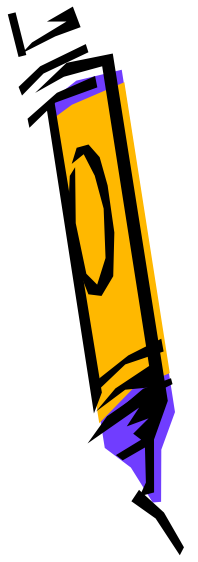


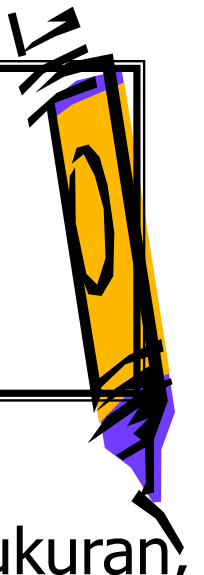
# SPEKTROMETRI UVVIS

ANNA PERMANASARI



Spektroskopi :

Mempelajari teori interaksi  
materi dengan energi radiasi



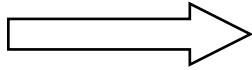
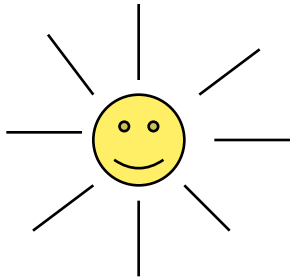
Spektrometri : mempelajari metode pengukuran,  
alat-alat untuk mengukur interaksi  
materi-energi

Spektrometer : alat ukurnya

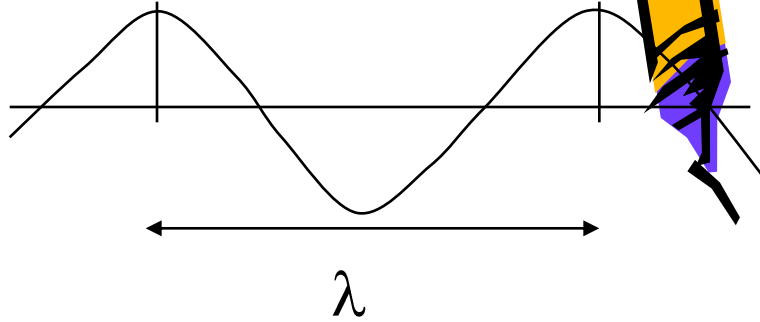


# Interaksi Materi - energi (radiasi)

Radiasi/sinar

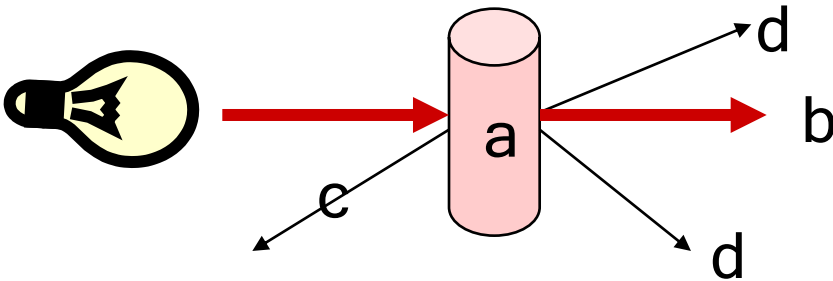


Suatu bentuk gelombang



Energi,

$$E = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda}$$



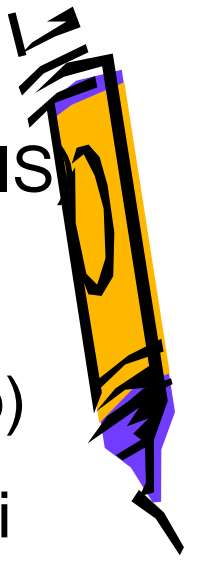
Interaksi :

- ❖ absorpsi (a) transmisi (b)
- ❖ refleksi (c) difraksi (d)



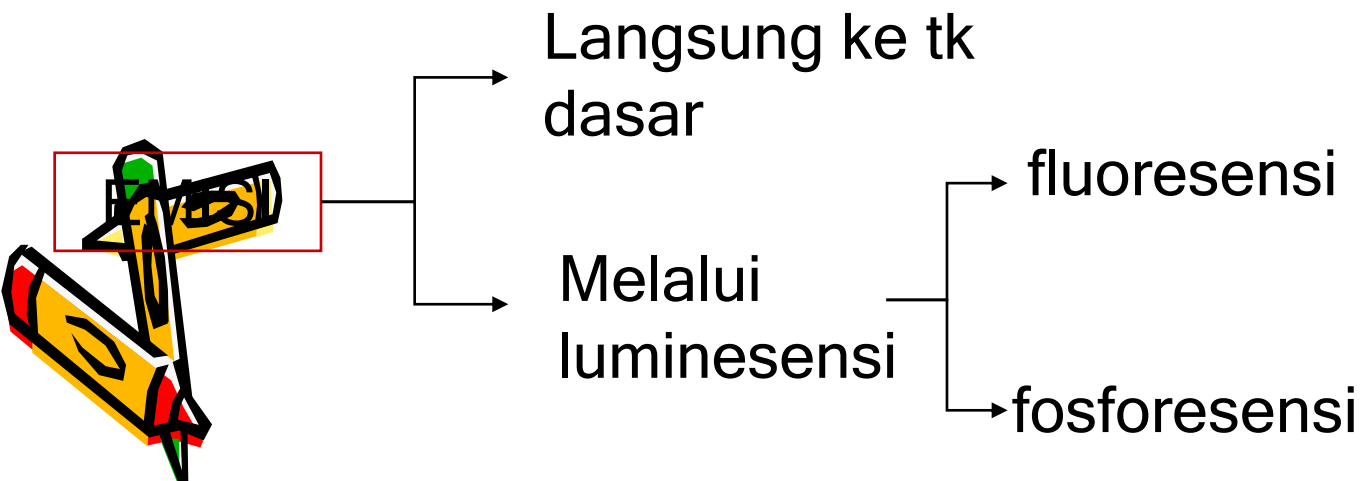
➤ Absorpsi radiasi oleh materi:

- Transisi tk energi elektronik (UV/VIS)
- Transisi tk energi vibrasi (IR)
- Transisi tk energi rotasi (gel. Mikro)
- Induksi magnet dengan ekspos inti atau elektron pada medan magnet (NMR/ESR, Gel radio/mikro)



➤ Emisi radiasi oleh materi :

setelah menyebabkan transisi dalam ion/molekul/atom, sejumlah energi dilepaskan kembali ke keadaan dasar.



➤ **Refraksi radiasi oleh materi:**

re-emisi radiasi ke segala arah oleh ion/partikel yang telah dikenai radiasi ( Nefelometri, turbidimetri)

➤ **Refleksi radiasi oleh materi:**

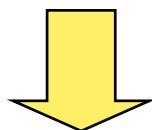
Re-emisi radiasi ke arah tertentu sesuai dengan sudut pantulnya

➤ **Perubahan sudut getar radiasi oleh materi:**

Polarimetri, senyawa optis aktif.

Penting untuk diingat:

Tk. Energi atom/molekul/partikel berbeda, transisinya pun akan berbeda pula, dan khas untuk setiap atom, molekul atau spesi



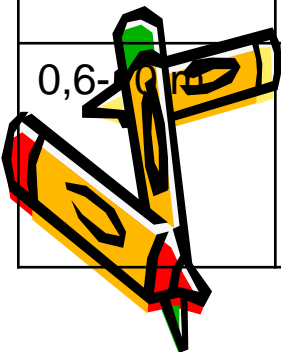
Dasar pengukuran



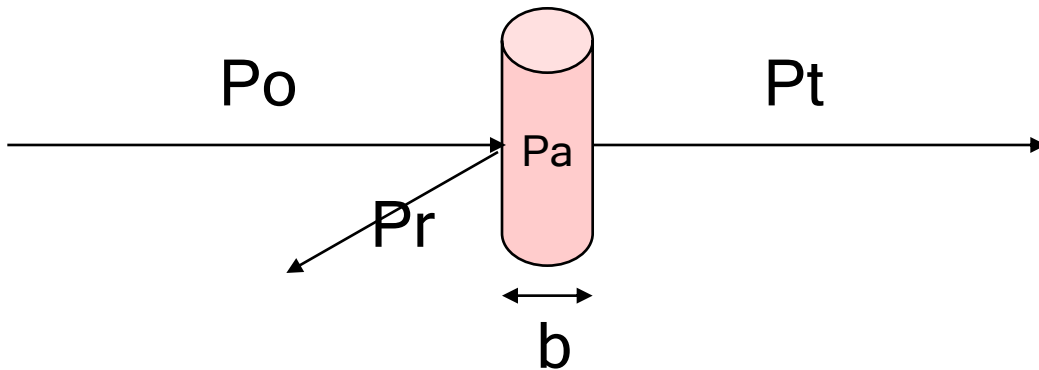
# Daerah spektra dan teknik pengukurannya



Daerah panjang gelombang	Frekuensi (Hz)	Jenis radiasi	Transisi	Jenis teknik spektrometri
< 0,1 Å	$> 3 \cdot 10^{19}$	sinar gama ( $\gamma$ )	Inti	Emisi sinar gama
0,1 – 100 Å	$3 \cdot 10^{19}$ – $3 \cdot 10^{16}$	Sinar x	Electron dalam	Serapan, emisi fluoresensi dan difraksi sinar x
5- 180 nm	$6 \cdot 10^{16}$ – $2 \cdot 10^{15}$	UV vakum	Electron ikatan	Serapan UV vakum
180-780 nm	$2 \cdot 10^{15}$ – $10^{12}$	UV/VIS	Electron ikatan	Serapan/emisi/ fluoresensi UV/VIS
780 – 3000 nm	$4 \cdot 10^{14}$ – $1 \cdot 10^{12}$	IR	Vibrasi/rotasi molekul	Serapan IR
0,75– 3,75 mm	$4 \cdot 10^{11}$ – $8 \cdot 10^{10}$	Gelombang mikro	rotasi	Serapan gel. mikro
3 cm	$1 \cdot 10^{10}$	Gelombang mikro	spin electron dalam medan magnet	Resonansi spin electron (ESR)
0,6-	$5 \cdot 10^8$ – $3 \cdot 10^7$	Gelombang radio	Spin inti dalam medan magnet	Resonansi magnet inti (NMR)



# Hk. Dasar Spektroskopi serapan



$$P_0 = P_t + P_a + P_r$$

Materi bening, tembus cahaya, maka  
 $P_r \sim 0$ , sehingga  $P_0 = P_t + P_a$

$$\text{Transmitansi, } T \longrightarrow T = P_t/P_0$$

Dapat dinyatakan dalam %T

$$T = 0,2, \text{ maka } \%T = 20$$

Hk dasar spektroskopi serapan:

(Bouger-Lambert-Beer) :

$$T = \frac{P}{P_0} = 10^{-abc}$$

$$\log T = \log \frac{P}{P_0} = -abc$$

$$-\log T = \log \frac{P_0}{P} = a.b.c$$



Absorbansi,  $A = -\log T$ , maka

$$A = a b c$$

Hk. Lambert-Beer

Jika  $C = \text{mol/L}$ , maka

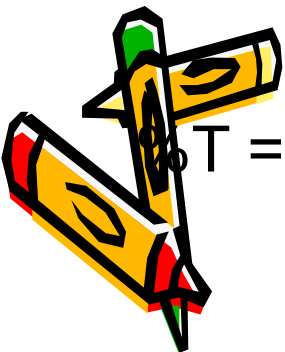
$$A = \epsilon . b . c$$

$\epsilon$  adalah koef. Absorptivitas molar

Apa artinya :

$$A = 0 \quad \text{atau} \quad A = 1 ?$$

$$\%T = 0, \text{ atau } \%T = 50 \text{ atau } \%T = 100 ?$$

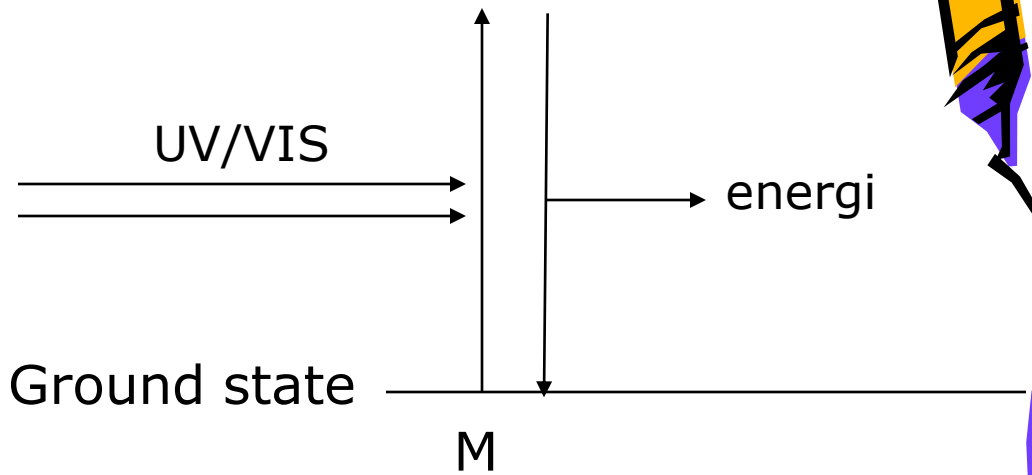




# II. Spektrometri UV/VIS

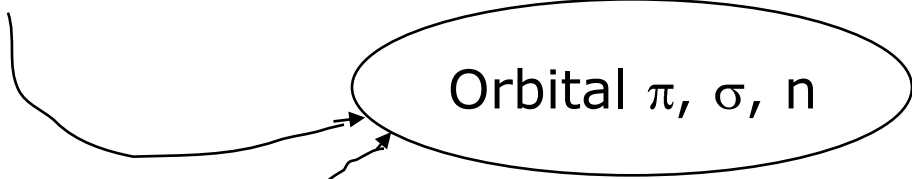


( $10^{-8}$ -  $10^{-9}$  det.)  $M^*$  tereksitasi

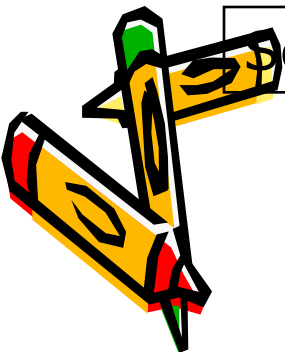


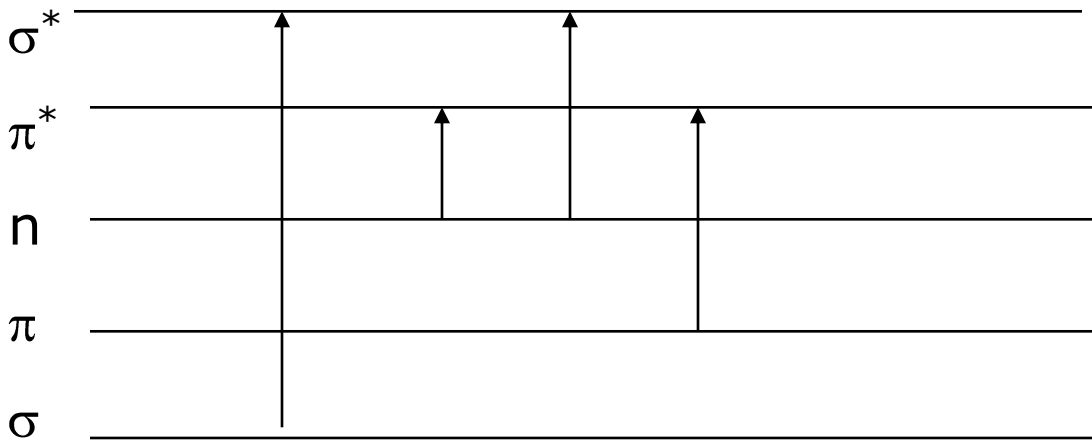
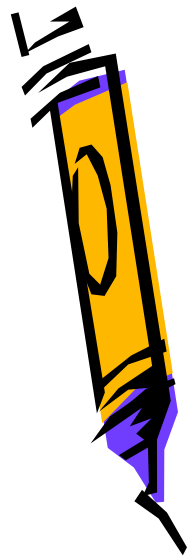
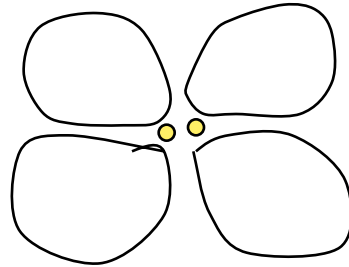
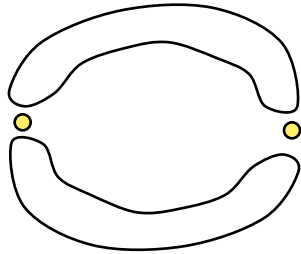
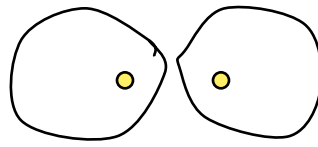
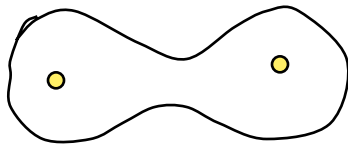
Absorpsi UV/Vis  $\longrightarrow$  Eksitasi/transisi e bonding

Mlk zat org.



Perapan khas untuk setiap senyawa





Jenis-jenis transisi:

1. Transisi  $\sigma - \sigma^*$  : Jauh , energi  $>$ ,  $\lambda_{maks}$  kecil  
 $< 150$  nm, UV vakum, sukar diamati

Contoh:  $\text{CH}_4$  C-C, C-H

$$\lambda_{maks} = 125 \text{ nm}$$



Transisi yang dapat diamati:  $\lambda > 180$  nm  
terjadi pada senyawa yg mgd gugus fungsional  
(kromofor), energi eksitasi rendah

2. Transisi  $n - \sigma^*$ : Seny. Jenuh, e tak berpasangan,  
energi  $<$ ,  $\lambda$  150 - 250 nm  
 $\epsilon$  rendah

Contoh: metanol  $\lambda_{\text{maks}} = 184$  nm,  
 $\epsilon = 15$

3. Transisi  $n - \pi^*$ : E kecil,  $\lambda$  panjang, 200-700 nm  
 $\epsilon = 10-100$

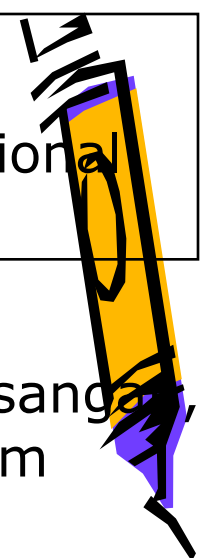
4. Transisi  $\pi - \pi^*$ : Seny. org tak jenuh  
 $\epsilon = 1000-10.000$

Pergeseran  $\lambda$  :

1. Pengaruh pelarut:

Dalam pelarut polar, transisi  $n - \pi^*$  terjadi  
pada  $\lambda$  yang lebih pendek (pergeseran biru/  
bathokhromik)

Dalam pelarut polar, transisi  $\pi - \pi^*$  terjadi  
pada  $\lambda$  yang lebih panjang (pergeseran merah/  
aktochromik)



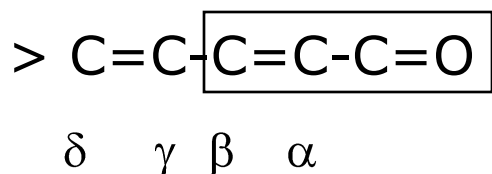
2. Pengaruh konjugasi: menyebabkan tk. Energi orbital  $\pi^*$  turun, energi  $\lambda$  maks  $>$  (pergeseran batokhromik)

*Apa yang dimaksud dengan ikatan terkonjugasi ?  
Berikan contoh senyawa terkonjugasi !!*

### Prediksi $\lambda$ maks

Dasar :  $-C=C-C=C-$        $\lambda_{\text{maks}} = 217 \text{ nm}$

$-C=C-C=O$        $\lambda_{\text{maks}} = 215 \text{ nm}$



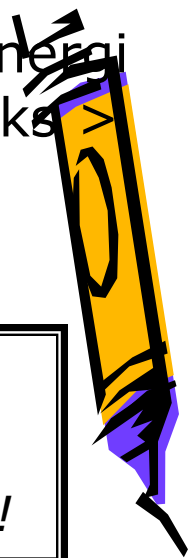
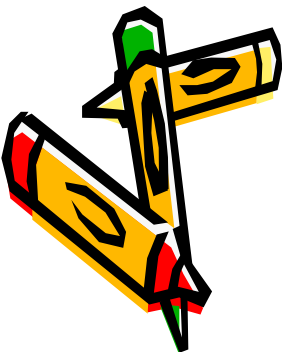
Tambah: 10 nm untuk  $\alpha$  alkil

12 nm untuk  $\beta$  alkil

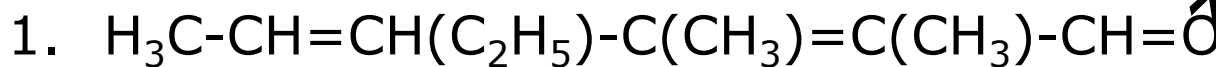
18 nm untuk  $\delta$  dan  $\gamma$

30 nm untuk ekstra  $C=C$

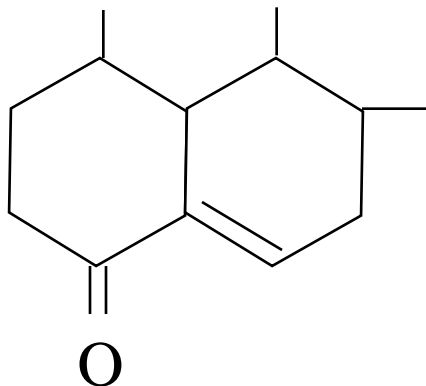
5 nm untuk bentuk ekso



Prediksi  $\lambda_{\text{maks}}$  untuk senyawa berikut:



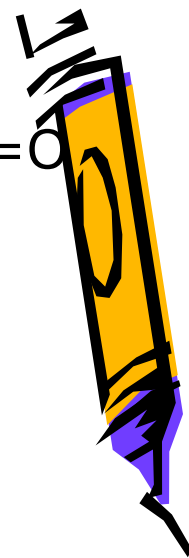
2.

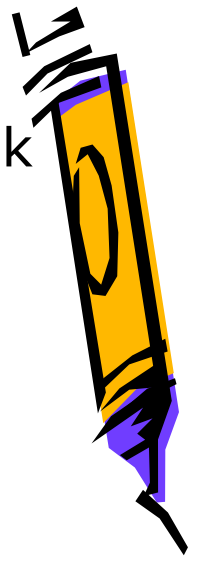


3. Untuk poliena terkonjugasi, gunakan aturan Ficher-Kuhn:

$$\lambda_{\text{maks}} = 114 + 5m + n(48 - 1,7n) - 16,5 R_{\text{endo}} - 10 R_{\text{ekso}}$$

Contoh : Hitung  $\lambda_{\text{maks}}$  senyawa likopen





→ Absorpsi oleh seny. Aromatik:

transisi:  $\pi - \pi^*$ , ada tiga puncak

184 nm  $\rightarrow \epsilon = 60.000$

204 nm  $\rightarrow \epsilon = 7900$

256 nm  $\rightarrow \epsilon = 200$

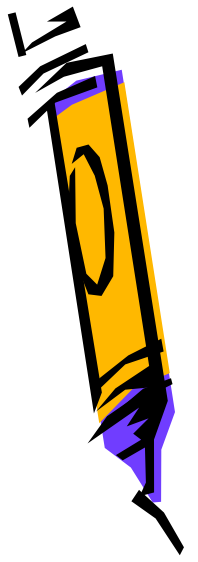
Adanya auksokrom: pergeseran merah

Auksokrom: gugus fungsi yang tidak menyerap di daerah UV tapi dapat menggeser puncak kromofor.

→ Absorpsi anion anorganik: transisi  $n - \pi^*$

Contoh: nitrat, nitrit, karbonat.

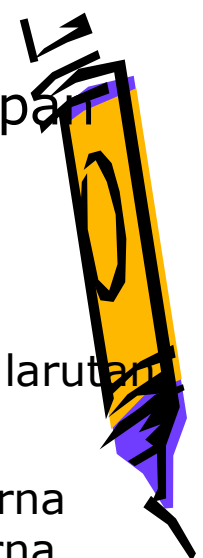




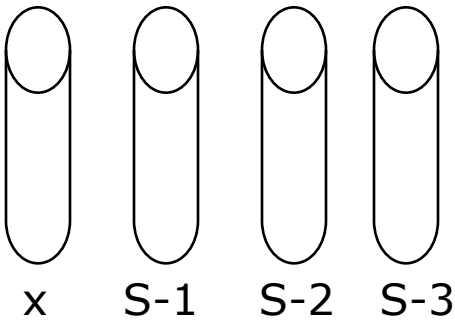
# INSTRUMENTASI Spektrofotometer UV/VIS



# •Instrumentasi untuk pengukuran serapan UV/VIS

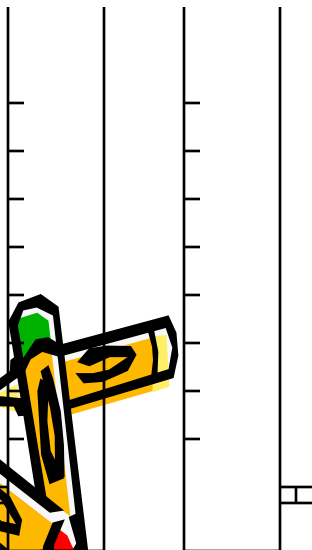


## 1. Tabung Nesler

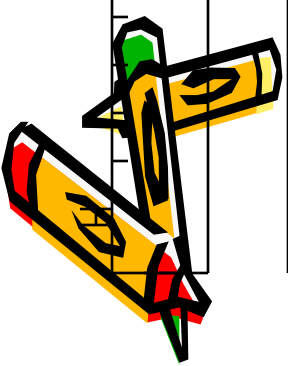


- Untuk serapan vis/ larutan berwarna
- Membandingkan warna larutan x dengan warna larutan standar yg diketahui konsentrasinya.
- Pengamatan visual

## 2. Silinder Hehner

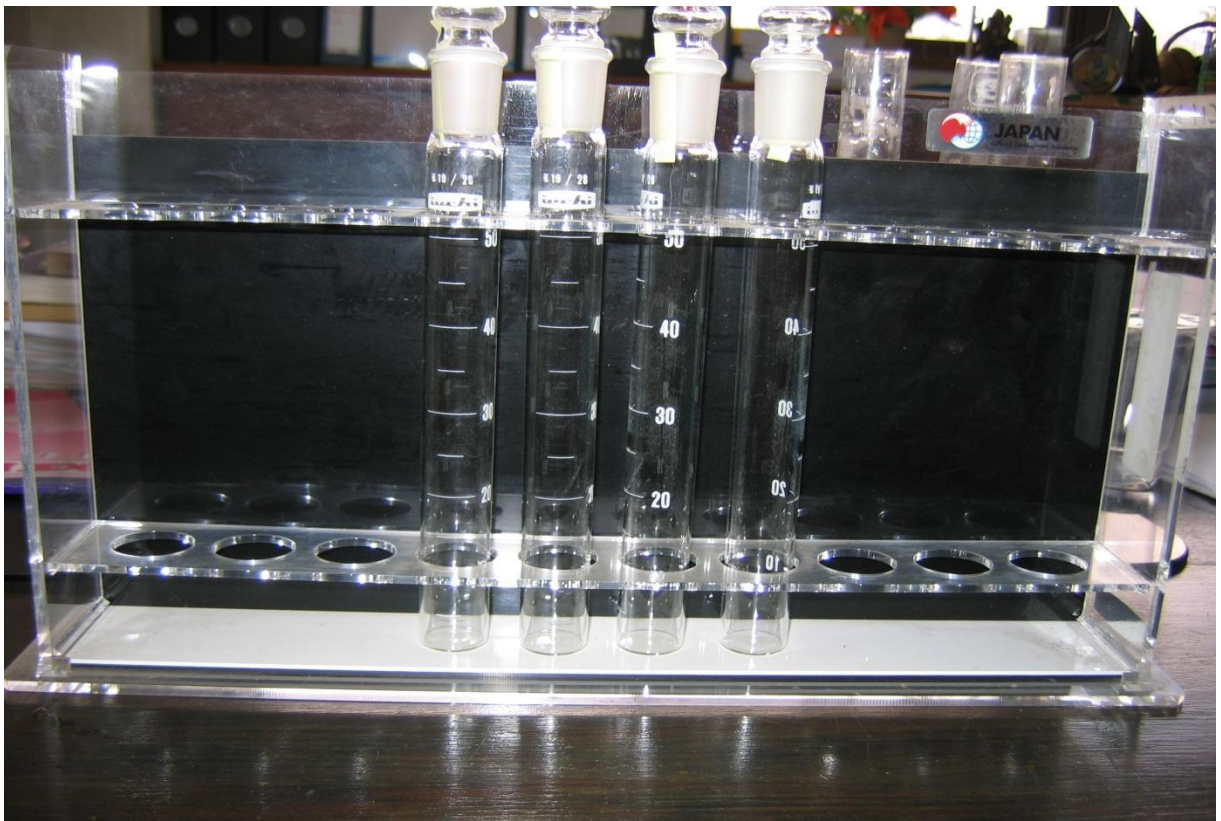
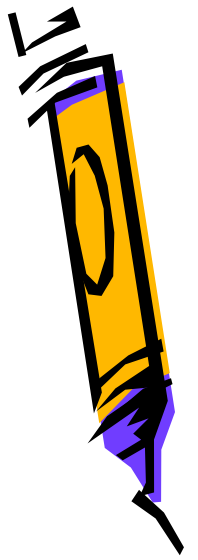


- Kolorimeter visual, visible
- Cara tinggi larutan berubah
- Membandingkan warna larutan standar dengan sampel
- Intensitas serapan sampel dan standar sama,  $\epsilon$  sama,  $b$  berbeda, maka  $C$  sampel dapat dicari





# Tabung Nessler



# Silinder Hehner



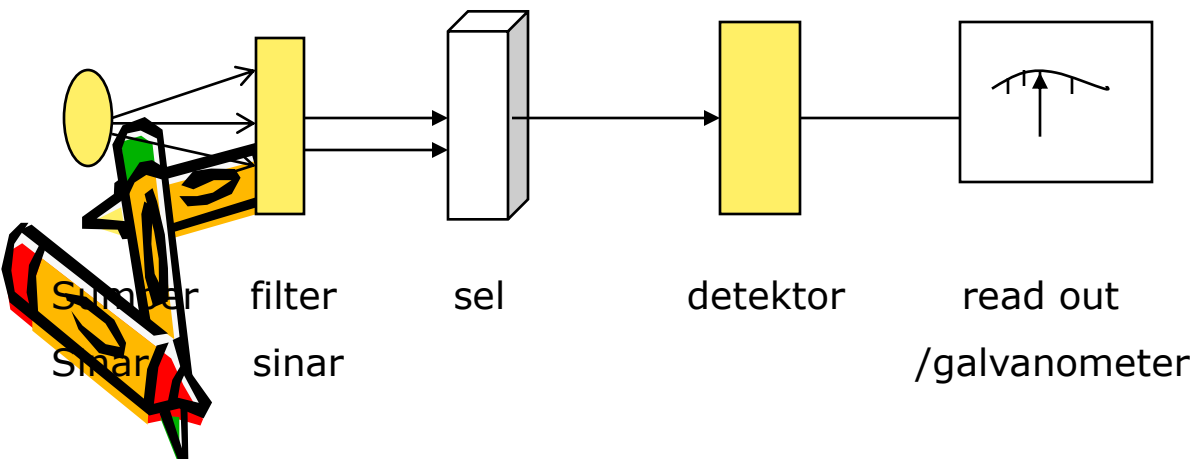
### 3. Kolorimeter Dubosq

- Kolorimeter visual vis/larutan berwarna
- Tinggi larutan berubah
- Membandingkan warna larutan sampel dengan standar
- Dilengkapi dengan teropong
- $A_{\text{standar}} = A_{\text{sampel}}$   
 $\epsilon_{\text{standar}} = \epsilon_{\text{sampel}}$   
 $C_{\text{sampel}} = (b.C)_{\text{standar}} / b_{\text{sampel}}$

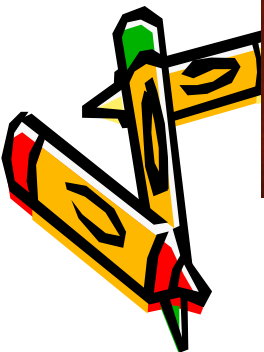
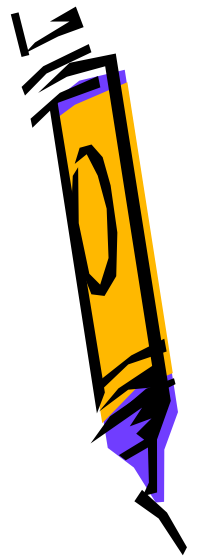


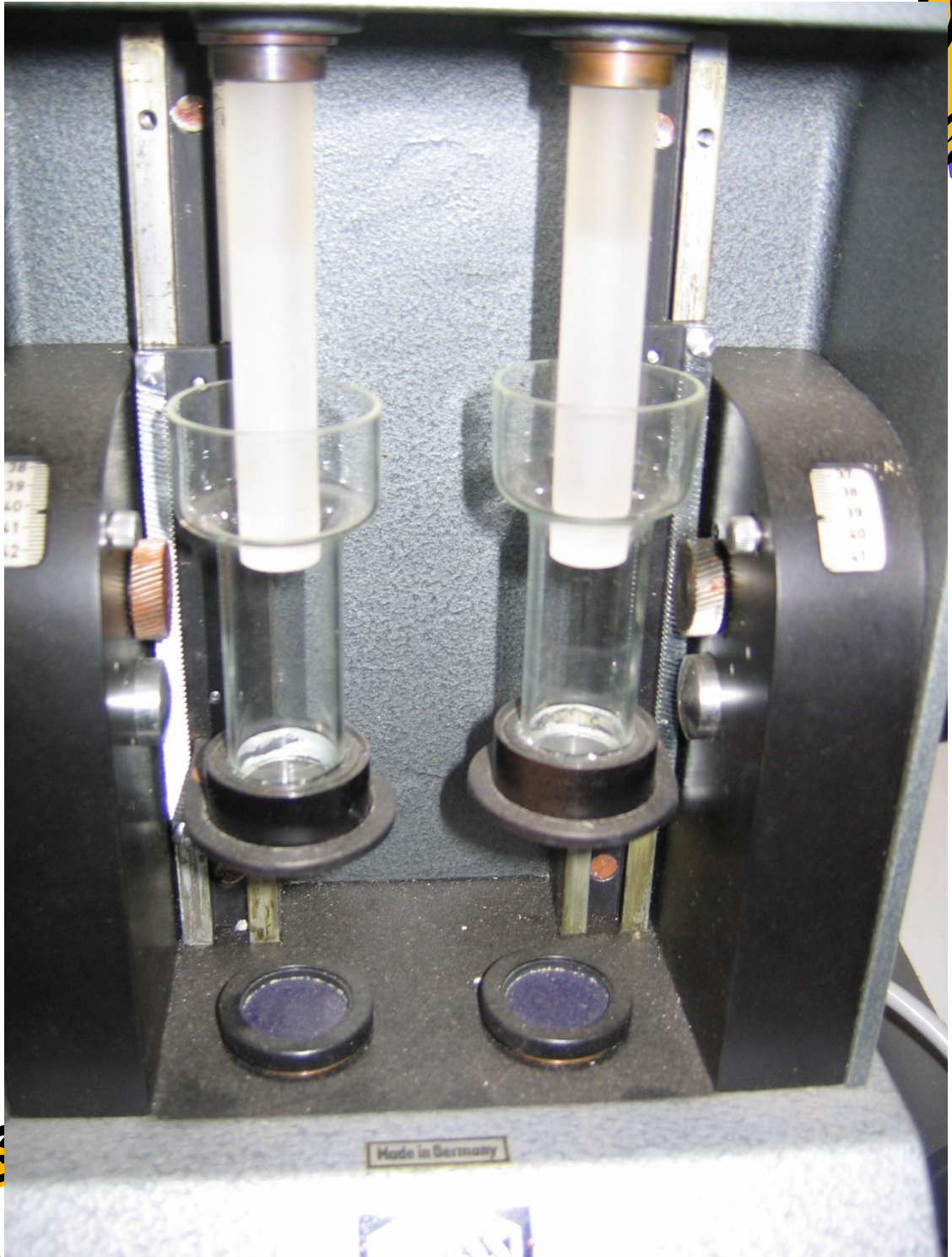
### 4. Fotometer filter

Bagan alat

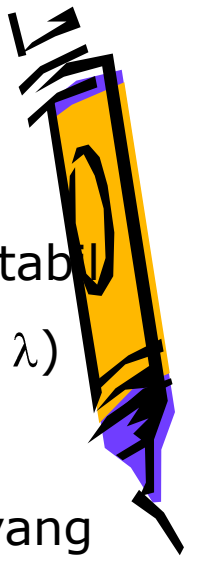


# Kolorimeter Dubosq





a. Sumber sinar: Lampu wolfram/tungsten



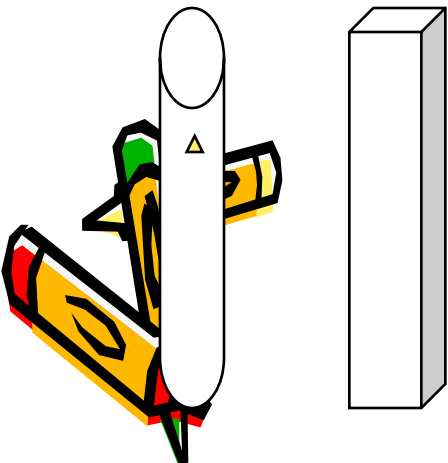
Syarat sumber sinar:

- \* Intensitas sinar cukup besar dan stabil
- \* Pancaran sinar kontinu (1 daerah  $\lambda$ )

b. Filter : Untuk mengisolasi daerah spektrum yang diinginkan

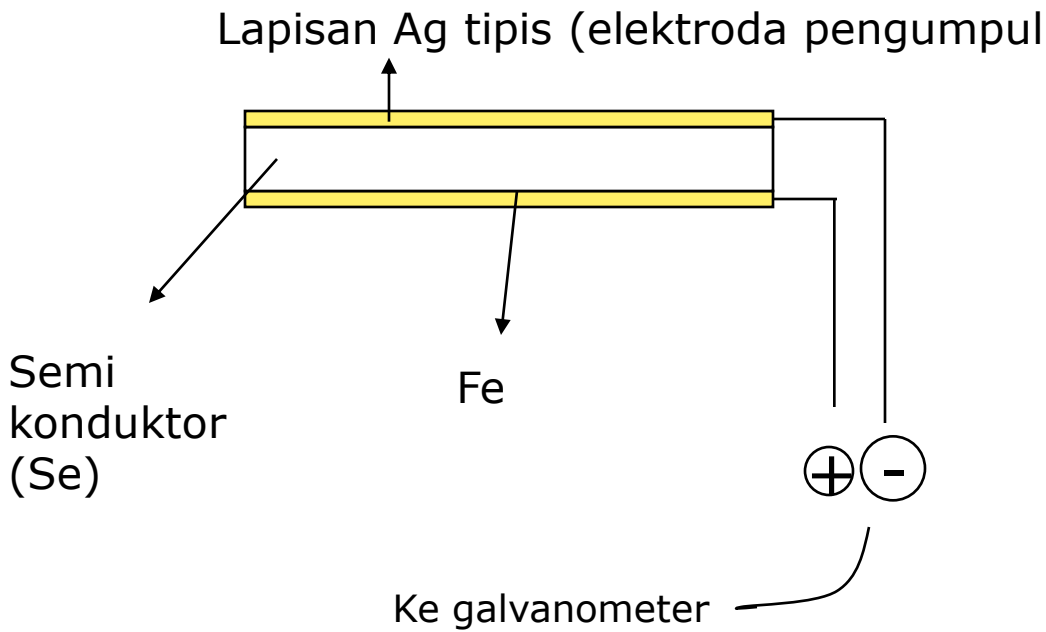
$\lambda$ nm	<400	400-450	450-500	500-570	570-590	590-620	620-750
Warna	UV	ungu	biru	Biru-hijau	Kuning	jingga	merah
Warna komp		Hijau-kuning	kuning	jingga	biru	Biru hijau	Hijau-biru

c. Sel/Kuvet:



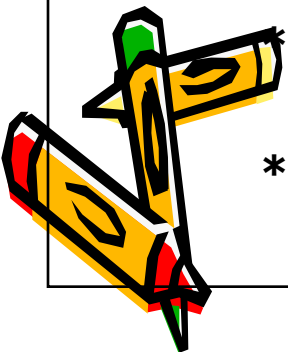
- \* Bahan: kaca, plastik, kuarsa

#### d. Detektor: Fotosel

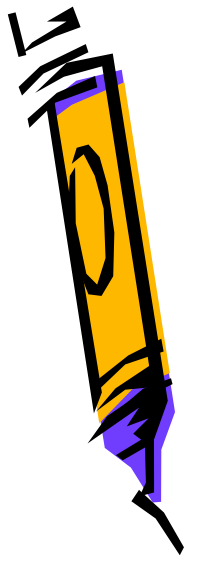


#### **Kelebihan dan kelemahan:**

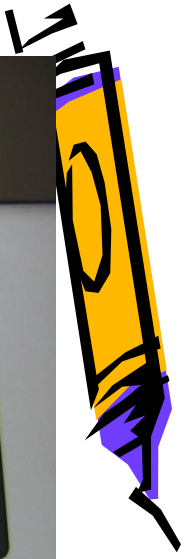
- \* **Kuat, murah**
- \* **tidak memerlukan sumber listrik dari luar**
- \* **Hanya untuk sinar tampak**
- \* **peka pada 550 nm**
- \* **Tidak dapat diamplifikasi --- tahanan rendah**
- \* **kurang peka untuk cahaya berintensitas rendah**
- \* **cepat mengalami kelelahan arus  $\neq$  intensitas sinar**



# Spektrofotometer (Spectronic-20)

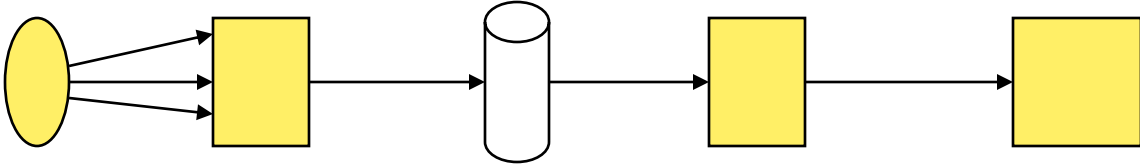






# 5. Bagan alat spektrofotometer

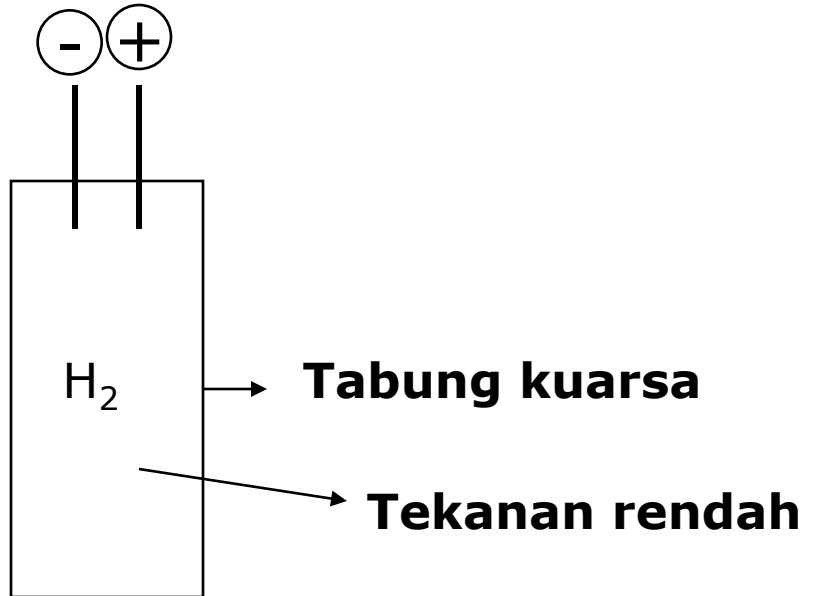
## Bagan alat



Sumber mono sel detektor rekorder  
sinar kromator

### a. Sumber sinar:

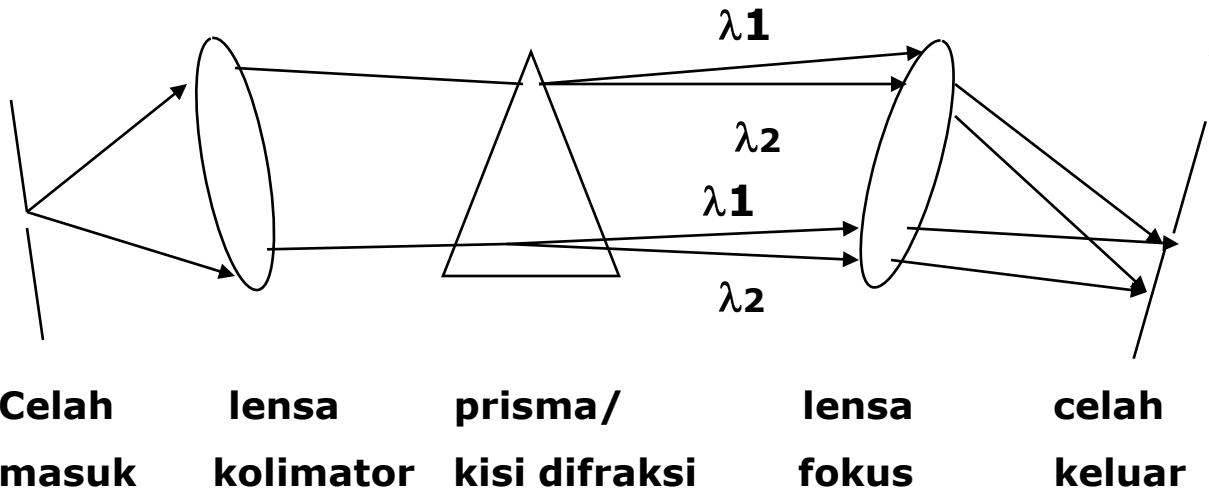
- Lampu wolfram/tungsten--- tampak
- Lampu Deutrium/H --- UV



Sinar UV yg dihasilkan: 180-200 nm

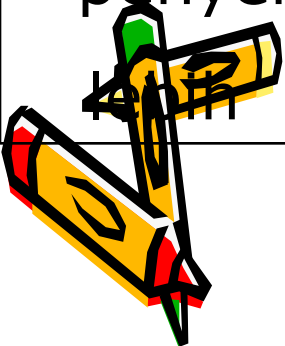
## b. Monokromator :

alat untuk memilih  $\lambda$  dengan cara menguraikan sinar polikromatis menjadi monokromatis



### Mengapa sinar harus monokromatis ???

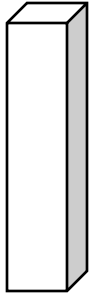
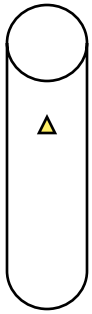
- mempertinggi kepekaan, karena absorbans terukur maksimum
  - penyerapan sinar memenuhi hk L-B
- lebih baik



### c. Sel/Kuvet:

syarat :

tidak menyerap sinar yang digunakan

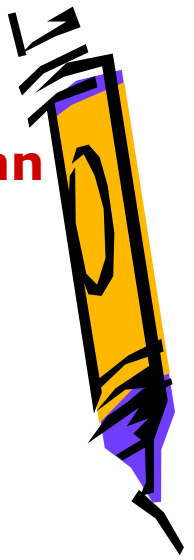


Diameter (b) = 1 cm

Volume : 5 mL/ 10 mL

UV: kuarsa

VIS: plastik, gelas/kaca biasa



Pengukuran sampel harus menggunakan blanko

Sel sampel harus "matched" dengan sel blanko

Bagaimana caranya matching kuvet ??

### d. Detektor :

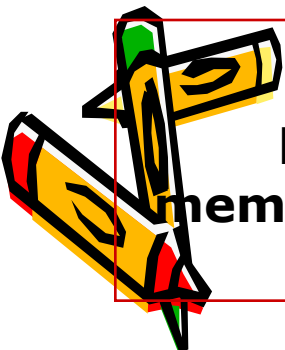
Prinsip:

menyerap energi sinar dan mengubahnya menjadi besaran terukur

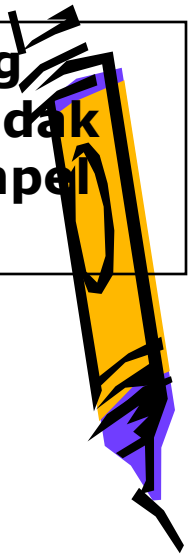
Contoh: menghitamkan pelat foto, arus listrik, termal, dll

Detektor:

harus menghasilkan sinyal yang mempunyai hubungan kuantitatif dengan intensitas sinar



**Noise Detektor: isyarat latar belakang yang timbul dalam detektor bila tidak ada intensitas sinar dari sumber yang sampai pada detektor**



## Sumber Noise:

- \* **Perubahan dalam detektor**
- \* **Isyarat listrik dari peralatan**

## Syarat detektor:

- \* **dapat menangkap/merespon energi sinar**
- \* **peka dengan noise rendah**
- \* **waktu respon pendek**
- \* **stabil**
- \* **dapat memperkuat isyarat listrik dengan mudah**
- \* **Isyarat listrik yang dihasilkan berbanding lurus dengan intensitas sinar**

$$G = k'P + k''$$

**P = intensitas, k' = kepekaan detektor, k'' = arus gelap,**

**G = respons listrik (ggl)**

**P = k' G                      k'' ditekan ~ 0**

**Po = k' Go**



$$\text{Log } P_0/P = \log k'G_0/k'.G' = \log G_0/G = A$$

(absorbans)

## Jenis Detektor Untuk Spektr. UV/VIS:

1. Foto sel : Vis
2. VPT (Vacuum Photo Tube= tabung foton hampa)
3. PMT (Photo multiplier Tube= tabung penggandaan foton), dapat mengukur isyarat dengan intensitas <<

## Pelarut dalam Spektrofotometri:

- Dapat melarutkan cuplikan
- Tidak menyerap sinar yang digunakan

Pelarut	Cut off	Pelarut	Cut off
Aseton	330 nm	Etanol	205 nm
Benzen	285 nm	Etilester	205 nm
CCl <sub>4</sub>	265 nm	Isooktan	215 nm
Cs <sub>2</sub>	375 nm	Isopropanol	215 nm
CHCl <sub>3</sub>	245 nm	Metanol	215 nm
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	215 nm	Piridin	305 nm
	235 nm	air	200 nm

# Analisis kuantitatif

Dasar : Hk L-B  $\longrightarrow$   $A = \epsilon \cdot B \cdot C$

## 1). Cara perbandingan:

Membandingkan A sampel dengan A std yang diketahui konsentrasinya

$$\left. \begin{array}{l} A_s = \epsilon \cdot b \cdot C_s \\ A_x = \epsilon \cdot b \cdot C_x \end{array} \right\} C_x = A_s \cdot C_s / A_x$$

## 2). Cara adisi standar:

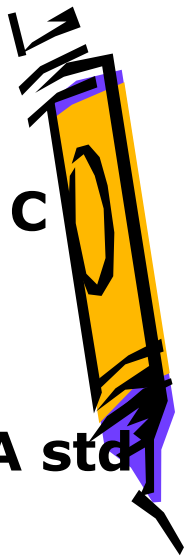
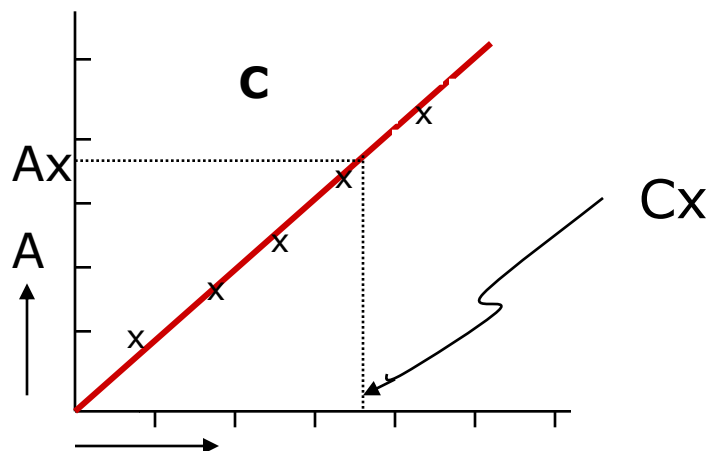
standar  $\rightarrow$  ukur  $A_s$

cuplikan + Standar  $\rightarrow$  ukur :  $A = A_s + A_x$

Perhatikan pengaruh pengenceran !!!!

## 3). Cara kurva kalibrasi:

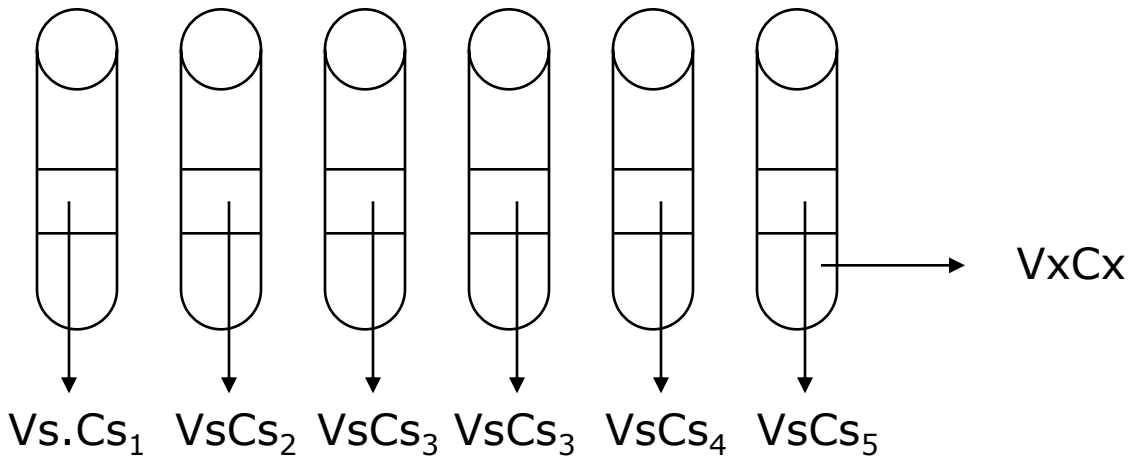
Membuat kurva kalibrasi (C vs A)



Soal: Serapan 10 mL larutan  $\text{Co}^{2+}$  0,0005 M adalah 0,35. 10 mL larutan tersebut yg dicampur dengan 10 mL larutan cuplikan menghasilkan serapan 0,52. Hitung konsentrasi  $\text{Co}^{2+}$  dalam cuplikan



#### 4). Cara standar adisi:

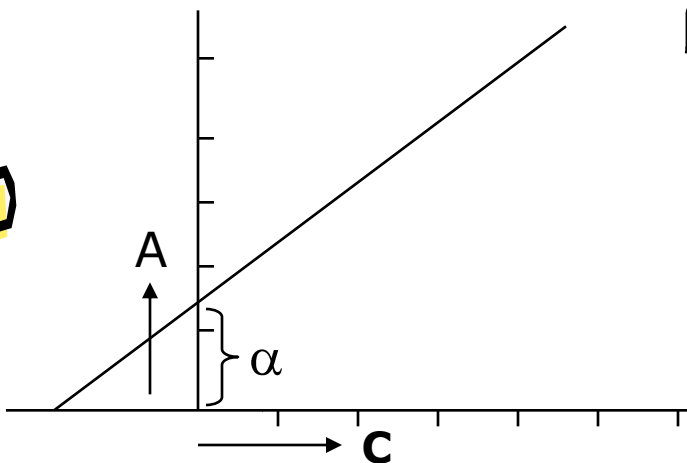
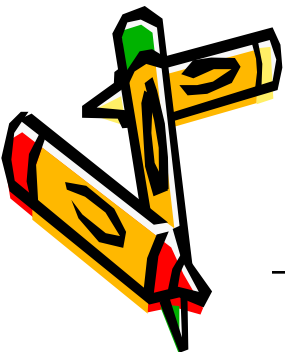


$$A = \epsilon b V_x C_x / V_t + \epsilon b V_s C_s / V_t$$

Plot A vs Cs ----->  $A = \alpha + \beta Cs$

$$\alpha = \epsilon b V_x C_x / V_t \quad \beta = \epsilon b V_s / V_t$$

$\beta =$  kemiringan kurva





# Analisis multi komponen

Syarat: komponen<sup>2</sup> tidak saling berinteraksi

Prinsip:  $A_{\text{total}}(\lambda) = A_{c1} + A_{c2} + A_{c3} + \dots$

Contoh : campuran Ni<sup>2+</sup> dengan Co<sup>2+</sup>

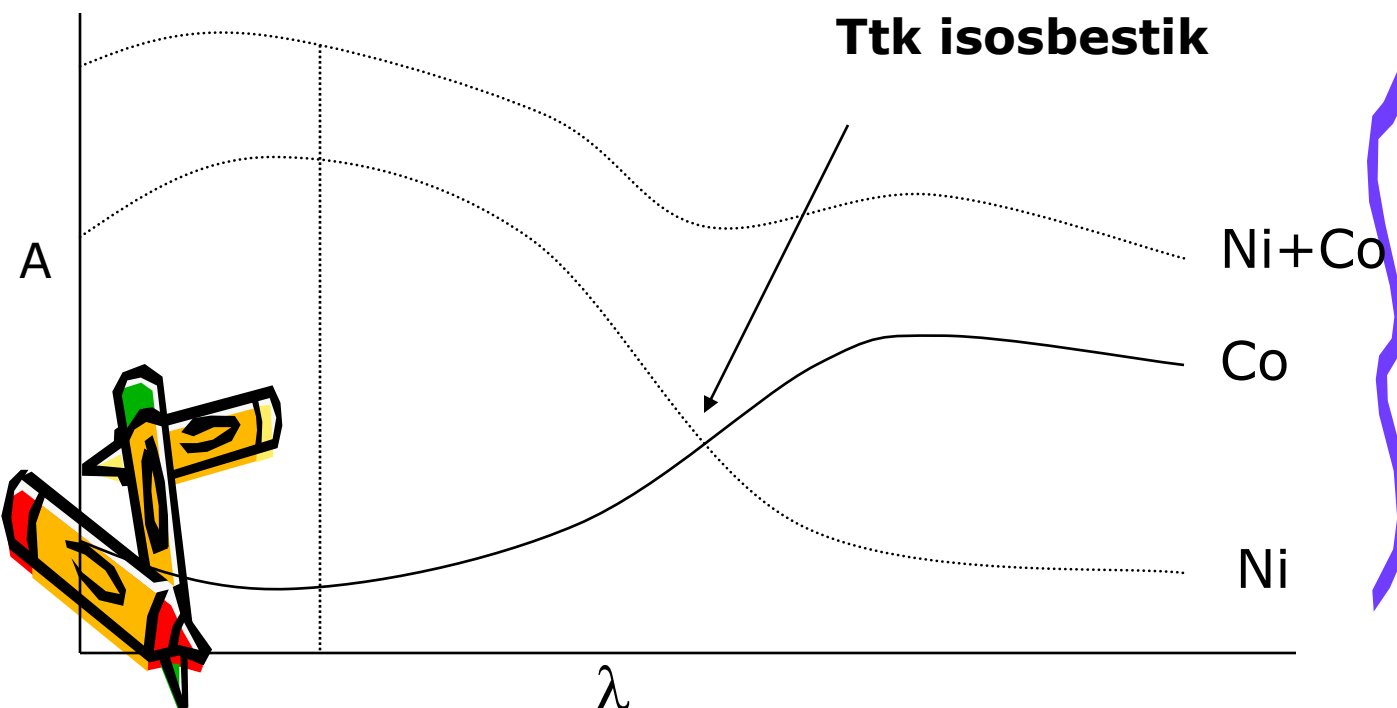
$$A(\lambda_{\text{Ni}}) = \epsilon_{\text{Ni}(\lambda-\text{Ni})} \cdot C_{\text{Ni}} + \epsilon_{\text{Co}(\lambda-\text{Ni})} \cdot C_{\text{Co}}$$

$$A(\lambda_{\text{Co}}) = \epsilon_{\text{Ni}(\lambda-\text{Co})} \cdot C_{\text{Ni}} + \epsilon_{\text{Co}(\lambda-\text{Co})} \cdot C_{\text{Co}}$$

Harus dicari 4  $\epsilon$  dari 4 kurva kalibrasi:

$\epsilon_{\text{Ni}(\lambda-\text{Ni})}$  ;  $\epsilon_{\text{Ni}(\lambda-\text{Co})}$  ;  $\epsilon_{\text{Co}(\lambda-\text{Ni})}$  ;  $\epsilon_{\text{Co}(\lambda-\text{Co})}$

(persamaan dengan dua bilangan anu)



# Titration Fotometri:

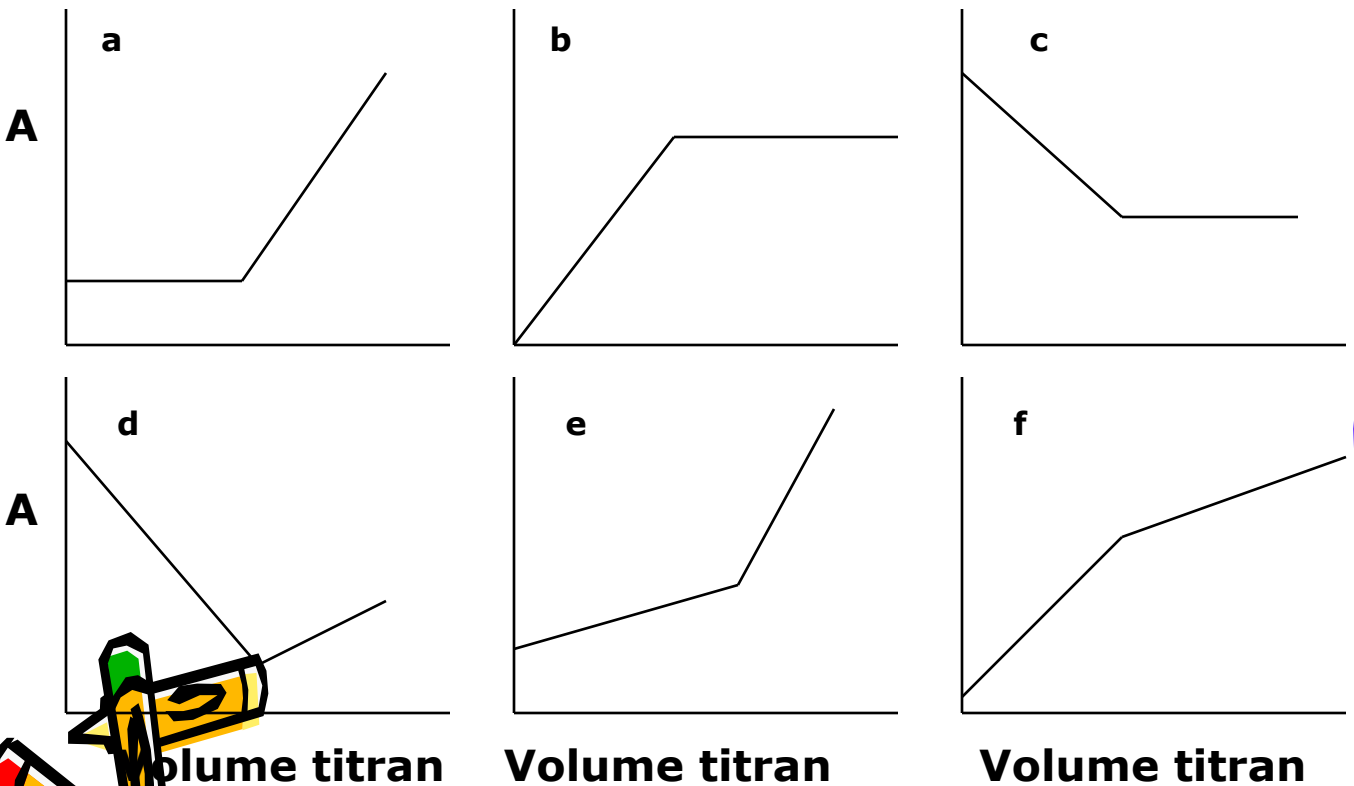
Menentukan titik ekuivalen untuk reaksi penetralan, pengkompleksan, redoks

TE: terjadi perubahan yang signifikan dari serapan

Beberapa kemungkinan:

- 1. Zat yang dititrasi
  - 2. Zat penitrasi
  - 3. produk
- } menyerap atau tidak?

Beberapa jenis kurva titrasi:

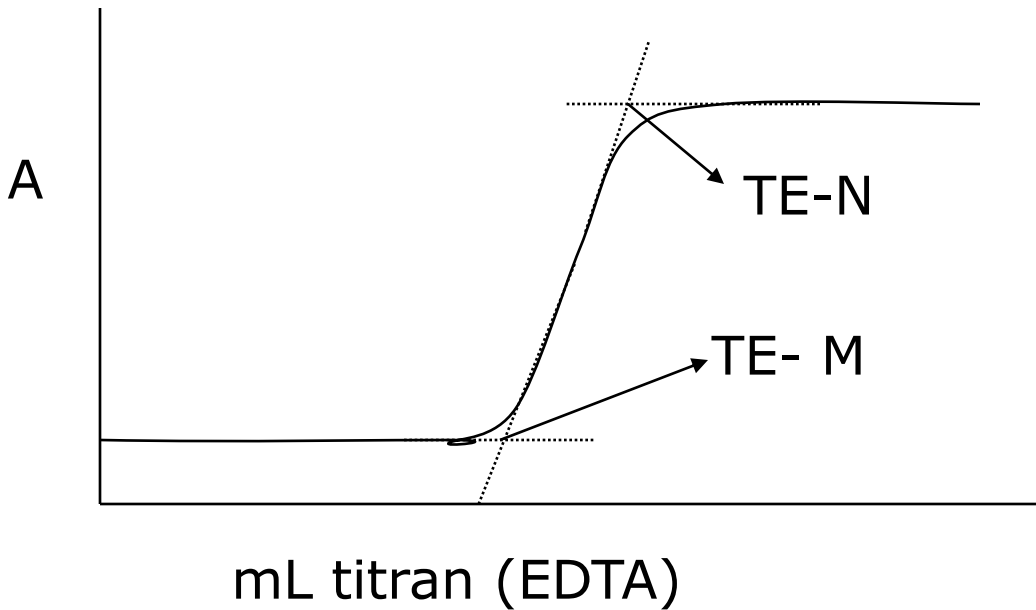
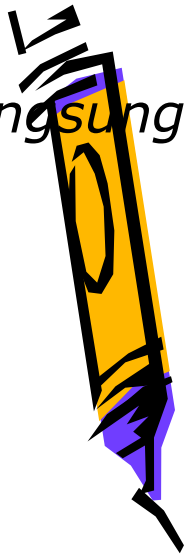


Reaksi: X(yg dititrasi) + T (titran)  $\rightarrow$  Produk (P)

Ranfalkan :  $\epsilon_{X/T}$  dan  $\epsilon_P$  pada masing-masing kurva

# Titration Campuran:

*dua logam dalam campuran dapat langsung ditentukan konsentrasinya.*

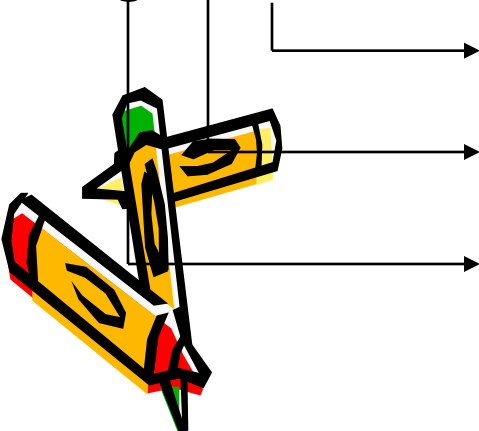


Logan M dan N dititrasi dengan EDTA

Penjelasan ??????

## Penentuan rumus kompleks:

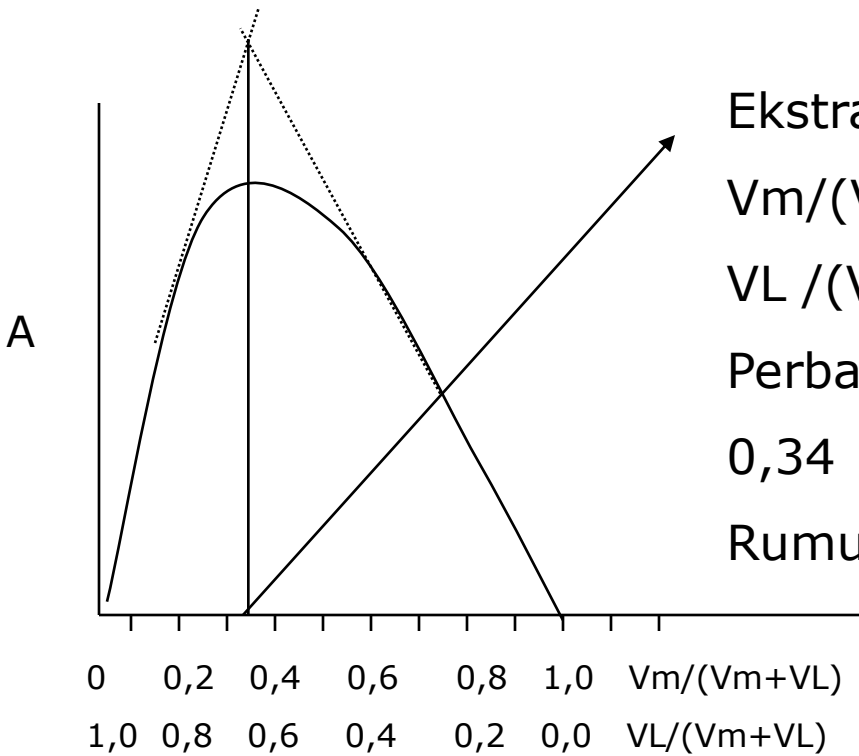
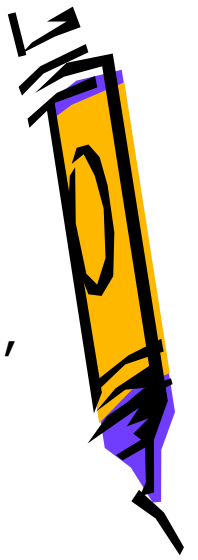
Tiga cara:



- \* Variasi kontinyu
- \* Angka banding mol
- \* Angka banding lereng

## a). Cara Variasi kontinyu

- \* Kation M + ligan L ===== kompleks ML
- \* Buat konsentrasi M dan L tepat sama
- \* Buat campuran M dan L pada variasi volume, tetapi volume total tetap sama
- \* Ukur serapannya, buat kurva hubungan A terhadap fraksi volume salah satu (M atau L)



Ekstrapolasi:

$$V_m / (V_m + V_L) = 0,34$$

$$V_L / (V_m + V_L) = 0,66$$

Perbandingan M:L =

$$0,34 : 0,66 = 1 : 2$$

Rumus kompleks:  $ML_2$

## b). Cara angka banding mol:

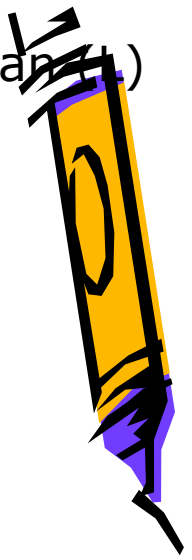
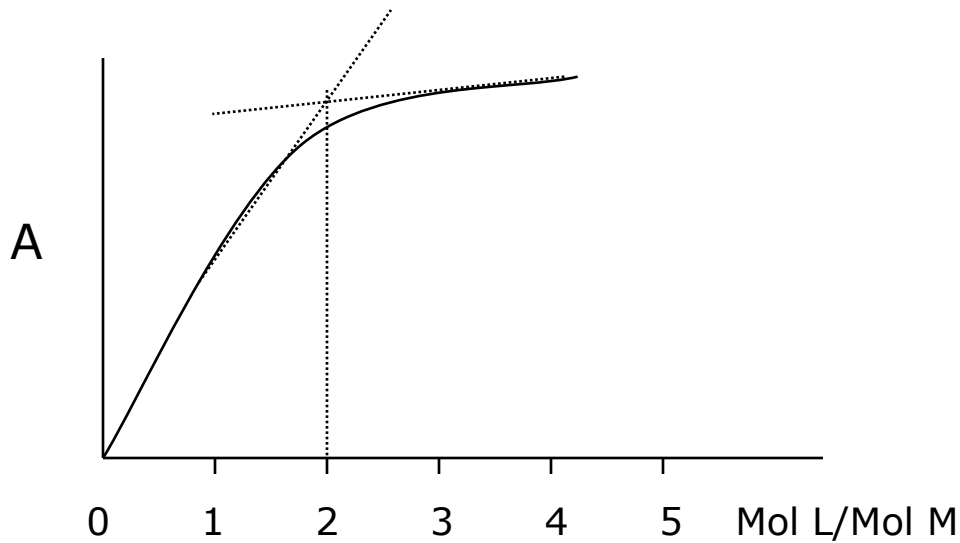
\* Pada pencampuran [M] konstan, [L] berubah

\* Diukur pada  $\lambda$  di mana salah satu menyerap

kuat



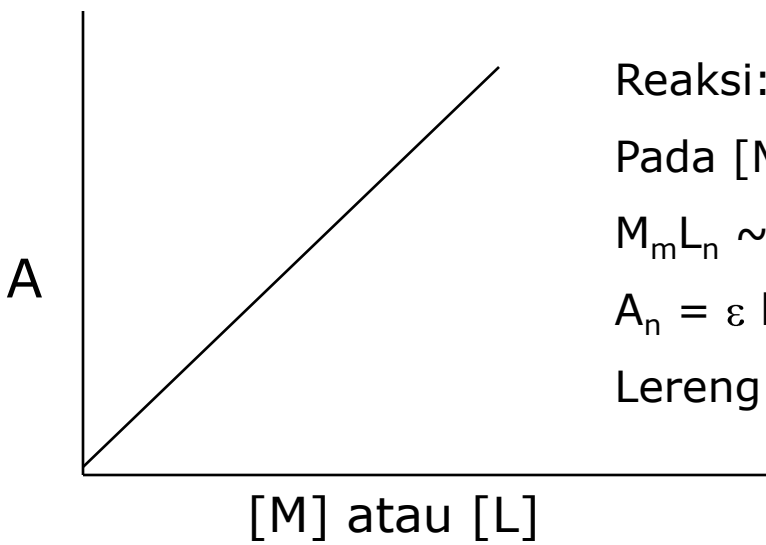
- \* Buat kurva A terhadap perbandingan mol ligan (L) dan mol kation



c). Cara angka banding lereng:

- \* Khusus untuk kompleks lemah ( $K_{stab}$  kecil)
- \* mengukur serapan larutan kompleks dengan kelebihan yang besar dari L atau M
- \* kurva A terhadap [L] total dan A terhadap [M] total





Reaksi:  $mM + nL \rightleftharpoons M_mL_n$

Pada  $[M] \gg \gg \gg$  maka

$$M_mL_n \sim C_L/n$$

$$A_n = \varepsilon b M_mL_n \sim \varepsilon b C_L/n$$

$$\text{Lereng: } S_n = A_n/CL = \varepsilon b/n$$



Dengan cara yang sama untuk  $[L] \gg \gg$

$$A_m = \varepsilon b M_mL_n = \varepsilon b C_M/n$$

$$\text{Lereng } S_m = A_m/C_m = \varepsilon b/m$$

$$\begin{aligned} \text{Angka banding rasio } S_m/S_n &= (\varepsilon b/m)/(\varepsilon b/n) \\ &= n/m \end{aligned}$$



## Langkah-langkah utama dalam Analisis kuantitatif dengan spektro. UV/VIS:

1. Pembentukan molekul yang dapat menyerap sinar tampak (VIS).
2. Pemilihan panjang gelombang (kurva serapan)
3. Pembuatan kurva kalibrasi
4. Pengukuran absorbans cuplikan/analit
5. Penentuan konsentrasi analit



Kembali ke pertanyaan:

Apakah kurva kalibrasi selalu linier menuju nol ?

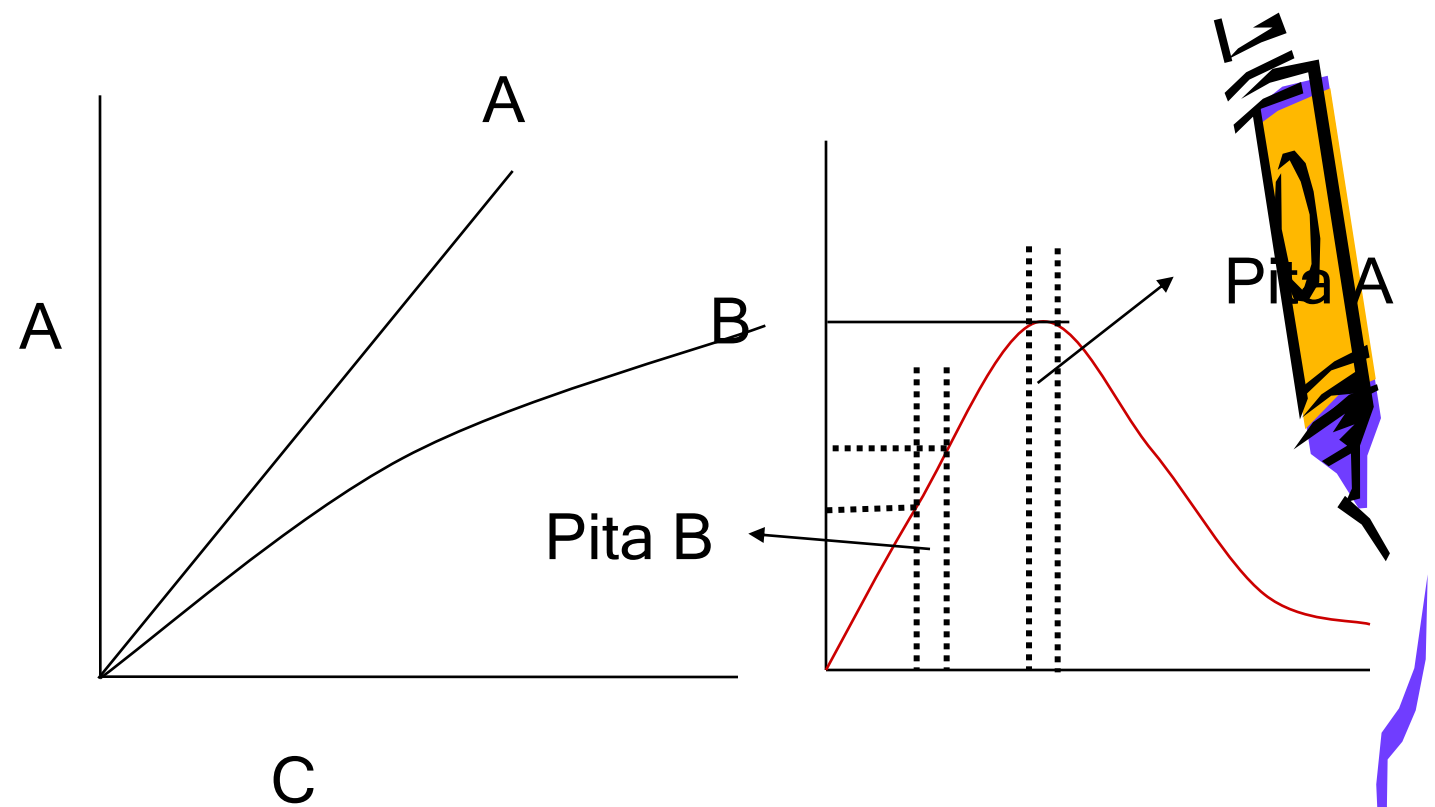
Ya, selama mengikuti hukum Lambert-Beer.

Syarat berlakunya hukum L-B:

- Syarat konsentrasi : rendah (ppm)
- Syarat kimia: Zat pengabsorpsi tidak terdisosiasi, tidak bereaksi dengan pelarut, stabil
- Syarat cahaya:  
sinar monokromatis







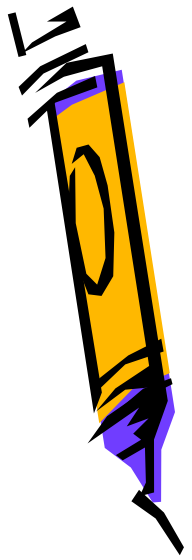
C

- Bila bekerja pada pita serapan A ( $\lambda_{maks}$ ), maka  $\epsilon$  tidak berubah banyak, kurva lurus, mengikuti hk L-B
- , Bila bekerja pada pita serapan B (bukan  $\lambda_{maks}$ ), maka simpangan besar,  $\epsilon$  berubah pada setiap perubahan  $\lambda$
- Bila bekerja pada  $\lambda_{maks}$ , keberulangan pengukuran serapan sangat baik




• Syarat kejernihan: tidak ada cahaya yang disebar/dibiaskan

# Kesalahan pada analisis kuantitatif (kesalahan fotometri)

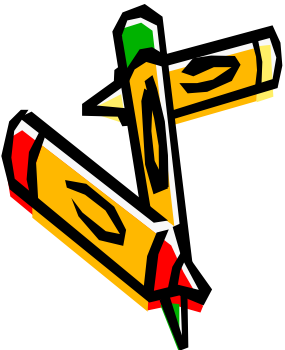


$$\text{HK L-B: } -\log T = \varepsilon B \cdot C$$


$$C = -\frac{1}{\varepsilon \cdot b} \log T$$

$\varepsilon, b$  konstan sehingga kesalahan  $C$  terukur disebabkan oleh kesalahan  $dT$  dari  $T$  terukur

Diferensiasi, dibagi  $C$



$$\frac{dC}{C} = -\frac{1}{\varepsilon \cdot b \cdot C} \frac{(\log e) dT}{T} = \frac{\log e}{T \log T} dT$$

$$E = 2,718 ; \log e = 0,434$$

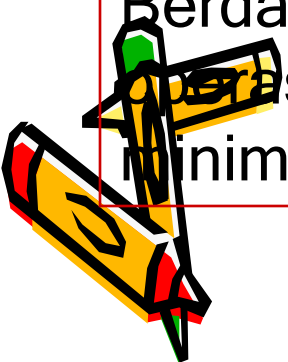
$$\frac{dC}{C} = \frac{0,434}{T \log T} dT \Rightarrow \frac{\Delta C}{C} = \frac{0,434}{T \log T} \Delta T$$

$\frac{\Delta C}{C}$  = Kesalahan relatif konsentrasi karena kesalahan pengukuran T

Latihan :

1. Hitunglah kesalahan relatif pengukuran konsentrasi pada nilai pembacaan %T = 20 dan 80
2. Tentukan pada %T berapa kesalahan relatif konsentrasi terjadi paling kecil

Berdasarkan perhitungan: daerah %T operasional dengan kesalahan relatif minimal adalah antara (20 - 65 ) %T



%  
kesalahan  
Dalam  
konsentras  
i, C

