



Studi Analisis Serbuk dengan Teknik Krim Silikon Menggunakan Plasma Tekanan Tinggi yang Diinduksi oleh Laser Nd: YAG

Syahrin Nur Madjid

Jurusan Fisika, Fakultas MIPA Unsyiah, Universitas Syiah Kuala,
Darussalam Banda Aceh
E-mail: syahrin_madjid@yahoo.com

Abstract

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is a technique that used for quantitative elemental analysis of various samples in different forms. In this technique, a laser light is focused on the surface of sample yielding a plasma just above the sample surface that used for analytical source. Nowadays, rapid powder analysis in tiny amount (mg) has been carried out using plasma induced by high power laser of Nd:YAG (Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet) at atmospheric pressure. However, powder analysis using high power laser is still difficult to be carried out due to blow of powder when irradiated laser beam focused on a powder sample. In general, the powder must be transformed into pellet form prior to analysis. Pellet sample requires a lot of powder and it takes time for preparation. In this study, we developed a technique of powder sample with its size about $30\ \mu\text{m}$ ($\pm 5\ \text{mg}$) that mixed with silicon grease ($\pm 5\ \text{mg}$) that act as a binder. The mixed sample then thinly painted on the metal plate as sub-target. The study showed that by employing silicon grease technique, a semiquantitative analysis of several elements contain in coal, rock, and water can be conducted. Meanwhile heavy metal in soils is still not able to detect. This results showed that silicon grease technique using Nd:YAG laser can be applied for rapid semi-quantitative analysis of powder samples available only in tiny amounts.

Keywords: high pressured plasma, Nd:YAG laser, powder analysis, silicon grease technique

1. Pendahuluan

Bahan serbuk baik dalam bentuk butiran kasar atau halus, merupakan bahan dasar yang dapat ditemukan di industri-industri, seperti industri kimia, farmasi, keramik, tambang, makanan, dan industri lainnya. Berbagai variasi bahan serbuk kimia murni dicampur pada berbagai komposisi campuran dan komposisi campuran akan menentukan kualitas hasil akhir produk tersebut. Di laboratorium-laboratorium, serbuk dapat dijumpai dalam kotak-kotak kimia yang kadang-kadang sudah tidak berlabel dan berisikan serbuk dalam jumlah yang sangat sedikit sekali. Secara fisik, sulit untuk membedakan antara dua serbuk kimia yang mempunyai warna dan ukuran butiran yang sama. Di bidang kriminal, salah satu barang bukti yang dikumpulkan adalah serbuk yang kadang-kadang didapatkan dalam jumlah yang sangat sedikit sekali di lokasi kejadian. Berdasarkan contoh-contoh tersebut di atas, suatu teknik yang dengan cepat dapat digunakan untuk menganalisis serbuk

yang tersedia dalam jumlah yang sangat kecil sangat perlu dikembangkan.

Laser Induced Plasma Spectroscopy (LIPS) yang dikenal luas sebagai *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)* adalah teknik analitik dengan jangkauan aplikasi yang luas dan digunakan untuk analisis berbagai tipe sampel, termasuk gas, cairan dan padatan. Pada teknik LIBS, plasma dibangkitkan pada tekanan atmosfer dengan kerapatan dan temperatur yang tinggi. Salah satu keunggulan utama LIPS adalah fleksibilitas untuk melakukan analisis *in situ*, karena sampel dapat disiapkan dalam waktu singkat tanpa memerlukan perlakuan tertentu sebagaimana pada metode analisis yang lain. Teknik analitik ini digunakan untuk menganalisis unsur-unsur pada sampel-sampel organik (Satmann, dkk., 1998), produk-produk farmasi (St-Onge, dkk., 2002), dan analisis tanah (Capitelli, dkk., 2002).

Beberapa analisis serbuk, seperti analisis bahan makanan dan obat, telah dilakukan

menggunakan teknik LIBS memakai laser Nd:YAG (Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet). Namun analisis sampel serbuk masih belum dapat dilakukan dengan baik, karena sampel serbuk akan berhamburan ketika pulsa laser berdaya tinggi difokuskan pada sampel serbuk. Untuk mengatasi masalah tersebut, sampel serbuk biasanya dipersiapkan dalam betuk pellet sebelum analisis dilakukan (Gondal, dkk., 2007). Metode pellet membutuhkan serbuk yang banyak dan tidak dapat dibuat pellet ketika serbuk yang tersedia sedikit. Solusi lain yang digunakan adalah menggunakan teknik laser pulsa ganda dengan mengumpulkan serbuk menggunakan pelekut sebagaimana telah dilakukan oleh beberapa peneliti (Gottfried, dkk., 2007). Namun demikian teknik pulsa ganda ini sangat mahal karena membutuhkan dua buah sistem laser Nd-YAG. Teknik lubang kecil dimana serbuk diletakkan, telah digunakan juga untuk mencegah hamburan serbuk ketika diiradiasi oleh laser (Khumaeni, dkk., 2008).

Analisis serbuk dalam jumlah kecil (< 10 mg) telah berhasil dilakukan menggunakan laser TEA-CO₂ (Khumaeni, dkk., 2011). Untuk menghindari hamburan serbuk ketika diiradiasi dengan cahaya laser, sampel serbuk yang tersedia dalam kuantitas kecil dicampur dengan krim silikon (selanjutnya disebut *teknik krim silikon*) yang berfungsi sebagai pengikat serbuk. Campuran sampel serbuk dan krim silikon selanjutnya dioleskan tipis secara merata pada plat logam yang berfungsi sebagai sub-target. Dibandingkan dengan laser Nd:YAG, laser TEA-CO₂ mempunyai panjang gelombang 10,640 μm dan durasi pulsa 200 ns lebih panjang daripada laser Nd:YAG (panjang gelombang 1,064 μm dan durasi pulsa 8-10 ns).

Teknik krim silikon memberikan beberapa keuntungan. Pertama, hamburan serbuk yang biasanya terjadi pada analisis serbuk dapat dihindarkan. Kedua, analisis serbuk yang tersedia dalam jumlah yang sangat kecil dapat dilakukan segera tanpa memerlukan persiapan sampel yang relatif

memakan waktu dan menjemukan. Ketiga, sub-target logam yang menjadi tempat pelapisan sampel, berfungsi untuk menghasilkan gaya tolak yang kuat ketika cahaya laser difokuskan ke subtarget. Gaya tolak tersebut memberikan energi kinetik kepada partikel-partikel yang terablas oleh cahaya laser.

Dengan menggunakan pendekatan yang sama dalam persiapan sampel serbuk, pada studi awal ini akan diuji kemampuan laser Nd:YAG untuk analisis serbuk yang tersedia dalam jumlah yang sangat sedikit menggunakan teknik krim silikon tanpa menggunakan gas helium. Serbuk yang digunakan adalah serbuk dari batu bara, batu gunung, serbuk Pb yang terkandung dalam air sebagai impuriti dan serbuk emas.

2. Metodologi

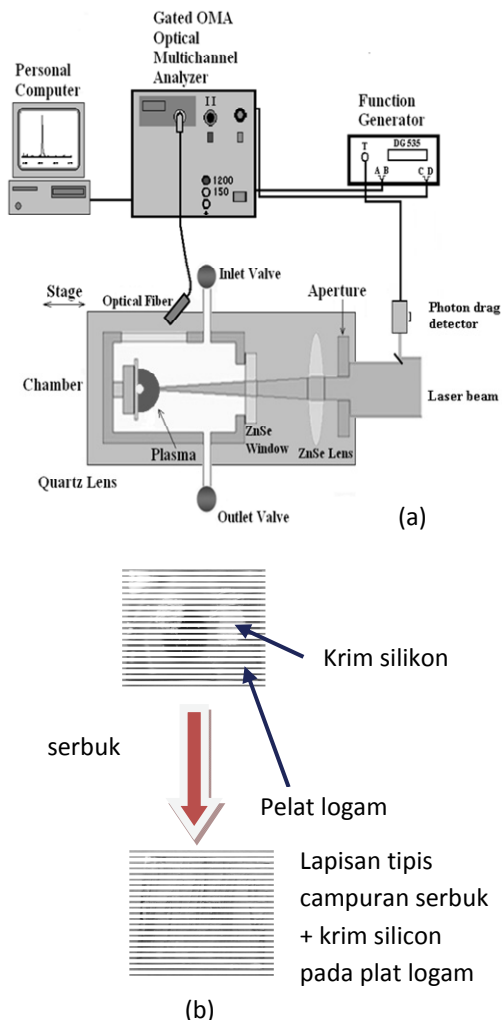
2.1. Set Up Eksperimen

Gambar 1 (a) memperlihatkan set-up eksperimen. Berkas cahaya laser Nd:YAG (new wave research Polaris III, energy pulsa 160 mJ, panjang gelombang 1064 nm, durasi pulsa 8 ns, frekuensi 5 Hz) difokuskan ke sampel menggunakan lensa ZnSe (titik api, $f = 7$ cm). Pada eksperimen ini, energi laser divariasikan dari 60 mJ-160 mJ. Emisi plasma ditransmisikan melalui serat optik ke *Optical Multichannel Analyzer* (OMA) (Atago Macs-320, terdiri dari spectrograph dengan panjang fokus 0,32m dan grating 1200 kisi/mm, detektor photodiode array dengan 1024 channel). Spektrum emisi ditampilkan di monitor.

2.2. Pembuatan Sampel

Pada eksperimen ini digunakan beberapa sampel serbuk yang berasal dari senyawa kimia PbCl₂, NaCl, emas lembaran tipis, bongkahan batu gunung, dan sampel tanah standar (Kanto Loam Soil) mengandung logam berat Pb. Sebelum diradiasi dengan laser, sampel dihancurkan menjadi serbuk dengan ukuran sekitar 30 μm , sehingga diharapkan partikel mudah terdisosiasi dan teratomisasi dalam plasma temperatur tinggi. Sampel serbuk dalam jumlah kecil (5 mg) dicampur dengan krim silikon (5 mg)

untuk mencegah serbuk berhamburan. Campuran serbuk dan krim silikon kemudian dilapiskan merata pada plat tembaga, seperti diperlihatkan pada Gambar.1b. Sampel kemudian diletakkan dalam chamber.



Gambar 1. (a) Set up experiment; (b) pembuatan sampel serbuk dari berbagai material

Penelitian teknik krim silikon untuk analisis material dilaksanakan di laboratorium spektroskopi laser universitas Fukui Jepang dari tanggal 6 Nopember hingga 19 Desember 2010.

Bahan yang digunakan adalah serbuk $PbCl_2$, pasir mengandung Pb, tanah Kanto Loam, batu gunung, dan lembaran emas. Untuk sampel batu gunung dan lembaran emas, keduanya dihancurkan sedemikian rupa sehingga menjadi serbuk halus. Sedangkan

$PbCl_2$ dan tanah dilarutkan dalam air dan dididihkan dalam gelas beker hingga diperoleh impuriti. Jumlah serbuk yang diperlukan untuk setiap sampel adalah sedikit saja (5-10 mg).

Alat yang digunakan adalah laser Nd:YAG fundamental, OMA, generator pulsa, lensa $f = 7 \text{ cm}$, dan monitor.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Spektroskopi Sampel Serbuk

Salah satu kendala utama pada analisis serbuk menggunakan laser berdaya tinggi seperti laser Nd-YAG adalah terjadinya hamburan serbuk ketika cahaya laser secara langsung diiradiasikan ke sampel serbuk. Untuk menemukan solusi dari permasalahan tersebut, pada studi ini, sampel serbuk dicampurkan dengan krim silikon yang berfungsi sebagai pengikat serbuk. Rasio berat dari masing-masing campuran adalah 50% : 50 %. Hasil penelitian analitik menyebutkan bahwa penggunaan 50 % krim silikon adalah jumlah yang cukup untuk mengikat kuat sampel serbuk dan untuk melekatkan sampel serbuk pada permukaan logam. Campuran tersebut selanjutnya dilapiskan secara merata dengan ketebalan sekitar 0,4 mm.

Sebagaimana dijelaskan pada pendahuluan, analisis serbuk dalam jumlah yang sangat kecil dapat dilakukan menggunakan spektroskopi laser. Gambar 2(a) dan 2(b) secara berturut-turut memperlihatkan spektrum emisi karbon C 247,8 nm dan spektrum emisi hidrogen H 656,2 nm pada tekanan udara 1 atmosfer yang terkandung dalam sampel batubara, dimana sampel dibuat menggunakan teknik krim silikon. Sensitivitas kedua garis emisi tersebut tidak tinggi, hal ini disebabkan oleh proses disosiasi yang tidak sempurna sehingga atomisasi partikel menjadi tidak efektif. Pada garis emisi hidrogen, sinyal latar belakang (background signal) masih kuat disebabkan oleh temperatur plasma yang tinggi. Namun demikian hasil ini memperlihatkan bahwa teknik sampel krim silikon dapat mencegah terjadinya hamburan serbuk dan dapat mengidentifikasi-

kasi unsur-unsur yang terkandung dalam suatu material.

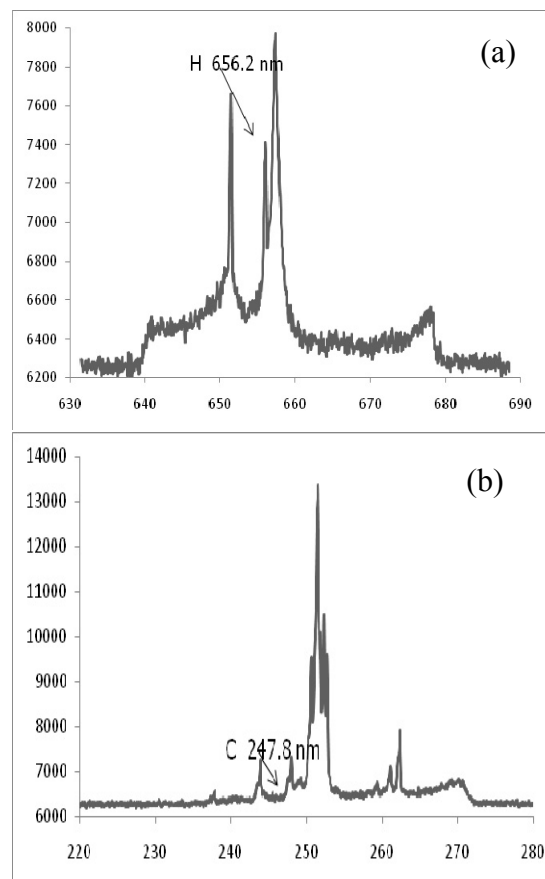
Dengan teknik krim silikon, hanya sedikit sampel yang diperlukan (mg) untuk mengidentifikasi kandungan yang terdapat dalam suatu material dan analisis dapat dilakukan secara cepat baik di laboratorium maupun di lapangan. Untuk analisis di lapangan, saat ini secara komersial telah tersedia laser Nd:YAG dalam format yang kompak sehingga sangat fleksibel untuk dibawa ke lapangan.

3.2. Deteksi Au Dalam Material

Gambar 3 memperlihatkan spektra sampel batu gunung, dimana ingin diidentifikasi kandungan emas (Au 479,3 nm). Gambar 3a memperlihatkan bahwa batu gunung tersebut tidak mengandung emas dan unsur yang paling dominan adalah besi (Fe). Untuk mengkonfirmasi bahwa garis Au 479,3 nm tidak muncul pada sampel batu gunung, eksperimen lainnya dilakukan menggunakan serbuk emas yang diperoleh dari lembaran emas (Au foil).

Gambar 3(b) memperlihatkan spektrum Au 479,3 nm ketika cahaya laser difokuskan pada sampel campuran serbuk emas dan krim silikon pada tekanan udara 1 atmosfer. Sensitivitas garis Au masih dapat ditingkatkan dengan mengurangi seminimal mungkin emisi latar belakang (background emission) dengan berbagai cara yaitu memilih waktu pengambilan spektrum ($>1 \mu s$), menggunakan gas helium (dihasilkan banyak helium metastable yang akan mengeksitasi atom-atom), dan menggunakan plasma tekanan rendah (sekitar 1-2 Torr).

Khusus untuk sampel serbuk, proses disosiasi yang sempurna akan menentukan efisiensi eksitasi atom-atom. Beberapa peneliti menggunakan laser TEA-CO₂ dan plasma gas helium untuk analisis sampel serbuk. Sebagai perbandingan, pada Gambar 4(a) diperlihatkan spektrum Au yang dihasilkan ketika laser TEA-CO₂ difokuskan pada sampel serbuk emas (dengan kemurnian yang tinggi) dalam tekanan gas helium 1 atmosfer (Khumaeni, dkk., 2011).



Gambar 2. Spektrum emisi dihasilkan menggunakan laser Nd:YAG pada tekanan 1 atmosfer dari sampel serbuk batubara yang dicampur dengan krim silikon, (a) spektrum hidrogen; (b) spektrum karbon

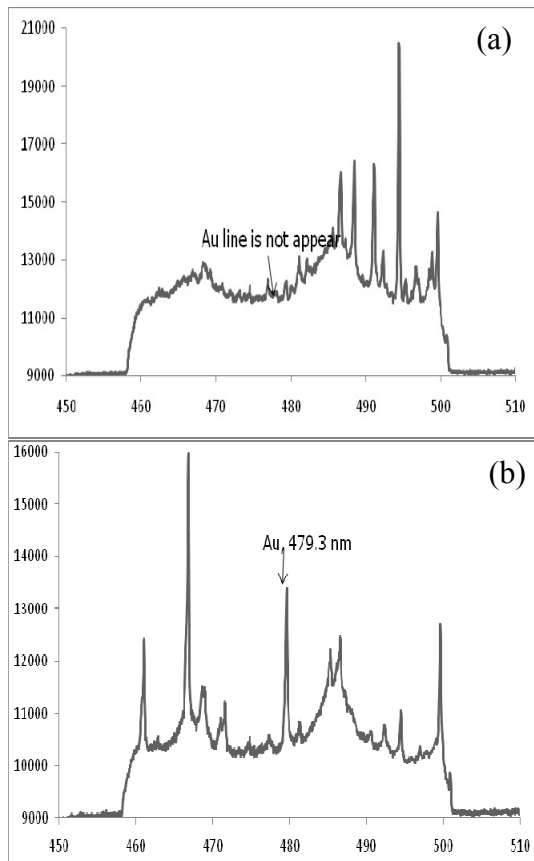
Spektrum Au yang dihasilkan memiliki intensitas yang sangat tinggi dengan emisi latar belakang yang sangat rendah dibandingkan dengan spektrum emisi Au pada Gambar 3(b).

Untuk emas yang berharga murah, emas tersebut mengandung impuriti yaitu perak (Ag) dan tembaga (Cu). Gambar 4(b) memperlihatkan bahwa sampel emas murni tersebut tidak mengandung Ag dan Cu. Menggunakan teknik krim silikon, dapat dibuktikan kemurnian emas.

3.3. Deteksi Polutan di lingkungan

Sebagaimana diketahui bahwa analisis tanah dan air yang mengandung unsur yang berbahaya menjadi isu lingkungan yang penting bagi kesehatan hidup manusia. Pada teknik standar LIBS, sampel

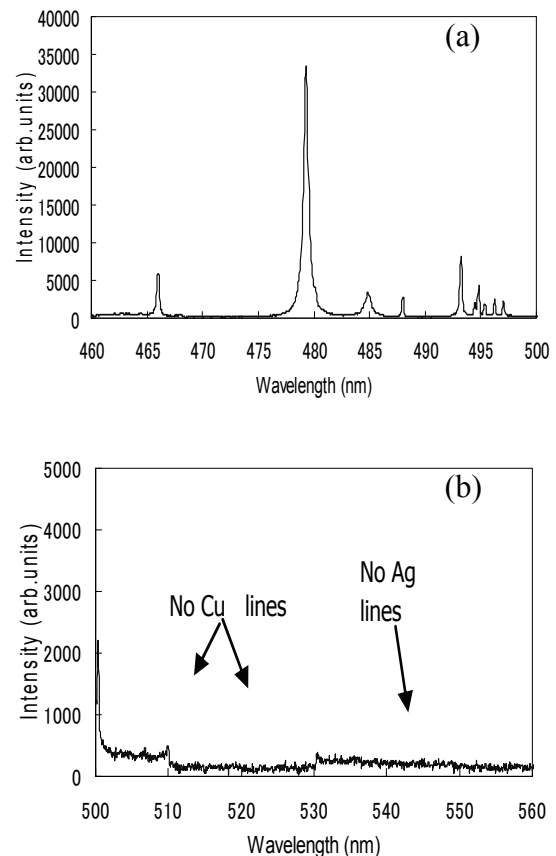
tanah dan impuriti dalam air dipersiapkan dalam bentuk pellet sebelum diiradiasi oleh laser Nd:YAG. Berdasarkan hasil eksperimen, proses atomisasi partikel tidak cukup sehingga efisiensi atom yang tereksitasi menjadi rendah. Selain itu teknik pellet membutuhkan waktu persiapan sampel yang relatif lama.



Gambar 3. Spektrum emisi laser Nd:YAG pada tekanan 1 atmosfer dari sampel (a) serbuk batu gunung yang dicampur dengan krim silikon, dimana teridentifikasi bahwa batu gunung yang diuji tidak mengandung emas; (b) spektrum Au dihasilkan dari serbuk emas sebagai konfirmasi spektrum garis Au pada sampel serbuk batu gunung

Untuk menguji teknik krim silikon dapat diaplikasikan untuk analisis polutan dalam tanah dan air, serbuk PbCl_2 dan *Kanto Loam standard soil* (ukuran butiran dalam orde micrometer dan nanometer) digunakan sebagai sampel. Sebelum analisis Pb yang terkandung dalam tanah dilakukan, terlebih dahulu dicoba mendeteksi Pb dari PbCl_2 dengan konsentrasi 10 ppm, 1000 ppm dan

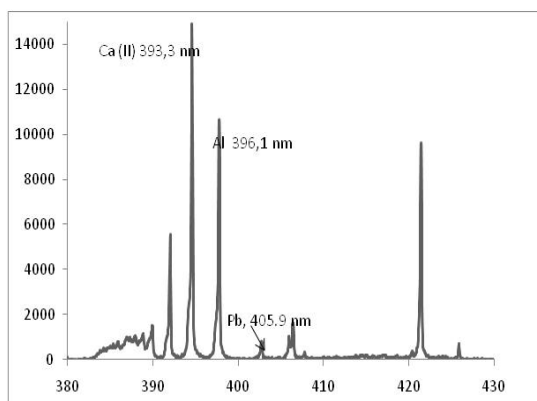
1500 ppm. PbCl_2 dengan masing-masing konsentrasi tersebut dididihkan dalam gelas beker sehingga diperoleh impuriti dalam bentuk serbuk. Namun demikian untuk konsentrasi yang kecil, sangat sulit untuk memperoleh serbuk setelah proses pendidihan dan sebagian larutan PbCl_2 terkondensasi pada dinding gelas beker. Proses pendidihan yang tidak sempurna ini mungkin menjadi penyebab sensitivitas Pb yang terdeteksi tidak sesuai dengan konsentrasinya. Untuk meningkatkan sensitivitas emisi Pb, larutan PbCl_2 ditambahkan dengan larutan NaCl dengan asumsi bahwa sifat koloidnya dapat mengikat atom-atom Pb.



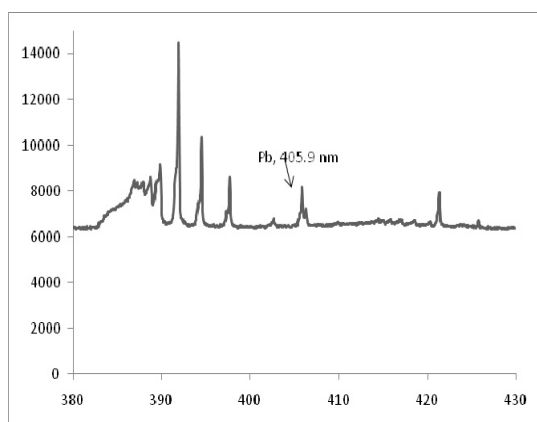
Gambar 4. Spektrum emisi emas murni dihasilkan dalam plasma gas helium yang diinduksi oleh laser TEA- CO_2 pada tekanan 1 atmosfer, (a) spektrum Au 479,3 nm; (b) Tidak ditemukan garis Cu dan Ag, yang menunjukkan bahwa emas tersebut adalah emas murni

Gambar 5 memperlihatkan spektrum Pb dengan sensitivitas yang sedikit lebih tinggi setelah dilakukan proses sebagaimana

diuraikan sebelumnya. Selain sensitivitas yang masih lemah untuk atom Pb, emisi latar belakang juga tinggi yang disebabkan oleh plasma temperatur tinggi pada tekanan udara 1 atmosfer. Berdasarkan hasil percobaan awal tersebut, dapat disimpulkan sementara bahwa analisis Pb yang terkandung dalam tanah masih sulit dilakukan dengan teknik krim silikon.



Gambar 5. Spektrum emisi Pb terdeteksi lemah ketika NaCl dilarutkan dengan larutan $PbCl_2$. Spektrum dihasilkan menggunakan laser Nd:YAG pada tekanan 1 atmosfer



Gambar 6. Spektra emisi Ca, Al dan Pb sebagai impuriti dalam air dihasilkan menggunakan laser Nd:YAG pada tekanan 5 Torr

Gambar 6 memperlihatkan spektra Ca, Al dan Pb sebagai impuriti dalam air terdeteksi ketika berkas laser difokuskan pada sampel (mengandung $PbCl_2$ (10 ppm) + NaCl (10 ppm) + air (100c)) pada tekanan rendah sekitar 5 Torr dengan emisi latar belakang yang sangat rendah. Terdapat perbedaan yang signifikan antara plasma tekanan tinggi dan plasma tekanan rendah, yaitu plasma tekanan tinggi memiliki kerapatan

dan temperatur yang tinggi sedangkan plasma tekanan rendah kerapatannya lebih kecil sehingga emisi latar belakang menjadi berkurang. Dari hasil ini, plasma tekanan rendah dapat diaplikasikan untuk analisis serbuk dengan teknik krim silikon.

4. Kesimpulan

Hasil studi memperlihatkan bahwa analisis semikuantitatif sampel serbuk dalam jumlah yang sangat sedikit dengan teknik krim silikon dapat dilakukan menggunakan laser Nd:YAG pada tekanan udara 1 atmosfer. Pada studi ini, Pb yang terkandung dalam tanah belum dapat dideteksi, sementara Pb yang tercemar dalam air dapat dideteksi. Analisis sampel serbuk menggunakan laser Nd:YAG masih dapat ditingkatkan sensitivitas spektrumnya dengan memakai OMA yang memiliki gerbang waktu, plasma gas helium, atau plasma tekanan rendah.

Ucapan Terimakasih

Studi ini terlaksana atas kerjasama penelitian antara universitas Syiah Kuala dan universitas Fukui di bawah naungan "The Professional Human Resources Development Project Phase III (PHRDP-III), Japan International Cooperation Agency (JICA) Loan Agreement IP-535". Penulis mengucapkan terimakasih kepada Pusat Pembinaan Diklat Perencanaan, Bappenas, Indonesia yang telah mendanai program ini.

Daftar Pustaka

- Capitelli, F., Coloa, F., Provenzano, M. R., Fantoni, R., Brunetti, G., Senesi, N. (2002) Determination of heavy metals in soils by laser induced breakdown spectroscopy, *Geoderma*, 106, 45-47.
- Gondal, M.A., Hussain, T., Yamani, Z.H., Baig, M.A. (2007) The Role of Various Binding Materials for Trace Elemental Analysis of Powder Samples Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *Talanta*, 72, 642.
- Gottfried, J. L., De Lucia Jr., F. C., Munson, C. A., Miziolek, A. W. (2007) Double-

- pulse standoff laser-induced breakdown spectroscopy for versatile hazardous materials detection, *Spectrochim. Acta Part B*, 62, 1405-1411.
- Khumaeni, A., Lie, Z.S., Lee, Y.I., Kurihara, K., Kagawa, K., Niki, H. (2011) Rapid Analysis of Tiny Amount of Powder Samples Using Transversely Excited Atmospheric CO₂ Laser-induced He Gas Plasma with the Aid of High-Vacuum Silicon Grease as a Binder on Metal Subtarget, *Applied Spectroscopy*, 65, 236-241.
- Khumaeni, A., Ramli, M., Deguchi, Y., Lee, Y. I., Idris, N., Kurniawan, K. H., Lie, T. J., Kagawa, K. (2008) New Technique for the Direct Analysis of Food Powders Confined in a Small Hole Using Transversely Excited Atmospheric CO₂ Laser-Induced Gas Plasma, *Applied Spectroscopy*, 62, 1344-1348.
- Sattmann, R., Monch, I., Krause, H., Noll, R., Couris, S., Hatzapostolou, A., Mavromanolakis, A., Fotakis, C., Kaurrauri, E., Miguel, R. (1998) Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Polymer Identification, *Applied Spectroscopy*, 52 (3), 456-461.
- St-Onge, L., Kwong, E., Sabsabi, M., Vadas, E. B. (2002) Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B*, 57, 1131-1140.