Studi Metode Spektroskopi Plasma Laser Tekanan Rendah untuk Identifikasi Unsur Tembaga

Ainul Ibnu Khotob, Wahyu Setia Budi²⁾dan Ali Khumaeni Departemen Fisika Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Diponegoro E-mail: ainulibnukhotob@st.fisika.undip.ac.id

ABSTRACT

The study on laser plasma spectroscopy has been conducted in Optoelectronics and Laser Laboratory, Physics Department, Diponegoro University, to identify the copper spectrums in samples of pure copper and copper alloys. In this study, some of the tested parameters are the comparison of ambient pressure, laser energy and types of sample. In comparative study on ambient pressure, the researcher compared the plasma laser and the spectrum that is constructed of pure copper at the pressure of 1 atm and 3 Torr with PFN 85%. The study on varieties of laser energy was conducted with the PFN values used on pure copper sample which is at 3 Torr condition, between the range of 75%, 80%, 85%, 90% and 95%. In the test on sample types, the samples used are pure copper, commercial copper, brass key (Cu-Zn) and bronze coin (Cu-Al), at the pressur of 3 Torr and PFN 85%. As the result, the plasma on ambient pressure of 3 Torr were formed bigger than at 1 atm and it has more clear and better colored spectrum. The higher value of laser's PFN also lead to greater formed plasma. The dominant and consistent spectrums formed are Cu I 521,82 nm, Cu I 515,32 nm, Cu I 510,56 nm and Cu I 406,26 nm. Based on the calculation conducted by using the Boltzmann plot method, the value f plasma's temperature that has been formed is rangen in value of 9503,37 – 10906,54 Kelvin.

Keywords: Plasma, Laser, Spectroscopy, Spectrum, Copper, Boltzmann

ABSTRAK

Penelitian spektroskopi plasma laser pada tekanan rendah telah dilakukan di laboratorium Optoelektronika dan Laser, Departemen Fisika, Universitas Diponegoro, untuk mengidentifikasi unsur tembaga pada sampel tembaga murni dan alloy tembaga. Dalam penelitian ini, parameter - parameter yang diuji adalah komparasi tekanan udara, komparasi energi laser, dan variasi jenis sampel. Pengujian komparasi tekanan udara dilakukan dengan membandingkan plasma laser dan spektrum yang terbentuk pada sampel tembaga murni dengan nilai PFN (Pulse Forming Network) laser sebesar 85% untuk nilai tekanan 1 atm dan 3 Torr. Pengujian terhadap komparasi energi laser dilakukan pada variasi nilai PFN 75%, 80%, 85%, 90% dan 95% pada sampel tembaga murni dengan murni dengan tekananan udara sebesar 3 Torr. Sedangkan pada pengujian variasi jenis sampel, sampel yang digunakan adalah tembaga murni, tembaga komersial, kunci kuningan (Cu-Zn) dan koin perunggu (Cu-Al) dengan nilai tekanan 3 Torr dan nilai PFN 85%. Hasil penelitian menunjukkan bahwa, pada tekanan rendah 3 Torr, plasma yang terbentuk akan lebih besar dan memiliki daerah dengan spektrum warna yang jelas. Semakin tinggi nilai PFN laser yang diberikan juga akan menyebabkan plasma yang terbentuk semakin besar. Panjang gelombang Cu yang dominan dan konsisten muncul adalah Cu I 521,82 nm, Cu I 510,56 nm dan Cu I 406,26 nm. Berdasarkan perhitungan menggunakan metode plot Boltzmann, nilai temperatur plasma yang terbentuk berkisar pada nilai 9503,37 – 10906,54 Kelvin.

Kata kunci: Plasma, Laser, Spektroskopi, Spektrum, Tembaga, Boltzmann

PENDAHULUAN

Metode spektroskopi plasma laser atau yang lebih dikenal dengan *Laser-induced breakdown spectroscopy* (LIBS) merupakan salah satu metode spektroskopi yang berkembang pesat dalam beberapa dekade terakhir. Prinsip utama dari metode ini adalah dengan menggunakan spektrum cahaya dari plasma yang dihasilkan dari penembakan laser pulsa pada material sebagai informasi atomik bahan^[1].

Metode LIBS telah diaplikasikan dalam berbagai bidang kajian sebagai *rapid identification method* mulai dari analisa material beracun, penelitan benda seni bersejarah hingga penentuan kandungan unsur pada permukaan planet Mars^[2].

Kagawa *et al.* (1994)^[3] telah melakukan penelitian terkait plasma laser pada tekanan rendah dan aplikasinya dalam dunia spektroskopi, yang kemudian disebut sebagai *laser-induced shock wave plasma spectrometry* (LISPS). Metode ini memberikan hasil yang lebih akurat melalui pemisahan plasma daerah spektrum disktrit dan plasma daerah spektrum kontinyu (*background*).

Plasma Laser

Plasma laser atau *Laser Induced Plasma* (LIP) merupakan plasma yang muncul pada permukaan bahan akibat ablasi oleh laser. Plasma yang terbentuk dari proses tersebut umumnya dalam kategori plasma terionisasi rendah dengan nilai derajat ionisasi atau persentase elektron bebas dibawah 10%.

Sifat atau karakteristik plasma laser yang dihasilkan sangat bergantung pada beberapa parameter, diantaranya iradiasi atau pancaran laser, panjang gelombang laser, durasi pulsa laser, material target, kondisi atmosfer, ruang dan durasi^[4].



Gambar 1. Geometri plasma laser

Spektroskopi Plasma Laser

Spektroskopi Plasma Laser merupakan metode spektroskopi yang memanfaatkan laser pulsa energi rendah untuk menghasilkan plasma dari sebagian kecil bagian sampel. Spektrum emisi atomik plasma dari sampel kemudian diterima spektrometer dan diolah untuk menghasilkan data digital spektrum. Secara fisis dan kimiawi, proses yang terjadi cukup kompleks dan rumit. Penyerapan radiasi laser melalui mekanisme bremsstrahlung dan tumbukan proton, elektron dan atom atau molekul^[5].

Metode Plot Boltzmann

Untuk plasma dalam kondisi LTE (*Local Thermodynamic Equilibrium*), populasi level energi dirumuskan melalui persamaan dari hukum distribusi Boltzmann:

$$\ln\left(\frac{1\lambda_{ki}}{g_k A_{ki}}\right) = -\frac{1}{k_B T} E_k + \ln\left(\frac{h c n}{4\pi P}\right) \quad (2.1)$$

Persamaan (2.4) merupakan persamaan plot linear Boltzmaan (Boltzmann Plot Equation) yang dapat digunakan untuk menentukan temperatur plasma, dengan $k_{\rm B}$ adalah konstanta Boltzmann (1,38 x 10⁻²³ J.K⁻¹), T adalah temperatur plasma, *n* adalah populasi spesies atom total dan *P* adalah fungsi partisi dari spesies. Secara berurutan, $n_{\rm k}$, E_k dan g_k adalah populasi spesies atom, energi, dan degenerasi dari energi level yang lebih tinggi (k), h adalah konstanta Planck (6,63 x 10⁻³⁴ J.s), c adalah probabilitas transisi dan λ_{ki} adalah panjang gelombang transisi^[4].

METODE PENE.LITIAN

Gambar 2. menunjukkan rangkaian komponen penelitian. Sampel diletakkan di dalam *chamber* dan kemudian diatur tekanan ruang yang diinginkan menggunakan pompa udara. Sampel kemudian ditembak dengan laser pulsa untuk menghasilkan plasma laser pada permukaan sampel. Berkas cahaya dari plasma kemudian ditangkap oleh spektrometer.

Setelah diperoleh data grafik spektrum, maka penentuan unsur pada sampel dilakukan dengan mencocokkan data panjang gelombang yang memiliki nilai puncak-puncak diskrit dengan data referensi spektrum emisi atom. Referensi data spektrum emisi atom yang digunakan adalah Atomic Spectra Database Line Form dari NIST (National Institute of Standard and Technology) Physical Measurement Laboratory.



Gambar 2. Rangkaian alat

Analisis lanjutan dilakukan untuk menentukan panjang gelombang emisi yang dominan dari unsur tembaga pada sampel. dilakukan berdasarkan Penentuan nilai intensitas panjang gelombang, serta konsistensi kemunculan nilai panjang gelombang terhadap variasi sampel. Selain analisis data spektrum, penelitian ini juga bertujuan menghitung nilai temperatur plasma dengan menggunakan metode plot Boltzmann.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Komparasi Nilai Tekanan Udara Lingkungan

Pada tekanan 1 atm (760 Torr) plasma yang terbentuk berupa bola berwarna putih terang. Plasma yang terbentuk memiliki volume yang kecil namun memiliki intensitas spektrum yang tinggi. Hal tersebut terjadi karena ekspansi dari shock wave plasma terhambat oleh tekanan udara lingkungan, sehingga spektrum kontinyu maupun spektrum diskrit yang terbentuk saling tumpang tindih (overlapping) dalam area volume yang kecil. Pada grafik spektrum, terdapat spektrum background berupa spektrum kontinyu yang cukup besar pada kisaran panjang gelombang 350 nm – 650 nm sehingga mengurangi keauratan identifikasi untuk panjang gelombang lain yang memiliki intensitas yang rendah

Sedangkan pada tekanan 3 Torr, plasma yang terbentuk memiliki ukuran yang

lebih besar dan terlihat perbedaan daerah warna yang jelas antara plasma primer (pusat) dan sekunder (sekeliling pusat). Pada kondisi ini, spektrum diskrit dapat lebih mudah dideteksi, sehingga meningkatkan keakuratan proses identifikasi unsur. Pada kondisi diperoleh data spektrum diskrit yang lebih baik karena minim spektrum background dan membentuk puncak – puncak intensitas yang ramping. Panjang gelombang Cu yang terlihat jelas muncul adalah Cu I 521,82 nm, Cu I 515,32 nm, Cu I 510,56 nm dan Cu I 578,21 nm sebagai panjang gelombang dominan, namun panjang gelombang intensitas rendah seperti Cu I 406.26 nm dan Cu I 809.26 nm juga masih jelas terdeteksi.



Gambar 3. Grafik spektrum plat tembaga (10 Hz, 75%, 1 atm)



Gambar 4. Grafik spektrum plat tembaga (10 Hz, 75%, 3 Torr)

Komparasi Nilai Energi Laser

Pengambilan data dilakukan pada sampel plat tembaga murni pada tekanan 3 Torr, dengan frekuensi tembakan laser sebesar 10 Hz. Variasi nilai PFN yang digunakan adalah 75%, 80%, 85%, 90% dan 95%.

Kenaikan ukuran volume plasma seiring dengan kenaikan nilai PFN ini dikarenakan energi laser mempengaruhi kemampuan plasma dalam melakukan ekspansi volume. Dengan energi laser yang lebih besar, plasma akan mampu mendorong udara sekitar lebih kuat, sehingga volume plasma yang terbentuk akan lebih besar.



Gambar 5 Grafik spektrum plat tembaga (10 Hz, 75%, 3 Torr)



Gambar 6. Grafik spektrum plat tembaga (10 Hz,

95%, 3 Torr)

Dari hasil perbandingan grafik spektrum plasma, ditunjukkan bahwa nilai energi laser sangat mempengaruhi nilai intensitas dari spektrum yang terbentuk. Semakin tinggi energi laser yang diberikan, maka intensitas spektrum yang terbentuk akan semakin tinggi. Meskipun demikian, kenaikan energi laser juga menyebabkan intensitas spektrum *background* menjadi naik.

Komparasi Variasi Jenis Sampel

Pengambilan data untuk keempat jenis sampel tersebut dilakukan dalam kondisi yang sama, yaitu dengan tekanan udara lingkungan sebesar 3 Torr dan nilai PFN laser 85% dengan frekuensi tembakan 10 Hz

Hasil grafik spektrum dari plasma laser plat tembaga murni menunjukkan bahwa hampir semua panjang gelombang diskrit yang muncul adalah panjang gelombang dari Cu, dengan didominasi panjang gelombang Cu I 521,82 nm, Cu I 515,32 nm, Cu I 510,56 nm dan Cu I 406,26 nm.



Gambar 7. Grafik spektrum plat tembaga murni

Sesuai dengan kombinasi *alloy*-nya yaitu gabungan antara tembaga dan aluminium, pada grafik spektrum koin perunggu juga terdeteksi panjang gelombang aluminium yang cukup tinggi intensitasnya pada Al I 396,15 nm.



Gambar 8. Grafik spektrum koin perunggu

Youngster Physics Journal Vol. 5, No. 4, Oktober 2016, Hal. 357-364

Alloy kuningan merupakan gabungan antara tembaga dan seng, maka unsur Zn juga terdeteksi dengan intensitas yang cukup tinggi pada panjang gelombang Zn I 481,05 nm, Zn I 472,21 nm, dan Zn I 636,23 nm.



Gambar 9. Grafik spektrum kunci

Pada sampel tembaga komersial menghasilkan jenis spektrum yang sama dengan sampel tembaga murni. Namun sampel yang terablasi dan terevaporasi lebih sedikit dibandingkan sampel lain. Banyaknya sampel yang terablasi dan terevaporasi mempengaruhi jumlah foton hasil eksitasi-deeksitasi, sehingga menentukan intensitas spektrum yang dihasilkan.



Gambar 10. Grafik spektrum plat tembaga komersial

Hasil Identifikasi Spektrum Cu

Sebagai tujuan utama dari penelitian ini, maka pada bagian ini akan dijelaskan mengenai hasil identifikasi unsur Cu menggunakan metode spektroskopi plasma laser pada tekanan rendah. Hasil identifikasi Cu yang ditampilkan berikut merupakan penyimpulan dari semua variasi pengambilan data yang dilakukan

Hasil identifikasi Cu dari berbagai variasi penelitian menunjukkan bahwa setidaknya terdapat 7 jenis panjang gelombang Cu yang terdeteksi diantaranya Cu I 406,26 nm, Cu I 465,11, nm Cu I 510,56 nm, Cu I 515,32 nm, Cu I 521,82 nm, Cu I 578,21 nm, dan Cu I 809,29 nm.

Tabel 1 Daniana calambana Cu tandatakai

Tabel I Fanjang gerombang Cu terueteksi				
λ (nm)	Persentase Kemunculan	Persentase Intensitas λ Cu		
	(%)	(%)		
406,26	100	12,36		
465,11	9,1	1,44		
510,56	100	16,63		
515,32	100	22,40		
521,82	100	37,95		
578,21	100	5,94		
809.29	100	3,28		

Skema Transisi

Dari data panjang gelombang yang terdeteksi, transisi elektron yang terjadi adalah transisi pada daerah kulit ke-3 hingga ke-5, dengan tingkat energi eksitasi elektron tertinggi pada orbital 5d pada level energi 55391,292 cm⁻¹ yang menghasilkan foton dengan panjang gelombang 406,26 nm^[6].



Gambar 11. Transisi elektron berdasarkan tingkat energi

Perhitungan Nilai temperatur plasma

Perhitungan terhadap nilai temperatur plasma dilakukan dengan metode perhitungan grafik menggunakan metode plot Boltzmann. Metode ini menggunakan persamaan distribusi

Boltzmann yang kemudian di-*plotting* berdasarkan persamaan garis lurus untuk

memperoleh nilai temperatur plasma secara semi-empiris.

Gambar 12. menunjukkan grafik plot untuk data percobaan pada Cu murni di tekanan 3 Torr dan nilai PFN 85%. Nilai temperatur diperoleh dari nilai *slope* grafik



Gambar 12. Grafik plot Boltzmann Cu murni (10 Hz, 85%, 3 Torr)

No.	Hasil percobaan	Temperatur plasma (K)	\mathbf{R}^2		
Variasi tekanan					
1.	Cu murni (10 Hz, 75%, 760 Torr)	10906,54	0,91		
2.	Cu murni (10 Hz, 75%, 3 Torr)	9585,79	0,98		
Variasi energi laser					
3.	Cu murni (10 Hz, 75%, 3 Torr)	9585,79	0,98		
4.	Cu murni (10 Hz, 80%, 3 Torr)	9503,37	0,97		
5.	Cu murni (10 Hz, 85%, 3 Torr)	9726,40	0,97		
6.	Cu murni (10 Hz, 90%, 3 Torr)	9732,11	0,97		
7.	Cu murni (10 Hz, 95%, 3 Torr)	9689,04	0,96		
Variasi sampel					
8.	Cu murni (10 Hz, 85%, 3 Torr)	9726,40	0,97		
9.	Koin Perunggu (10 Hz, 85%, 3 Torr)	10620,08	0,97		
10.	Kunci kuningan (10 Hz, 85%, 3 Torr)	10164,28	0,95		
11.	Cu komersial (10 Hz, 85%, 3 Torr)	9964,42	0,99		

Tabel 2. Hasil nilai temperatur plasma

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan beberapa hal diantaranya:

- a. Tekanan ruang berpengaruh pada volume plasma yang terbentuk dikarenakan tekanan lingkungan akan menghambat proses ekspansi plasma laser
- b. Pada kondisi tekanan rendah ekspansi volume plasma akan lebih luas, sehingga meningkatkan keakuratan pengukuran dikarenakan spektrum yang terbentuk tidak saling *overlapping*
- c. Energi laser berpengaruh pada ukuran dan intensitas spektrum plasma laser yang terbentuk, karena merupakan sumber energi untuk menghasilkan plasma pada permukaan sampel
- d. Panjang gelombang Cu yang dominan dan konsisten muncul adalah Cu I 521,82 nm, Cu I 515,32 nm, Cu I 510,56 nm dan Cu I 406,26 nm.
- e. Berdasarkan perhitungan menggunakan metode plot Boltzmann, nilai temperatur plasma laser yang terbentuk berkisar antara 9503.37 - 10906.54 Kelvin.

DAFTAR PUSTAKA

[1]. Anabitarte, F., Cobo, A., Lopez-Higuera, J.M. (2012). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges, International Scholarly Research Network ISRN Spectroscopy

- [2]. Haddad, J. El., Canioni, L., Bousquet B. (2014). Good practices in LIBS analysis: Review and advices, Spectrochimica Acta Part B (101), pp: 171–182
- [3]. Kagawa, K., Hattori H., Ishikane M., Ueda, M., Kurniawan, H. (1994). Atomic emission spectrometric analysis of steel and glass using a TEA CO₂ shock wave plasma. Analytica Chimica Acta. pp: 393-399
- [4]. Unnikrishnan, V.K., Alti K., Kartha V.B., Santhosi C., Gupta G.P., Suri B. M. (2010). Measurement of plasma temperature and electron density in laser-induced copper plasma by time-resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. PRAMANA-journal of physics, vol 74 No. 6, pp: 983-993
- [5]. Cremers, D.A., Radziemski, L.J. (2006). Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy. New York: John Wiley
- [6]. Sansonetti, J.E., Martin, W.C. (2005). Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland 20899-0001.