



TEKNIK SPEKTROSKOPI

Teknik Spektrokopi adalah suatu teknik fisiko-kimia yang mengamati tentang interaksi atom maupun molekul dengan radiasi elektromagnetik (REM)

Hasil interaksi tersebut bisa menimbulkan tiga kemungkinan yaitu:

- penyerapan (absorpsi),
- emisi,
- pembiasan/hamburan (scattering),

Berdasarkan interaksi yang terjadi, dikembangkan teknik-teknik analisis kimia yang memanfaatkan sifat dari interaksi.

Absorpsi menghasilkan metoda analisis:

- spektrofotometri UV/Vis
- spektrofotometri infra merah (IR)

Hamburan menghasilkan metoda

- spektrofotometri Raman

Absorpsi dan emisi melahirkan:

- fotoluminisensi fluoresensi,
- fosforesensi.

Radiasi elektromagnetik (REM)

adalah cahaya dalam semua bentuk yang beraneka ragam.

- Sinar-X
- Sinar UV
- Sinar tampak (Vis)
- Radiasi IR
- Gelombang radio dan TV

Menurut Planck:

$$E = h \nu$$

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

E = energi foton; ν = frekuensi ;

h = tetapan Planck ; λ = panjang gelombang

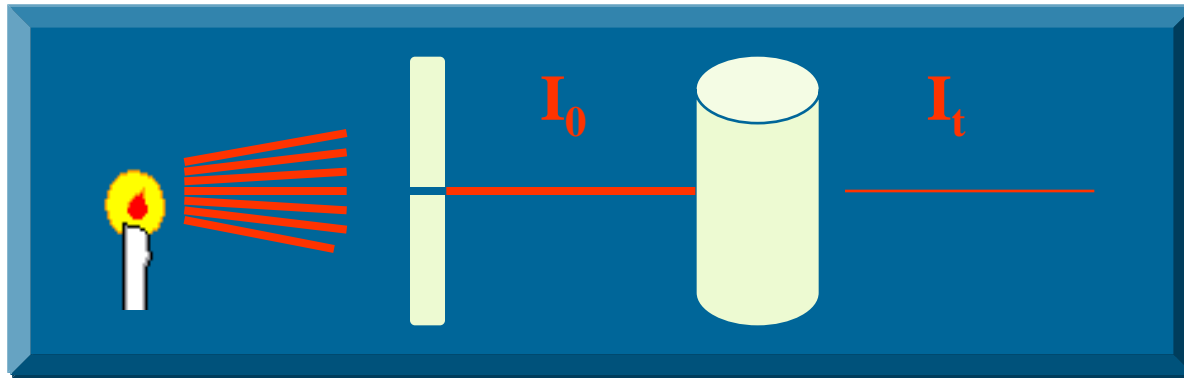


Suatu foton memiliki energi tertentu dan dapat menyebabkan transisi tingkat energi-tingkat energi yang berbeda.

Karena tiap spesies kimia mempunyai tingkat energi yang berbeda, maka transisi perubahan energinya juga berbeda.

Artinya spektrum tiap spesies kimia adalah khas

Hukum Dasar Spektroskopi



Jika suatu berkas sinar melewati suatu medium homogen, sebagian dari sinar datang (I_0) akan diabsorpsi dan sisanya akan di transmisikan (I_t)

Menurut Lambert dan Beer serta Bouger

$$T = \frac{I_t}{I_o} = 10^{-abc}$$

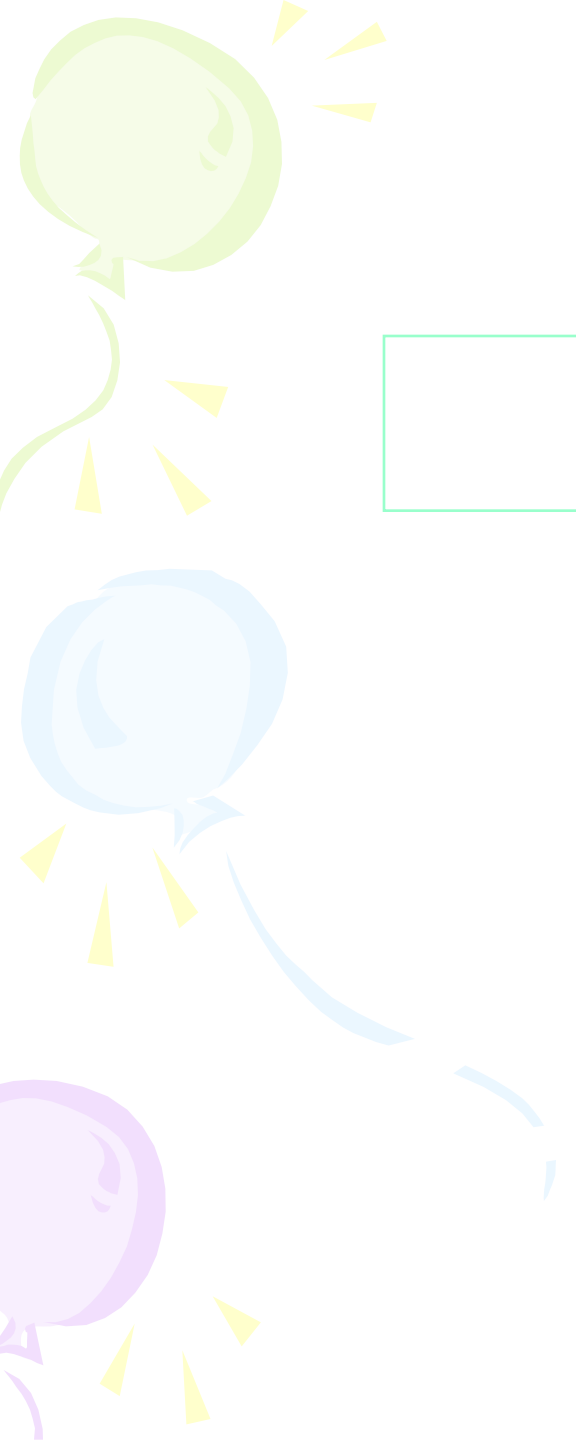
b = jarak tempuh optik; c = konsentrasi

$$\log (T) = \log \left(\frac{I_t}{I_o} \right) = - a b c$$

a = tetapan absorptivitas; T = transmitansi

$$\log \left(\frac{I}{T} \right) = \log \left(\frac{I_t}{I_o} \right) = a b c = A$$

A = absorbansi



LATIHAN SOAL
YU.....

1. Seorang mahasiswa upi melakukan pengukuran suatu larutan dengan alat spektronik 20 dan diperoleh data sebagai berikut:

% T	Absorbansi
20	
40	
60	
80	

Hitung absorbansi dari larutan tersebut



Hukum Lambert-Beer dapat ditinjau sbb:

- a. Jika suatu berkas radiasi monokromatik yang sejajar jatuh pada medium pengabsorpsi secara tegak lurus akan menurunkan intensitas berkas.
- b. Jika suatu berkas radiasi monokromatik mengenai medium yang transparan, laju pengurangan intensitas dengan ketebalan medium sebanding dengan intensitas cahaya.
- c. Intensitas berkas radiasi monokromatik berkurang secara eksponensial bila konsentrasi zat pengabsorpsi bertambah.

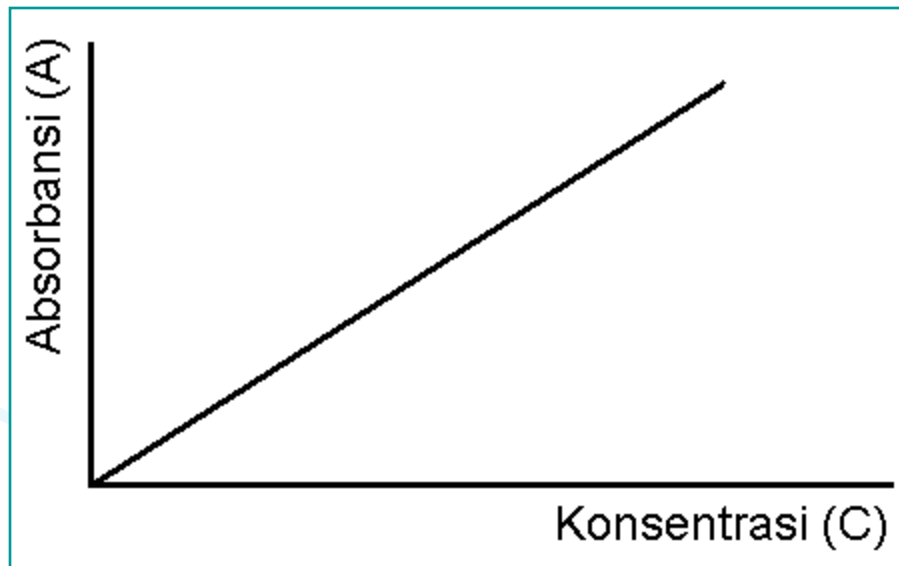


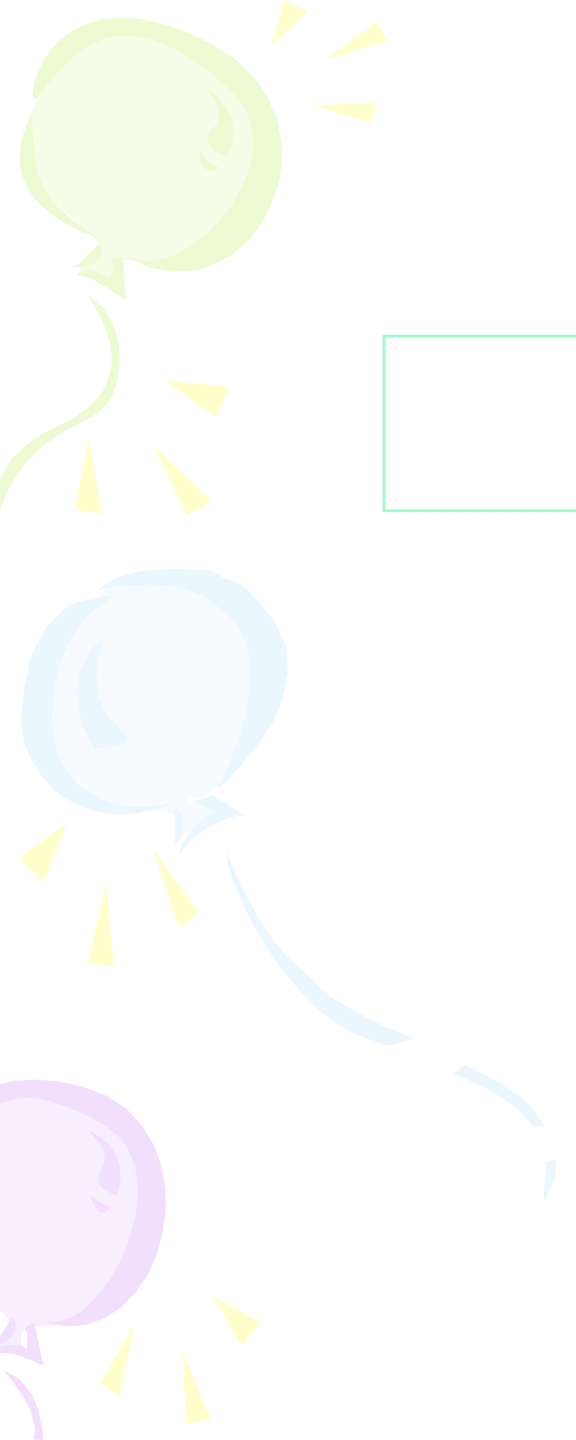
Keabsahan Hukum Lambert-Beer:

- a. Cahaya yang digunakan harus monokromatik, bila tidak maka akan diperoleh dua nilai absorbansi pada dua panjang gelombang.
- b. Tidak berlaku untuk larutan yang pekat, keruh bersifat memancarkan pendar-fluor.
- c. Selama pengukuran tidak terjadi reaksi polimerisasi, hidrolisis, asosiasi atau disosiasi.

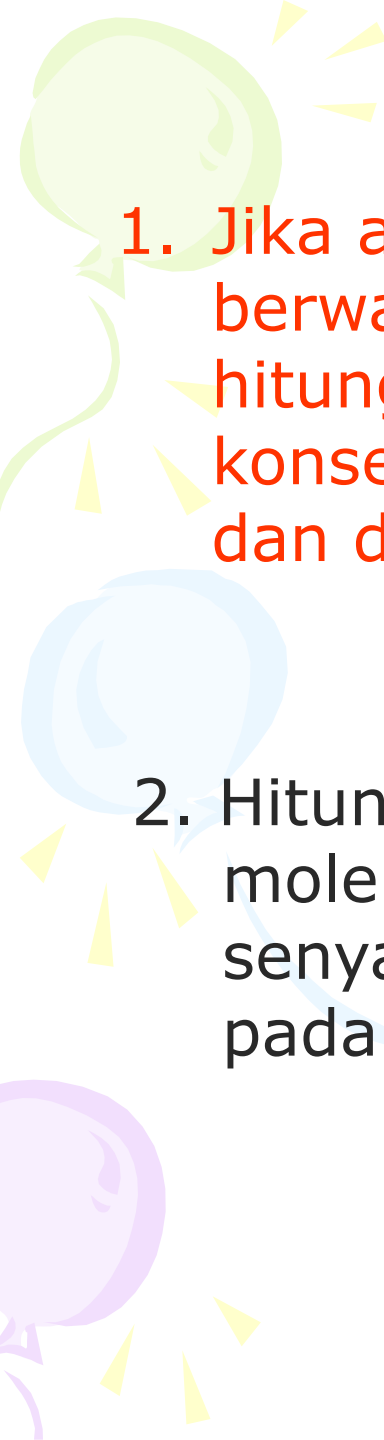
Jika suatu sistem mengikuti Hukum Lambert-Beer:

Grafik hubungan antara absorbansi(A) terhadap konsentrasi (C) akan menghasilkan garis lurus melalui titik (0,0).





LATIHAN SOAL
YU.....



1. Jika absorbtivitas molar suatu kompleks berwarna pada 240 nm adalah $3,20 \times 10^3$, hitung absorbansi suatu larutan dengan konsentrasi $5,0 \times 10^{-5}$ M bila lebar selnya 50 nm dan diukur pada 240 nm.

2. Hitung absorbtivitas suatu senyawa bermassa molekul 144 jika 1×10^{-g} g.mL larutan senyawa tersebut mempunyai absorbansi 0,400 pada sel 1 cm.

Spektrometer Dan Spektrofotometer

Untuk keperluan teknik analisis spektroskopi digunakan instrumen sebagai pengukur sinyal hasil interaksi materi dengan REM, yaitu

1. Spektrometer

Spektrometer adalah instrumen yang menggunakan monokromator celah.

2. Spektrofotometer

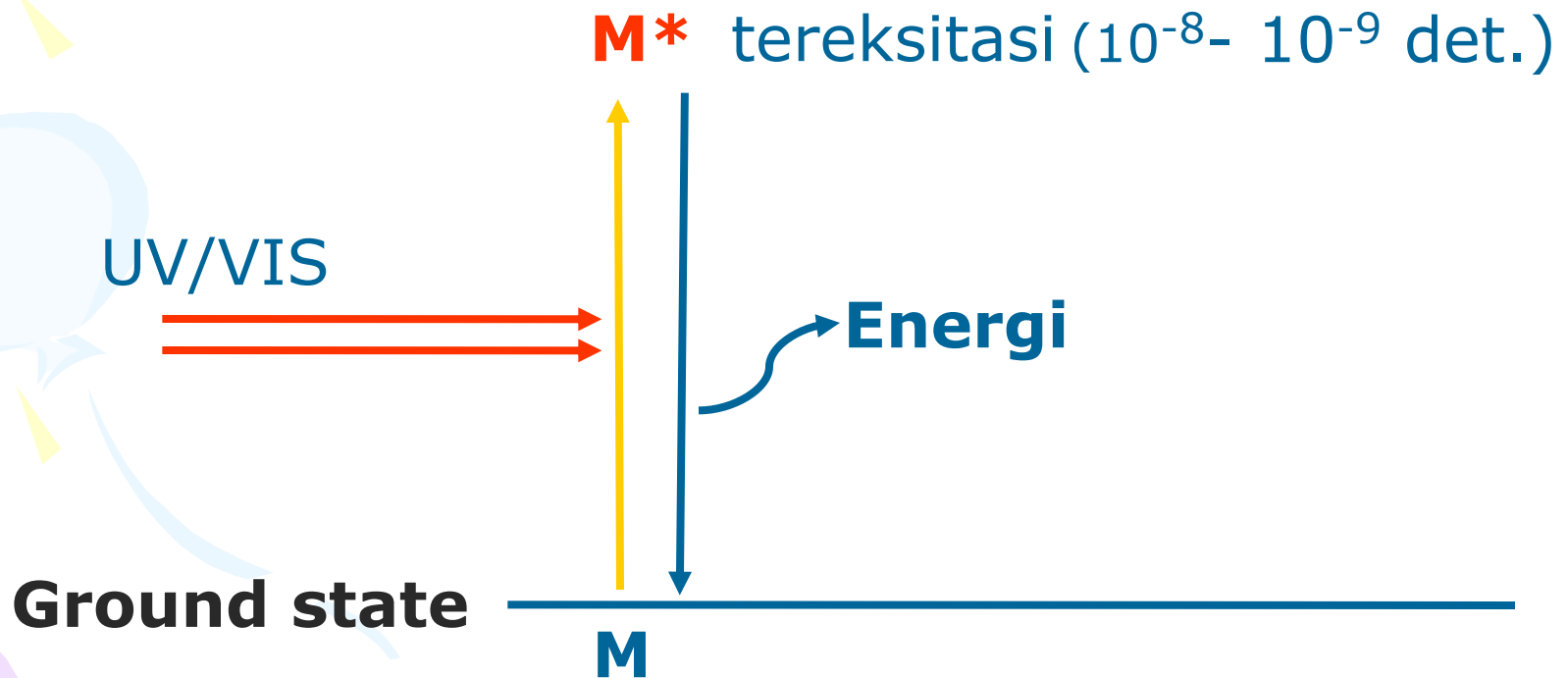
Spektrofotometer adalah spektrometer yang dilengkapi detektor yang bersifat fotolistrik.

SPEKTROFOTOMETRI UV-VIS

Spektrofotometri UV/Vis adalah teknik analisis spektroskopi yang memakai sumber radiasi elektromagnetik ultra violet dekat (190 – 380) dan sinar tampak (380 – 780) dengan menggunakan instrumen spektrofotometer.

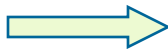
Spektrofotometri UV/Vis melibatkan energi elektronik yang cukup besar pada molekul yang dianalisis, sehingga spektrofotometer UV/Vis lebih banyak dipakai untuk analisis kuantitatif dibanding kualitatif.

Interaksi Materi dengan cahaya UV/Vis





Absorpsi UV/Vis



**Eksitasi/transisi
e bonding**



Molekul zat organik

Orbital π , σ , n

Serapan khas untuk setiap senyawa

Terdapat tiga macam distribusi elektron di dalam suatu molekul organik, yaitu

- Orbital elektron phi (π)
- Orbital elektron sigma (σ)
- Orbital elektron tidak berpasangan (n)

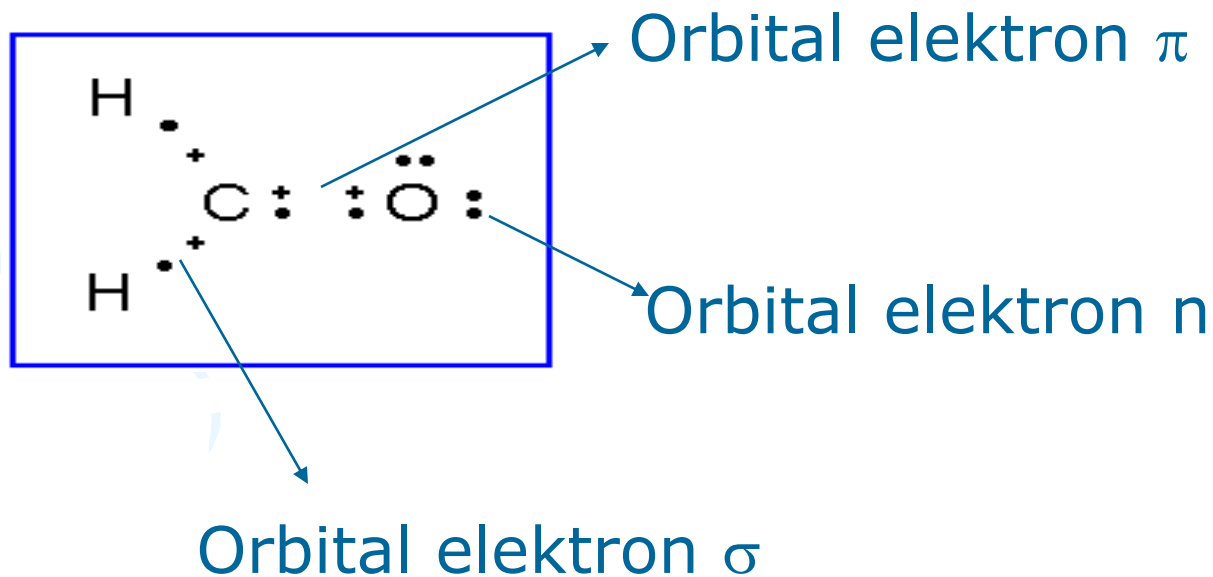
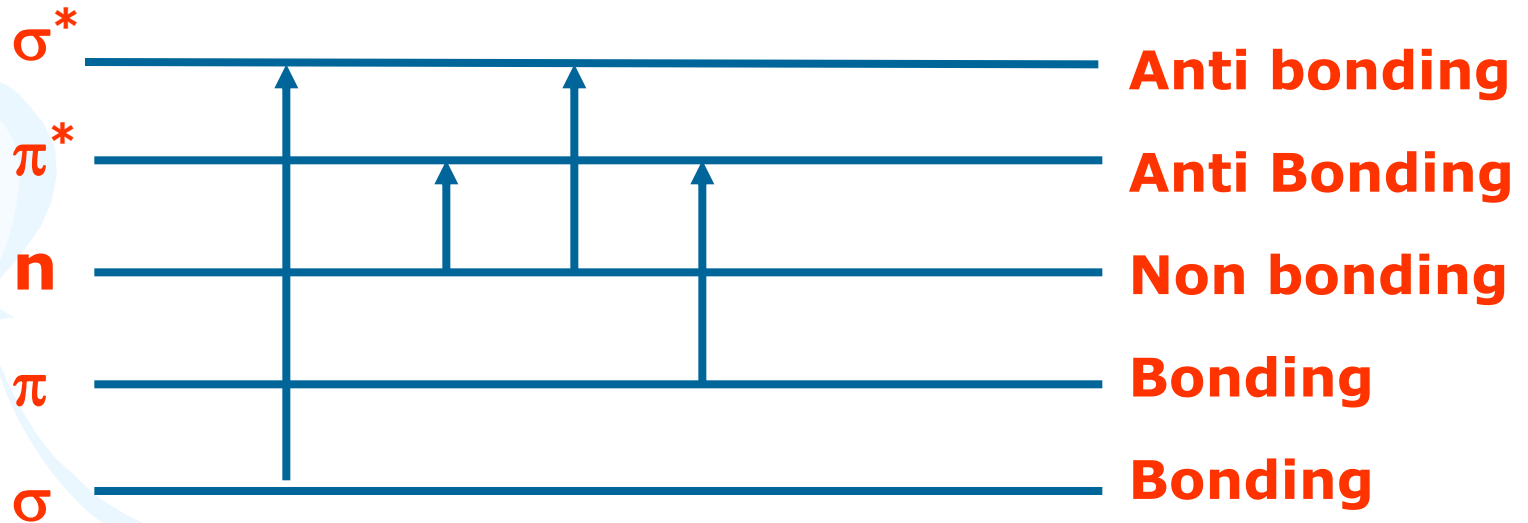


Diagram tingkat energi elektronik



Jenis-jenis transisi:

1. Transisi $\sigma - \sigma^*$:

Jauh , energi $>$, λ_{maks} kecil

< 150 nm, UV vakum, sukar diamati

Contoh:

CH_4 C-C, C-H ($\lambda_{\text{maks}} = 125$ 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 <, λ 150 – 250 nm (ϵ rendah)

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

3. Transisi $n - \pi^*$:

E kecil, λ panjang, 200-700 nm $\epsilon = 10-100$

4. Transisi $\pi - \pi^*$:

Seny.org tak jenuh, $\epsilon = 1000-10.000$

Pergeseran λ :

1. Pengaruh pelarut:

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

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

2. Pengaruh konjugasi: menyebabkan tk.

Energi orbital π^* turun, energi $<, \lambda \text{ maks} >$
(pergeseran batokhromik)

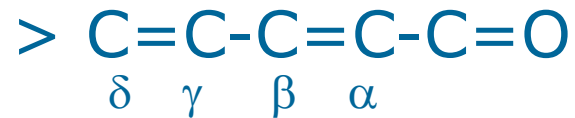
Apa yang dimaksud dengan ikatan terkonjugasi ?

Berikan contoh senyawa terkonjugasi !!

Prediksi λ 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 α alkil

12 nm untuk β alkil

18 nm untuk δ dan γ

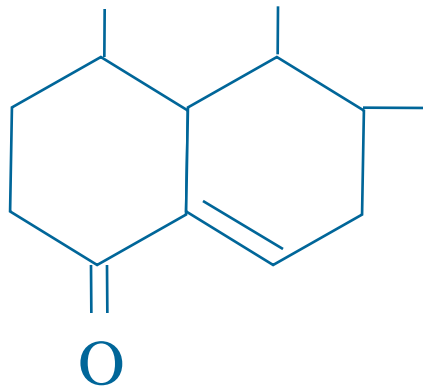
30 nm untuk ekstra $C=C$

5 nm untuk bentuk ekso

Prediksi λ_{maks} untuk senyawa berikut:



2.



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

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

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

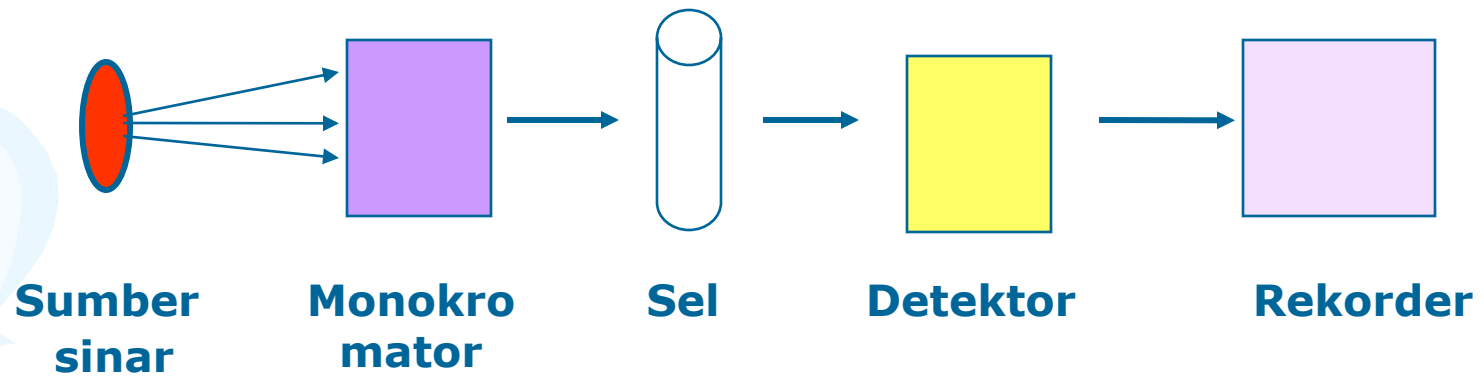
Auksokrom: gugus fungsi yang tidak menyerap di daerah UV tapi dapat menggeser puncak kromofor.

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

Contoh: nitrat, nitrit, karbonat.

Instrumentasi Spektrofotometer UV/Vis

Bagan alat



Analisis kuantitatif

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

1). Cara perbandingan:

Membandingkan A sampel dengan A standar yang diketahui konsentrasinya

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

2). Cara adisi standar:

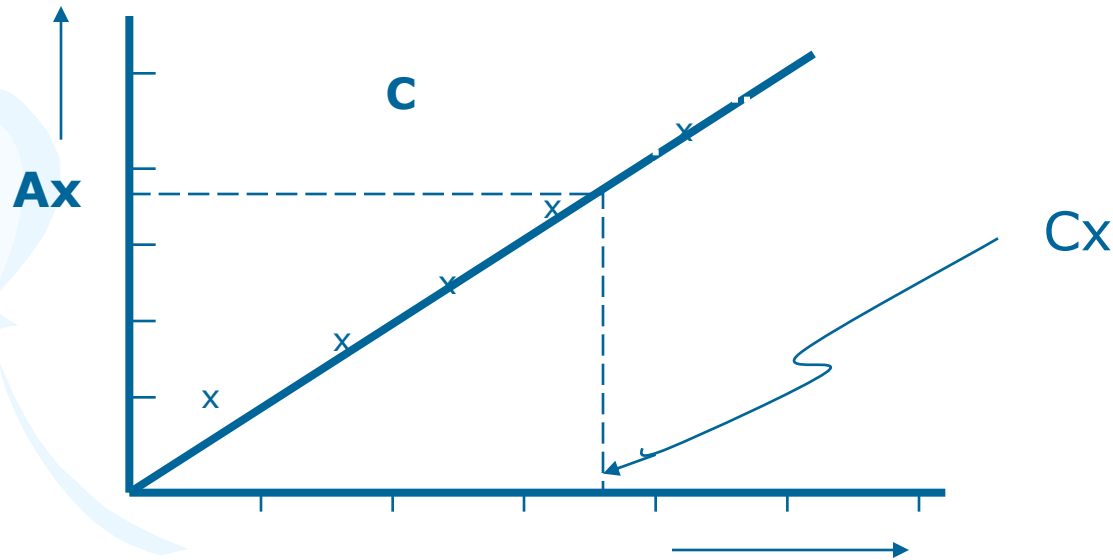
standar \rightarrow ukur A_s

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

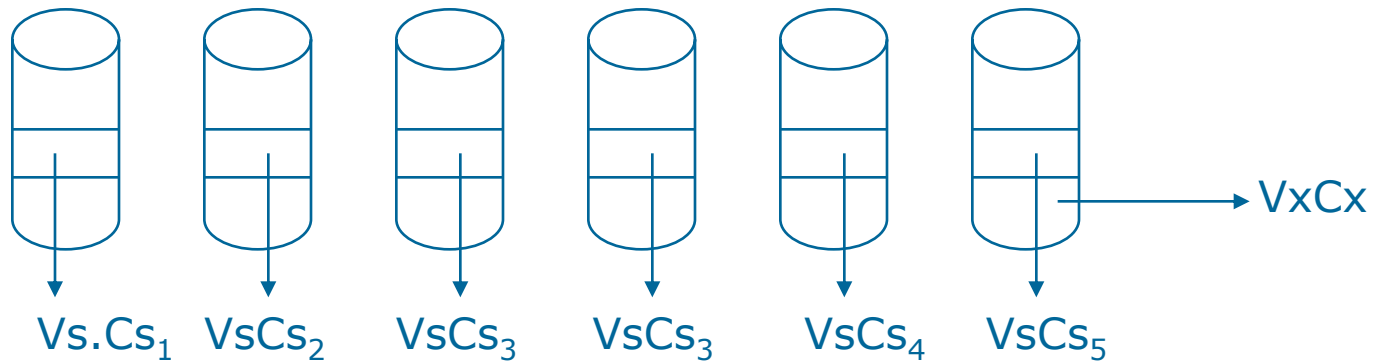
Perhatikan pengaruh pengenceran !!!!

3). Cara kurva kalibrasi:

Membuat kurva kalibrasi (C vs A)



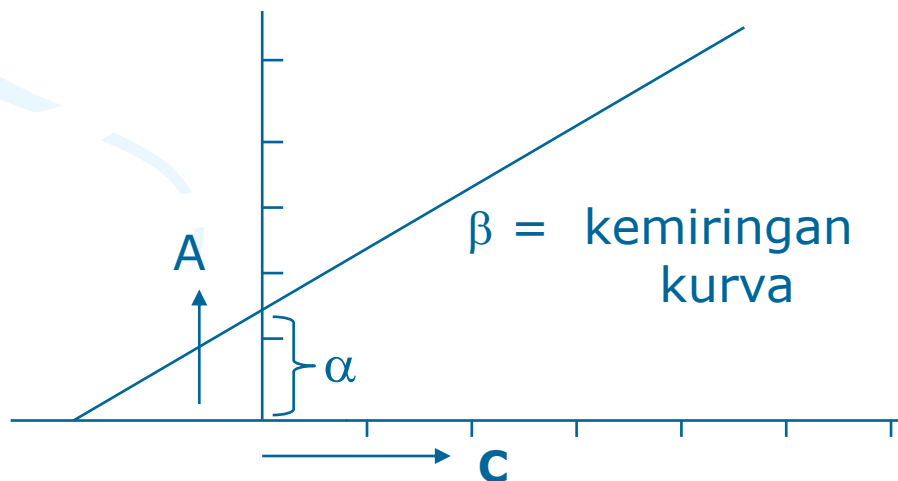
4). Cara standar internal:



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

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

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



Analisis multi komponen

Syarat: komponen² tidak saling berinteraksi

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

Contoh : campuran Ni²⁺ dengan Co²⁺

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

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

Harus dicari 4 ϵ 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)

