

# XRF dan Prinsip Dasar Analisis Kimiawi

Laboratorium Biomedika Kedokteran Gigi, Fakultas Kedokteran Gigi, UGM

## **Analisis Kimiawi:**

Analisis Kimiawi

Kualitatif

Kuantitatif

1

Ada beragam cara untuk melakukan analisis kimiawi yang diperlukan untuk suatu studi, baik dalam bidang medis, agro, pengembangan berbagai jenis teknologi, industri, hingga arkeologi.

2

Dapat dilakukan menggunakan elektron, ion, atau fotoelektron dari suatu permukaan material.

3

Dapat juga dilakukan menggunakan cuplikan atau spesimen zat atau material yang akan diperiksa.

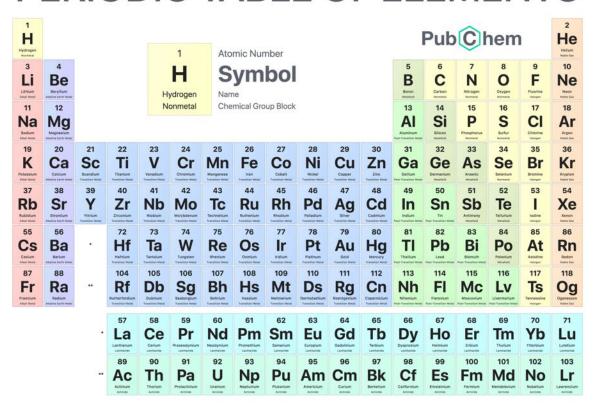
## Beragam Instrumen untuk Analisis Fisis dan Kimiawi:

Nama Instrumen		lia Dev
XRD (X-Ray Diffractometer)	Identifikasi pola difraksi suatu zat/ material.	
XPS (X-Ray Photoelectron) Spectroscopy	Identifikasi unsur-unsur pasuatu permukaan suatu material, bilangan oksidasi, bilangan ikatan kimiawi, termasuk struktur elektronis dan unsur-unsur yang berikatan dengan elemen-elemen pada permukaan material.	BIONEDVAN
XRF (X-Ray Fluorescent)	Identifikasi komposisi unsur suatu material.	BIOKERAMIK DAN
EDX (Energy Dispersive X-Ray)	REKAYASA	
UV-Vis Spectroscopy	Deteksi suatu unsur berdasar absorbansi dan pantulan sehingga dapat diketahui komposisi unsur dalam suatu material secara kuantitatif.	JARINGAN
AAS (Atomic Absorption Spectrophotometer)	Deteksi elemen (baik cair maupun padat) berdasar penyerapan radiasi optic atau cahaya oleh atom bebas dalam fase gas secara kuantitatif.	BIOKERAWIK DAN REKAYASA JARINGAN Ika Dewi Ana
CHNS Analyzer	Analisis komposisi karbon, hydrogen, nitrogen, dan sulfur pada suatu material.	RINGA
FTIR Spectroscopy	Identifikasi dan pengukuran unit struktural dalam suatu senyawa (Identifikasi gugus fungsional).	
Raman Spectroscopy	Informasi kimia dan struktural, serta identifikasi zat melalui karakteristik Raman (cahaya yang tersebar digunakan untuk mengukur mode energi getaran suatu zat).	GADJAH MADA UNIVERSITY PRESS

## **Analisis XRF:**

- Suatu teknik analisis nondestruktif yang digunakan untuk menentukan komposisi unsur suatu bahan padat ataupun cair.
- Kualitatif dan kuantitatif
- Elemen yang biasanya dapat dideteksi berkisar dari sodium hingga uranium.
- Elemen yang lebih ringan seperti boron hingga fluorin juga dapat dieteksi.

### PERIODIC TABLE OF ELEMENTS

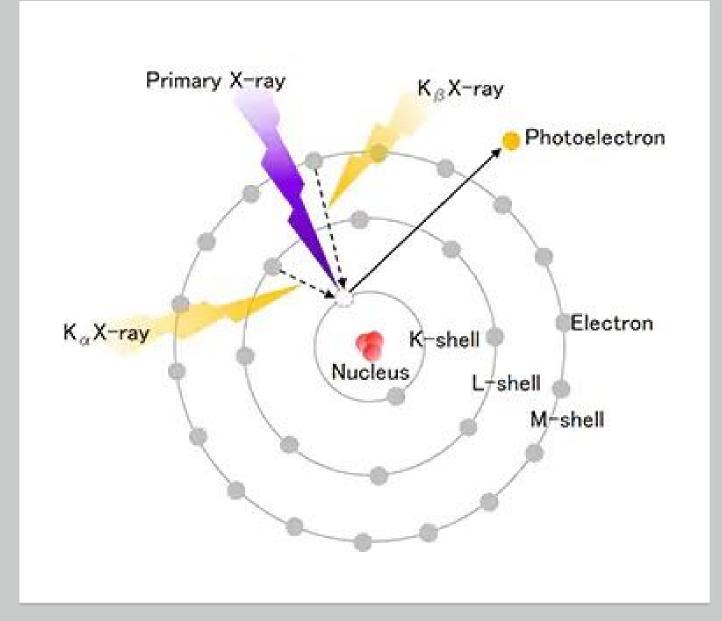


# Metode dan Prinsip Kerja XRF

Laboratorium Biomedika Kedokteran Gigi, Fakultas Kedokteran Gigi, UGM

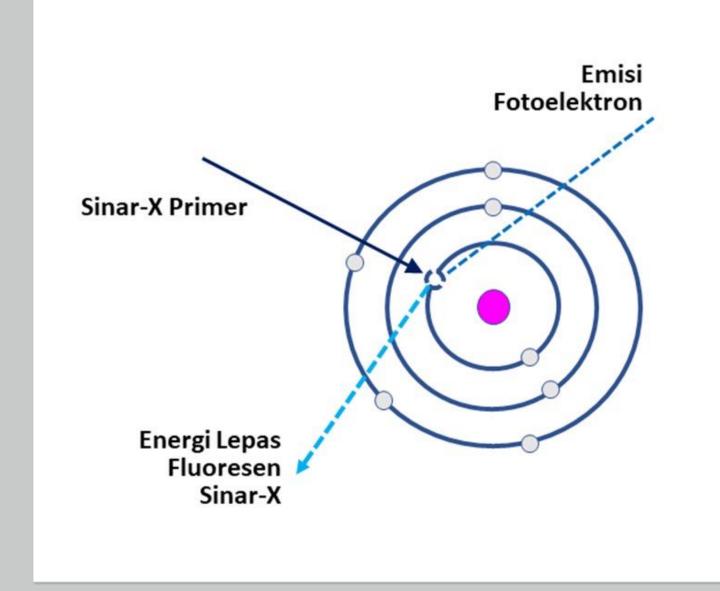
# Prinsip dan Cara Kerja:

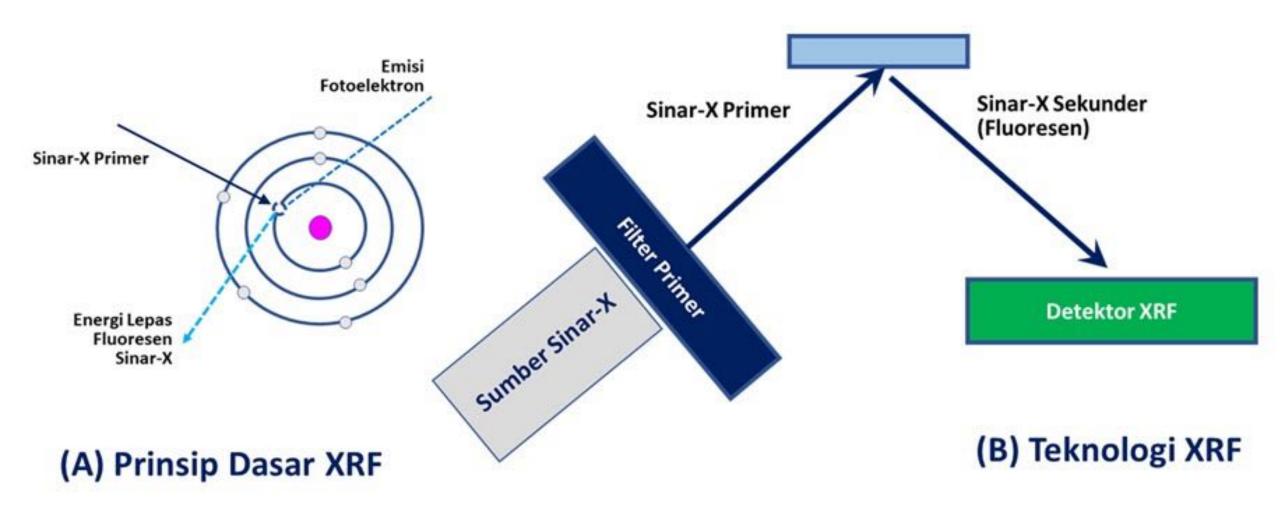
- Alat analisis XRF menentukan komposisi kimiawi suatu sampel dengan mengukur sinar-X fluoresen (atau sekunder) yang dipancarkan dari sampel saat dieksitasi dengan sumber sinar-X primer.
- Dengan eksitasi sinar-X primer tersebut, maka setiap elemen yang ada dalam sampel akan menghasilkan serangkaian sinar-X fluoresen yang spesifik untuk setiap jenis elemen tertentu yang dikandungnya, yang menjadi "sidik jari" (fingerprint) material tersebut.



# **XRF**

- Teknik Analisis yang Cepat dan Mudah
- Atom elektron kulit bagian dalam "dikeluarkan" oleh sinar-X;
- Elektron kulit terluar mengisi posisi kulit dalam yang kosong;
- Sinar-X dilepaskan dan memberikan informasi elemen pada sampel.

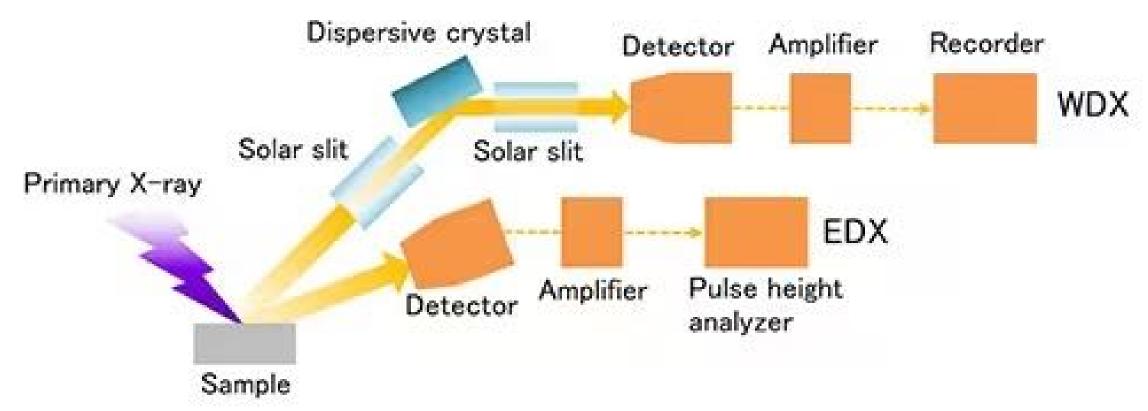


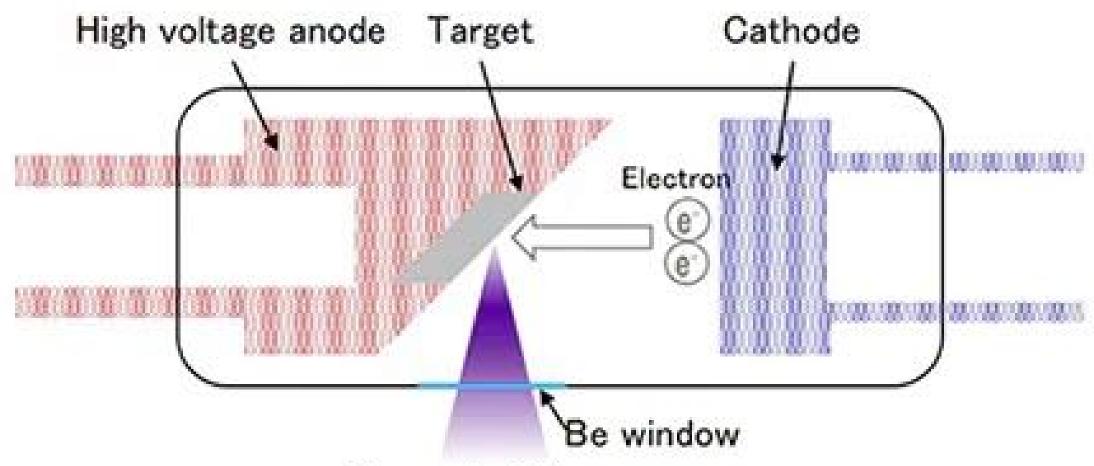


Prinsip Dasar dan Teknologi XRF (Gambar oleh Ika Dewi Ana)

# XRF – WDX dan EDX

- Instrumen analisis fluoresensi sinar-X sebagian besar dapat dikategorikan ke dalam Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy (WDX) dan Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX).
- WDX menyebarkan sinar-X fluoresen yang dihasilkan dalam sampel menggunakan kristal penganalisis dan goniometer, menghasilkan instrumen yang berukuran besar.
- Di sisi lain, detektor di EDX memiliki resolusi energi yang unggul dan tidak memerlukan sistem dispersi, yang memungkinkan ukuran instrumen menjadi lebih kecil.



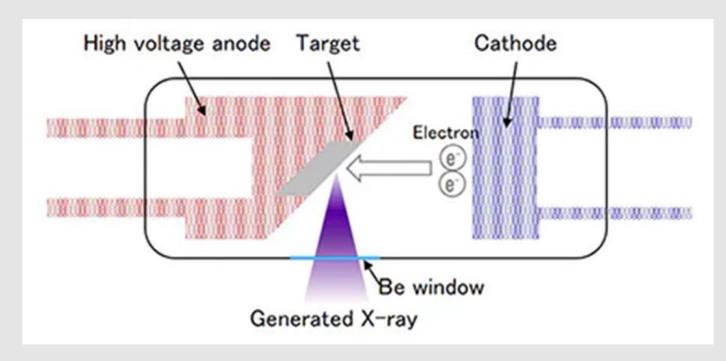


## Generated X-ray

Sinar-X dihasilkan ketika tabung sinar-X mempercepat elektron pada tegangan tinggi dan membombardirnya ke anoda logam (anti-katoda).

Tungsten, rhodium, molybdenum, dan kromium adalah contoh anti-katoda. Anti-katoda dipilih berdasarkan jenis sampel yang akan dianalisis. Tabung sinar-X dengan anti-katoda yang sama dengan elemen yang dianalisis tidak boleh digunakan.

# Secara Lebih Rinci:

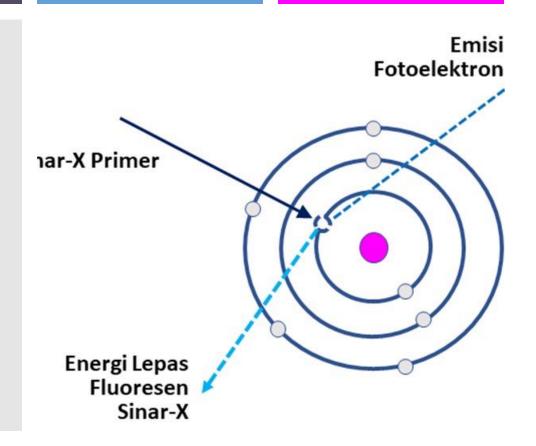


- Pertama, sinar-X dihasilkan pada energi tertentu (beberapa ribu elektron Volt).
- Sinar-X dihasilkan di dalam tabung dengan membebaskan elektron dan percepatan elektron menuju menuju target logam pada energi tertentu (beberapa ribu elektron Volt).
- Begitu elektron mengenai target logam, sinar-X diproduksi.

https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/xrf/descriptions/

## **XRF**

- Teknik Analisis yang Cepat dan Mudah
- Atom elektron kulit bagian dalam "dikeluarkan" oleh sinar-X;
- Elektron kulit terluar terikat pada atom dengan energi lebih kecil dari kulit dalam elektron.
- Elektron kulit terluar mengisi posisi kulit dalam yang kosong;
- Sinar-X dilepaskan dan memberikan informasi elemen pada sampel.



# Informasi Preparasi Sampel:

- Sebagian besar sampel dapat dianalisis "sebagaimana adanya" untuk sebagian besar analisis kualitatif dan kuantitatif Tidak memerlukan perlakuan khusus.
- Beberapa sampel mungkin memerlukan preparasi seperti pelletizing atau casting.
- Sampel tidak perlu konduktif atau terisolasi.
- Untuk analisis kuantitatif sampel harus homogen dengan permukaan datar dan rata (*flat and smooth surface*).
- Tidak ada batas maksimal ketebalan, baik untuk kuantitatif maupun kualitatif.
- Hasil kuantitatif elemen yang terkandung dalam suatu material padat ataupun cair dinyatakan dalam ppm % berat (ppm weight %).

# Aplikasi FTIR untuk Riset Biomedika

Laboratorium Biomedika Kedokteran Gigi, Fakultas Kedokteran Gigi, UGM

Contoh penggunaan XRF dalam riset biomedika adalah seperti yang dipergunakan oleh Sari dkk. (2021) untuk mendeteksi level kalsium dalam cangkang kerang abalon sebelum dan sesudah proses kalsinasi.

Materials Today Communications 26 (2021) 102135



#### Contents lists available at ScienceDirect

#### **Materials Today Communications**

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mtcomm



## Porous structure of bioceramics carbonated hydroxyapatite-based



honeycomb scaffold for bone tissue engineering

Mona Sari <sup>a</sup>, Puspa Hening <sup>b</sup>, Chotimah <sup>a</sup>, Ika Dewi Ana <sup>c</sup>, Yusril Yusuf <sup>a</sup>, \*

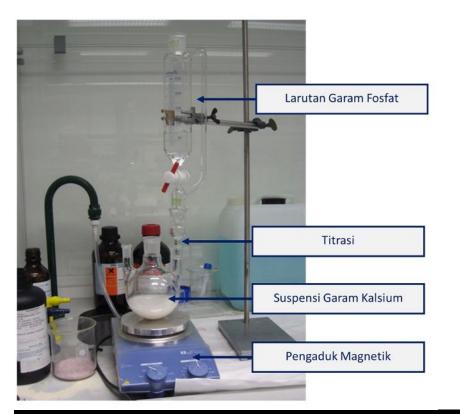
- <sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Mathematics and Natural Science, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Indonesia
- b Integrated Laboratory for Research and Testing, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Indonesia
- <sup>c</sup> Department of Dental Biomedical Sciences, Faculty of Dentistry, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Indonesia

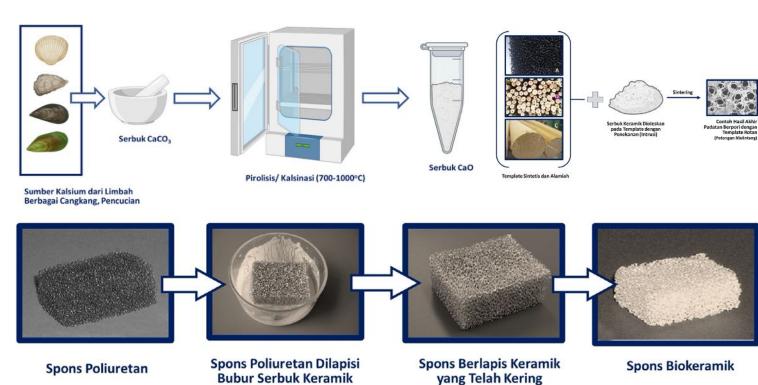
#### ARTICLEINFO

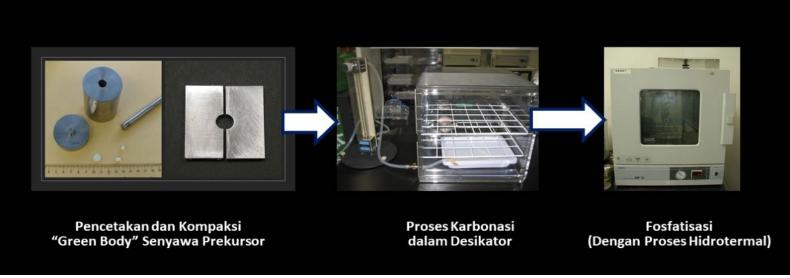
Keywords: Carbonated hydroxyapatite Pores structure Scaffold Biomedical application

#### ABSTRACT

In this work, bioceramic carbonated hydroxyapatite (CHA) was synthesized from abalone mussel shells (Halioitis asinina) using a co-precipitation method; CHA-based scaffolds were fabricated with honeycomb (HCB) as the porogen agent. The concentration of HCB porogen varied among 10, 20, 30, and 40 wt%. The Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) analysis revealed that the Ca/P molar ratio of CHA was 1.73, which was close to natural bone's Ca/P molar ratio of 1.71. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-Ray Diffractometer (XRD) tests revealed that the formed phase of the synthesized CHA was of the B-type. Analysis of the pores structure showed an increasing porogen concentration, pores size, and porosity of the scaffold. The addition of HCB porogen also decreased the crystallite size. This was very good for bone growth because the low crystallinity created dislocations, making it easier for cells to proliferate. Based on the results of cell viability assay on scaffold CHA+HCB 40 wt%, the growth of MC3T3E1 cells was inhibited beginning at a scaffold concentration of 500 μg/mL because the percentage of viability decreased to ~ 115 % and the IC<sub>50</sub> value of MC3T3E1 cells on the scaffold to 691830.97 µg/mL. Based on to the one-way ANOVA, those result reflected no statistically significant differences in the average of cell viability value in the five groups (p > 0.05). The cell metabolic activity and morphology of the CHA + HCB 40 wt% scaffold enable it to facilitate the attachment of MC3T3E1 cells on its surface. Thus, HCB 40 wt% was the best concentration to fabricate the scaffold based on the criteria for pores structure, crystallographic properties, chemical decomposition process and cell viability for biomedical applications.



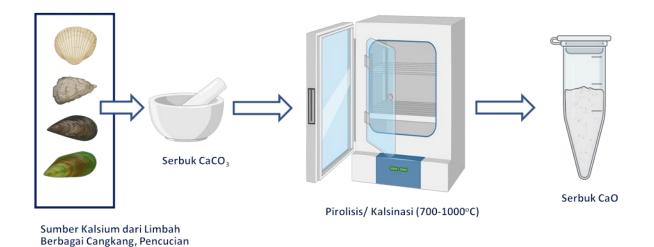






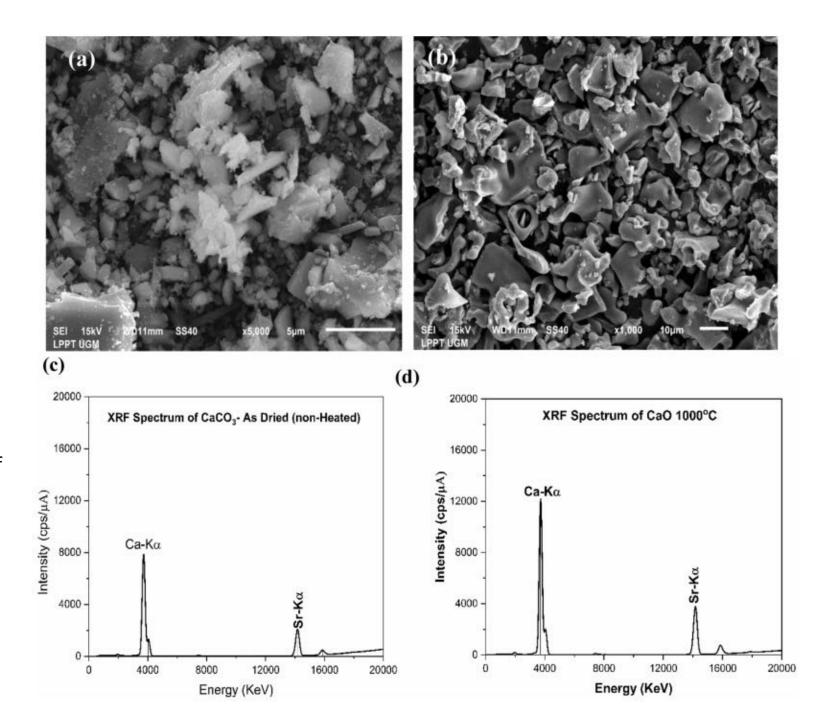
## 2.5.2. Composition of abalone mussel shells, calcium oxide (CaO), and the CHA powders

In the preparation stage, the abalone mussel shell sample and calcium oxide were characterized using X-Rays Fluorescence (XRF [RIGAKU-NEX QC + QuanTEZ]) to determine the level of calcium in the sample. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), included in the SEM performed, was used to determine the carbon, calcium and phosphorus composition of CHA powders, and these results were used to calculate the mol ratio of Ca/P in CHA powders.

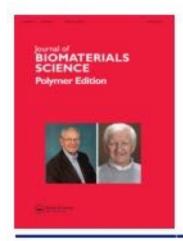


- Deteksi Ca/P pada sampel:
- Kuantitas Ca dapat diperiksa dengan AAS misalnya, dan P pada sampel dapat diperiksa dengan Spektrofotometer UV-Vis
- Tetapi dapat juga diperiksa dengan XRF.

- The abalone mussel shells had a large particle shape with heterogeneous particle distribution (a) while the calcined at 1000 °C had an orderly shape with more homogeneous and uniformly distributed of particles (b).
- The morphology of the abalone mussel shells differed considerably from the calcium oxide indicated that the calcination process released CO<sub>2</sub> and created cavities.
- The structure of the calcined shells aided the reaction with deionized water to hydrolyze the calcium oxide into calcium hydroxide and form a solid suspension of calcium hydroxide for the preparation of CHA. In (c) and (d), it is shown that the Ca levels of abalone mussel shells and shells calcined at 1000°C were 33.58 % and 56.320 %, respectively, based on the XRF analysis run 15 times for each sample.







### Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition

ISSN: (Print) (Online) Journal homepage: https://www.tandfonline.com/loi/tbsp20

# Dual functional carbonate-hydroxyapatite nanocomposite from *Pinctada maxima* and egg-white for bone tissue engineering

Diana Julaidy Patty, Ari Dwi Nugraheni, Ika Dewi Ana & Yusril Yusuf

To cite this article: Diana Julaidy Patty, Ari Dwi Nugraheni, Ika Dewi Ana & Yusril Yusuf (2022): Dual functional carbonate-hydroxyapatite nanocomposite from *Pinctada maxima* and egg-white for bone tissue engineering, Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, DOI: 10.1080/09205063.2022.2036934

To link to this article: <a href="https://doi.org/10.1080/09205063.2022.2036934">https://doi.org/10.1080/09205063.2022.2036934</a>

#### Characterization

The functional groups and vibration types of samples were analyzed using FTIR Thermo Nicolet iCS10-Japan in samples ranging from 600 to 4000 cm<sup>-1</sup>.

The material phase and crystallinity of CHA and CHA nanocomposites were analyzed using an XRD-PAN analytical Type X'Pert Pro-Japan. The parameter was Cu-K $\alpha$  radiation with a wavelength of 0.154 nm. The characteristics of XRD data documented in the range  $2\theta$  show that the peaks field indexes were identified using the JCPDS [37,38]. The XRF of RIGAKU-NEX QC+QuanTEZ detector < 160 eV Mn K-alpha-line was used to analyze the composition and concentration of chemical elements and determine the stoichiometry of CHA at a temperature of 900–1100 °C.

The shell, CHA, and CHA nanocomposites' microstructure were identified by scanning electron microscope (SEM) Joel JSM-6510LA-1400-Japan. The material surface was coated with gold and then placed in the sample chamber to analyze.

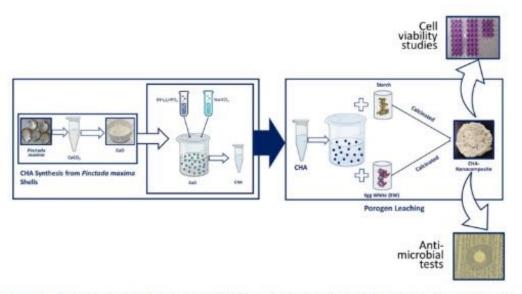


Figure 1. Diagram process of synthesis CHA from *P. maxima* shell and microstructure design and an *in-vitro* assay of CHA nanocomposites.

## **Contoh Penyajian Hasil**

Dual functional carbonate-hydroxyapatite nanocomposite from Pinctada maxima and eggwhite for bone tissue engineering

Diana Julaidy Patty, Ari Dwi Nugraheni, Ika Dewi Ana & Yusril Yusuf

To cite this article: Diana Julaidy Patty, Ari Dwi Nugraheni, Ika Dewi Ana & Yusril Yusuf (2022): Dual functional carbonate-hydroxyapatite nanocomposite from Pinctada maxima and

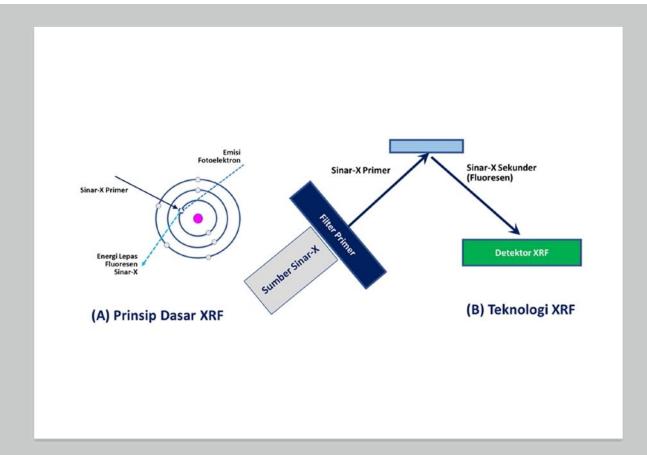
Sample	Ca/P (XRF) d		Lattice parameter (Å) <sub>hkl</sub> [40]						Dislocation density (δ) P ×
		d <sub>hkl</sub> (nm)*	a	c	c/a	X <sub>c</sub> (%)	Volume of unit cell, V (Å)	X-ray density (g/cm <sup>3</sup> )	10 <sup>14</sup> (line/ m <sup>2</sup> ) [41]
CHA-9	1.76	28.10	9.478	6.862	0.723	70	1601.66	3.01	12.65
CHA-10	1.77	32.14	9.408	6.911	0.734	81	1589.60	3.03	9.68
CHA-11	1.72	33.40	9.420	6.912	0.733	86	1593.62	3.03	8.96
CHA-510		24.68	9.521	6.913	0.726	73	1628.22	2.96	16.40
CHA/S	-	30.12	9.416	6.884	0.731	85	1586.20	3.04	11.01
CHA [27]	1.73	47.43	9.413	6.879	0.730	-	-	7.99	- <del></del>
HA [30]	1.67	=	9.432	6.881	0.729	2	_	0.00	_

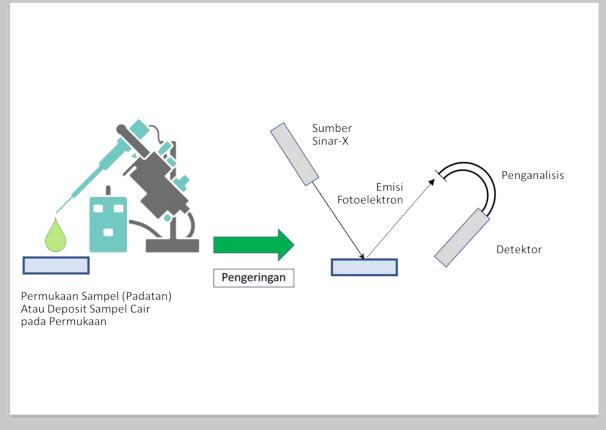
$$d_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hk}}, \ \frac{1}{d^2} = \ \left[\frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{d^2}\right) + \frac{\beta^2}{c^2}\right], \ v = \frac{3\sqrt{3}}{2}a^2c, \ x - \text{ray density} = \frac{6\times Mw(cztA)}{N_dv}, \ \delta = \frac{1}{d^2}.$$

Note:  $d_{hkl} = crystal size (nm)$ ,  $\beta_{hkl} = full width at half max of the peak (002), <math>N_A = 6.022 \times 10^{23} \, \mathrm{mol}^{-1}$ , CHA Mw = 484.83 g/mol.

### **Catatan:**

- Apakah XRF dapat dipergunakan untuk analisis logam?
  - Ya, dapat. Secara umum bahan padatan ataupun cair dapat dianalisis kandungan elemennya dengan XRF.
- Apa perbedaan XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) dan XRF (X-Ray Fluorescence)?
  - Perbedaannya adalah pada prinsip kerjanya.
  - Pada XPS, atom-atom dari permukaan sampel menyerap sinar-X dan memancarkan elektron, tetapi di XRF atom-atom sampel menyerap dan memancarkan sinar-X.





# Beberapa Perbandingan Instrumen:

- Apa perbedaan antara XRD dan XRF?
  - XRD dapat menentukan keberadaan dan jumlah spesies mineral dalam sampel, serta mengidentifikasi fase.
  - XRF akan memberikan rincian tentang komposisi kimia sampel tetapi tidak akan menunjukkan fase apa yang ada dalam sampel.
- Apakah XRF lebih akurat daripada EDX atau EDS (Energy Dispersive X-Ray)?
  - Fluoresensi sinar-X (XRF) adalah teknik analisis unsur yang memberikan informasi kimia kuantitatif.
  - Batas deteksi XRF lebih baik daripada EDX dan konsentrasi elemen jejak dapat dideteksi menggunakan XRF.

# Keterbatasan XRF:

- XRF memiliki keterbatasan pada elemen apa yang dapat diukur.
- XRF tidak dapat digunakan untuk mengukur elemen yang lebih ringan dari Magnesium.
- Keterbatasan XRF ini membuat XRF tidak mampu menilai bahan seperti baja karbon, baja tahan karat karbon rendah, dan bahan paduan rendah karena penganalisis XRF tidak dapat mengukur karbon.
- XRF tidak dapat mendeteksi elemen umum yang dianggap sebagai elemen "ringan", seperti litium, berilium, natrium, magnesium, aluminium, silikon, dan fosfor.
- Secara teori, XRF memiliki kemampuan untuk mendeteksi emisi sinar-X dari hampir semua elemen, tergantung pada panjang gelombang dan intensitas sinar-x yang datang.



# Terima Kasih

In Dentistry and Medicine, Biological System
Need Engineering and Interdisciplinary
Approaches: Modulating Extracellular Signaling
and Intracellular Reprogramming



