

PENGARUH APLIKASI METODA STANDAR INTERNAL PADA PENENTUAN UNSUR Cr DAN Ni DALAM ZIRKALOY 2 DENGAN METODA SPEKTROMETRI EMISI

Dian Anggraini⁽¹⁾, Yusuf Nampira⁽¹⁾ dan Joko Kisworo⁽¹⁾

1. Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir-BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang

ABSTRAK

PENGARUH APLIKASI METODA STANDAR INTERNAL PADA DALAM PENENTUAN UNSUR Cr DAN Ni DALAM ZIRKALOY 2 TELAH DILAKUKAN DENGAN METODA SPEKTROMETER EMISI.

Tujuan dari kegiatan ini adalah untuk mengetahui pengaruh penggunaan metoda internal standar terhadap akurasi hasil analisis. Kegiatan analisis dilakukan dengan menggunakan alat Spektrometer Emisi PV 30 dan untuk mendapatkan kurva kalibrasi digunakan bahan standar paduan Zirkonium CRM JAERI variasi konsentrasi. Hasil evaluasi kurva kalibrasi menunjukkan bahwa koefisien regresi unsur Cr dan Ni menggunakan metoda standar internal lebih tinggi dibanding dengan metoda absolut. Nilai koefisien regresi unsur Cr pada daerah kerja 0,041 - 0,15 % diperoleh sebesar 98,55 % dengan menggunakan metoda absolut dan menjadi 99,21% pada penggunaan metoda standar internal. Untuk unsur Ni, pada rentang daerah kerja 0,021 - 0,094 % diperoleh nilai regresi sebesar 93,11 % menggunakan metoda absolute dan bila menggunakan metoda standar internal menjadi 98,55 %. Konsentrasi Cr dalam bahan paduan Zirkaloy 2 menggunakan metoda absolut dan standar internal masing- masing diperoleh sebesar sebesar 0,1035 % dan 0,1081%. Berdasarkan uji $t_{0,5}$ kedua nilai tersebut menunjukkan perbedaan yang signifikan. Data ini membuktikan bahwa analisis menggunakan metoda standar internal dapat menghasilkan data yang lebih akurat dari pada metoda absolut. Untuk unsur Ni, data yang diperoleh tidak dapat dievaluasi secara kuantitatif karena intensitas pengukuran berada di luar daerah kerja pengukuran Ni.

Kata Kunci : Analisis Unsur (Cr,Ni), zirkaloy 2, spektrometer emisi dan Metoda Standar Internal

ABSTRACT

THE INFLUENCE OF APPLICATION OF STANDARD INTERNAL METHOD IN THE DETERMINATION OF ELEMENTS Cr AND Ni IN ZIRKALOY 2 HAS BEEN DONE BY EMISSION SPECTROMETER TECHNIQUE. *The objective of the analysis is to study the influence of internal standard method to the accuracy of the analytical result. This analysis has been done by using of emission spectrometer using Zirconium standard material CRM JAERI of various concentration to obtain calibration curves. the Evaluation of calibration curves indicate that the element regression coefficient of Cr and Ni by standard internal method is inclining in comparison to that by absolute*

method. The regression coefficient of Cr obtained at working area of 0.041 – 0.15% is 98.55% by using absolute method and 99.21% by standard internal method. The regression coefficient of Ni obtained at working area between 0.021 – 0.094% is 93.11% by absolute method and 98.55% by standard internal method. The concentration of Cr in Zirkaloy 2 obtained by standard internal and absolute method is similar in value, i.e. 0.1035% and 0.1081% respectively. Based on test $t_{0.5}$ however, both the concentration value for both methods has difference significantly. This fact proves that the analysis using standard internal method can yield more accurate data than that of absolute method. The data obtained for Ni cannot be evaluated quantitatively because the measurement intensity in the experiment was beyond the measurement working area of Ni.

Key Word : *Elemental analysis Cr, Ni, zirkaloy 2 , emission spectrometer, standard and Internal Method.*

PENDAHULUAN

Kontrol kualitas dilakukan pada setiap tahapan penyiapan elemen bakar nuklir sebelum difabrikasi dan dikenakan proses irradiasi dalam reaktor, dengan tujuan untuk mengetahui kesesuaian dengan persyaratan yang telah ditetapkan sehingga mutu produk elemen bakar nuklir yang dihasilkan dapat aman digunakan dalam operasi di teras reaktor. Salah satu kegiatan yang berkaitan dengan kontrol kualitas elemen bakar nuklir adalah pengujian komposisi kimia, yang meliputi analisis unsur uranium, unsur-unsur impuritas dalam bahan bakar (UO_2, U_3O_8, U_3Si_2) dan unsur-unsur pepadu serta impuritas pada bahan struktur (AlMg2, AlMgSi, Zirkaloy 2, Zirkaloy 4). Unsur-unsur yang dianalisis pada kedua bahan tersebut sebagian besar merupakan unsur-unsur logam yang secara kualitatif dan kuantitatif dapat ditentukan menggunakan metoda spektrometri, dalam hal ini dilakukan dengan metode spektrometri emisi.

Analisis unsur dengan metoda spektrometri emisi didasarkan pada pemantauan dan pengukuran sinar yang dipancarkan dari peristiwa deeksitasi elektron terluar dari atom dalam sampel yang mengalami eksitasi. Setiap atom mempunyai tingkat kulit orbital tertentu sehingga sinar yang dipancarkan dari peristiwa ini

mempunyai energi/panjang gelombang tertentu (karakteristik) sesuai dengan tingkat perbedaan tingkat energi yang terkait dengan peristiwa deeksitasi elektron dari atom yang bersangkutan. Oleh karena itu, analisis kualitatif unsur dalam sampel ditentukan berdasarkan energi atau panjang gelombang dari puncak spektrum emisi. Semakin tinggi jumlah atom yang mengalami peristiwa deeksitasi akan menyebabkan meningkatnya intensitas sinar yang mempunyai panjang gelombang yang bersangkutan (ketinggian puncak spektrum emisi)^[1]. Berdasarkan pengukuran intensitas sinar emisi ini analisis unsur dalam bahan dilakukan secara kuantitatif.

Peristiwa eksitasi dari suatu atom terjadi karena atom tersebut mendapatkan energi yang besarnya sesuai dengan energi eksitasi elektron terluar dari atom yang bersangkutan. Atomisasi dan eksitasi elektron luar dari unsur dalam sampel umumnya disebabkan sampel tersebut mengalami proses pembakaran lokal (*exposure*)^[2]. Sumber eksitasi dengan cara pembakaran lokal yang umum digunakan antara lain *direct current arcs, alternating current arcs, high – voltage, alternating current sparks* dan sistem elektrikal suatu seri lucutan listrik dari kapasitor berupa *energi trigger* tegangan tinggi^[2].

Pada pengukuran suatu sampel secara berulang, besar *exposure* dan iluminasi dari sumber eksitasi mengalami fluktuasi. Hal ini mengakibatkan nilai intensitas dari pengukuran tersebut bila diplotkan dengan konsentrasinya akan menghasilkan data yang tidak beraturan dan dapat menimbulkan ketidaktepatan pada hasil analisis. Pengaruh dari fluktuasi kedua parameter tersebut dan faktor parameter peralatan lainnya yang dapat mempengaruhi intensitas sinar emisi perlu dilakukan suatu koreksi pada nilai intensitas terukur (analit). Selain itu, semua unsur yang ada dalam sampel analisis akan mengalami peristiwa yang sama dengan unsur analit yang ditentukan. Oleh sebab itu, perlu suatu indikator analisis (intensitas sinar emisi dari suatu unsur yang ditambahkan atau unsur dalam bahan yang dianalisis) sebagai kontrol untuk melakukan koreksi intensitas akibat dari ketidakstabilan sistem kontrol proses eksitasi atau sistem dalam pendeteksian sinar emisi. Koreksi ini dilakukan dengan melakukan perbandingan intensitas analit dengan menggunakan intensitas dari suatu unsur yang kandungannya diketahui dan kandungan tersebut relatif tetap yang digunakan sebagai unsur acuan (*reference*), yang dikenal dengan metoda standar internal^[3,4].

Analisis unsur pepadu (Sn, Cr dan Ni) pada bahan struktur zirkaloy 2 dengan metoda absolut telah dilakukan oleh beberapa peneliti sebelumnya dan nilai koefisien regresi Sn, Cr dan Ni yang diperoleh masing-masing adalah 99,7%, 98,57%, 98,46%^[3] dan 99,7%, 97%, 98%^[4]. Sementara itu, nilai koefisien regresi dari kurva kalibrasi hasil analisis terkini adalah 99,9%, 98,55% dan 93,1% untuk unsur Sn, Cr dan Ni. Data-data tersebut menunjukkan bahwa koefisien regresi unsur Sn cenderung konstan dengan ketepatan yang lebih baik (mendekati nilai 100%) dibanding unsur Cr dan Ni. Koefisien regresi Cr dan Ni dapat

ditingkatkan dengan memperkecil kesalahan pengukuran melalui penggunaan metoda standar internal. Untuk itu pada penelitian ini akan dilakukan analisis Cr dan Ni menggunakan metoda standar internal dengan bahan standar Zirkonium yang diduga dapat mengurangi kesalahan pengukuran. Hal ini berdasarkan bahwa Zirkonium dalam paduan logam Zirkaloy 2 merupakan unsur utama sehingga kandungannya dalam bahan relatif tetap dibandingkan dengan kandungan unsur pepadu lainnya, sehingga penggunaan zirkonium sebagai unsur pembanding (*reference*) internal dimungkinkan dapat mengontrol efek ketidak stabilan *exposure* dan iluminasi dari sumber eksitasi. Atas dasar keadaan tersebut maka diharapkan data Cr dan Ni yang diperoleh dapat lebih akurat.

TEORI

Penentuan kandungan unsur dengan menggunakan metode spektrometer didasarkan pada intensitas sinar emisi dari unsur yang bersangkutan. Untuk mengetahui kesetaraan antara intensitas sinar tersebut dengan konsentrasi / besar kandungan unsur tersebut dalam bahan yang di analisis, maka dilakukan kalibrasi dengan mengukur sederet standar yang mempunyai matriks sama. Bila matriks bahan yang dianalisis diasumsikan, kestabilan sistem eksitasi dan pendeteksian peralatan diasumsikan tidak berpengaruh pada intensitas sinar yang dipancarkan dari proses deeksitasi elektron dalam atom yang diukur, maka evaluasi analisis dilakukan dengan cara absolut. Evaluasi data ini memberikan hubungan antara antara intensitas sinar dengan konsentrasi unsur analit berupa persamaan linier (persamaan 1).

$$I_e = k \cdot [C_e] \quad (1)$$

dengan I_e = Intensitas unsur/ analit

C_e = Konsentrasi unsur/analit

K = bilangan tetapan

Akan tetapi, intensitas sinar emisis analit yang diukur sangat dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya adalah efek matriks bahan yang dianalisis, fluktuasi *exposure* dan iluminasi sumber eksitasi, fluktuasi dalam kecepatan input sampel (disebabkan proses volatilisasi oleh awan listrik) serta gangguan polusi pada optik, ketidakstabilan *residual electrical* dan mekanikal dalam sistem spektrometer. Faktor faktor tersebut akan mengakibatkan ketidakstabilan nilai intensitas sinar yang diukur dan tidak mungkin untuk dilakukan dengan pengaturan parameter instrumen. Pengontrolan tersebut dapat dilakukan dengan cara mengukur intensitas unsur yang ada dalam sampel dan yang telah diketahui kandungannya (standar internal), sehingga saat dilakukan pembakaran unsur yang ditambahkan akan memperoleh faktor parameter yang sama dengan unsur yang ditentukan kandungannya (analit). Standar internal dapat berupa unsur yang ditambahkan dalam sampel atau unsur yang telah ada dalam sampel dan diketahui kandungannya. Jika satu atau lebih parameter yang mempengaruhi intensitas pengukuran bervariasi atau tidak terkontrol, intensitas analit dan standar internal akan terpengaruh dengan cara yang sama atau memiliki perilaku yang sama, sehingga adanya standar internal dapat mengkompensasi fluktuasi random dan sistematik. Dengan demikian intensitas relatif hanya tergantung dari konsentrasi analit. Evaluasi hasil analisis melalui pengontrolan faktor-faktor analisis tersebut dilakukan dengan membandingkan intensitas analit dengan intensitas unsur yang digunakan sebagai standar internal. Intensitas dari garispektra analit (I_e) dibanding dengan intensitas dari garis spektra internalstandar (reference, I_{is}) dinyatakan dalam persamaan sebagai berikut :

$$I_e/I_{is} = k \cdot [f(C_e)/f(C_{is})] \quad (2)$$

dengan :

I_e = Intensitas unsur/ analit

I_{is} = Intensitas standar internal

C_e = Konsentrasi unsur/analit

C_{is} = Konsentrasi standar internal

K = konstan

Apabila konsentrasi standar internal bervariasi hanya sedikit, $f(C_{is})$ diasumsikan akan konstan sehingga kurva kalibrasi dapat diperoleh dengan memplotkan intensitas relatif sebagai fungsi konsentrasi C_e , sehingga ^[3] :

$$I_e/I_{is} = F [C_e/C_{is}] = F(C_e) \quad (3)$$

TATA KERJA

Deret bahan standar paduan zirkonium CRM JAERI dan bahan sampel zirkaloy 2 dipreparasi dengan cara yang sama yaitu dengan meratakan dan menghaluskan permukaan bahan yang akan dianalisis menggunakan mesin bubut Herzog. Setelah rata dan halus kemudian dibersihkan dengan alkohol dan didiamkan di udara sampai kering. Selanjutnya dimasukkan ke dalam *sample holder* alat spektrometer emisi dengan jarak sekitar 4 mm.

Sebelum alat spektrometer emisi dioperasikan terlebih dahulu tingkat kevakuman diatur sampai mencapai 150Hz yang setara dengan 40 Bar. Aliran gas argon HP (*high purity*) untuk flashing dan analisis diatur sesuai petunjuk operasi sekitar 10 dan 5L/jam.

Setelah parameter pengukuran terpenuhi maka dilakukan pengukuran bahan standar paduan zirkonium CRM pada berbagai konsentrasi dan bahan sampel zirkaloy 2 dengan pengulangan masing-

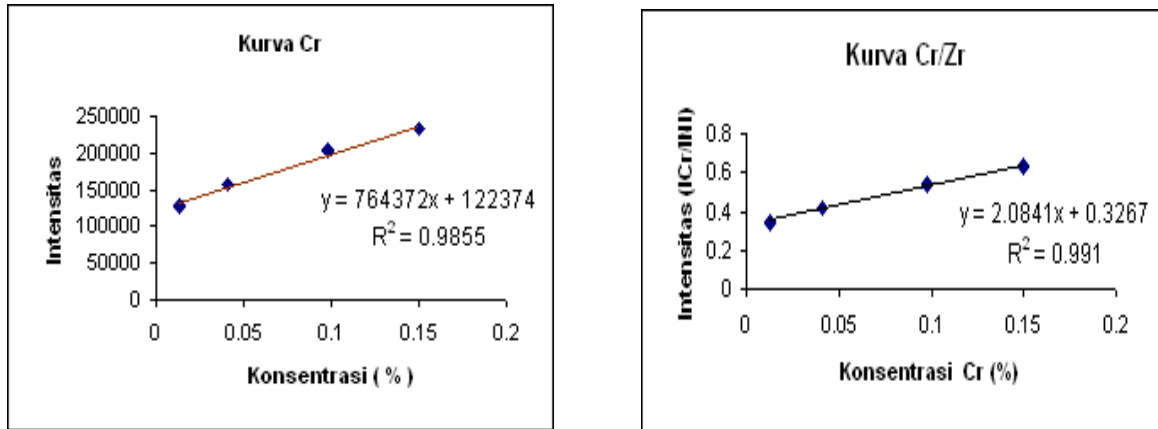
masing tiga kali untuk mendapatkan nilai intensitas analit Cr dan Ni serta nilai intensitas standar internal Zr. Metoda analisis spektrometri emisi merupakan metoda komparatif sehingga diperlukan kurva kalibrasi dalam penentuan secara kuantitatif. Pembuatan kurva kalibrasi dilakukan melalui hubungan intensitas terukur dan konsentrasi dari beberapa deret standar. Kurva kalibrasi metoda standar internal dibuat melalui hasil nilai pembagian intensitas Cr dan Ni dengan intensitas Zr terukur kemudian diplotkan dengan konsentrasi. Evaluasi kurva kalibrasi (Cr/Zr, Ni/Zr Vs Konsentrasi) dilakukan untuk mendapatkan persamaan regresi, koefisien regresi pada daerah linieritas melalui metoda *least square*. Selanjutnya konsentrasi Cr dan Ni dalam zirkaloy 2 ditentukan dengan mensubstitusi nilai intensitas Cr/Zr dan Ni/Zr ke dalam persamaan regresi. Untuk mengetahui adanya perbedaan antara nilai konsentrasi Cr dan Ni yang diperoleh dari metoda absolut yang diperoleh dari penelitian sebelumnya dengan metoda standar maka dilakukan uji t pada daerah kepercayaan 95%.

HASIL DAN PEMBAHASAN

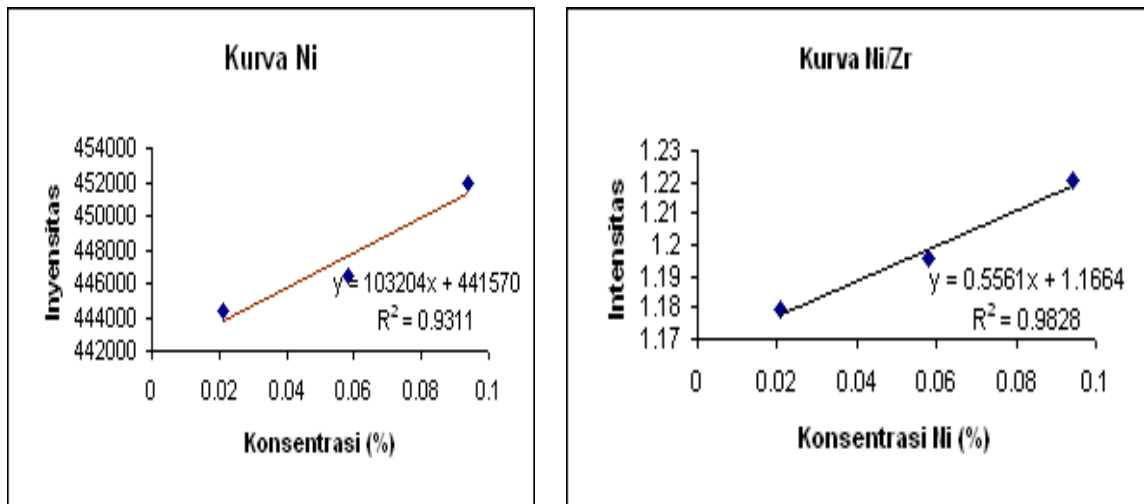
Data intensitas Cr dan Ni yang diperoleh dari pengukuran deret bahan standar paduan zirkonium CRM dan nilai intensitas perbandingan Cr/Zr dan Ni/Zr serta kurva kalibrasi dari masing-masing unsur analit (Cr, Ni) terlihat pada Gambar 1a dan 1b. Nilai konsentrasi terhitung diperoleh dari substitusi nilai intensitas terukur ke dalam persamaan regresi yang didapat dari hasil evaluasi kurva kalibrasi. Dari hasil evaluasi kurva kalibrasi juga diperoleh nilai koefisien regresi (R) yang menunjukkan ketepatan antara intensitas pengukuran dengan konsentrasinya, semakin mendekati nilai satu semakin baik. Nilai koefisien regresi unsur Cr dan Ni dituangkan pada Tabel 1 pada Lampiran.

Pada Gambar 1, ditunjukkan bahwa nilai koefisien regresi unsur Cr dan Ni menggunakan metoda standar internal lebih tinggi dari pada metoda absolut. Unsur Ni dengan kisaran konsentrasi kerja lebih rendah dari Cr menunjukkan kenaikan koefisien regresi cukup signifikan sekitar 5,17%. Hal ini disebabkan oleh analit dengan konsentrasi semakin kecil akan memberikan intensitas sinar emisi semakin kecil, sehingga pengaruh faktor parameter proses eksitasi dan analisis akan lebih dominan berpengaruh terhadap intensitas sinar emisi analit yang konsentrasinya rendah bila dibandingkan pengaruhnya pada analit dengan konsentrasi lebih tinggi dalam sampel.

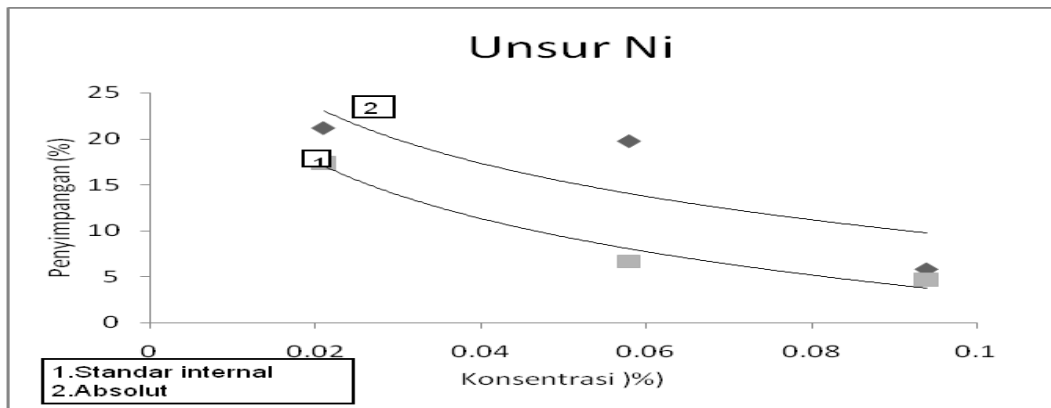
Besar penyimpangan hasil analisis kandungan analit dalam sampel yang dihitung dari selisih konsentrasi terhitung dari percobaan dengan konsentrasi standar (yang telah diketahui nilainya) menjadi lebih kecil dengan menggunakan metoda standar internal, seperti yang terlihat pada Gambar 2. Fenomena ini terjadi karena unsur Zr sebagai bahan internal standar dan unsur analit memiliki perilaku yang sama pada proses eksitasi sehingga dapat mengkompensasi fluktuasi random dan sistematis. Pengaruh faktor analisis terhadap intensitas sinar emisi dipengaruhi oleh konsentrasi analit dalam sampel yang dianalisis, seperti yang terlihat dalam Tabel 2 untuk analisis unsur Ni dan Tabel 3 untuk unsur Cr pada Lampiran. Hal ini mengakibatkan hubungan intensitas pengukuran dengan konsentrasi bahan standar pada berbagai konsentrasi, yang tergambar dalam suatu bentuk kurva menjadi lebih tepat, seperti terlihat pada Gambar 1.a dan b.



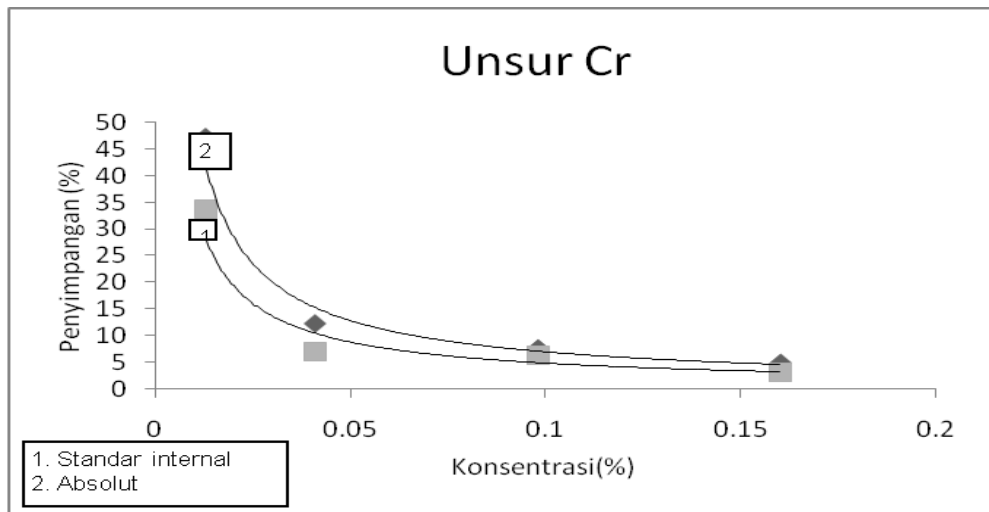
Gambar 1a. Kurva hubungan antara intensitas pengukuran dengan konsentrasi unsur Cr dan paduan Cr/Zr



Gambar 1b. Kurva hubungan antara intensitas pengukuran dengan konsentrasi unsur Ni dan paduan Ni/Zr



Gambar 2. Hubungan antara penyimpangan hasil analisis terhadap konsentrasi Ni



Gambar 3. Hubungan besar penyimpangan hasil analisis terhadap konsentrasi Cr

Hasil analisis yang diperoleh dengan metode standar internal untuk unsur Ni dan Cr masih dipengaruhi oleh faktor ketidakstabilan dari sistem analisis. Penyimpangan tersebut akan mencapai nilai di bawah 10% bila konsentrasi analit dalam sampel lebih kecil dari 0,04 ppm, sedang penyimpangan untuk analit dengan konsentrasi lebih besar dari 1 ppm akan memberikan penyimpangan lebih kecil dari 5%.

Hasil pengukuran konsentrasi unsur Cr dalam bahan struktur reaktor daya Zirkaloy 2 dengan menggunakan metoda absolut dan standar internal diperoleh sebesar 0,1035% dan 0,1081%, sedangkan unsur Ni tidak dapat dievaluasi karena nilai intensitas Ni yang terukur sebesar 1,0636 berada di luar daerah kerja pengukuran dari 1,1795 sampai dengan 1,2202 atau dalam kisaran konsentrasi 0,021 sampai 0,094% berat. Uji statistik melalui uji t dengan tingkat kepercayaan 95% terhadap kedua metoda tersebut diperoleh hasil $t_{0,5}$ pengukuran (22,549) lebih besar dari $t_{0,5}$ tabel (4,3) sehingga perbedaan nilai konsentrasi Cr hasil dari metoda absolut dan standar internal

cukup signifikan^[5]. Berdasarkan uji tersebut analisis menggunakan metode standar internal lebih akurat dibanding metode absolut.

SIMPULAN

Hasil evaluasi kurva kalibrasi dari pengukuran deret bahan standar CRM paduan zirkonium dengan metoda standar internal memberikan data yang lebih tepat dibanding dengan metoda absolut, yang ditunjukkan oleh adanya kenaikan nilai koefisien regresi dan penurunan nilai penyimpangan pengukuran. Kenaikan koefisien regresi unsur Cr adalah dari 98,55% menjadi 99,21% dan untuk unsur Ni adalah dari 93,11% menjadi 98,28%.

Konsentrasi unsur Cr dalam bahan zirkaloy 2 secara kuantitatif menggunakan metoda absolut dan metoda standar internal diperoleh sebesar 0,1035% dan 0,1081%. Hasil uji secara statistik menggunakan uji $t_{0,5}$ menunjukkan perbedaan konsentrasi Cr menggunakan kedua metoda tersebut cukup signifikan. Analisis unsur Ni dalam bahan zirkaloy 2 tidak dapat dideteksi secara kuantitatif karena intensitas pengukuran Ni

berada di luar daerah pengukuran pada kurva kalibrasi.

DAFTAR PUSTAKA

1. DOUGLAS.A.SKOOG. "*Principles of Instrumental Analysis*". Donald .M.West HDLT Rinehart, 1971.
2. HOBART H WILLARD. "*Instrumental Methods of Analysis*". Wadsworth Publishing Company, California, 1988, page 34-35.
3. ARIF NUGROHO dkk. "Penentuan Kandungan Sn,Fe,Cr,Ni dan Unsur Pengotor Zirkaloy 2 sebagai Bahan Kelongsong dan Tutup Ujung Elemen Bakar Reaktor Daya". Urania,vol.14 No.4, Oktober 2008, hlm. 184.
4. DIAN ANGGRAINI, dkk. "Penentuan Unsur Pemasu Dalam Bahan Zirkaloy 2 Dengan Metode Spektrometer Emisi dan XRF". Prosiding Pertemuan Dan Presentasi Ilmiah Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir, Yogyakarta, 19 Juli 2003, hlm. 29.
5. ANONIM." Manual Operation Emission Spectrometer PV 8030, Phillip" Page 2-12, 2-13.
6. ASTM. "*Standard Test Method For Nuclear Material*". USA, Vol. 12.1, E 158-86, 2000, page 401-402.
7. ROBERT.L.ANDERSON. "*Practical Statistics For Analytical Chemist*". Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1987, page 299.