

**UJI KEMAMPUAN SEBUAH SISTEM *COMPACT, COMMERCIAL LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)* UNTUK DETEKSI
SIMULTAN SPEKTRUM EMISI GARAM DARI TANAH
(Examination of the possibility of a Compact, Commercial Laser-induced
breakdown spectroscopy (LIBS) System for Simultaneous Detection
of Salts from Soil)**

Muliadi Ramli^{1*}, Nasrullah Idris², Koo Hendrik Kurniawan³ dan Kiichiro Kagawa⁴

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Syiah Kuala, Banda Aceh, Aceh, Indonesia,

²Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Syiah Kuala, Jl. Syech Abdurrauf No. 3 Darussalam, Banda Aceh 23111, Aceh, Indonesia^{1*},

³Pusat Penelitian Yayasan Maju Makmur Mandiri, Jakarta Barat, Jakarta, Indonesia³

⁴Fukui Science Education Academy, Fukui, Japan⁴

*E-mail : muliadiramli@unsyiah.ac.id

ABSTRACT

A compact, commercial LIBS system has been used to detect simultaneously emission spectral lines from salts in soil. The compact system consists of a laser source (Nd-YAG laser) and an optical detector equipped with a 7 channels intensified charge coupled device (ICCD) camera. As compared to a typical LIBS system, the compact system has a lower sensitivity of the optical detector and also a lower resolution of spectrometer. However, the compact system has far wider coverage wavelength window for each data acquisition, ranging from 200-1000 nm. Therefore, the capability of this compact system for detecting many elements simultaneously, especially salts in soil was tested. It was found that emission spectral lines from salts, namely Ca, Mg, Na and K can be detected simultaneously at different wavelength regions in the same spectrum. This result suggests that the compact LIBS system would facilitate an effective and efficient analysis of salts in soil.

Keywords : Compact, commercial LIBS system, salts, soil, simultaneous detection.

ABSTRAK

Sistem LIBS kompak komersial telah digunakan untuk mendeteksi secara simultan garis-garis spektral emisi unsure pembentuk garam-garam dari sampel tanah. Sistem LIBS ini terdiri dari sebuah laser Nd-YAG dan sistem detektor optik yang dilengkapi dengan kamera *intensified charge coupled device* (ICCD) 7 saluran pengukuran. Dibandingkan dengan sistem LIBS standard, sistem LIBS kompak tersebut detektor optiknya memiliki sensitivitas yang lebih rendah dan juga spektrofotometri resolusi yang lebih rendah. Namun, sistem LIBS kompak tersebut memiliki kemampuan untuk mendapatkan spektrum untuk cakupan panjang yang sangat lebar untuk setiap akuisisi data, yaitu mulai 200-1000 nm. Oleh karena itu, kemampuan LIBS kompak ini untuk pendeteksian secara simultan garis-garis spektral emisi telah diuji. Ditemukan bahwa garis-garis spektral emisi garam, seperti Ca, Mg, Na dan K telah dapat dideteksi dengan jelas secara simultan pada daerah-daerah panjang gelombang berbeda dalam spektrum yang sama. Hasil ini menunjukkan bahwa sistem LIBS kompak memiliki kemampuan yang baik untuk melakukan analisa efektif dan efisien untuk penentuan unsur garam dalam tanah.

Kata kunci : Sistem LIBS kompak komersial, garam, tanah, deteksi secara simultan.

1. PENDAHULUAN

Tsunami 26 Desember 2004 adalah salah satu bencana alam yang paling buruk dalam sejarah manusia modern. Aceh adalah daerah yang paling parah dilanda tsunami tersebut. Bencana ini telah menelan korban lebih dari 200.000 orang hanya di pulau Sumatra saja. Selain itu, tsunami juga sangat berdampak pada lingkungan dan geologi kawasan pantai yang dilanda bencana tersebut, seperti erosi pantai dan pencemaran tanah, air tanah dan juga air permukaan oleh air laut dan deposisi sedimen yang tercemar

Penelitian secara berkala pencemaran tanah pertanian di Aceh akibat tsunami 2004 tersebut telah banyak dilakukan dengan menggunakan Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy dan X-Ray Diffraction (XRD) dan atomic absorption spectroscopy (AAS), menemukan bahwa ternyata pencemaran tanah pertanian di kawasan yang pernah dilanda tsunami di Aceh masih sangat tinggi meskipun 1.5 tahun bahkan 3.5 tahun setelah tsunami terjadi [1]. Hal ini mengharuskan monitoring berkelanjutan kontaminasi sedimen dalam tanah di kawasan yang pernah dilanda tsunami tersebut. Teknik analitik yang digunakan dalam penelitian-penelitian tersebut yang memerlukan persiapan sampel yang rumit dan tidak mungkin dibuat in situ. Mengingat kawasan yang dilanda tsunami sangat luas, maka jumlah sampel yang harus dianalisa akan sangat banyak sehingga perlu dikembangkan sebuah teknik analitik baru yang dapat digunakan untuk inspeksi cepat polusi kawasan yang dilanda tsunami secara berkala [1].

Teknik spektroskopi plasma laser ini sekarang menjadi sedemikian populer bahkan dikatakan sebagai bintang super baru (new super star). Hal ini disebabkan oleh kenyataan bahwa prinsip kerja, susunan perangkat, dan operasional pengukurannya sangat sederhana dan fleksibel meskipun menggunakan perangkat-perangkat fisika yang sangat canggih seperti laser, spektrograf, dan sistem detektor kanal banyak. Prinsip dasar dan kemajuan teknik ini telah didokumentasi dengan sangat baik dalam beberapa makalah tinjauan terbaru [2-9]. Penggunaan plasma yang diinduksi laser untuk analisa spektrokimia diprakarsai oleh Brech dkk., 1962 [2]. Sekarang teknik ini telah berkembang dengan sangat pesat baik dari segi prinsip kerja maupun aplikasinya [3-6]. Berdasarkan tekanan, teknik ini dibagi menjadi 2 jenis, yaitu teknik tekanan tinggi [3] dan teknik tekanan rendah [4]. Prinsip dasar teknik ini adalah penggunaan sebuah laser berenergi tinggi (umumnya sekitar beberapa puluh sampai seratusan mJ tiap pulsa) sebagai sumber eksitasi dimana berkas laser tersebut difokuskan pada sampel menggunakan sebuah lensa untuk pembangkitan plasma. Emisi plasma tersebut dikirimkan ke spektrometer untuk pengukuran panjang gelombang emisi serta intensitas yang dipancarkan oleh spesies-spesies ionik dan atomik yang tereksitasi dalam plasma tersebut. Detektor merekam emisi garis spektral tersebut. Perangkat elektronik digunakan untuk mendigitasikan dan

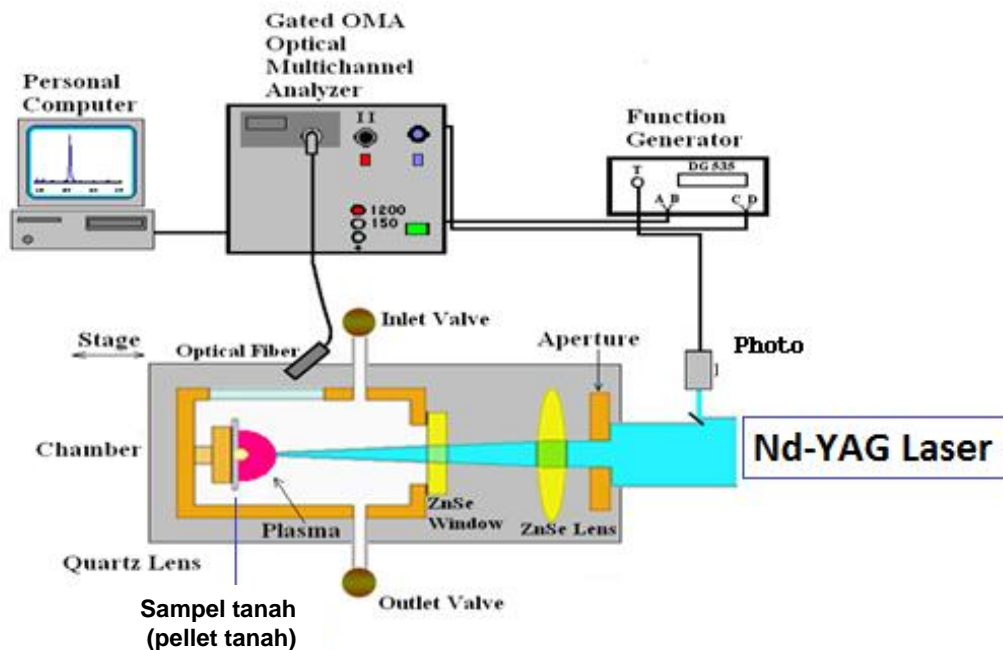
menampilkan emisi tersebut dalam bentuk data numerik dan spektrum dengan intensitas sebagai fungsi panjang gelombang. Faktor-faktor eksperimen sangat mempengaruhi seperti karakteristik laser, sampel, geometri pengukuran, gas sekeliling, dan waktu pengukuran sangat mempengaruhi kinerja analitik LIBS [2-4].

Kemajuan teknologi laser dan sistem deteksi telah memungkinkan pembuatan sistem LIBS komersial dengan harga yang lebih terjangkau. Garam dalam tanah pertanian maupun pemukiman sangat berpengaruh pada tanaman maupun bangunan dan struktur sipil, sehingga perlu dilakukan monitoring atau analisa kandungan garam secara berkala terhadap komposisi tanah tersebut. Oleh karena itu, studi awal telah dilaksanakan untuk menguji kemampuan teknik analitik baru, yang sedang berkembang, yaitu *laser-induced breakdown spectroscopy* (LIBS) dalam analisa garam. Pada penelitian awal tersebut didapatkan bahwa garis-garis emisi spektral dari unsur-unsur garam yang dapat dipakai untuk analisa garam muncul pada berbagai panjang gelombang yang sangat jauh berbeda. Untuk sistem LIBS standard, lebar celah (*window*) pengukuran panjang gelombang untuk setiap pengukuran adalah hanya 15 nm. Akibat garis-garis emisi garam tersebut muncul pada panjang gelombang yang sangat berjauhan menyebabkan garis-garis emisi spektral tersebut tidak dapat diukur secara serempak pada satu celah (*window*) pengukuran. Akibatnya, proses analisis pendeteksian berbagai unsur-unsur garam harus dilaksanakan dengan secara berulang dengan pengubahan celah (*window*) panjang gelombang untuk panjang gelombang-panjang gelombang yang bersesuaian dengan garis-garis emisi spektral unsur-unsur garam tersebut. Hal ini menyebabkan pengukuran dengan metode LIBS konvensional tersebut menjadi tidak praktis, khususnya untuk aplikasi analisis bagi sampel yang mengandung banyak unsur sebagaimana kandungan unsur garam dalam tanah.

Sedimen adalah termasuk salah satu sampel yang sulit dianalisa karena sifat kimia dan fisika yang berbeda dibandingkan benda padat lainnya. Teknik LIBS memiliki banyak keunggulan ini yang secara khusus sangat bermanfaat dalam analisa sampel sedimen, seperti tidak merusak sampel, tidak memerlukan prosedur penyiapan sampel yang rumit dan tidak berbahaya bagi pekerja dan lingkungan, sederhana serta fleksibel, kemampuan analisa serempak [2-9]. Teknik LIBS ini telah berhasil digunakan untuk analisa polusi logam berat dalam tanah sehingga menjanjikan teknik ini sebagai alat inspeksi cepat polusi tanah (*potensial fast inspection tool*). Selain itu teknik LIBS juga berhasil digunakan untuk mendeteksi logam berat dalam batubara [2]. Perkembangan ilmu dan teknologi laser dan detektor telah memunculkan sistem LIBS kompak dengan harga terjangkau. Oleh karena itu dalam penelitian ini ingin menguji kemampuannya sistem LIBS kompak komersial untuk analisa unsur garam dalam sampel sulit seperti sampel tanah.

2. METODE PENELITIAN

Diagram dasar teknik LIBS diperlihatkan dalam Gambar 1. Sistem LIBS yang digunakan dalam studi adalah LIBS kompak komersial, yaitu LIBS Elite System dengan panjang gelombang sumber laser, 1064 nm, energi maksimum 500 mJ, dan spektrograf dengan sistem detektor intensified coupled charge device (ICCD) 7 saluran, frekuensi repetisi 20 Hz, jangkauan panjang gelombang pengukuran 200 nm -1000 nm. Sistem LIBS ini dilengkapi dengan tempat sampel yang dapat digerakkan dalam 3 dimensi secara otomatis menggunakan sebuah motor listrik. Sistem OMA dijalankan dan dikendalikan dengan komputer. Energi berkas laser divariasikan menggunakan seperangkat filter. Sampel yang diuji ditempatkan pada pemegang sampel dalam bilik sampel. Eksperimen dilakukan dalam lingkungan udara pada tekanan 1 atmosfer.



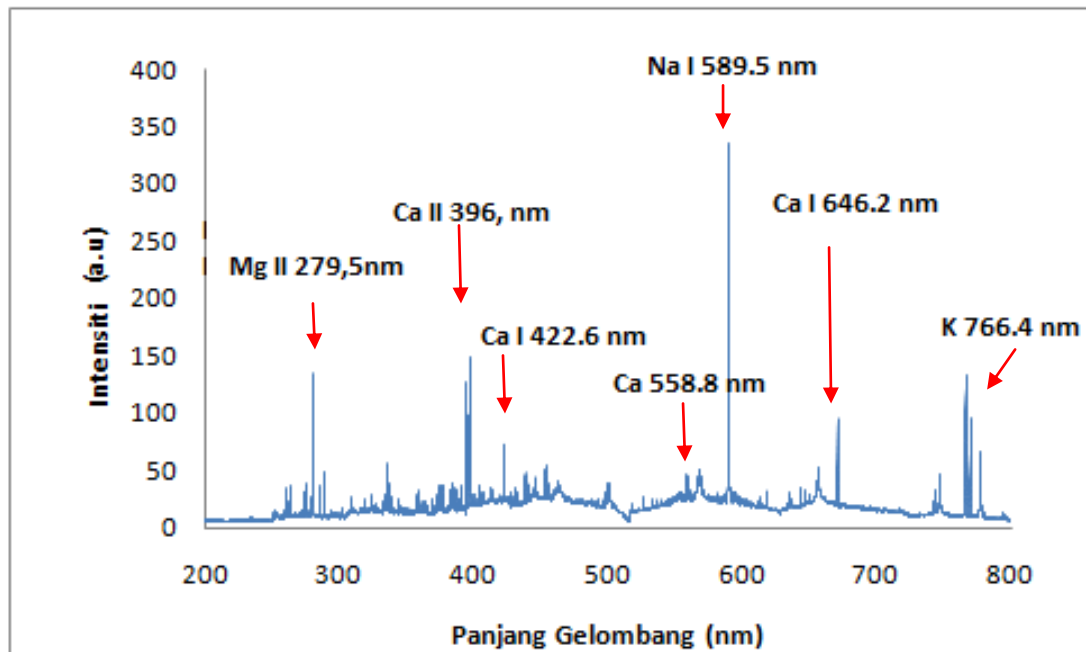
Gambar 1. Susunan Perangkat Penelitian (Nd-YAG Laser, Quanta Ray; Labseries; 1,064 nm; 500 mJ; 8 ns)

Garis-garis emisi spektral diukur dan direkam tersebut kemudian disimpan dalam disk komputer. Data emisi spektral tersebut kemudian dianalisa untuk mengetahui kehadiran konstituen dalam sampel (analisa kualitatif). Parameter-parameter eksperimen seperti energi laser divariasikan untuk melihat pengaruhnya pada kinerja analitik.

3. HASIL DAN DISKUSI

Selain berperan penting bagi tanaman dan makhluk hidup (mikroorganisme tanah), kandungan senyawa garam dan logam dalam tanah juga memiliki pengaruh besar yang menyebabkan proses korosi pada material struktur bangunan. Proses korosi akan mengurangi kekuatan struktur bangunan secara keseluruhan, sehingga mengancam keselamatan masyarakat. Hal ini menjadi dasar utama, sehingga monitoring (analisa) komposisi senyawa garam dan unsur garam dalam tanah perlu dimonitoring secara berkala. Seiring dengan perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi yang begitu pesatnya, penyediaan instrumentasi kimia untuk aplikasi analisis juga mengalami peningkatan yang tajam dengan berbagai keunggulan dan inovasi dalam rangka meningkatkan efisiensi dalam proses analisisnya. Sejauh ini metode difraksi sinar X (XRD), spektroskopi serapan atom (AAS) dan X-Ray Fluorescence (XRF) merupakan beberapa contoh instrumentasi analisis utama yang populer dipergunakan untuk analisa komposisi unsur kimia dalam suatu material. Dari sisi efisiensi, aplikasi metode XRD, XRF dan AAS masih memiliki beberapa kelemahan diantaranya; keharusan proses preparasi sampel (sample pretreatment) sehingga memerlukan waktu dan bahan kimia; adanya limbah analisis (waste) yang dapat mencemari lingkungan, biaya analisis yang mahal dan lain-lain. Sebagai alternatif, metode *laser-induced breakdown spectroscopy* (LIBS) menjadi salah satu metode yang populer digunakan saat ini untuk kegiatan analisis karena metode LIBS memiliki efisiensi yang lebih baik (presisi, cepat, murah, ramah lingkungan dan proses analisis semua unsure dalam suatu sampel dapat dilaksanakan secara serempak/simultan dalam waktu bersamaan).

Atas dasar peningkatan efisiensi dalam kerja analisis, dalam penelitian ini telah dilakukan pemanfaatan metode LIBS untuk penentuan unsur garam dalam tanah. Gambar 2 menunjukkan spektral emisi atom-atom pembentuk garam (logam golongan unsur alkali dan alkali tanah) yang dihasilkan setelah sampel tanah Aceh setelah diradiasi dengan sinar laser Nd-YAG dari system LIBS kompak komersial.



Gambar 2 Spektral emisi unsur garam tanah setelah diradiasi menggunakan sistim LIBS Compact Commercial (Nd-YAG; Quanta Ray Labseries; 1,064 nm; 500 mJ; 8 ns)

Dari gambar spectral 2 di atas, secara jelas terlihat bahwa LIBS kompak komersial memiliki kinerja yang baik dan berkemampuan melakukan proses analisis secara jelas dan simultan untuk mendeteksi semua unsur (alkali dan alkali tanah) pembentuk garam tanah, jauh lebih baik dan efisien dibandingkan metode analisis sebelumnya (flame photometer, XRD dan AAS). Dari aspek kimia, tentu saja kemampuan sistem LIBS kompak komersial sebagaimana hasil analisis yang ditunjukkan dalam penelitian ini, akan menjadi informasi berharga sebagai metode alternatif yang efisien untuk mendeteksi semua unsur pembentuk garam yang terkandung dalam suatu sampel (tanah area tsunami) karena proses analisis dapat dilakukan secara bersamaan (simultan) dalam waktu yang cepat. Keunggulan sistem LIBS kompak sehingga mampu melakukan proses analisis secara serempak dikarenakan sistem ini memiliki celah panjang gelombang pengukuran (window span) yang besar (200 – 900 nm), sementara sistem LIBS konvensional yang dilengkapi dengan sistem OMA yang resolusi tinggi hanya mampu mencangkup 14 nm panjang gelombang dalam setiap proses analisisnya (window span = 14 nm). Di sisi yang lain, harga komersial perunit peralatan sistem LIBS kompak komersial ini memiliki harga 10 kali lipat lebih murah daripada peralatan LIBS sistem OMA.

Data spektral penelitian ini menunjukkan secara jelas bahwa sampel tanah terkonfirmasi secara akurat mengandung logam kalsium (Ca); Magnesium (Mg); Natrium (Na) dan kalium (K), yang merupakan unsur utama pembentuk garam tanah. Hasil penelitian ini menjadi informasi penting bagi masyarakat ilmiah terkait penggunaan sistem LIBS kompak komersial sebagai metode analisis yang efisien, terutama untuk analisis untuk unsur garam dalam sedimen tanah. Banyaknya garis emisi setelah sampel tanah diradiasi sinar laser sistem Nd-YAG kompak komersial mengidentifikasi bahwa sistem LIBS kompak komersial tidak hanya mampu mendeteksi unsur penyusun garam tanah, akan tetapi juga mampu menganalisis semua unsur organik (nitrogen, oksigen, hidrogen) dan logam berat yang terkandung dalam sampel tanah. Namun demikian, sesuai tujuan yang akhir kegiatan penelitian ini, dalam studi ini hanya difokuskan kepada kemampuan sistem LIBS kompak komersial untuk analisis unsur pembentuk senyawa garam yang ada dalam tanah.

4. KESIMPULAN

Sistem LIBS kompak komersial memiliki kinerja dan efisiensi yang baik untuk analisa unsur garam dalam tanah yang dilakukan secara simultan/serempak.

5. UCAPAN TERIMAKASIH

Muliadi Ramli dan Nasrullah mengucapkan terima kasih atas dukungan pendanaan dari Direktorat Pendidikan Tinggi (Dikti) Kementerian Riset dan Teknologi yang melalui program penelitian Desentralisasi 2015/2015 Universitas Syiah Kula Banda Aceh.

6. PUSTAKA

- [1]. Khodijah S. Chaerun, William B. Whitman, Stephan J. Wirth, and Ruth H. Ellerbrock, *Chemical and mineralogical characterization of agriculture soils indudatet by the December 2006, 2004 Tsunami after intrinsic bioremediation in Banda Aceh , Sumatra island* , ITB, Bandung; 2009
- [2]. Nasrullah Idris; Mahidin; Muliadi Ramli. *Investigasi Kemampuan Teknik Spektroskopi Plasma Laser Untuk Analisa Trace Elements Dalam Batubara*, Pusat Dokumentasi dan Informasi Ilmiah - Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia PDII-LIPI; 2011.
- [3]. Cremers, D. A. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. England: John Wiley and Sons; 2007
- [4]. Miziolek, Palleschi and I. Schechte. *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications*, Cambridge Univ; 2006.

- [5]. Winefordner. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars:special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future superstar. *J. Anal. At. Spectrom.*; 2004; 19(9), 1061-1083
- [6]. B. Bousquet, L. Canioni, L. Sarger, S. Tellier, M. Potin-Gautier and I. L. Hecho. *Qualitative and quantitative investigation of chromium-polluted soils by laser-induced breakdown spectroscopy combined with neural networks analysis.* Analytical and bioanalytical chemistry, 2006; 385(2), 256-262
- [7]. Gondal, M.A., Hussain, T., Yamani, Z.H.,Baig, M.A. *The Role of Various Binding Materials for Trace Elemental Analysis of Powder Samples Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy,* Talanta; 2007; 72, 642.
- [8]. Gottfried, J. L., De Lucia Jr., F. C., Munson,C. A., Miziolek, A. W. *Double pulse standoff laser-inducedbreakdown spectroscopy for versatile hazardous materials detection.* *Spectrochim. Acta Part B.* 2007; 62, 1405-1411.
- [9]. Jenkin, Ron. *Quantitatif X-ray spectrometri,* Marcell Decker. Int.1981
- [10]. M.I.T Table, Frederick. M. Phelps III. Volume II. Cambridge Massachusetts London, England.