



PENGUKURAN KUANTITATIF KANDUNGAN ZNO MENGUNAKAN METODE PENGECERAN–MATRIX MULTIKOMPONEN DENGAN X-RAY DIFFRACTION

Iwan Setiawan¹

¹Program Studi Teknik Mesin, Universitas Pamulang, Jl. Surya Kencana No. 1, Tangerang Selatan, Indonesia

E-mail : dosen01731@unpam.ac.id

Masuk : 5 September 2019

Direvisi : 20 September 2019

Disetujui : 30 September 2019

Abstrak: Metode pengenceran-matrik untuk analisis kuantitatif multikomponen dengan X-ray Diffractometer dapat dilakukan secara sederhana dan cepat sebagaimana metode konvensional lain seperti metoda internal standar. Percobaan ini menampilkan aplikasi dari metoda pengenceran matriks dalam menentukan kandungan senyawa oksida ZnO dalam suatu sampel yang terdiri atas beberapa komponen penyusun. Dari percobaan ini dapat diketahui kandungan senyawa ZnO dari hubungan intensitas dan konsentrasi dan dapat diketahui juga bahwa metode ini terbebas dari efek matriks dari sampel.

Kata Kunci: Metode pengenceran-matrik, Analisis multikomponen, X-ray Diffractometer, kandungan senyawa oksida

Abstract: A matrix-flushing method for quantitative multi-component analysis by X-ray Diffraction is reported. This method is very simpler and faster than conventional method as well as internal standard method. This experiment show the application of matrix-flushing theory for determination the content of oxide of ZnO for multicomponent sample from the relation intensity and concentration and also know that this method free from matrix effect of sample.

Key Words: A matrix-flushing method, multi-component analysis, X-ray Diffractometer, the content of oxide

PENDAHULUAN

Disamping untuk keperluan analisis rutin, XRD sering juga digunakan untuk membedakan struktur polimorf dan analisis struktur larutan padat. Hasil yang didapat dalam bentuk struktur dari material, tidak dalam keadaan sebagai unsur atau ion-ion. Sebagaimana contoh dalam hal analisis pigmen industri, pigmen biasanya terdiri atas dua bentuk yaitu sebagai bentuk polimorf dan sebagai larutan padat (solid solutions) [3,5]. Sebagai contoh pigment merah terbaik quinacridone mempunyai empat bentuk polimorf dan hanya dua bentuk yang mempunyai nilai komersial. Bagaimanapun hanya teknik analisis menggunakan XRD saja yang mudah dilakukan untuk membedakan jenis struktur tersebut. Dalam pelaksanaan analisis menggunakan XRD, efek dari matrix sampel perlu diminimalisasi untuk menghasilkan data yang akurat. Sampai tahun 1948 metode yang terbaik untuk analisis kuantitatif yaitu menggunakan metoda internal standar [1]. Pembuatan kurva kalibrasi dalam metode ini menggunakan lebih dari tiga standar dan tiap standar harus mengandung persentasi kandungan standar yang pasti dan sama dari referensi material yang dipilih.

Metoda kuantitatif untuk multi komponen menggunakan XRD telah dibuat lebih sederhana dan lebih cepat dari pada sebelumnya yang menggunakan metoda internal standar metoda yaitu dengan metoda pengenceran ini [1,4]. Sejak 1970 JCPDS telah mempublikasikan satu set intensitas referensi (I/I_c) dalam sistem 2 campuran yang dibuat dari

materil murni dan sintetik corundum (α - Al_2O_3) dengan perbandingan berat 1:1 dimana I dan I_c merupakan intensitas terkuat dari material corundum murni [3,6]. Intensitas referensi tersebut digunakan untuk analisis kuantitatif dari campuran dengan XRD secara kasar. Kadang-kadang ini diperlukan untuk analisis kuantitatif secara cepat menggunakan XRD dengan akurasi menengah yang sering digunakan dalam laboratorium industri dan kemudian dicoba untuk menggunakan intensitas-intensitas referensi tersebut. Pemikiran tersebut membawa ke metoda baru dari metoda X-ray diffraction untuk menganalisis multikomponen. Dalam metoda ini prosedur kurva kalibrasi ditempatkan dan konsep dasar dari pengenceran matrix diperkenalkan. Konsep pengenceran matrix memberikan hubungan yang pasti antara intensitas dan konsentrasi yang sebelumnya tidak diasumsikan dan jarang dipertimbangkan. Berbeda dengan kebanyakan metode teoritis, persamaan dari metoda pengenceran matrix ini sangat sederhana dan tidak melibatkan perhitungan yang sulit. Metoda ini dapat digunakan walaupun tidak mengetahui teori dasarnya yang mendalam. Teori pengenceran matrix dan prosedur analitisnya akan diterangkan dibawah. Data eksperimental dikumpulkan dan menampilkan bagaimana teori ini diterapkan untuk menganalisis multikomponen dan dapat menentukan kandungan fasa amorphous. Metode ini diturunkan dari analisis sampel yang hanya terdiri atas dua komponen seperti analisis Fe_2O_3 dalam campurannya dengan oksida lain [2].

Metode Pengenceran Matrix

X-Ray Diffraction mempunyai dua faktor yang mendasar. Pertama, sinar x-ray primer yang didifraksikan adalah monokromatis dan mempunyai panjang gelombang yang sama. Kedua, efek yang terkandung dalam matrix hanya penyerapan saja. Ketika x-ray monokromatik primer jatuh pada suatu permukaan dari sampel powder, intensitas yang didifraksikan dapat dihubungkan dengan persentase dari komposisi [1,6]. Adapun persamaannya adalah:

$$I_i = K_i \frac{X_i I_{Q_i}}{\sum \mu_i X_i} = K_i \frac{X_i I_{Q_i}}{\mu_i} \quad (1)$$

Sehingga dapat diturunkan,

$$\frac{I_i}{I_i^0} = X_i \frac{\mu_i}{\mu_t} \quad (2)$$

Dengan :

I_i = Intensitas dari x-ray yang didifraksikan oleh bidang yang terpilih dari komponen i.

I_i^0 = Intensitas of x-rays yang didifraksikan oleh bidang dari senyawa murni i.

K_i = Konstanta yang tergantung dari geometri dari diffraktometer dan sifat dari komponen i.

X_i = Berat fraksi dari komponen i.

Q_i = Densitas dari komponen i.

μ_i = Koefisien massa absorpsi dari komponen murni I.

μ_t = Koefisien absorpsi massa dari total spesimen yang tersinari oleh berkas primer sinar- X,

termasuk komponen i, internal standar dan material referensi yang ditambahkan. μ_i dan μ_t dalam persamaan 2 disebut sebagai pengaruh absorpsi. Koefisien absorpsi massa dari senyawa murni i, tidak dapat diukur secara akurat sehingga jalan terbaik untuk pendekatan masalah ini adalah mengeluarkan semua faktor μ dari persamaan intensitas—konsentrasi. Bila fraksi berat dari senyawa pengencer dan sampel murni secara berurutan X_f dan X_o , maka;

$$X_f + X_o = X_f + \sum_{i=1}^n X_i = 1 \quad (3)$$

Dari persamaan 2 akan didapatkan,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{I_i}{I_i^0} = X_i \frac{\mu_i}{\mu_t} \\ \frac{I_f}{I_f^0} = X_f \frac{\mu_f}{\mu_t} \end{array} \right\} \quad (4)$$

Sehingga;

$$\left(\frac{I_i}{I_c} \right) \left(\frac{I_f^0}{I_i^0} \right) = \left(\frac{X_i}{X_f} \right) \left(\frac{\mu_i}{\mu_f} \right) \quad (5)$$

dan untuk sistem yang terdiri atas dua campuran I dan zat pengencer c, dalam hal ini korundum dengan perbandingan berat 1:1 akan didapatkan

$$\left(\frac{I_i}{I_c} \right) \left(\frac{I_c^0}{I_i^0} \right) = \left(\frac{\mu_i}{\mu_c} \right) \quad (6)$$

Dengan K_i sebagai perbandingan intensitas referensi,

$$\left(\frac{I_i}{I_c} \right) = K_i \quad (7)$$

kemudian persamaan 6 tersebut menjadi:

$$\left(\frac{I_i^0}{I_c^0} \right) = \left(\frac{1}{K_i} \right) \left(\frac{\mu_i}{\mu_c} \right) \quad (8)$$

dan dengan cara yang sama maka akan didapatkan pula,

$$\left(\frac{I_c^0}{I_i^0} \right) = \left(\frac{K_f}{K_i} \right) \left(\frac{\mu_i}{\mu_f} \right) \quad (9)$$

karena I_i^0 , I_c^0 , I_f^0 adalah intensitas terkuat dari material murni, maka dengan diffractometer yang sama akan diperoleh persamaan :

$$\left(\frac{I_f^0}{I_i^0} \right) = \left(\frac{K_f}{K_i} \right) \left(\frac{\mu_i}{\mu_f} \right) \quad (10)$$

$$X_i = X_f \left(\frac{K_f}{K_i} \right) \left(\frac{I_i}{I_f} \right) \quad (11)$$

Persamaan 11 merupakan kesimpulan yang sangat penting. Pertama menerangkan hubungan yang sederhana antara konsentrasi dan intensitas, yang kedua yaitu bebas dari efek matrix [1,3,6]. Persamaan 11 ini dapat digunakan untuk analisis multikomponen. Beberapa senyawa yang merupakan suatu komponen dalam sampel dapat

digunakan sebagai zat pengencer. α - Al_2O_3 dipilih sebagai intensitas referensi karena kemurnian, kestabilan, dan kegunaannya sehingga sangat cocok sebagai zat pengencer. Sehingga $Kf = Kf = 1$ dimana subskript f dan c merupakan tanda untuk korundum atau α - Al_2O_3 , kita mendapatkan :

$$X_i = \left(\frac{X_c}{K_i}\right)\left(\frac{I_i}{I_c}\right) \tag{12}$$

Ini merupakan persamaan kerja analisis kuantitatif multikomponen, yang merupakan persamaan garis dengan kemiringan (X_c/K_i). Perbandingan intensitas dari pengukuran yang sama diperlukan untuk meminimalisasi kesalahan dari drift instrument dan preparasi sampel.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sebanyak empat sampel dibuat untuk melakukan pengukuran kuantitatif seperti pada tabel 2. Komponen yang terdapat dalam sampel dibuat bervariasi untuk melihat pengaruh dari matrix sampel terhadap hasil pengukuran. Semua material yang dipakai pada percobaan ini mempunyai grade untuk keperluan analisis kimia atau proanalisis. Untuk menjamin keoptimuman ukuran partikel dalam pengukuran, semua sampel digerus dengan kondisi yang sama. Sinar yang digunakan untuk percobaan ini menggunakan Cu $K\alpha$ sebagai target, pada kuat arus 30 mA dan tegangan 30 KV. Digunakan enam jenis senyawa murni untuk menggambarkan percobaan ini. Untuk keperluan perhitungan kadar ZnO_2 intensitas referensi harus dibuat dahulu dengan cara mencampurkan zat pengencer dalam hal ini α - Al_2O_3 dengan perbandingan 1:1 dengan senyawa murni. Hal ini diperlukan untuk menghitung K_i yaitu perbandingan intensitas referensi antara komponen dengan senyawa pengencer yaitu : I_i/I_c .

Tabel 1. Intensitas Referensi

No	Senyawa	Intensitas/cps		Perbandingan intensitas referensi, I_i/I_c
		I_i	I_c	
1	ZnO	8178	1881	4.35
2	LiF	3283	2487	1.32
3	KCl	4740	1223	3.87
4	CaCO ₃	4437	1491	2.98
5	TiO ₂	2728	1040	2.62

Intensitas yang diambil merupakan intensitas yang terkuat dari suatu senyawa. Setelah itu dilakukan pengukuran terhadap intensitas masing-masing terhadap sampel buatan tersebut, sehingga didapatkan hasil sebagai berikut :

Tabel 2. Data Intensitas dan Komposisi

No sampel	Senyawa	Berat/gram	Intensitas/cps	Kadar/ %	
				Hasil Perhitungan	Hasil Percobaan
1	ZnO	1.8901	5968	41.49	41.14
	KCl	1.0128	2845		
	LiF	0.8348	810		
	Al ₂ O ₃	0.8181	599		
2	ZnO	0.9532	2856	18.98	19.1

	KCl	0.6601	16.51		
	LiF	0.8972	765		
	Al ₂ O ₃	2.5114	1719		
3	ZnO	0.6759	2408	24.38	25.36
	TiO ₂	0.4317	931		
	CaCO ₃	1.1309	2558		
	Al ₂ O ₃	0.5341	420		
4	ZnO	0.0335	120	1.38	1.35
	TiO ₂	0.0633	139		
	CaCO ₃	1.9197	4756		
	Al ₂ O ₃	0.4147	352		

Perhitungan untuk mencari komposisi kimia dari ZnO dari sampel yaitu berdasarkan persamaan 12. Sebagai contoh :

$$X_i = \left(\frac{X_c}{K_i}\right)\left(\frac{I_i}{I_c}\right) \quad (13)$$

Dengan :

X_i = persen berat senyawa yang akan dicari

X_c = persen berat dari senyawa pengencer

K_i = Intensitas referensi

I_i = Intensitas sampel

I_c = Intensitas senyawa pengencer

Contoh perhitungan komposisi dari hasil percobaan untuk sampel no.1 yaitu sebagai berikut;

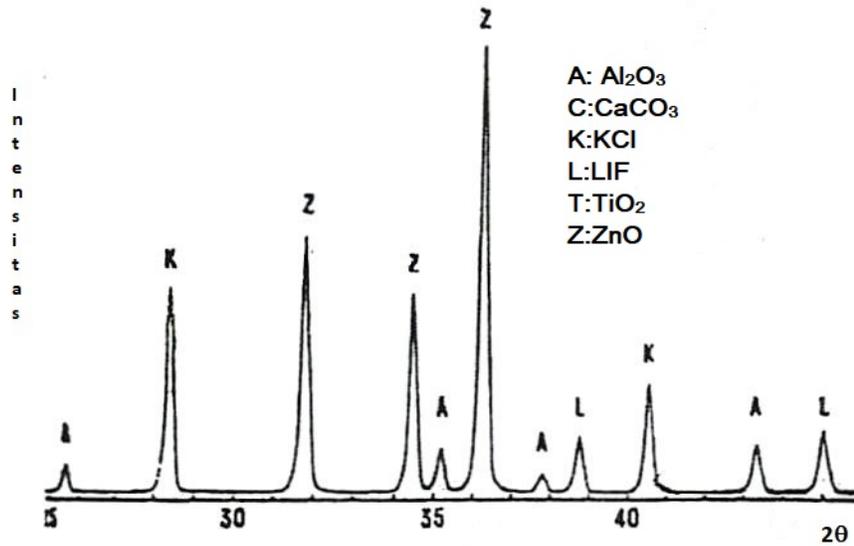
$$X_{ZnO} = \left(\frac{17.96}{4.35}\right)\left(\frac{5968}{599}\right) = 41.14\% \text{ (hasil percobaan)}$$

Sedangkan perhitungan untuk komposisi yang sebenarnya yaitu sebagai berikut :

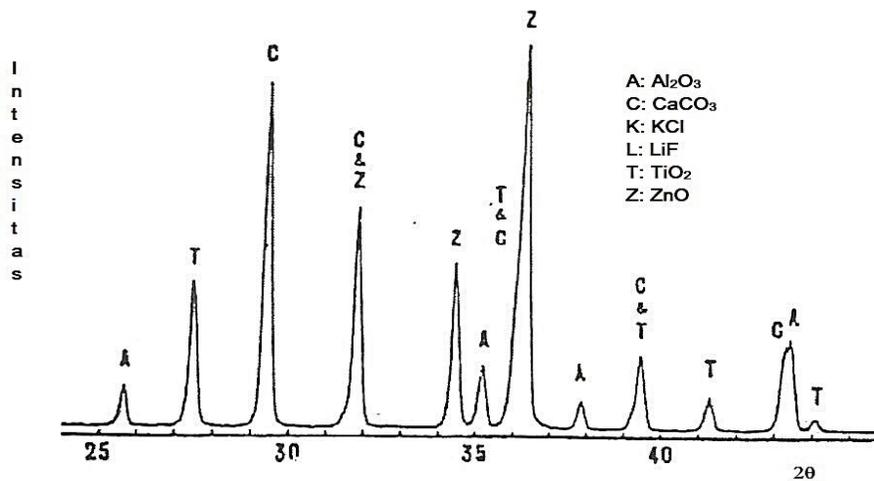
$$X_{ZnO} = \frac{1.8901 \times 100\%}{1.8901 + 1.0128 + 0.8348 + 0.8181} = 41.49\%$$

Dalam sampel no 2 terlihat bahwa komposisi dari zat pengencer yaitu sebesar 50%, dan hasil yang baik diperoleh antara kadar sebenarnya dengan hasil perhitungan. Dan menampilkan juga terbebasnya pengaruh matrix cuplikan dan jumlah zat pengencer terhadap hasil percobaan. Pada sampel no 3 walaupun ada tumpang tindih puncak

intensitas seperti pada gambar b tetapi hasil yang didapatkan dapat diperoleh dengan baik juga. Sedangkan sampel no 4, merupakan check sensitivitas dan deteksi limit dari pengukuran yaitu menggunakan ZnO dengan kadar yang rendah yaitu sekitar 2% tapi disini dibuktikan bahwa pengukuran dapat dilakukan dari rentang kadar tinggi sampai rendah dan menghasilkan kadar yang tidak terlalu berbeda.



Gambar 1. Grafik XRD sampel no. 1



Gambar 2 Grafik XRD sampel no. 2

KESIMPULAN

Kadar senyawa dalam suatu sampel dapat ditentukan dengan metode pengenceran dengan menggunakan Al₂O₃ sebagai padatan pengencer. Untuk menghasilkan presisi dan akurasi yang tinggi dalam analisis kuantitatif

menggunakan metoda pengenceran matrix terdapat beberapa hal yang harus diperhatikan yaitu diantaranya penggilingan sampel harus cukup untuk menjaga keoptimuman ukuran partikel dan kehomogenan.

Dalam metode pengenceran matrix, tidak dibutuhkan kurva kalibrasi tapi pengukuran dapat langsung dari persamaan, tidak memerlukan perkiraan kadar sebelumnya, faktor kesalahan dari drift alat dan preparasi sampel dapat dihilangkan.

DAFTAR PUSTAKA

1. Alexander, L & Klug, H. (1948) Anal. Chem 20, 886-889
2. Agung I & Iwan S, Analisis Kuantitatif Fe₂O₃ dengan Menggunakan XRD, Prosiding Seminar MMI, 2003. Jakarta.
3. Berry, C (1970). Inorganic Index to the Powder Diffraction File, p 1189. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania.
4. Chung, F.H. & Scott, R.W (1973). J. Appl. Crist. 6,225-230.
5. Ismono, (1978), Cara-Cara Optik dalam Analisa Kimia, Departemen Kimia ITB, Bandung.
6. Klug, H.P & Alexander, L.E. (1959), X-ray Diffraction Procedures, p.412, New York : John Wiley.