

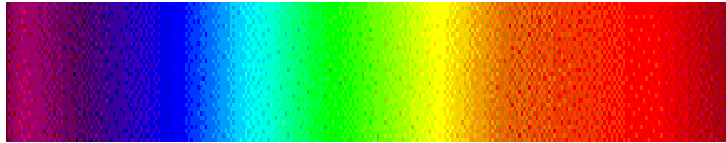
SPEKTROFOTOMETER INFRAMERAH

Oleh
Anna Permanasari

(6a)

Visible

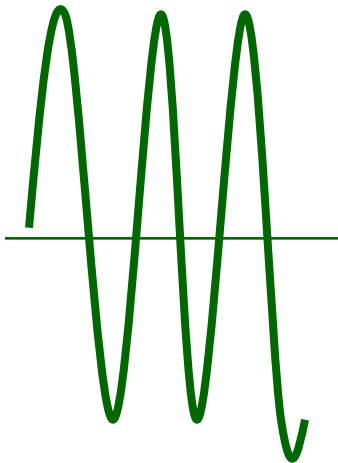
Ultraviolet



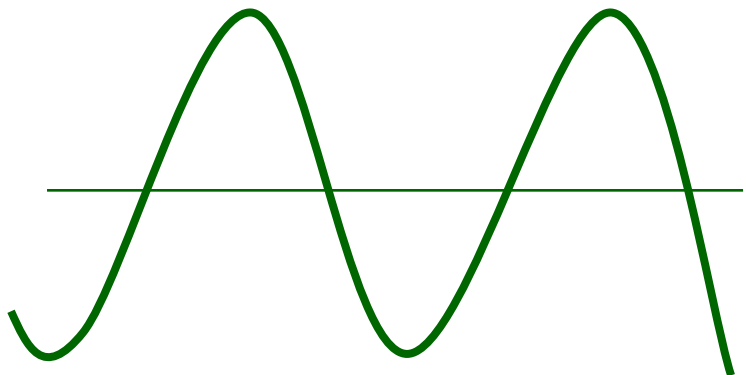
Infrared



λ



panjang gelombang, λ



Lebih panjang

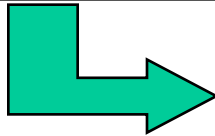
SPEKTROFOTOMETER INFRA MERAH

Pengukuran serapan IR oleh suatu molekul sebagai fungsi dari frekuensi (bil. Gelombang)

Teknik: Spektrofotometri IR



Alat: Spektrofotometer IR



Hasil: Spektra IR

Sinar IR : Sir William Herschell (1800)

Daerah IR : 0,75 – 300 μm atau 13000 – 33 cm^{-1} (ν)

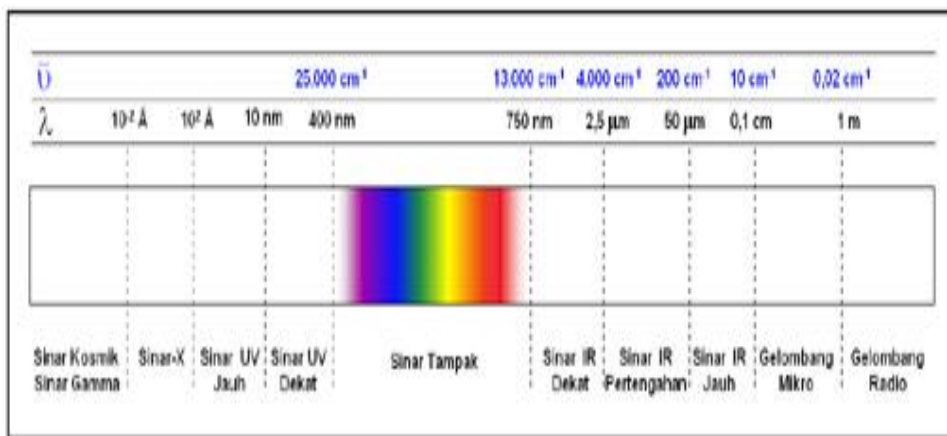
Pengukuran lazim : 2,5 – 15 μm atau 4000 – 667 cm^{-1}

Pembagian daerah IR

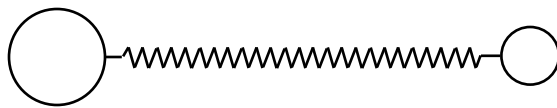
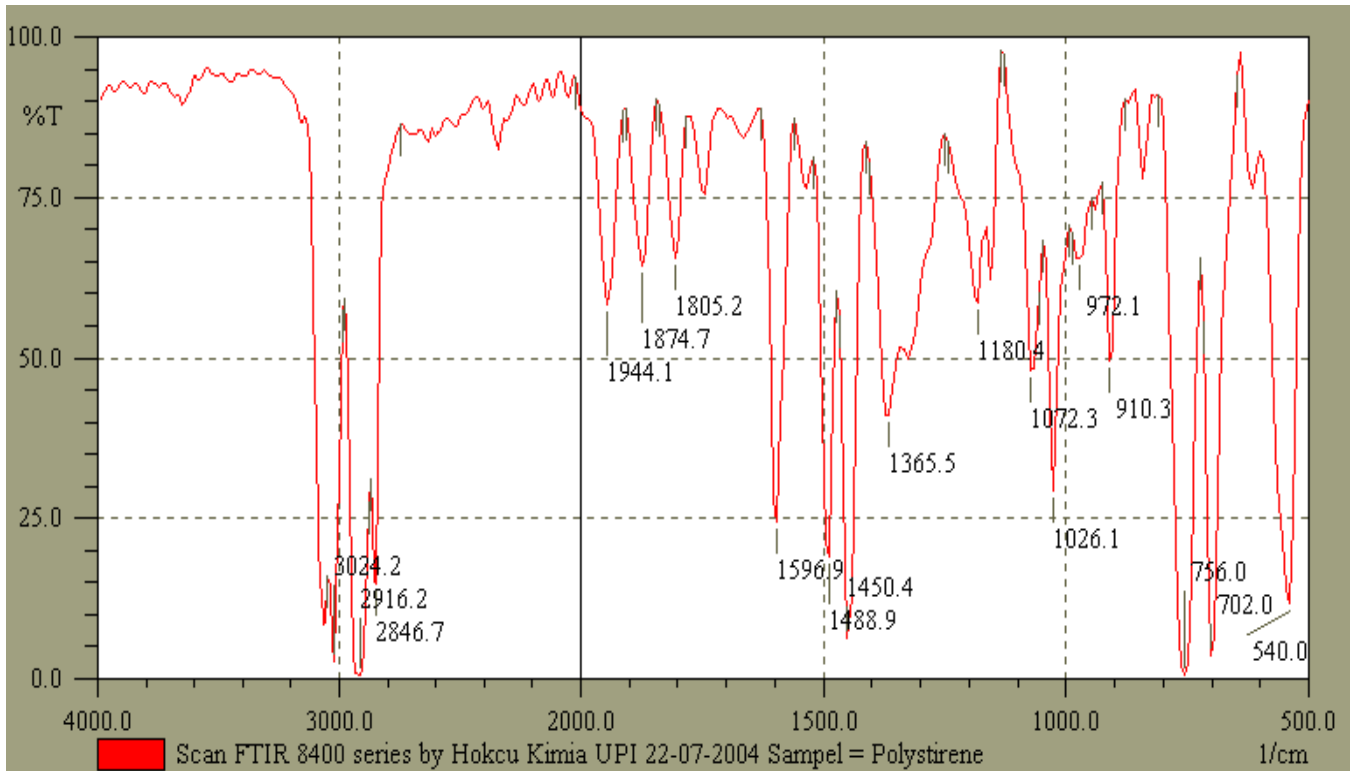
NO	Daerah IR	Rentang λ , μm	Rentang bil gel, cm^{-1}
1	Dekat	0,75 – 2,5	13.000 – 4000
2	Pertengahan	2,5 – 50	4.000 – 200
3	Jauh	50 - 100	200 - 10

Jenis-jenis Sinar

Penandaan	Panjang Gelombang		Frekwensi, Hz	Bilangan Gelombang, cm^{-1}
	Satuan Umum	Meter		
Sinar - X	$10^4 - 10^4 \text{ \AA}$	$10^{12} - 10^8$	$10^{20} - 10^{16}$	
Ultra Ungu Jauh	10 - 200 nm	$10^{12} - 2 \times 10^7$	$10^{16} - 10^{15}$	
Ultra Ungu Dekat	200 - 400 nm	$2 \times 10^7 - 4,0 \times 10^7$	$10^{15} - 7,5 \times 10^{14}$	
Sinar Tampak	400 - 750 nm	$4,0 \times 10^7 - 7,5 \times 10^7$	$7,5 \times 10^{14} - 4 \times 10^{14}$	25.000 - 13.000
Infra Merah Dekat	0,75 - 2,5 μm	$7,5 \times 10^7 - 2,5 \times 10^6$	$4 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{14}$	13.000 - 4.000
Infra Merah Pertengahan	2,5 - 50 μm	$2,5 \times 10^6 - 5,0 \times 10^5$	$1,2 \times 10^{14} - 6 \times 10^{12}$	4.000 - 200
Infra Merah Jauh	50 - 1.000 μm	$5,0 \times 10^5 - 1 \times 10^3$	$6 \times 10^{12} - 10^{11}$	200 - 10
Gelombang Mikro	0,1 - 100 cm	$1 \times 10^3 - 1$	$10^{11} - 10^8$	$10 - 10^{-2}$
Gelombang Radio	1 - 1.000 m	$1 - 10^3$	$10^8 - 10^5$	



Spektra FTIR Polistiren



Prinsip:

- Penyerapan sinar IR oleh molekul/ikatan yang bervibrasi
- Penyerapan sinar IR menyebabkan berubahnya frekuensi vibrasi
- sinar yang diserap karakteristik untuk setiap ikatan

Kegunaan

- Analisis kualitatif (gugus fungsi)

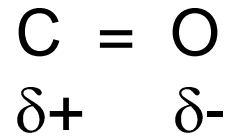
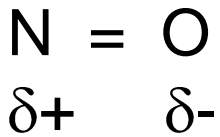
serapan khas untuk setiap ikatan dalam gugus

- Analisis kuantitatif

jarang dilakukan karena spektra IR rumit

Dasar: konsentrasi sebanding dengan serapan

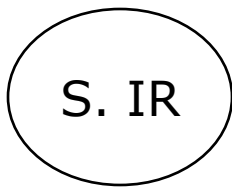
Penyerapan sinar IR oleh molekul



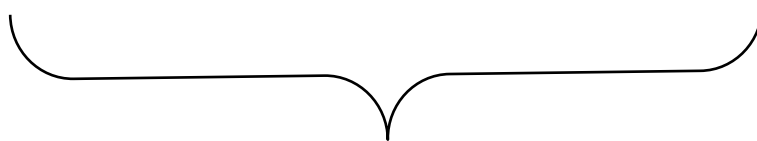
Momen dipol



Medan listrik berisolasi

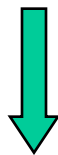


Medan listrik bolak balik



Berinteraksi bila

$$\nu_{\text{Sinar}} = \nu_{\text{vibrasi mlk}}$$



Energi sinar diserap oleh molekul



Amplitudo vibrasi berubah

Jenis-jenis vibrasi molekul

Vib. Ulur
(Stretching)

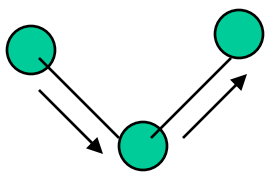
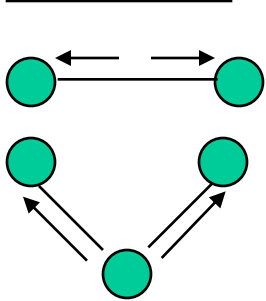
Vib. Tekuk

simetris

asimetris

Dlm bidang

Keluar bidang

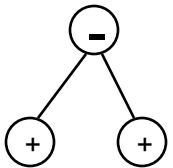
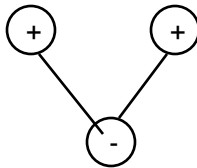
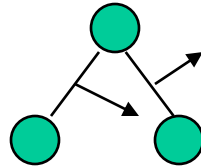
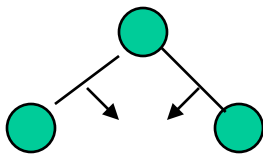


Scissoring

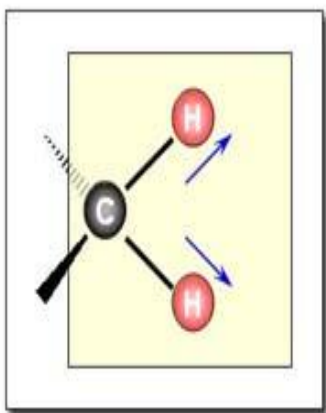
Rocking

Wagging

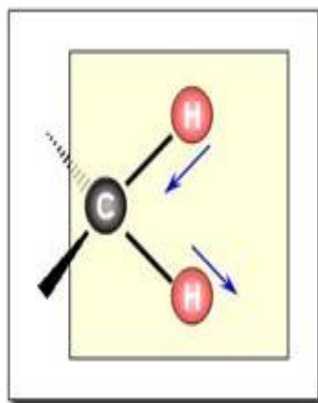
Twisting



+ ke atas bidang - ke bawah bidang

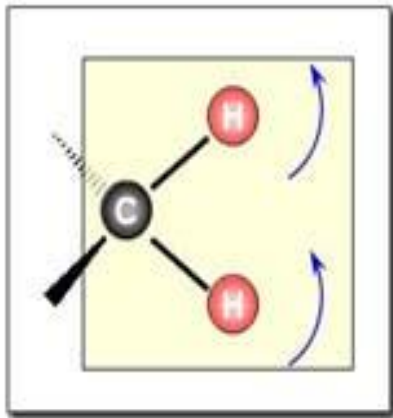


Regangan Simetri

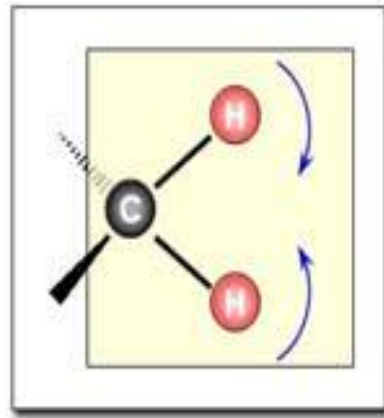


Regangan Asimetri

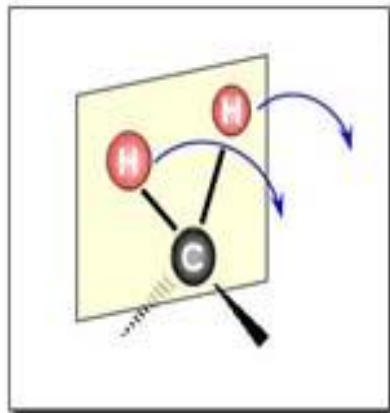
Jenis-jenis Vibrasi



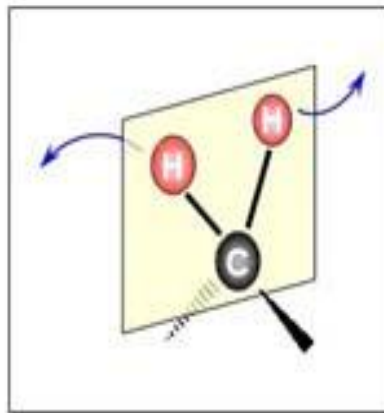
Vibrasi Goyangan



Vibrasi Guntingan



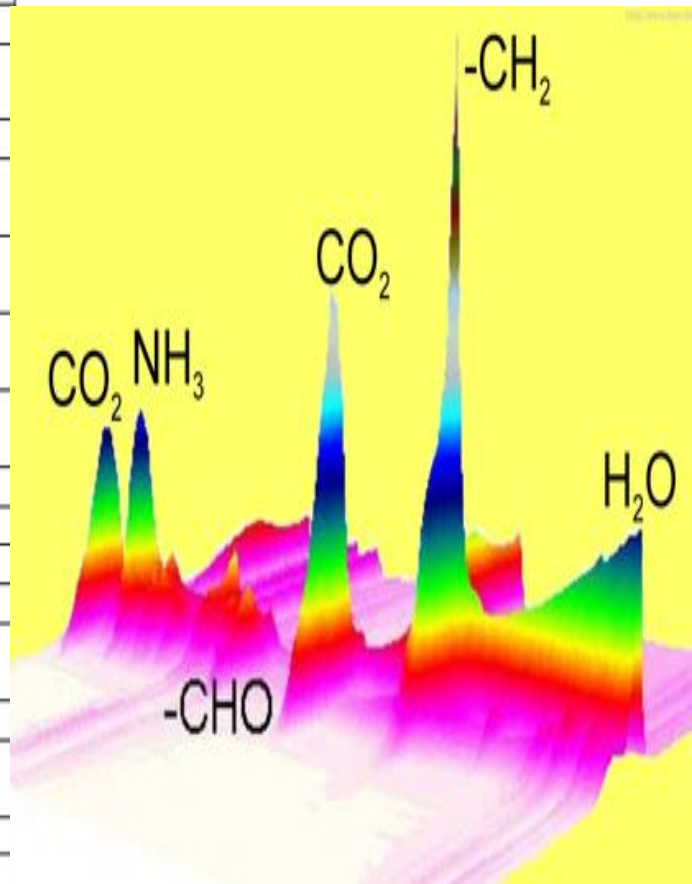
Vibrasi Kibasan



Vibrasi Pelintiran

Jenis-jenis Vibrasi

Frekuensi (cm ⁻¹)	Golongan	Jenis Vibrasi ^a
3040	Metilena	Vibrasi regangan C-H dari cincin siklo propana
2962	Metil	Vibrasi regangan asimetris dari ikatan C-H
2926	Metilena	Vibrasi regangan asimetris dari ikatan C-H
2890 ^b	-CH tersier	Vibrasi regangan dari ikatan C-H
2872	Metil	Vibrasi regangan simetris dari ikatan C-H
2853	Metilena	Vibrasi regangan simetris dari ikatan C-H
1467	Metilena	Vibrasi bengkokan C-H dari rantai metilena lurus
1460	Metil	Vibrasi bengkokan asimetris dari ikatan C-H
1455	Metilena	Vibrasi bengkokan C-H dari cincin siklo pentana
1452	Metilena	Vibrasi bengkokan C-H dari cincin siklo heksana
1397 ^c 1370 ^c	Butil tersier	Vibrasi bengkokan simetris C-H dari metil
1385 ^c 1368 ^c	Iso propil dan gem.-di-metil	Vibrasi bengkokan simetris C-H dari metil
1378 ^c	Metil	Vibrasi bengkokan simetris C-H
1350 – 1150	Metilena	Vibrasi kibasan dan pelintiran C-H
1345 ^d	Iso propil	?
1305 ^e	Metilena	Vibrasi kibasan C-H
1250 1210	Butil tersier	Vibrasi goyangan C-CH ₃
1170	Iso propil	Vibrasi goyangan C-CH ₃
1141 – 1132	Metil dalam normal parafin	Vibrasi goyangan C-CH ₃
955	Iso propil	Vibrasi C-C
930 ^e	Butil tersier	Vibrasi C-C
920 ^d	Iso propil	Vibrasi C-C
835 – 739 ^e	Butil tersier	Vibrasi C-C
720 ^c	-(CH ₂)-	Vibrasi goyangan C-H

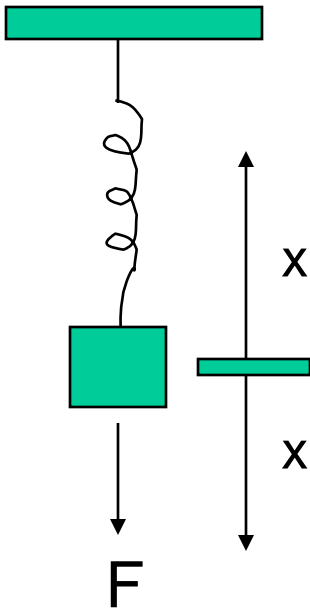


Keterangan:

- a = Semuanya berdasarkan kepada n-parafin, kecuali untuk jenis lain yang disebutkan
- b = Disimpulkan dari bukti yang ada
- c = Tidak diperiksa dalam spektrum Raman
- d = Tidak diperiksa dalam spektrum Inframerah
- e = Kuat di spektrum Raman, tetapi lemah di spektrum Inframerah

Teori vibrasi molekul

Dasar: Hk. Hooke ----- Osilator Harmonis



Benda yang melakukan
vibrasi harmonis

$F = - k x$ -----> vibrasi harmonis

Contoh : vibrasi ulur

Epot osilator harmonis : $E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} kx^2$

**Frekuensi vibrasi
harmonis**

$$\nu_m = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Di mana ν_m = frekuensi, τ = periode, k = tetapan gaya, m = massa

Vibrasi tekuk terjadi pada bilangan gelombang yang rendah, sedangkan vibrasi ulur terjadi pada bilangan gelombang yang tinggi.

Contoh soal:

Hitung kira-kira bil. Gel. Dan λ dari serapan fundamental yang disebabkan oleh vibrasi ulur gugus karbonil ?

Jawab:

$$k_{C=O} = 1,2 \cdot 10^6 \text{ dyne/cm}$$

$$\text{Massa C} = 12/6 \cdot 10^{23} \text{ g/atom} = 2 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

$$\text{Massa O} = 16/6 \cdot 10^{23} \text{ g/atom} = 2,6 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2 \pi C} \sqrt{\frac{k (m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}} = 1,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = 6,3 \text{ m}$$

Soal: Hitunglah puncak serapan fundamental yg disebabkan oleh vibrasi ulur ikatan O-H.

$$k_{OH} = 7,7 \cdot 10^5 \text{ dyne/cm}$$

Jumlah jenis vibrasi fundamental:

Molekul linier : (3N-5)

Molekul tak linier : (3N-6)

N = jumlah atom dalam molekul

Contoh : C=O , CO₂, H₂O Berapa jumlah vibrasi fundamental ?

Untuk 2 massa, m_1 dan m_2 :

$m \rightarrow \mu$ (massa tereduksi)

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}}$$

Bila molekul menyerap s. IR, maka perubahan energi vibrasinya,

$$\Delta E = h \cdot \nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}}$$

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu_m / C \longrightarrow \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}}$$

C = kec. Cahaya = $3 \cdot 10^{10}$ cm/det ; m = massa (gram)

K = tet. Gaya (dyne/cm ; $\bar{\nu}$ = bil. Gelombang (cm^{-1}))

Contoh soal:

Hitung kira-kira bil. Gel. Dan λ dari serapan fundamental yang disebabkan oleh vibrasi ulur gugus karbonil ?

Jawab:

$$k_{C=O} = 1,2 \cdot 10^6 \text{ dyne/cm}$$

$$\text{Massa C} = 12/6 \cdot 10^{23} \text{ g/atom} = 2 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

$$\text{Massa O} = 16/6 \cdot 10^{23} \text{ g/atom} = 2,6 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2 \pi C} \sqrt{\frac{k (m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}} = 1,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = 6,3 \text{ m}$$

Soal: Hitunglah puncak serapan fundamental yg disebabkan oleh vibrasi ulur ikatan O-H.

$$k_{OH} = 7,7 \cdot 10^5 \text{ dyne/cm}$$

Jumlah jenis vibrasi fundamental:

Molekul linier : (3N-5)

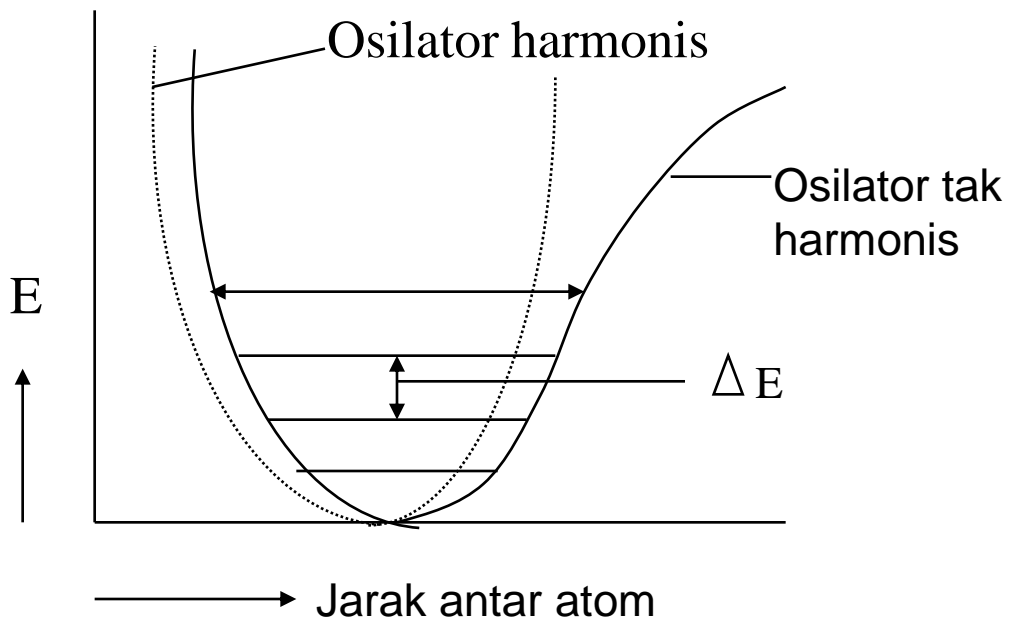
Molekul tak linier : (3N-6)

N = jumlah atom dalam molekul

Contoh : C=O , CO₂, H₂O Berapa jumlah vibrasi fundamental ?

Apakah molekul-molekul selalu mengikuti osilasi harmonis ?

Pada keadaan dasar → Sesuai dengan osilator harmonis



Akibat sifat osilator tak harmonis

- Muncul puncak-overtone pada $\bar{\nu}$ 2-3x lebih besar , tetapi intensitas kecil
- Terjadi "coupling vibrasi, menyebabkan terjadi pergeseran nilai $\bar{\nu}$ (>)

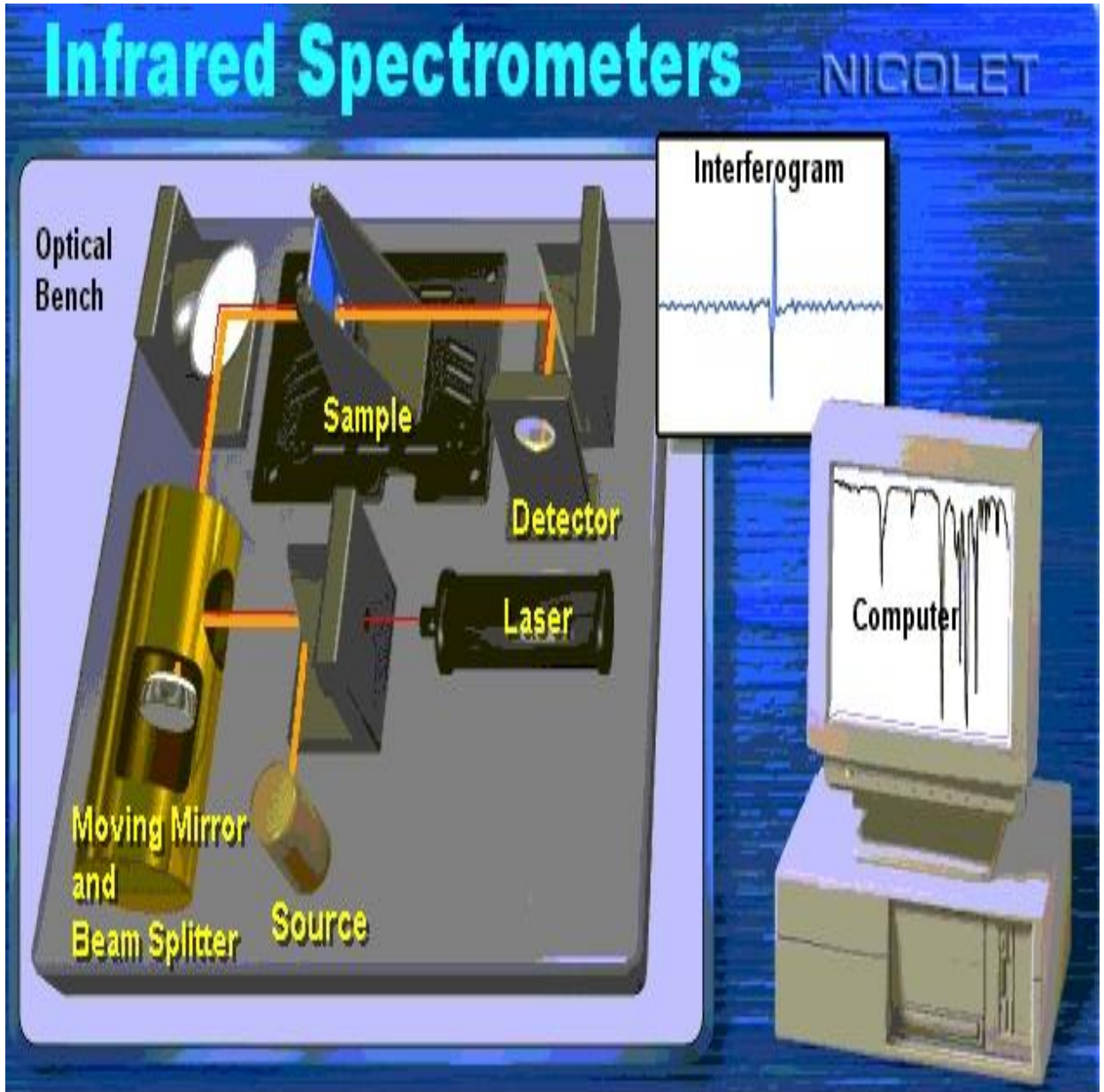
Contoh: molekul CO_2 → $\bar{\nu}$ perhitungan = 1700 cm^{-1}

$\bar{\nu}$ sebenarnya = 2330 dan 667 cm^{-1}

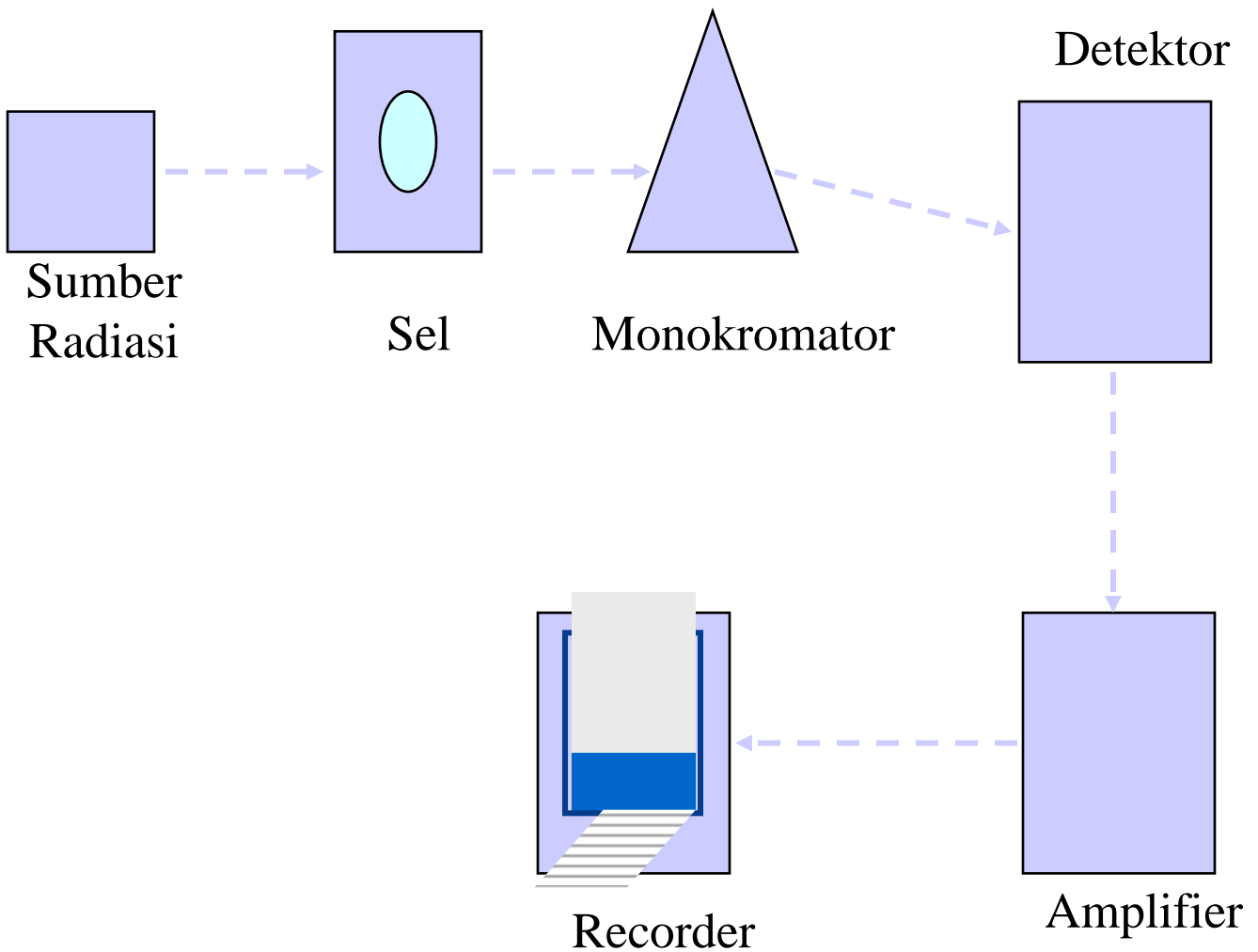
INSTRUMENTASI - FTIR



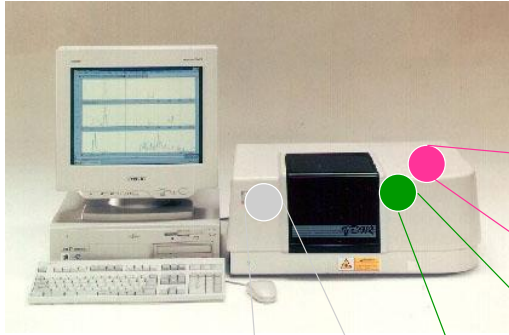
SPEKTROFOTOMETER INFRA MERAH



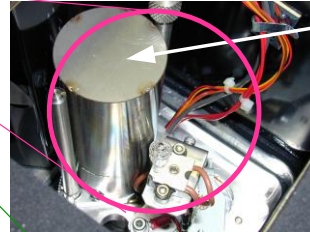
SKEMA SPEKTROFOTOMETER IR



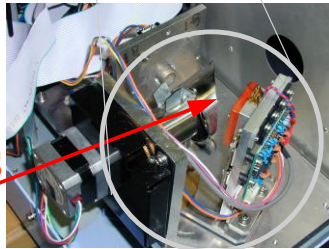
Instrumentasi



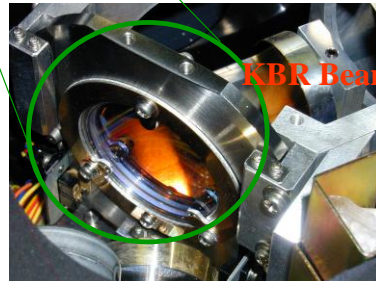
**Light Source
Ceramics**



**Detector
DLATGS**



KBR Beam Splitter Unit



Instrumentasi

Sama dengan spekt. Uv/vis, kecuali sumber sinar, detektor dan sel cuplikan

- 1. Sumber sinar** → Nernst glower: Lampu dari osida lantanida dengan kawat Pt
→ Batang SiC (5x0,4 cm) (globar)
→ Kawat Ni/Cr

(semuanya menggunakan sumber arus listrik)

2. Tempat sampel (sample holder)

✚ Larutan : pelarut: CS_2 , CCl_4 , CHCl_3 , dioksan, dimetil formamida



Hablur NaCl

✚ Cairan murni :

Window KBr



✚ padatan :cuplikan dicampur dengan bahan tembus IR, membentuk “mull” (campuran dua fasa)

- A. Teknik mull nujol : 2-5 mg cuplikan + 2 tetes minyak nujol (HK berat), gerus, diletakkan di lempeng NaCl.
- B. Teknik lempeng KBr: 1 mg cuplikan + 10 mg KBr, gerus, dipress dan dicetak, membentuk pelet KBr, dipasang dalam sel



Cara penyiapan sampel padat dengan teknik pellet KBr

Diperhatikan : Sampel tidak boleh mengandung air !!

3. Monokromator

- prisma : kristal NaCl
- grating : gelas atau plastik/Al
- Filter : untuk analisis kuantitatif

4. Detektor

1. Fotokonduktor: bahan semi konduktor PbS, PbSe, Ge
(diameter 0,8 - 2 μm)

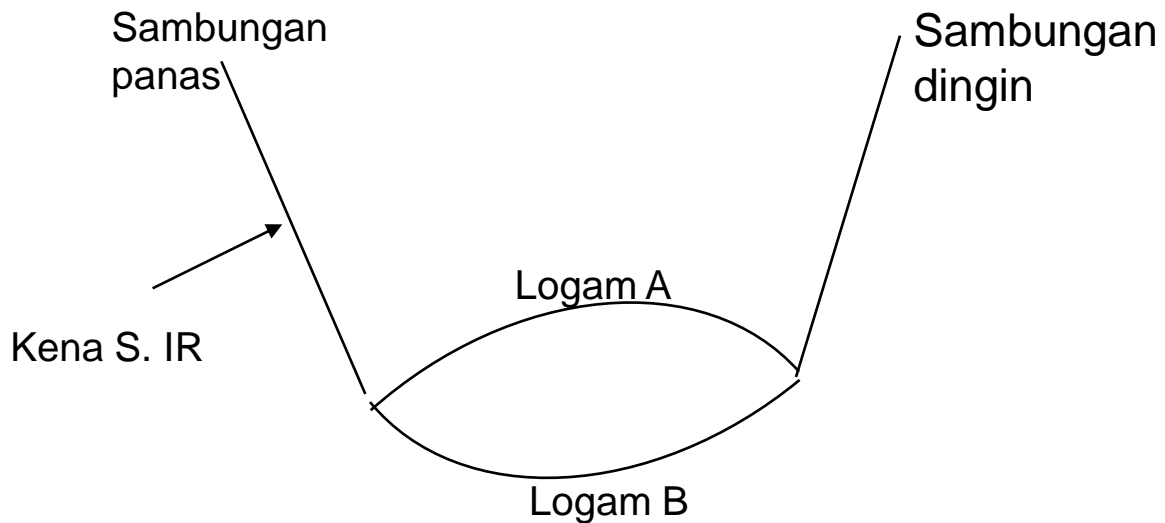
semi konduktor menyerap s.IR \longrightarrow eksitasi elektron
 \downarrow
menghantarkan arus

arus listrik sebanding dengan jumlah foton yang mencapai permukaan semikonduktor.

2. Thermal detektor : termokopel, bolometer, det. golay

TERMOKOPEL

Dasar: Efek Peltier



Respon terhadap perubahan suhu: $10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$

Beberapa jenis IR:

- Spektro-IR dispersif : monokrom prisma/grating
(analisis kualitatif)
- Spektro-IR nondispersif : monokrom filter
(analisis kuantitatif)
- Spektro – FTIR: monokrom-interferometer dgn
bantuan FT (program matematika)
analisis kuantitatif dan kualitatif

Analisis Kuantitatif (Gugus Fungsi)

Daerah radiasi IR

- Daerah gugus fungsi : khas bagi gugus-gugus fungsi ($4.000 - 1.600 \text{ cm}^{-1}$)

Daerah Spektra cm^{-1}	Kemungkinan Gugus Fungsi
3750 - 3000	O-H, N-H
3300 - 2900	C-H dari aromatik, alkuna, alkena
3000 - 2700	C≡C, N≡N
2400 - 2100	C=O dari asam karboksilat, aldehid, keton, ester, amida
1900 - 1650	=C=C= dari alifatik, aromatik atau =C=N-

- Daerah sidik jari ($1.600 - 600 \text{ cm}^{-1}$)
rumit tetapi khas untuk gugus fungsi

contoh

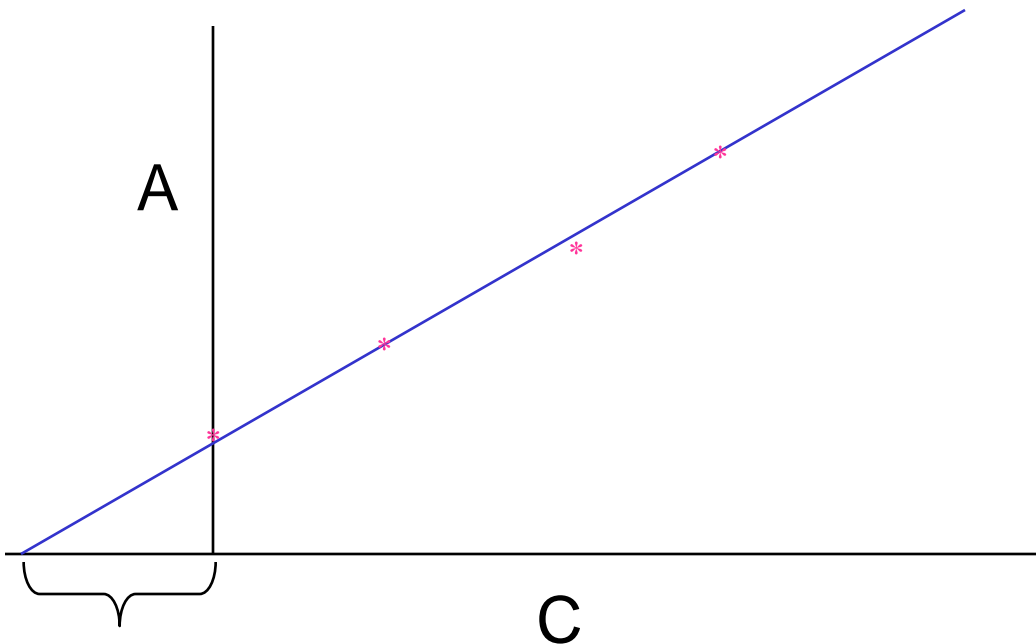
bila serapan uluran O-H alkohol atau fenol muncul dalam daerah bilangan gelombang tinggi (daerah gugus fungsi), letak pita serapan C-C-O di daerah $1260 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ sering memungkinkan menunjuk serapan O-H pada struktur khusus alkohol atau fenol

Analisis Kuantitatif

Prinsip: Hukum Lambert-Beer

$$A = \varepsilon b \cdot C.$$

Cara : kurva kalibrasi (A vs C)
teknik adisi standar.



Kalibrasi Spektrofotometer IR

1. Metode bilangan gelombang

- menggunakan film polistiren/sampel udara
- di cek ketepatan setiap puncak spektra secara berkala, terhadap spektra standar
- Puncak-puncak udara :
uap air : 3652, 3756, dan 1596 cm^{-1}
 CO_2 : 1340, 2350, 666 cm^{-1}

2. Metode 0% T:

- mengukur transmitansi zat standar yang mengabsorpsi sinar IR total (0% T)
- juga berguna untuk memeriksa sinar sesatan

ZAT	BIL-GELOMBANG (Cm-1)	TEBAL (mm)
Pelat logam	4000-2000	-
Pelat gelas	2000-1000	2
LiF	1000-700	5
CaF_2	700-400	5

3. Linieritas

- untuk keperluan analisis kuantitatif
- sampel: polistiren atau benzen
buat kurva hub. C (ketebalan) vs A
- Toleransi penyimpangan:
(20 – 80)% , untuk IR
(10 – 90)% , untuk FTIR

4. Daya pisah (resolusi:

- cek derajat pemisahan pita serapan senyawa amonia dan gas CO₂

5. Keberulangan pengukuran:

- cek keberulangan bil. Gelombang atau transmitansi (mis. 6 x pengukuran)

Keamanan alat

1. Lingkungan bebas gas korosif dan debu
2. Jangan ada gas yang menyerap pada saat pengukuran
3. Kelembaban < 60%
4. Suhu kamar: 15 – 30°C
5. Tidak kena matahari langsung
6. Tidak ada getaran
7. Tidak ada fluktuasi tegangan
8. Tidak ada induksi magnetik
9. Sumber listrik hrs memiliki beberapa frekuensi

Terimakasih