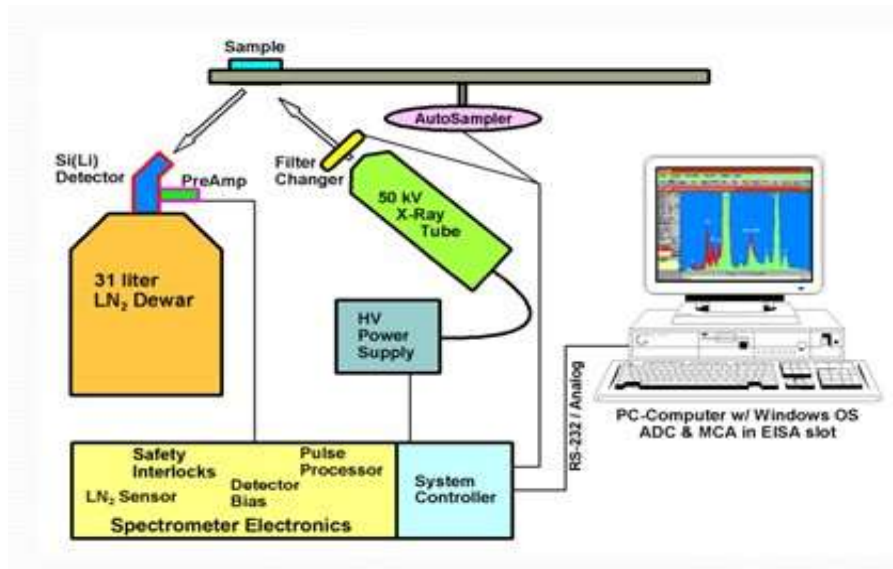
Gambar 1. Prinsip Spektrometri Sinar X

Pada teknik XRF, digunakan sinar-X dari tabung pembangkit sinarX untuk mengeluarkan elektron dari kulit bagian dalam untuk menghasilkan sinar-X baru dari sampel yang akan dianalisis. Sinar-X yang dihasilkan dari tabung pembangkit sinarX harus berenergi sangat tinggi. Anoda target dalam tabung pembangkit sinar X yang umum digunakan berupa Cr, Mo, W, atau Au. Berdasarkan karakteristik

sinar yang dipancarkan, unsur kimia dapat diidentifikasi dengan menggunakan WDXRF (wavelength dispersive XRF) dan EDXRF (Energy Dispersive XRF). Pada WDXRF (wavelength dispersive XRF), dispersi sinar-X didapat dari difraksi dengan menggunakan *analyzer* yang berupa kristal yang berperan sebagai grid. Kisi kristal yang spesifik memilih panjang gelombang yang sesuai dengan hukum bragg. Sedangkan EDXRF (Energy Dispersive XRF) bekerja tanpa menggunakan kristal, namun menggunakan perangkat yang mengatur seluruh radiasi dari sampel ke detektor.

2.2 Perangkat spektrometer sinarX

Spektrometer sinarX merupakan instrumentasi yang digunakan pada metode analisis spektrometri sinar X. Instrumen ini akan mendeteksi sinar X yang dipancarkan oleh sampel yang telah ditembakkan sinarX berenergi tinggi dari tabung pembangkit sinar X (sumber sinarX). Instrumentasi/peralatan yang digunakan untuk mengukur sinar X dari sampel umumnya terdiri dari sumber sinar X, peralatan optik, detektor, peralatan elektronik, dan computer-based, multi-channel analyzer (MCA/computer).

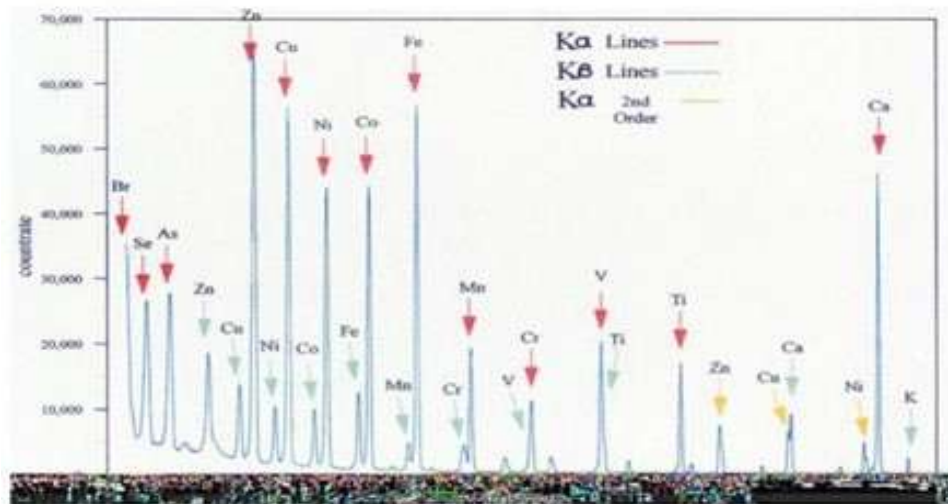


Gambar 2. Skema spektrometer sinarX

2.3 Analisis Kualitatif dan Kuantitatif

Analisis dengan menggunakan XRF dapat dilakukan dengan metode kualitatif maupun kuantitatif. Analisis menggunakan alat X-Ray Fluoresence (XRF) akan menghasilkan suatu spektrum yang menunjukkan kandungan unsur-unsur pada tingkat energi tertentu sesuai dengan orbital yang mengalami kekosongan elektron dan pengisian elektron dari orbital selanjutnya seperti yang ditunjukkan pada gambar 3. Spektrum sinar-X yang dihasilkan menunjukkan puncak (peak) karakteristik yang merupakan landasan dari uji kualitatif untuk unsur-unsur yang

ada pada sampel. Sinar-X karakteristik diberi tanda sebagai K, L, M, N dan seterusnya untuk menunjukkan dari kulit mana unsur itu berasal. Penunjukkan alpha (α), beta (β) dan gamma (γ) dibuat untuk memberi tanda sinar- X itu berasal dari transisi elektron dari kulit yang lebih tinggi. Sebagai contoh, $K\alpha$ adalah sinar-X yang dihasilkan dari transisi elektron kulit L ke kulit K.



Gambar 3. Spektrum hasil pengukuran XRF

Analisis unsur secara kualitatif hanya memberikan informasi kandungan unsur suatu bahan yang dinyatakan dalam intensitas dengan satuan cps (count per second). Untuk setiap atom unsur di dalam sampel, intensitas dari sinar-X karakteristik tersebut sebanding dengan jumlah (konsentrasi) unsur di dalam sampel. Semakin besar intensitas yang muncul, maka semakin banyak kandungan unsur tersebut dalam suatu bahan. Dalam analisis secara kuantitatif, intensitas sinar-X karakteristik dari setiap unsur dibandingkan dengan suatu standar yang diketahui konsentrasinya sehingga konsentrasi unsur dalam sampel bisa ditentukan. Persyaratan bahan standar yang digunakan adalah bentuk, matrik dan kondisi pengukuran harus sama dengan bahan yang dianalisis. Analisis secara kuantitatif dilakukan dengan cara mengkonversi hasil yang diperoleh dalam analisis kualitatif yang berupa intensitas dalam satuan cps menjadi satuan fraksi berat. Perhitungan massa unsur pada sampel dapat dilakukan dengan cara membandingkan luas puncak sampel dan standar berdasarkan rumus:

$$I_{spl}/I_{std} = W_{spl}/W_{std} \quad \text{atau} \quad C_{spl} = I_{spl}/I_{std} \times C_{std} \quad (1)$$

I_{spl} = Intensitas dalam sampel

I_{std} = Intensitas dalam standar

W_{spl} = Massa unsur pada sampel; C_{spl} = konsentrasi unsur dalam sampel

W_{std} = Massa unsur pada standar; C_{std} = konsentrasi unsur dalam standar

BAB III

PERALATAN DAN BAHAN

2.4 Peralatan

- Spektrometer sinar-X
- Neraca analitis
- Spatula kuarsa
- Plastik mylar
- Cup sampel holder
- Neraca analitis
- Stainless steel tamper
- Stainless steel / PE Pinset

2.5 Bahan

- Sampel tanah
- Sampel filter partikulat udara
- SRM (Standard Reference Material)/CRM (Certified Reference Material)
Air Filter Media
- SRM dengan matriks Tanah/sejenis
- Tissue
- Alat pembersih (tissue)

BAB IV TATA KERJA

A. ANALISIS SAMPEL LINGKUNGAN MENGGUNAKAN XRF MINIPAL 4

A.1. Preparasi Sampel

1. Sampel tanah yang telah dihaluskan dan dihomogenkan masing-masing ditimbang seberat ± 1 gram.
2. Sampel kemudian diletakkan ke dalam cup sampel holder yang telah dialasi dengan plastic mylar.
3. Tekan-tekan menggunakan stainless steel tamper dengan perlahan hingga seluruh dasar permukaan sampel holder tertutup dengan sampel
4. Beri identifikasi sampel pada tutup sampel holder
5. Terhadap SRM dilakukan juga seperti halnya sampel.

A.2. Preparasi Standar

1. Standar yang digunakan untuk pengukuran kadar berbagai unsur dalam tanah menggunakan beberapa SRM/CRM/RM yang memiliki matriks menyerupai atau mendekati matriks tanah.
2. Standar yang digunakan adalah SRM NIST 2711a Montana Soil, IAEA SL-7 Soil, IAEA Soil-1, NIST 1646 Estuarine Sediment
3. Masing-masing standar ditimbang seberat ± 1 gram
4. SRM kemudian diletakkan ke dalam cup sampel holder yang telah dialasi dengan plastic mylar
5. Tekan-tekan menggunakan stainless steel tamper dengan perlahan hingga seluruh dasar permukaan sampel holder tertutup dengan SRM
6. Beri identifikasi SRM pada tutup sampel holder
7. Susun standar SRM dalam sampel tray. Posisi masing-masing standar dicatat untuk menghindari kesalahan dalam menginput data.

A.3. Pelaksanaan Pengukuran

1. Standar tersebut ditempatkan pada *sample holder* alat XRF, diiradiasi dengan X-Ray yang dihasilkan dari tabung rhodium (Rh) maksimum power 9 watt dan diukur intensitasnya. Pengukuran standar dengan berbagai konsentrasi dilakukan untuk mendapatkan kurva kalibrasi.
2. Untuk pengukuran sampel tanah, digunakan aplikasi khusus untuk pengukuran sampel tanah atau sedimen dengan kondisi pengukuran sebagaimana yang tertera dalam tabel 1.

Tabel 1. Kondisi aplikasi untuk pengukuran sampel lingkungan

Condition name	kV	uA	Filter name	Medium	time meas.
<Cd-Sm>	30	300	Ag	Air	300
<Cl-V>	14	300	Al_thin	Air	200
<Cr-Co>	20	300	Al	Air	200
<Na-S>	11	200	<none>	Helium	300
<Ni-Ag>	30	300	Mo	Air	300

3. Sampel dengan SRM diukur menggunakan aplikasi kondisi pengukuran yang sama. Konsentrasi unsur dalam sampel diperoleh dengan membandingkan intensitas sampel dengan intensitas standar.

A.4. Perhitungan

1. Perhitungan massa unsur pada sampel dapat dilakukan dengan cara membandingkan luas puncak sampel dan standar berdasarkan rumus :

$$I_{spl}/I_{std} = W_{spl}/W_{std} \quad \text{atau} \quad C_{spl} = I_{spl}/I_{std} \times C_{std} \quad (1)$$

I_{spl} = Intensitas dalam sampel

I_{std} = Intensitas dalam standar

W_{spl} = Massa unsur pada sampel ; C_{spl} = konsentrasi unsur dalam sampel

W_{std} = Massa unsur pada standar ; C_{std} = konsentrasi unsur dalam standar

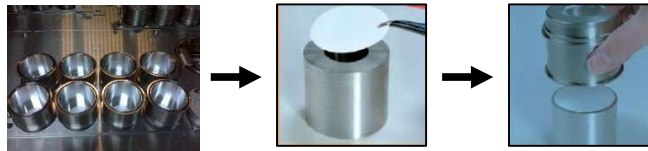
2. Rekam semua data yang diperoleh.
3. Perhitungan kadar unsur dalam sampel tanah dapat diperoleh melalui persamaan:

$$\text{Kadar unsur dalam sampel (ng/g)} = \frac{W_{spl}}{\text{beratsampel(g)}}$$

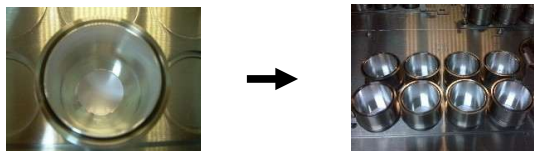
B. PENGUKURAN SAMPEL PARTIKULAT UDARA MENGGUNAKAN XRF EPSILON 5

B.1. Penyiapan Sampel Filter Partikulat Udara untuk pengukuran

1. Ambil sample holder pada tray spektrometer EDXRF Epsilon 5 sesuai dengan jumlah sampel yang akan diukur.
2. Buka penutup sample holder.
3. Bersihkan permukaan sample holder pada tempat standar/SRM/sampel diletakkan serta permukaan bagian dalam pada penutup sample holder menggunakan larutan alkohol teknis 90%.
4. Pegang ujung standar/SRM/sampel filter menggunakan pinset.
5. Posisikan filter yang mengandung standar/SRM/sampel menghadap ke bagian atas, lalu letakkan pada permukaan sample holder.
6. Pasangkan tutup pada sample holder yang telah berisi standar/SRM/sampel



7. Taruh *sample holder* yang berisi standar/SRM/sampel filter pada *tray*, lalu atur standar/SRM/sampel yang akan diukur di atas *tray* tersebut sesuai dengan urutannya. Tersedia 6 buah *tray* dengan urutan A, B, C, D, E, dan F; masing-masing *tray* memiliki 8 *sample holder*.



8. Posisi masing-masing dan identifikasi standar/sampel diinput dalam menu 'sample changer measurement', termasuk jumlah pengukuran yang diinginkan (repeatabilitas pengukuran). EDXRF Epsilon 5 secara otomatis akan melakukan pengukuran sesuai dengan jumlah standar/SRM/sampel yang diinput.

B.2. Pelaksanaan Pengukuran

1. Untuk pengukuran sampel partikulat udara, digunakan aplikasi khusus untuk pengukuran sampel filter udara dengan kondisi pengukuran sebagaimana yang tertera dalam tabel 2.
2. Sampel dengan SRM diukur menggunakan aplikasi kondisi pengukuran yang sama. Konsentrasi unsur dalam sampel diperoleh dengan membandingkan intensitas sampel dengan intensitas standar.

Tabel 2. Kondisi Aplikasi Pengukuran sampel *air filter*

Unsur	Energi	Target sekunder	kV	mA	Kondisi	Waktu Ukur (s)	Unsur	Energi	Target sekunder	kV	mA	Kondisi ukur	Waktu ukur (s)
Al	Al-Ka	CaF ₂	40	15	Si-K	600	Fe	Mn-Ka	Ge	75	8	Cu-Zn	600
Si	Si-Ka	CaF ₂	40	15	Si-K	600	Cu	Cu-Ka	Ge	75	8	Cu-Zn	600
S	S-Ka	CaF ₂	40	15	Si-K	600	Zn	Zn-Ka	Ge	75	8	Cu-Zn	600
K	K-Ka	CaF ₂	40	15	Si-K	600	Pb	Pb-La	Zr	100	6	Rb_Re-Tl	600
Ca	Ca-Ka	Fe	75	8	Ti-Cr	600	Mg	Mg-Ka	CaF ₂	35	17	Na-K	1800
Ti	Ti-Ka	Fe	75	8	Ti-Cr	600							

B.3. Perhitungan

1. Perhitungan massa unsur pada sampel dapat dilakukan dengan cara membandingkan luas puncak sampel dan standar berdasarkan rumus :

$$I_{spl}/I_{std} = W_{spl}/W_{std} \quad \text{atau} \quad C_{spl} = I_{spl}/I_{std} \times C_{std} \quad (1)$$

I_{spl} = Intensitas dalam sampel

I_{std} = Intensitas dalam standar

W_{spl} = Massa unsur pada sampel ; C_{spl} = konsentrasi unsur dalam sampel

W_{std} = Massa unsur pada standar ; C_{std} = konsentrasi unsur dalam standar

2. Hitung luas debu udara pada permukaan filter dengan persamaan luas lingkaran:

$$A = \pi r^2$$

A = luas debu pada permukaan filter (cm²)

π = konstanta (3,14)

r = jari-jari permukaan debu pada filter

3. Perhitungan kadar unsur dalam sampel partikulat udara diperoleh melalui persamaan:

$$\text{Kadar unsur (ng / m}^3\text{)} = \frac{Cx A}{V}$$

C = kadar unsur dari hasil pengukuran menggunakan XRF (ng/cm²)

A = Luas debu (cm²)

V = volume sampling (m³)

4. Hasil perhitungan kadar unsur dinyatakan dalam satuan ng/m³

DAFTAR PUSTAKA

1. Peter Brouwer, "Theory of XRF", 2nd edition, ISBN: 90-9016758-7, Netherlands (2006).
2. V. Orescanin, I. L. Mikelic, L. Mikelic and S. Lulic, Applicability of MiniPal 4 compact EDXRF spectrometer for soil and sediment analysis, X-Ray Spectrometry. 37 (2008) 508-511.
3. ASTM D4326 – 03, Standart Test Method for Major and Minor in Coal and Coke Ash by X-Ray Fluoresence
4. Anonymous, Analysis of air filters according to EPA method IO-3.3. The analytical X-Ray Company, 2009.
5. Anonymous, Ambient air monitoring: analysis of As, Cd, Cr, Cu, Mn. Ni, Pb, Sb and Zn as particulates on air filter, The analytical X-Ray Company, 2009.

LAMPIRAN

TUGAS PRAKTIKUM

1. Tentukan secara kualitatif, identifikasi unsur apa saja yang terdeteksi pada sampel tanah dan sampel udara?
2. Tentukan kadar/konsentrasi unsur-unsur logam berat dalam sampel tanah (persatuan berat)
3. Tentukan kadar/konsentrasi unsur-unsur logam dalam sampel filter udara (persatuan volume).