

Spektrometri Ultra Violet/Sinar Tampak (UV-Vis)

Dra. Zackiyah, M.Si.



PENDAHULUAN

Di dalam Kimia Analitik I Anda sudah mempelajari analisis kualitatif dan kuantitatif secara konvensional. Sebagai pengembangan dari metode konvensional adalah metode analisis modern (instrumental) di antaranya adalah teknik spektrometri ultra violet dan sinar tampak. Metode ini lebih sensitif dari metode konvensional dimana sampel dalam jumlah kecil (ppm) sudah dapat terdeteksi.

Modul ini merupakan kelanjutan dari modul analitik I dan II oleh karena itu Anda harus memahami betul konsep-konsep dalam kimia analitik I dan II terutama dalam perhitungan konsentrasi.

Untuk mempermudah Anda dalam mempelajari modul ini, maka materi dalam modul ini disajikan dalam tiga kegiatan belajar (KB).

- Kegiatan Belajar 1. Dasar-dasar spektrometri serapan UV-Vis.
Kegiatan Belajar 2. Prinsip dasar pengukuran dengan teknik spektrometri UV-vis.
Kegiatan Belajar 3. Aspek kuantitatif dalam metode spektrometri.

Setelah mempelajari modul ini, secara umum Anda diharapkan dapat memahami dasar-dasar spektrometri serapan UV-Vis, prinsip dasar pengukuran dengan teknik spektrometri UV-vis dan aspek kuantitatif dalam metode spektrometri. Secara khusus, setelah mempelajari modul ini Anda diharapkan mempunyai kemampuan sebagai berikut.

1. menjelaskan jenis transisi yang terjadi berdasarkan interaksi materi dengan jenis energi tertentu;
2. menjelaskan hubungan antara energi dengan panjang gelombang;
3. memprediksi panjang gelombang maksimum suatu senyawa berdasarkan data λ baku;

4. menerapkan Hk. Lambert-Beer dalam perhitungan kimia;
5. menjelaskan prinsip pengukuran dengan teknik spektrofotometri UV/Vis;
6. menjelaskan instrumentasi spektrofotometer UV/ Vis;
7. membedakan spektrofotometer *single beam* dan *double beam*;
8. menjelaskan teknik analisis kuantitatif dengan metode spektrofotometri UV/ Vis;
9. memprediksikan kurva titrasi fotometri;
10. menentukan konsentrasi analit berdasarkan teknik analisis multi Komponen.

Dalam modul ini, akan dipelajari dasar-dasar spektrometri serapan UV/Vis, prinsip dasar pengukuran dengan teknik spektrofotometri UV/ Vis, aspek kuantitatif dalam metode spektrofotometri UV/Vis. Untuk dapat memahami spektrofotometri UV/Vis, Anda dituntut untuk memahami interaksi energi dengan materi, hukum dasar serapan, cara kerja komponen-komponen dalam spektrofotometer UV/Vis serta teknik pengukuran spektrofotometer UV/Vis.

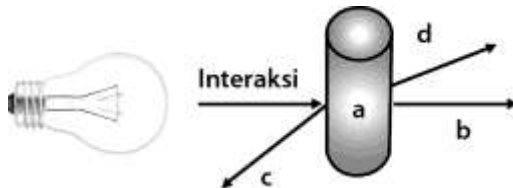
KEGIATAN BELAJAR 1

Dasar-dasar Spektrofotometri UV/Vis

INTERAKSI MATERI DENGAN ENERGI

Cahaya dapat dipandang sebagai bentuk gelombang dan sebagai foton yang mempunyai energi (E) sebesar : $E = h \cdot \nu$, dimana h adalah tetapan Plank ($6,6 \times 10^{-27}$ Erg) dan ν adalah frekuensi

Coba perhatikan gambar berikut di bawah ini.



Gambar 1.1
Interaksi Energi dengan Materi

Jika suatu energi cahaya mengenai suatu materi maka akan ada beberapa kemungkinan, yaitu

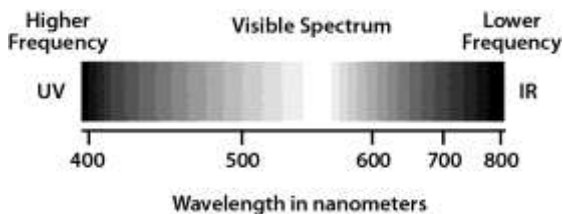
1. absorpsi,
2. transmisi,
3. refleksi,
4. difraksi.

Absorpsi radiasi cahaya oleh materi terjadi karena adanya transisi tingkat energi elektronik (UV-Vis), tingkat energi vibrasi (IR), tingkat energi rotasi (gelombang mikro), induksi magnet dengan ekspos inti atau elektron pada medan magnet (NMR/ESR, Gelombang radio/mikro).

Spektrometri ultraviolet/sinar tampak menyangkut absorpsi sinar ultraviolet/sinar tampak oleh molekul yang menyebabkan promosi elektron dari keadaan dasar (*ground state*) ke keadaan tereksitasi (*exited state*). Umur keadaan tereksitasi ini sangat pendek, yaitu $10^{-8} - 10^{-9}$ detik dan molekul kembali ke keadaan dasar lagi. Absorpsi sinar ultraviolet dan sinar tampak

pada umumnya menghasilkan eksitasi elektron bonding sehingga panjang gelombang absorpsi maksimum dapat dikorelasikan terhadap jenis ikatan yang terdapat di dalam molekul yang dianalisis. Spektrometri ultraviolet dan sinar tampak berguna pada penentuan gugus fungsi senyawa organik dan analisis kuantitatif.

Radiasi sinar ultraviolet/sinar tampak berada pada panjang gelombang (λ) antara 180 dan 780 nm.



Gambar 1.2
Daerah Radiasi Sinar Tampak (Visibel)

Molekul/ion zat organik juga sejumlah anion anorganik dapat mengabsorpsi sinar ultraviolet dan sinar tampak karena mengandung elektron-elektron ikatan (elektron valensi) di orbital molekul paling luar yang dieksitasikan ke tingkat energi yang lebih tinggi. Eksitasi tersebut disertai pula oleh transisi tingkat energi vibrasi dan tingkat energi rotasi. Transisi pada sinar tampak tidak sejauh transisi pada sinar ultraviolet.

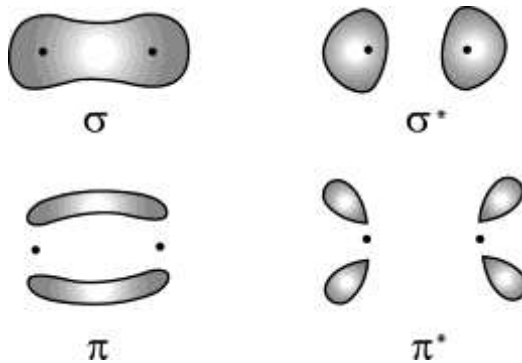
Energi yang diperlukan untuk mengeksitasikan elektron membentuk ikatan tunggal sangat tinggi sehingga sinar ultraviolet yang dapat diserap oleh molekul berikatan tunggal adalah sinar ultraviolet yang berenergi tinggi (panjang gelombangnya pendek), yaitu $\lambda < 180$ nm (sinar violet vakum). Sinar ultraviolet ini dapat diserap oleh komponen-komponen udara sehingga spektrometer yang digunakan pada pengukuran ini harus divakumkan (sulit untuk dilakukan). Akibatnya penyelidikan senyawa organik hanya dilakukan pada panjang gelombang > 180 nm.

Penyerapan sinar ultraviolet yang panjang gelombangnya > 180 nm dan penyerapan sinar tampak (380 – 780 nm) dilakukan oleh senyawa-senyawa yang mempunyai gugus-gugus fungsi yang disebut kromofor. Gugus kromofor ini mempunyai elektron valensi dengan energi eksitasi yang relatif rendah.

1. Transisi Elektron

Elektron-elektron yang berperan dalam penyerapan cahaya oleh molekul organik adalah: elektron-elektron ikatan (*bonding electrons*) dan elektron bukan ikatan (*nonbonding electrons*). Elektron-elektron bukan ikatan (elektron bebas) terdapat di sekitar atom-atom unsur S, N, O dan halogen.

Ikatan kovalen di dalam molekul terjadi karena elektron-elektron pembentuk ikatan bergerak di dalam medan listrik di sekitar dua inti atom untuk mengurangi gaya tolakan *Coulomb* antara inti atom tersebut. Medan listrik di antara dua atom yang saling mengikat di dalam suatu molekul yang ditempati oleh elektron-elektron ikatan yang disebut orbital molekul dan dianggap sebagai hasil dari tumpang tindih orbital atom. Bila dua orbital atom tumpang tindih maka akan dihasilkan suatu orbital molekul ikatan yang berenergi rendah atau suatu orbital molekul anti ikatan yang berenergi tinggi. Elektron-elektron suatu molekul yang menempati orbital molekul berada dalam keadaan dasar (*ground state*).



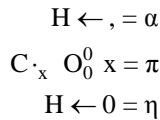
Gambar 1.3
Distribusi Elektron dalam Orbital Sigma (σ) dan pi (π)

Orbital molekul ikatan yang menyebabkan ikatan tunggal di dalam molekul organik disebut orbital sigma, dan elektron yang terlibat adalah elektron sigma.

Ikatan rangkap dua dalam molekul organik mempunyai dua macam orbital molekul, yaitu orbital sigma (σ) yang membentuk sepasang ikatan dan orbital molekul pi (π) yang membentuk pasangan lainnya.

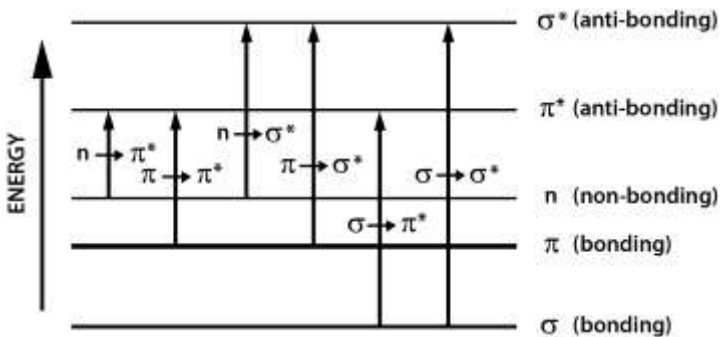
Di dalam suatu molekul organik, di samping elektron sigma dan elektron pi yang berperan dalam pembentukan ikatan kovalen terdapat pula elektron-

elektron anti ikatan. Contoh ke tiga macam elektron tersebut dapat dilihat pada senyawa formaldehid.



Gambar 1.3
Jenis Orbital Molekul di dalam Formaldehid

Tingkat energi elektron-elektron nonbonding (η) terletak di antara bonding dan antibonding. Bila suatu molekul menyerap sinar ultraviolet atau sinar tampak maka di dalam molekul tersebut akan terjadi transisi elektron-elektron antara tingkat-tingkat energi dari berbagai orbital molekul, seperti terlihat pada gambar 1.4. Transisi yang biasa terjadi pada penyerapan sinar ultraviolet dan sinar tampak adalah: transisi $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\eta \rightarrow \pi^*$, $\eta \rightarrow \sigma^*$.



Gambar 1.4
Jenis Transisi Elektronik

a. *Transisi $\sigma \rightarrow \sigma^*$*

Elektron di dalam orbital molekul bonding dieksitasi ke orbital antibonding sesuai dengan energi radiasi yang diserap. Molekul berada dalam keadaan tereksitasi σ^* . Energi yang diperlukan untuk eksitasi ini sangat besar sesuai dengan energi sinar ultraviolet vakum. Senyawa metan (CH_4) yang hanya mengandung ikatan tunggal C – H akan mengalami transisi $\sigma \rightarrow \sigma^*$ pada penyerapan sinar, mempunyai puncak serapan pada 125 nm (di daerah

ultraviolet vakum), tidak teramati pada daerah ultraviolet. Jenis transisi ini terjadi pada senyawa-senyawa organik jenuh atau atom-atom yang memiliki elektron-elektron bukan ikatan.

b. Transisi $\eta \rightarrow \sigma^$*

Energi yang diperlukan untuk transisi $\eta \rightarrow \sigma^*$ lebih kecil dari pada energi yang diperlukan untuk transisi $\eta \rightarrow \sigma^*$ dapat disebabkan oleh radiasi ultraviolet dengan panjang gelombang yang lebih besar, yaitu antara 150-250 nm dengan kebanyakan puncak absorpsi di bawah 200 nm. Transisi ini dapat terjadi pada senyawa jenuh yang mengandung atom-atom dengan elektron-elektron tak berpasangan, seperti metanol dengan panjang gelombang 184 nm. Nilai absorptivitas molar (ϵ) untuk transisi $\eta \rightarrow \sigma^*$ berkisar antara 100 – 3000 $\text{Lcm}^{-1} \text{mol}^{-1}$. Besar kecilnya absorptivitas molar merupakan ukuran kebolehdadian terjadinya transisi elektron yang bersangkutan.

c. Transisi $\eta \rightarrow \pi^$ dan transisi $\pi \rightarrow \pi^*$*

Energi yang diperlukan untuk transisi $\eta \rightarrow \pi^*$ dan $\pi \rightarrow \pi^*$ cukup rendah, yaitu pada panjang gelombang 200 – 700 nm sehingga mudah untuk diukur dengan spektrofometer yang biasa digunakan. Untuk memungkinkan terjadinya transisi ini diperlukan gugus fungsi yang tak jenuh untuk menyediakan orbital π . Zat-zat pengabsorpsi tak jenuh ini dinamai *Chomophore*. Absorptivitas molar untuk puncak-puncak eksitasi $\eta \rightarrow \pi^*$ umumnya rendah, biasanya berkisar antara 10 sampai 100 $\text{Lcm}^{-1} \text{mol}^{-1}$. sedangkan absorptivitas molar untuk puncak-puncak eksitasi $\pi \rightarrow \pi^*$ adalah 100 kali hingga 1000 kali.

2. Pergeseran Panjang Gelombang (λ)

a. Pengaruh pelarut

Puncak-puncak serapan yang disebabkan oleh transisi $\eta \rightarrow \pi^*$ akan mengalami pergeseran ke arah panjang gelombang yang lebih kecil (pergeseran hipsokromik/pergeseran biru) bila polaritas pelarut bertambah besar, sedangkan puncak serapan yang disebabkan oleh transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ pada umumnya, walaupun tidak selalu akan mengalami pergeseran ke arah panjang gelombang yang lebih besar (pergeseran batokromik/pergeseran merah).

Pergeseran hipsokromik/pergeseran biru berasal dari pasangan elektron tak berikatan (η) tersolvasi lebih banyak bila kepolaran pelarut bertambah, akibatnya akan menurunkan energi orbital q . Pengaruh yang sangat besar, yaitu 30 nm atau lebih akan terjadi bila digunakan pelarut polar seperti air atau alkohol, di mana terjadi pembentukan ikatan hidrogen di antara proton pelarut dengan pasangan elektron tak berikatan (η), di mana energi orbital η akan diturunkan kira-kira sebesar energi ikatan hidrogen.

b. Pengaruh konjugasi

Tabel 1.1
Sifat Absorpsi Beberapa Kromofor

| Kromofor | Contoh | Pelarut | λ_{maks} (nm) | Emaks | Transisi |
|-------------|--|-----------|------------------------------|--------|-----------------------------|
| Alkena | $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$ | n-heptana | 177 | 13.000 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| Alkuna | $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}=\text{CCH}_3$ | idem | 178 | 10.000 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| | | | 196 | 2.000 | - |
| | | | 225 | 160 | - |
| Karbonil | CH_3COCH_3 | n-heptana | 186 | 1.000 | $\eta \rightarrow \sigma^*$ |
| | | | 280 | 16 | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| | | idem | 180 | besar | $\eta \rightarrow \sigma^*$ |
| | | | 293 | 12 | $\eta \rightarrow \sigma^*$ |
| Karboksilat | CH_3COOH | etanol | 204 | 41 | $\eta \rightarrow \sigma^*$ |
| Amida | CH_3CONH_2 | air | 214 | 60 | $\eta \rightarrow \sigma^*$ |
| Azo | $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$ | etanol | 339 | 5 | $\eta \rightarrow \sigma^*$ |
| Nitro | CH_3NO_2 | isooktan | 280 | 22 | $\eta \rightarrow \sigma^*$ |
| | | | 300 | 100 | - |
| Nitroso | $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ | etieter | 665 | 20 | $\eta \rightarrow \sigma^*$ |
| | | | 270 | 12 | $\eta \rightarrow \sigma^*$ |
| nitrat | $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ | dioksan | 270 | 12 | $\eta \rightarrow \sigma^*$ |

Tabel 1.1 menunjukkan beberapa gugus kromofor organik dan letak kira-kira puncak serapan masing-masing, ϵ_{maks} menunjukkan ukuran bagi intensitas serapan maksimum. Jadi, nilai λ_{maks} dan ϵ_{maks} dapat dipakai sebagai petunjuk untuk identifikasi suatu gugus fungsi secara kasar, karena λ_{maks} dipengaruhi oleh sifat-sifat pelarut dan oleh struktur molekul kromofor.

Dari tabel di atas, dapat dilihat bahwa senyawa organik yang hanya mempunyai satu gugus ikatan rangkap seperti pada alkena dan alkuna transisi

$\pi \rightarrow \pi^*$ akan terjadi di daerah panjang gelombang 200 nm, yaitu antara 165 – 200 nm. Akan tetapi puncak-puncak serapan akan mengalami pergeseran ke arah panjang gelombang yang lebih besar (pergeseran batokromik) apabila molekulnya mempunyai ikatan rangkap terkonjugasi. Apabila ikatan konjugasinya lebih banyak maka pergeserannya akan lebih besar lagi.

Orbital ikatan-ikatan rangkap terkonjugasi akan menyebabkan elektron-elektron π nya terdelokalisasi bukan hanya terhadap dua atom pusat seperti pada ikatan tak jenuh, melainkan bisa empat atau lebih. Akibatnya, tingkat energi anti ikatan π^* mengalami penurunan. Hal ini menyebabkan pergeseran puncak serapan ke panjang gelombang yang lebih besar (pergeseran batokromik/pergeseran merah).

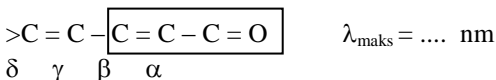
Tabel 1.2
Pengaruh Konjugasi Terhadap Serapan

| Senyawa | Jenis | Amaks | Emaks |
|-----------------------------------|-----------------------------|-------|---------|
| $C_2H_5CH = CH_2$ | Olefin | 184 | -10.000 |
| $CH_2 = CH(CH_2)_2CH = CH_2$ | Diolefin (tak terkonyugasi) | 185 | -20.000 |
| $CH_2CH = CH = CH_2$ | Diolefin (konyugasi) | 217 | 21.000 |
| $CH_2 = CH - CH = CH - CH = CH_2$ | Triolefin (konyugasi) | 250 | - |
| $C_4H_9COCH_3$ | Keton | 282 | 27 |
| $CH_2 = CH(CH_2)_2COCH_2$ | Keton (tak terkonyugasi) | 278 | 30 |
| $CH_2 = CHCOCH_3$ | Keton (konyugasi) | 324 | 24 |

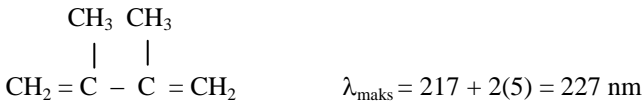
Pergeseran batokromik terjadi juga bila dalam molekul terjadi konjugasi dengan ikatan rangkap oksigen dan aldehyd, keton dan karboksilat dengan ikatan rangkap olefin ($-C = C-$) lihat Tabel 1.2.

Panjang gelombang puncak serapan untuk sistem terkonjugasi sensitif terhadap gugus yang menempel pada atom berikatan rangkap.

Contoh:



| | | | |
|----------|-------------------------|---|-------|
| Tambah : | α alkil | = | 10 nm |
| | β alkil | = | 12 nm |
| | $\delta - \gamma$ alkil | = | 18 nm |
| | ekstra C=C | = | 30 nm |
| | ekso | = | 5 nm |



c. *Absorpsi oleh Senyawa Aromatik*

Transisi: n-rr', ada tiga puncak

184 nm $\rightarrow \epsilon = 60.000$

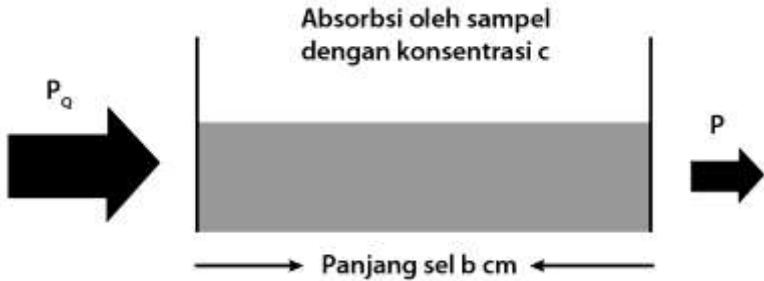
204 nm $\rightarrow \epsilon = 7.900$

256 nm $\rightarrow \epsilon = 200$

Adanya auksokrom: pergeseran merah.

3. Hukum Dasar Spektroskopi Serapan

Seberkas cahaya monokromatik P_o dilewatkan melalui suatu media dengan ketebalan b cm dan konsentrasi c . Akibat adanya interaksi antara foton dengan materi maka energi cahaya tersebut akan berkurang menjadi P_t . Berkurangnya energi tersebut merupakan energi yang terserap (A) yang sebanding dengan konsentrasi.



Gambar 1.6
Absorpsi Cahaya oleh Sampel

$$P_0 = P_a + P_t + P_r$$

$P_r \sim 0$ sehingga $P_0 = P_a + P_t$

Transmitansi (T) = P/P_0

T dapat dinyatakan dalam %; $T = 0,2$ berarti %Tnya adalah 20
Hukum Bouguer-Lambert- Beer merupakan hukum dasar dalam spektroskopi serapan:

$$T = P/P_0 10^{-abc}$$

Dimana:

a = absorptivitas,

b = jarak tempuh sinar dan

c = konsentrasi

$\log T = \log P/P_0 = -a.b.c$

$$-\log T = \log P/P_0 = a.b.c$$

$A = -\log T$, maka $A = a.b.c$ (= g/L) atau $A = \epsilon.b.c$ (= mol/L)

Dimana:

A = absorbansi

T = Transmitansi

ϵ = koefisien ekstingsi atau absorbtivitas molar.

Syarat berlakunya hukum Lambert-Beer.

- Konsentrasinya harus rendah.
- Zat pengadsorpsi tidak terdisosiasi, tidak bereaksi dengan pelarut, stabil.
- Cahaya harus monokromatis.
- Larutan harus jernih.



LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- Larutan x dengan konsentrasi $6,73 \times 10^{-3}$ M memberikan transmitansi 0,112. Berapa konsentrasi x diperlukan agar transmitansi bertambah 3 kali lipat dalam sel (cuvet) yang sama.
- Apa artinya jika %T = 0 ?
 - %T = 50 ?
 - %T = 100 ?
- Suatu analit dengan konsentrasi $5,00 \times 10^{-4}$ M ditempatkan dalam cuvet 1 cm dan diukur pada panjang gelombang 490 nm memberikan absorbansi 0,338. hitung absorptivitas molar larutan tersebut.

Petunjuk Jawaban Latihan

- Perhatikan persamaan Lambert Beer
- Perhatikan persamaan $A = -\log T$
- Perhatikan persamaan Lambert Beer



RANGKUMAN

Radiasi sinar ultraviolet/sinar tampak berada pada panjang gelombang (λ) antara 180 dan 780 nm .

Absorpsi sinar ultraviolet dan sinar tampak menghasilkan eksitasi elektron bonding, sehingga panjang gelombang absorpsi maksimum dapat dikorelasikan terhadap gugus fungsi yang terdapat di dalam molekul yang dianalisis.

Berdasarkan Hukum Lambert-Beer serapan energi dapat dikorelasikan terhadap konsentrasi komponen di dalam sampel.



TES FORMATIF 1 _____

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Bila suatu materi menyerap sinar UV/VIS, maka jenis transisi yang akan terjadi adalah transisi
 - A. elektronik
 - B. atomik
 - C. vibrasi
 - D. rotasi

- 2) Jenis transisi yang dapat diamati dalam spectra absorpsi sinar UV dari senyawa $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ adalah transisi
 - A. $n = \delta^*$
 - B. $\delta = \delta^*$
 - C. $\pi = \pi^*$
 - D. $n = \pi^*$

- 3) Berikut ini adalah senyawa yang dapat menghasilkan transisi $\pi = \pi^*$ kecuali
 - A. asam klorida
 - B. asam benzoat
 - C. asam aspartat
 - D. asam stearat

- 4) Pelarut yang polar dapat menyebabkan pergeseran
 - A. panjang gelombang ke arah yang lebih pendek
 - B. energi yang diserap menjadi lebih kecil
 - C. yang bersifat batokromik
 - D. yang bersifat hiperkromik

- 5) Hal-hal yang dapat menyebabkan pergeseran k serapan dari suatu zat adalah
 - A. pelarut
 - B. konjugasi
 - C. gugus kromofor
 - D. jenis senyawa

6. Nilai %T suatu larutan 100. Artinya
- A. semua sinar diserap
 - B. semua sinar ditransmisikan
 - C. semua sinar dipantulkan
 - D. semua sinar dihamburkan
7. Hukum Lambert Beer berlaku untuk
- A. Larutan yang encer
 - B. Larutan koloid
 - C. Larutan yang keruh
 - D. larutan yang berwarna pekat
8. Transisi yang paling mungkin terjadi pada asenyawa etena adalah
- A. $n - \pi^*$
 - B. $\pi - \pi^*$
 - C. $\sigma - \sigma^*$
 - D. $n - \sigma^*$
9. Daerah serapan sinar tampak adalah
- A. 50 – 340 nm
 - B. 340 – 800 nm
 - C. 2500 – 5000 cm^{-1}
 - D. 0,6 – 10 m
10. Hubungan antara serapan dengan transmitansi dinyatakan dalam rumus....
- A. $A = \log T$
 - B. $A = -\text{Log } \%T$
 - C. $A = -\log T$
 - D. $A = \log \%T$

Cocokkanlah jawaban Anda dengan Kunci Jawaban Tes Formatif 1 yang terdapat di bagian akhir modul ini. Hitunglah jawaban yang benar. Kemudian, gunakan rumus berikut untuk mengetahui tingkat penguasaan Anda terhadap materi Kegiatan Belajar 1.

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\text{Jumlah Jawaban yang Benar}}{\text{Jumlah Soal}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan: 90 - 100% = baik sekali
80 - 89% = baik
70 - 79% = cukup
< 70% = kurang

Apabila mencapai tingkat penguasaan 80% atau lebih, Anda dapat meneruskan dengan Kegiatan Belajar 2. **Bagus!** Jika masih di bawah 80%, Anda harus mengulangi materi Kegiatan Belajar 1, terutama bagian yang belum dikuasai.

KEGIATAN BELAJAR 2

Prinsip Dasar Pengukuran dengan Teknik Spektrofotometri UV/Vis

A. PERKEMBANGAN TEKNIK SPEKTROFOTOMETRI UV/VIS

Terdapat tiga golongan alat optik untuk pengukuran banyaknya serapan cahaya.

1. Alat pembanding warna berdasarkan pengamatan dengan mata (*visual color comparators*).
2. Alat Fotometer filter (*filter photometers*)
3. Spektrofotometer.

Alat pembanding warna dan alat fotometer filter dapat digunakan bila cahaya yang diserap adalah cahaya tampak (larutan berwarna). Spektrofotometer ada yang digunakan untuk mengukur serapan cahaya nampak saja, ada juga yang digunakan untuk mengukur serapan cahaya nampak maupun ultraviolet (*UV-Vis Spectrophotometer*).

Ada dua cara kolorimetri dengan menggunakan alat pembanding warna.

1. Tinggi larutan konstan, contoh: tabung Nessler.
2. Tinggi larutan berubah-ubah, contoh: tabung hehner, kalorimeter duboscq.

1. Tabung Nessler

Tabung Nessler adalah Tabung gelas besar dasar rata dengan ukuran tinggi 175 – 200 mm dan diameter 25 – 32 mm, 21-25 mm. Larutan cuplikan yang tidak berwarna atau berwarna lemah dijadikan larutan berwarna dengan menambahkan pereaksi tertentu.

Tabung Nessler pada penggunaannya diletakkan berderet (enam atau lebih) pada rak tabung (lihat Gambar 4). Tabung-tabung tersebut masing-masing diisi dengan larutan standar ($S_1, S_2, S_3, \dots, S_n$) dengan konsentrasi masing-masing ($C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ ppm). Satu tabung yang lain diisi dengan larutan cuplikan. Masing-masing tabung baik standar maupun cuplikan diencerkan sampai tanda batas. Bila cuplikan tak berwarna

sebelum diencerkan sampai tanda batas ditambahkan dahulu pereaksi pembentuk warna. Larutan yang mempunyai konsentrasi lebih besar akan berwarna lebih tua dibandingkan dengan larutan yang konsentrasinya lebih rendah. Warna dari larutan cuplikan dibandingkan dengan sederet larutan standar dengan cara mengamati larutan-larutan tersebut dari permukaan (bagian atas). Jika larutan cuplikan warnanya sama dengan salah satu larutan standar maka larutan cuplikan mempunyai konsentrasi yang sama dengan standar tersebut. Dari gambar 1.6a di bawah ini, coba tentukan berapa konsentrasi cuplikan yang sesuai dengan standar?



Gambar 1.6a
Tabung Nessler

2. Silinder Hehner

Tabung silinder Hehner selalu digunakan satu pasang (Gambar. 1.6b), satu diisi larutan standar zat x dengan konsentrasi C_1 dan yang lainnya diisi larutan cuplikan yang konsentrasinya akan ditentukan (C_x). Larutan cuplikan yang akan ditentukan konsentrasinya sama seperti pada tabung Nessler, yaitu harus berwarna atau dijadikan larutan berwarna.

Larutan berwarna dan kedua tabung tersebut diamati dari atas. Bila kedua larutan mempunyai konsentrasi yang berbeda, maka larutan tersebut warnanya akan berbeda (yang mempunyai konsentrasi lebih besar warnanya lebih tua). Bila salah satu tabung berwarna lebih tua, perlahan-lahan isinya dikeluarkan sambil diamati dari atas hingga kedua tabung berwarna sama. Bila hal ini tercapai $A_1 = A_2$, maka:

$$A_1 = ab_1C_1 \qquad A_x = ab_xC_x$$

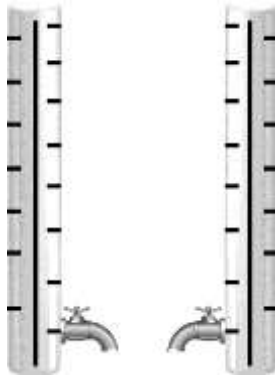
a : absorptivitas ($a_1 = a_2$)

b : tinggi larutan pada tabung Hehner

C_1 : Standar (diketahui)

Maka $b_1c_1 = b_xc_x$

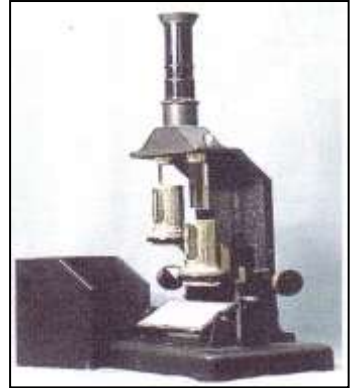
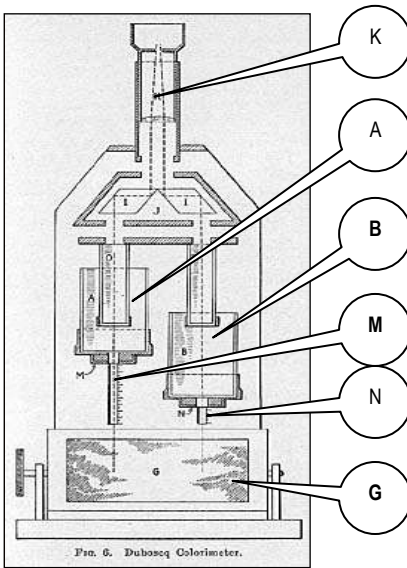
Sehingga $C_x = (b_1c_1)/b_x$



Gambar 1.6b
Tabung Hehner

3. Kalorimeter Duboscq

Prinsip dari alat kolorimeter duboscq mirip dengan tabung hehner, pada kolorimeter duboscq, tinggi larutan diturun naikkan dengan cara memutar tombol hingga intensitas warna pada kedua loupe (*eye piece*) sama. Bila keadaan ini tercapai maka $A_1 = A_x$ atau $b_1C_1 = b_2C_x$ ($\epsilon_1 = \epsilon_2$ dan C_x dapat dihitung, b_1 dan b_2 dapat dibaca pada skala (M dan N).



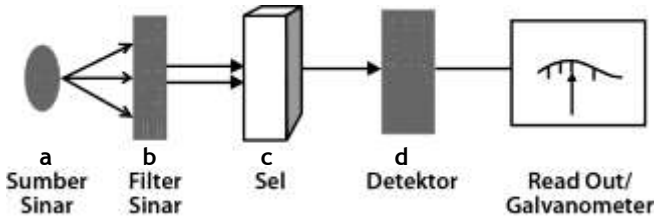
Gambar 1.7
Alat Kolorimeter Duboscq

G: Cermin, A dan B: Tempat Larutan Standar dan Cuplikan, I: Prisma, M dan N: Tinggi Larutan Standar dan Cuplikan yang Diamati, K: Teleskop

4. Fotometer Filter

Fotometer filter merupakan perkembangan dari alat kolorimeter yang telah dijelaskan di atas. Pada kolorimeter pembandingan warna, sinar yang diserap adalah sinar putih yang terdiri dari semua panjang gelombang. Sedangkan pada fotometer filter sinar yang diserap adalah bagian kecil dari panjang gelombang pada daerah sinar tampak. Dengan alat fotometer filter dapat dilakukan pengukuran nilai transmitansi ($\%T = P/P_0$) atau nilai absorbansi ($A = \log P/P_0$) dari suatu larutan.

Komponen fotometer filter terdiri dari: sumber sinar, filter, sel tempat larutan, detektor dan alat penunjuk isyarat listrik (Gambar.1.8).



Gambar 1.8
Bagan Alat Fotometer Filter

Sinar polikromatis setelah melalui filter diuraikan menjadi sinar monokromatis. Filter biasanya terbuat dari lapisan tipis gelatin yang mengandung zat warna dan dilapiskan pada lempeng gelas. Sampel ditempatkan pada sel yang terbuat dari plastik atau gelas yang berbentuk tabung atau persegi (*cuvet*). Sinar monokromatis yang melewati sampel ditangkap oleh detektor dan diubah menjadi isyarat listrik dan dapat dibaca pada meter.

a. Sumber sinar

Sumber sinar yaitu sumber cahaya tampak, yang biasa digunakan adalah lampu kawat wolfram (*tungsten filamen lamp*). Syarat sumber cahaya, sebagai berikut.

- 1). Harus mempunyai intensitas yang cukup besar, sehingga dapat dideteksi oleh detektor dan dapat diukur isyaratnya oleh meter.
- 2). Harus memancarkan cahaya yang kontinu, artinya harus mengandung semua nilai panjang gelombang dari daerah spektrum yang dikehendaki.
- 3). Harus stabil, intensitasnya harus tetap selama waktu yang diperlukan.

b. Filter

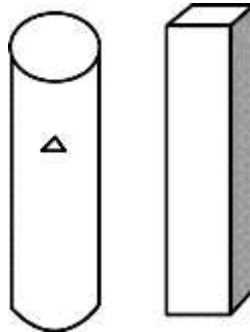
Filter ini berfungsi untuk mengisolasi daerah spektrum yang diinginkan. Cairan terlihat berwarna merah karena cairan itu meneruskan bagian yang merah dari spektrum, tetapi menyerap bagian spektrum yang hijau kebiruan (warna komplemen dari merah). Sehingga untuk mengukur cairan yang berwarna merah diperlukan filter hijau kebiruan (warna komplemen dan cairan yang diukur).

Tabel 1.3
Warna-warna Komplemen

| λ nm | Warna | Warna komplemen |
|--------------|--------------|-------------------|
| <400 | UV | |
| 400 – 500 | ungu | hijau-kuning |
| 450 – 500 | biru | kuning |
| 500 – 570 | biru-hijau | jingga |
| 570 – 590 | kuning | biru |
| 590 – 620 | jingga | biru hijau |
| 620 – 750 | merah | hijau-biru |

c. *Sel tempat larutan (cuvet)*

Larutan yang akan di analisis ditempatkan dalam suatu tempat yang disebut *cuvet*. *Cuvet* ini ada yang berbentuk persegi, ada pula yang berbentuk silinder seperti tabung reaksi. Tebal sel antara 0,1 hingga 10 cm. Yang sering dipakai tebal 1 cm.



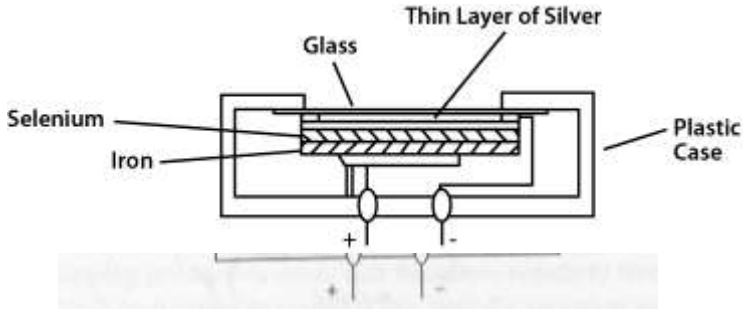
Gambar 1.9
Sel (Cuvet)

Sel dapat dibuat dari kaca biasa, plastik (untuk sinar tampak) . Ada juga yang dibuat dan kwarsa atau silika yang diolah (fused silica) untuk sinar ultraviolet.

d. *Detektor: fotosel*

Detektor yang sering digunakan dalam fotometer filter adalah fotosel. ' Fotosel ini terdiri dari pelat logam (Fe) yang permukaannya dilapisi dengan bahan semikonduktor (Se). Pada bahan semikonduktor ini disemprotkan

logam Ag yang sangat tipis dan tembus cahaya. Lapisan Ag ini berlaku sebagai elektroda pengumpul (-), sedangkan pelat logam berlaku sebagai elektroda ke dua (+).

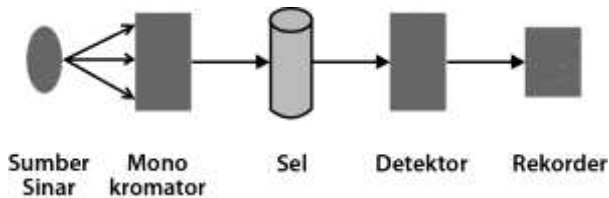


Gambar 1.10
Diagram Fotosel

Jika sinar jatuh pada permukaan semikonduktor maka elektron-elektron batas permukaan Ag dan Se akan dibebaskan dan bergerak menuju elektroda pengumpul (Ag). Dalam hal ini, energi sinar diubah menjadi energi listrik yang besarnya ditunjukkan galvanometer. Energi listrik yang dihasilkan berbanding lurus dengan intensitas sinar yang mengenai fotosel. Kelebihan dari fotosel ini adalah kuat, murah, tidak memerlukan energi dari luar, hanya mendeteksi dan mengukur sinar tampak. Sedangkan kelemahannya adalah tidak dapat diamplifikasi karena tahanannya rendah, kurang peka terhadap intensitas yang rendah, cepat mengalami kelelahan arus sehingga arus listrik yang dihasilkan tidak berbanding lurus dengan intensitas.

B. INSTRUMENTASI SPEKTROFOTOMETRI UV/Vis

Spektrofotometer adalah alat yang digunakan untuk mengukur transmitans (T atau $\%T$) atau absorbans (A) sebagai fungsi dari panjang gelombang. Komponen alat spektrofotometer (Gambar.1.11) terdiri dari sumber sinar, monokromator, sel, detektor dan rekorder (meter).



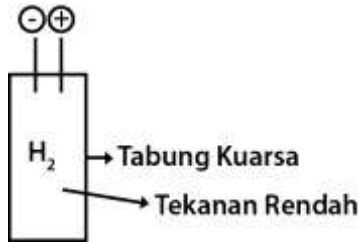
Gambar 1.11
Komponen Alat Spektrofotometer

Sepintas mirip dengan komponen fotometer filter, namun sesungguhnya terdapat perbedaan dalam hal sumber sinar, monokromator dan detektor yang digunakan.

Sumber sinar untuk fotometer filter kawat wolfram/tungsten, sedangkan untuk spektrofotometer uv adalah lampu awamuatan hidrogen atau lampu deuterium dan spektrofotometer sinar tampak tetap lampu wolfram. Monokromator pada fotometer filter adalah filter (filter serapan atau filter interferensi) sedangkan pada spektrofotometer prisma atau kisi difraksi. Detektor pada fotometer filter adalah foto sel, sedangkan pada spektrofotometer adalah tabung foton hampa (*Vacuum phototube*) atau tabung foton pelipat ganda (*photomultiplier tube*). Kedua jenis detektor ini jauh lebih peka dari pada fotosel.

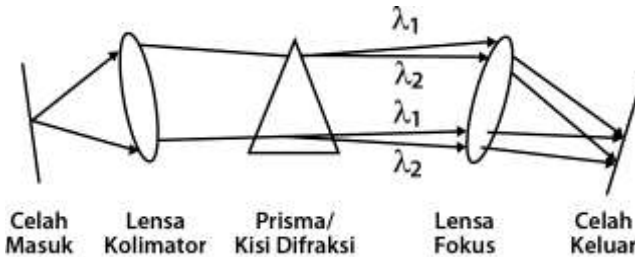
1. Sumber Sinar: Lampu Deuterium

Lampu ini terdiri dari dua elektroda yang dipatri pada tabung kaca tertutup yang salah satu bagian dindingnya terbuat dari kwarsa dan diisi dengan gas hidrogen. Bila terhadap kedua elektroda tersebut di tegangan listrik yang stabil maka antara kedua elektroda tersebut akan terjadi awamuatan elektron. Elektron-elektron yang dilepaskan oleh elektroda itu akan bertumbukan dengan gas H_2 atau D_2 . Akibat dari tumbukkan ini maka elektron-elektron gas itu akan tereksitasi ke tingkat energi elektron yang lebih tinggi. Bila elektron yang tereksitasi itu kembali keadaan dasar, maka elektron tersebut akan memancarkan cahaya yang membentuk spektrum pancaran yang kontinu dengan panjang gelombang antara 180 – 350 nm



Gambar 1.12
Lampu Deuterium

2. Monokromator



Gambar 1.13
Monokromator

Pada monokromator ini, sinar polikromatis masuk melalui celah, setelah melalui lensa berkas sinar dijadikan sinar yang sejajar dan selanjutnya masuk pada prisma atau kisi difraksi. Pada prisma ini, sinar polikromatis akan diurai menjadi pita-pita yang sempit beberapa panjang gelombang dengan sudut yang berbeda-beda, selanjutnya difokuskan melalui lensa. Untuk mendapatkan suatu panjang gelombang tertentu maka prisma harus diputar sehingga panjang gelombang yang dikehendaki dapat difokuskan ke celah keluar.

3. Sel/Cuvet

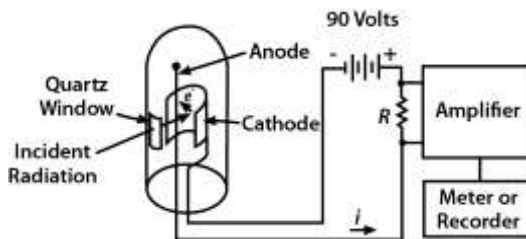
Ukuran cuvet bervariasi tergantung kebutuhan, untuk daerah sinar tampak dan ultra lembayung digunakan diameter 1 cm, untuk infra merah antara 0,005 dan 1 mm. biasa. Bahan yang digunakan untuk cuvet, harus tidak menyerap sinar yang digunakan, biasanya untuk uv dari kwarsa dan

untuk sinar tampak dari gelas, plastik. Sel yang digunakan untuk pengukuran blanko dan analit harus matched, artinya harus mempunyai sifat optik yang sama.

4. Detektor

Pada dasarnya detektor menyerap sinar yang jatuh padanya dan mengubah energi itu menjadi suatu energi yang dapat diukur. Detektor harus menghasilkan isyarat yang mempunyai hubungan kuantitatif dengan intensitas sinar. *Noise* suatu detektor ialah isyarat latar belakang yang timbul dalam detektor bila tidak ada intensitas sinar dari sampel yang sampai pada detektor.

Tabung foton hampa terdiri dari tabung gelas (dengan jendela kwarsa) yang dihampakan. Katoda berbentuk setengah silinder yang dilapisi senyawa (oksida logam alkali tanah atau alkali tanah) yang menghasilkan elektron yang terikat lemah. Kawat logam ditempatkan di tengah silinder (anoda). Antara anoda dan katoda diberikan beda potensial (90 volt). Sinar masuk melalui jendela kwarsa, jatuh pada permukaan katoda. Foton diserap dan energinya akan dipindahkan ke elektron-elektron yang terikat lemah dalam senyawa peka cahaya tersebut. Elektron-elektron ini akan pindah ke anoda hingga di rangkaian timbul arus listrik. Besarnya arus listrik akan berbanding lurus dengan intensitas sinar datang bila efisiensi pengumpulan elektron di anoda 100%.



Gambar 1.14
Diagram Tabung Foton Hampa (*Vacuum Phototube*)

Persyaratan untuk detektor sebagai berikut.

- a. Harus mampu menangkap dan merespons terhadap energi sinar yang kecil.

- Mempunyai kepekaan yang tinggi dengan noise yang kecil sehingga mampu mendeteksi intensitas yang rendah.
- Waktu respons pendek.
- Stabil dalam jangka waktu yang lama.
- Memberikan isyarat elektronik yang dapat diperkuat dengan mudah.
- Isyarat yang dihasilkan berbanding lurus dengan intensitas sinar yang mengenainya.

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

G = respons listrik

k' = kepekaan detektor

k'' = arus gelap, arus kecil dan konstan yang diberikan oleh detektor bila tidak sinar yang mengenainya.

P = respons listrik

k'' ditekan menjadi nol, sehingga $k'G = k'G_0$

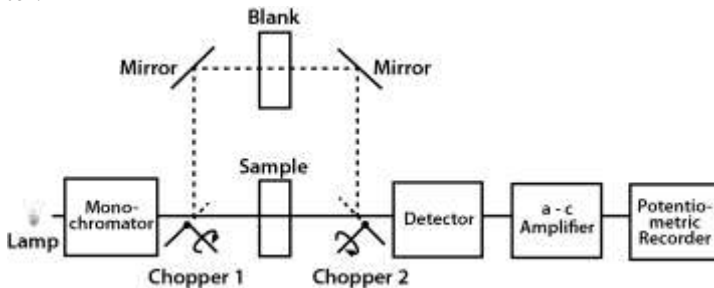
$$P = k'G P_0 = k'G_0$$

$$\log P_0/P = \log k'G_0/k'G = \log G_0/G = A \text{ (Absorbans)}$$

Jenis spektrofotometer adalah berikut ini.

- Spektrofotometer berkas tunggal (*single beam spectrofotometer*).
- Spektrofotometer berkas ganda (*double beam spectrofotometer*).

Spektrofotometer berkas ganda lebih menguntungkan dari pada spektrofotometer berkas tunggal karena kesalahan pembacaan dikoreksi terhadap intensitas pancaran lampu dan oleh perubahan-perubahan respons detektor.



Gambar 1.15
Bagan Alat Spektrofotometer Berkas Ganda

5. Pelarut dalam Spektrofotometri

Pelarut yang digunakan dalam spektrofotometri harus memenuhi persyaratan-persyaratan:

- dapat melarutkan cuplikan,
- tidak menyerap sinar yang digunakan.

Tabel 1.4
Batas Tembus Sinar Terendah Pelarut di Daerah UV - Vis

| Pelarut | Cut off | Pelarut | Cut off |
|---------------------------------|---------|-------------|---------|
| Aseton | 330 nm | Etanol | 205 nm |
| Benzen | 285 nm | Etilester | 205 nm |
| CCl ₄ | 265 nm | Isooktan | 215 nm |
| CS ₂ | 375 nm | Isopropanol | 215 nm |
| CHCl ₃ | 245 nm | Metanol | 215 nm |
| C ₆ H ₁₂ | 215 nm | Piridin | 305 nm |
| CH ₂ Cl ₂ | 235 nm | air | 200 nm |



LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Bagaimana prinsip dari visual color comparators dan Filter Photometers?
- 2) Bagaimana perbedaan antara spektrofotometer single beam dan double beam?
- 3) Bagaimana prinsip kerja dari fotosel?

Petunjuk Jawaban Latihan

Lihat kembali materi KB 2.



RANGKUMAN

Radiasi sinar ultraviolet/sinar tampak berada pada panjang gelombang (λ) antara 180 dan 780 nm .

Absorpsi sinar ultraviolet dan sinar tampak menghasilkan eksitasi elektron bonding, sehingga panjang gelombang absorpsi maksimum dapat dikorelasikan terhadap gugus fungsi yang terdapat di dalam molekul yang dianalisis.

Berdasarkan Hukum Lambert-Beer serapan energi dapat dikorelasikan terhadap konsentrasi komponen di dalam sampel.



TES FORMATIF 2

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Bila suatu materi dikenai sinar UV/VIS, maka akan terjadi...
 - A. transisi energi vibrasi
 - B. transisi energi atomik
 - C. transisi energi elektronik
 - D. semua benar

- 2) Jenis transisi yang dapat diamati dalam spectra absorpsi sinar UV dari senyawa $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ adalah...
 - A. transisi $n - \sigma^*$
 - B. transisi $\sigma - \sigma^*$
 - C. transisi $\pi - \pi^*$
 - D. transisi $n - \pi^*$

- 3) Berikut ini adalah senyawa yang dapat menghasilkan transisi $\pi - \pi^*$ kecuali asam
 - A. klorida
 - B. benzoat
 - C. aspartat
 - D. stearat

- 4) Puncak serapan suatu senyawa yang terjadi karena transisi $n - \pi^*$ akan bergeser menurut arah pergeseran hipsokromik bila ...
 - A. terjadi pembentukan molekul dimer
 - B. kepolaran pelarut berkurang
 - C. kepolaran pelarut bertambah
 - D. panjang gelombang bergeser menjadi lebih panjang

- 5) Pergeseran panjang gelombang ke arah panjang gelombang ke arah panjang gelombang yang lebih pendek disebut pergeseran
 - A. batokromik

- B. hipsokromik
C. hiperkromik
D. kromoponik
- 6) Nilai %T suatu larutan 100. Artinya semua sinar
A. diserap
B. ditransmisikan
C. dipantulkan
D. dihamburkan
- 7) Hukum Lambert Beer berlaku untuk larutan
A. yang encer
B. koloid
C. yang keruh
D. yang berwarna pekat
- 8) Transisi yang paling mungkin terjadi pada senyawa etena adalah
A. $n - \pi^*$
B. $\pi - \pi^*$
C. $\sigma - \sigma^*$
D. $n - \sigma^*$
- 9) Daerah serapan sinar tampak adalah
A. 50 – 340 nm
B. 340 – 800 nm
C. 2500 – 5000 cm^{-1}
D. 0,6 – 10 m
- 10) Hubungan antara serapan dengan transmitansi dinyatakan dalam rumus....
A. $A = \log T$
B. $A = -\text{Log } \% T$
C. $A = -\log T$
D. $A = \log \% T$

Cocokkanlah jawaban Anda dengan Kunci Jawaban Tes Formatif 2 yang terdapat di bagian akhir modul ini. Hitunglah jawaban yang benar. Kemudian, gunakan rumus berikut untuk mengetahui tingkat penguasaan Anda terhadap materi Kegiatan Belajar 2.

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\text{Jumlah Jawaban yang Benar}}{\text{Jumlah Soal}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan: 90 - 100% = baik sekali
 80 - 89% = baik
 70 - 79% = cukup
 < 70% = kurang

Apabila mencapai tingkat penguasaan 80% atau lebih, Anda dapat meneruskan dengan Kegiatan Belajar 3. **Bagus!** Jika masih di bawah 80%, Anda harus mengulangi materi Kegiatan Belajar 2, terutama bagian yang belum dikuasai.

KEGIATAN BELAJAR 3

Aspek Kuantitatif dalam Metode Spektrofotometri UV/Vis

A. ANALISIS KUANTITATIF DENGAN METODE SPEKTROFOTOMETRI UV/Vis

Langkah-langkah utama dalam analisis kuantitatif dengan spektrofotometer UV-Vis.

1. Pembentukan molekul yang menyerap sinar tampak. Bila molekul yang dianalisis tidak menyerap daerah sinar tampak maka dilakukan reaksi pembentukan warna, yang dapat melakukan penyerapan.
2. Pemilihan panjang gelombang (kurva serapan).
3. Pembuatan kurva kalibrasi.
4. Pengukuran absorbans.

Analisis kuantitatif dengan spektrofotometer dapat dilakukan dengan:

Dasar dari penentuan dengan spektrofotometer adalah Hukum *Lambert Beer*. $A = \epsilon bC$

1. Cara Perbandingan

Suatu larutan yang akan ditentukan konsentrasinya dibandingkan terhadap standar yang telah diketahuinya.

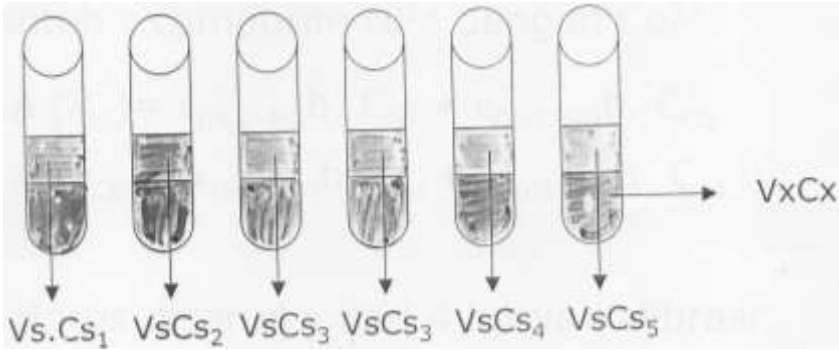
$$A_S = \epsilon b C_S$$

$$A_x = \epsilon b C_x$$

$$\text{E dan } b \text{ sama maka } C_x = A_s \cdot C_s / A_x.$$

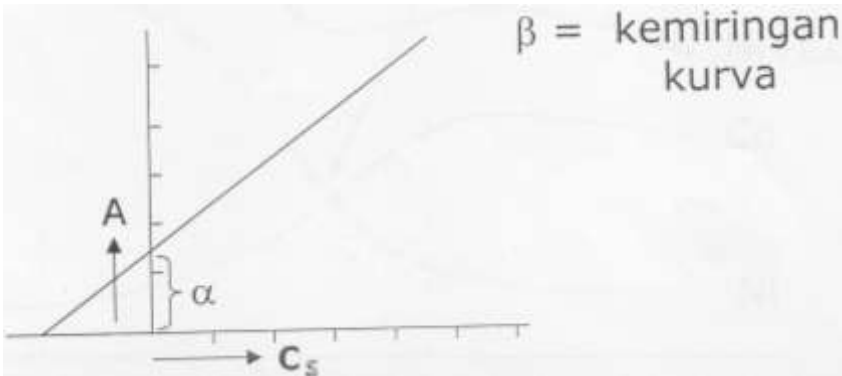
2. Cara Adisi Standar

Dalam analisis dengan metode ini dilakukan dengan menambahkan larutan standar ke dalam larutan cuplikan dan pengukuran absorbans terhadap larutan cuplikan maupun campuran cuplikan dan standar.



Gambar 1.16
Metode Adisi Standar

Ke dalam sederet tabung reaksi masing-masing diisi larutan contoh V_x mL dengan konsentrasi C_x , larutan standar bervariasi V_{s1} , V_{s2} mL dengan konsentrasi C_s dan pereaksi pembentuk warna, lalu diencerkan hingga tanda batas. Terhadap tabung-tabung tersebut, dilakukan pengukuran absorbansi. Dari hasil pengamatan plot absorbansi terhadap konsentrasi larutan standar yang merupakan garis lurus.



Gambar 1.17
Plot Volume terhadap Absorbansi

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

Plot A terhadap C_s maka

$$A = \alpha + \beta C_s$$

$$\alpha = \epsilon b V_x C_x / V_t$$

$$\beta = \epsilon b V_s / V_t$$

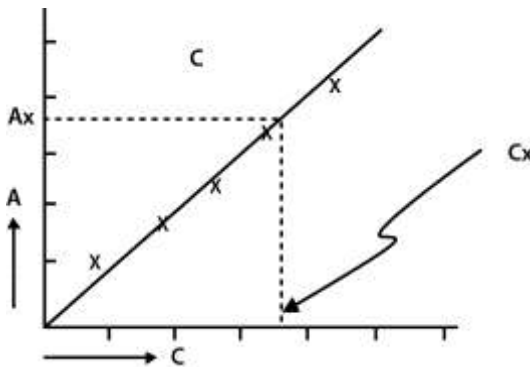
C_x dapat dihitung dari dua besaran α dan β

$$C_x = \alpha C_s / \beta V_x$$

Cara adisi standar dilakukan untuk menghindari gangguan dari matriks.

3. Cara Kurva Kalibrasi

Penentuan dengan cara ini dilakukan dengan mengukur absorbansi larutan standar yang konsentrasinya bervariasi dan larutan contoh. Dan masing-masing hasil pengukuran dibuat kurva A terhadap konsentrasi dari larutan standar sehingga diperoleh garis lurus. Nilai absorbansi sampel diekstrapolasi terhadap kurva garis lurus sehingga konsentrasi dari sampel dapat diketahui.



Gambar 1.18
Kurva Kalibrasi

Contoh soal:

Serapan 10 mL larutan Co^{2+} 0,0005 M adalah 0,35. 10 mL larutan tersebut dicampur dengan 10 mL larutan cuplikan menghasilkan serapan 0,52. Hitung konsentrasi Co^{2+} dalam sampel.

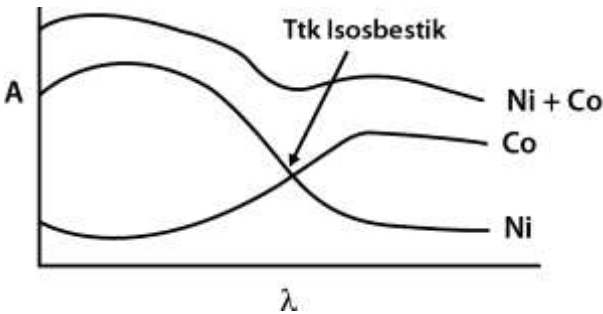
Pelaksanaan analisis menggunakan spektrofotometer dapat dilakukan terhadap:

- analisis kuantitatif zat tunggal (analisis satu komponen),
- analisis kuantitatif campuran dua komponen atau lebih (analisis multikomponen).

4. Analisis Multikomponen

Syarat yang harus dipenuhi untuk analisis ini adalah bahwa komponen-komponen yang ada tidak saling berinteraksi. Absorpsi total larutan pada panjang gelombang tertentu merupakan jumlah absorpsi tiap komponen yang ada.

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



Gambar 1.19
Absorpsi Campuran Ni + Co

Absorbansi campuran pada λ_{Ni} dan ϵ_{Co} adalah sebagai berikut.

$$A_{(\lambda_{Ni})} = \epsilon_{Ni(\lambda_{Ni})} b.C_{Ni} + \epsilon_{Co(\lambda_{Ni})} b.C_{Co}$$

$$A_{(\lambda_{Co})} = \epsilon_{Ni(\lambda_{Co})} b.C_{Ni} + \epsilon_{Co(\lambda_{Co})} b.C_{Co}$$

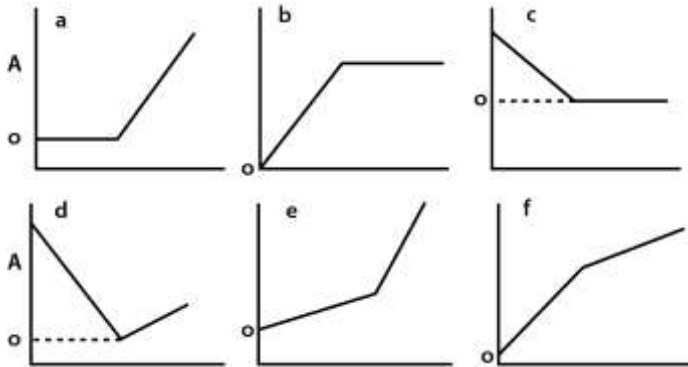
Dari dua persamaan ini dapat diketahui absorptivitas molar =

$$\epsilon_{Ni}(\lambda_{Ni}), \epsilon_{Co}(\lambda_{Ni}), \epsilon_{Ni}(\lambda_{Co}), \epsilon_{Co}(\lambda_{Co})$$

Absorpsi campuran dapat ditentukan secara eksperimen, konsentrasi masing-masing komponen dapat dihitung.

B. TITRASI FOTOMETRI

Titration fotometri telah digunakan untuk menentukan titik ekuivalen reaksi redoks, asam basa, pengkompleksan dan pengendapan di mana yang ditirasi, titran dan produk menyerap radiasi. Pada saat titik ekuivalen terjadi perubahan yang signifikan dari serapan.



Gambar 1.20
Beberapa Jenis Kurva Titrasi

Reaksi : X (yang dititrasi) + T (titran) \longrightarrow P (Produk)

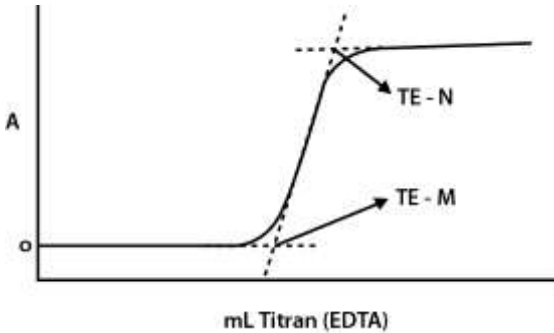
Ada beberapa kemungkinan, apakah:

1. zat yang dititrasi, menyerap sinar atau tidak;
2. zat pentitrasi menyerap sinar atau tidak;
3. produk menyerap sinar atau tidak?

1. Titrasi Campuran Logam

Dua logam M dan N dalam campuran dititrasi dengan EDTA.

Pada awal titrasi kompleks M-EDTA tidak mengabsorpsi sinar, sedangkan kompleks N-EDTA dapat mengabsorpsi. Larutan tidak menunjukkan absorbansi hingga logam M habis bereaksi dengan EDTA. Selanjutnya absorbansi naik setelah terbentuk kompleks N-EDTA.



Gambar 1.21
Kurva Titrasi Fotometri

2. Penentuan Struktur Kompleks

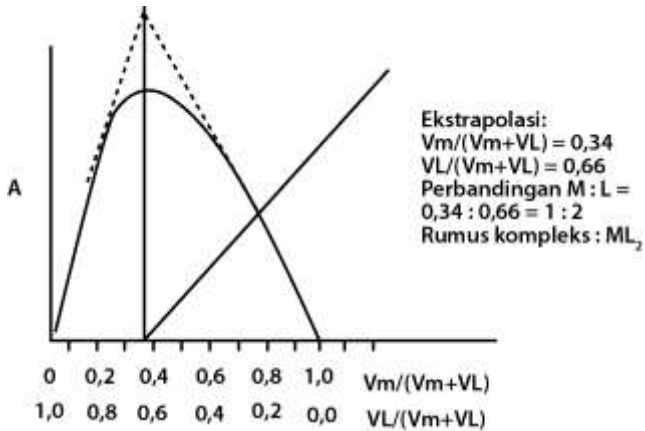
Spektrofotometer dapat juga digunakan untuk menentukan komposisi atau rumus ion kompleks dan tetapan kestabilannya.

Penentuan rumus dan tetapan ion kompleks dapat ditentukan dengan tiga cara, yaitu cara variasi kontinu, angka banding mol dan angka banding lereng.

a. Cara variasi kontinu

Kation M + Ligan L \rightarrow Kompleks ML

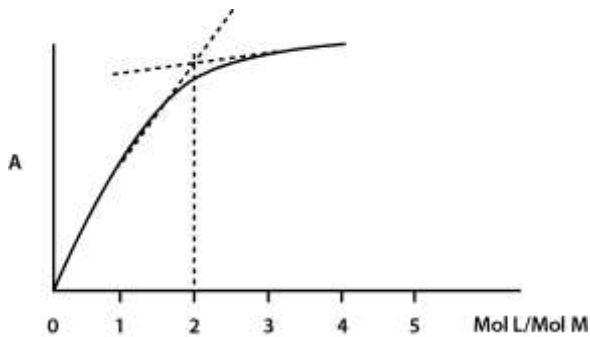
- 1) Dibuat larutan kation M dan larutan ligan L dengan konsentrasi tepat sama.
- 2) Dibuat berbagai campuran M dan L dalam variasi volume dengan volume total tetap sama.
- 3) Absorban dari tiap campuran diukur pada panjang gelombang yang sesuai, buat kurva hubungan A terhadap fraksi volume salah satu reaktan M atau L.
- 4) Grafik akan mempunyai nilai maksimum pada nilai perbandingan volume.



Gambar 1.22
 Variasi Kontinu Kompleks ML_2

b. Angka banding mol

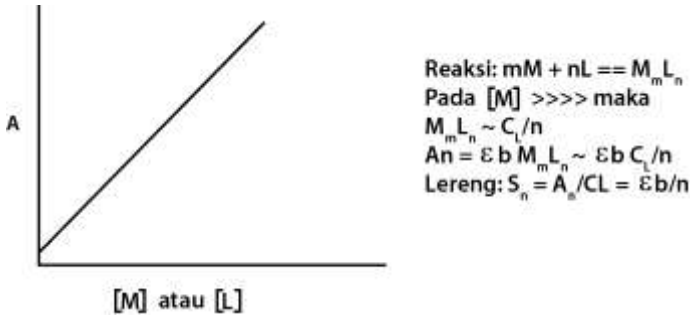
- 1) Cara ini hampir sama dengan cara variasi kontinu, hanya pada cara ini dibuat pencampuran konsentrasi M konstan dan konsentrasi L berubah.
- 2) Campuran tersebut diukur pada panjang gelombang di mana salah satu menyerap kuat.
- 3) Dibuat kurva A terhadap perbandingan mol ligan (L) dan mol kation.



Gambar 1.23
 Kurva Perbandingan Mol Kompleks $ML (1:1)$

c. *Angka banding lereng*

Cara ini khusus digunakan untuk kompleks yang lemah (K_{stab} kecil). Cara ini didasarkan bahwa reaksi pembentukan kompleks dapat dipaksakan berlangsung sempurna bila M atau L ditambahkan berlebih. Diukur serapan larutan kompleks dalam keadaan kelebihan yang besar dari M atau L. Dibuat kurva A terhadap [L] total dan A terhadap [M] total.



Gambar 1.24

Kurva Hubungan antara Serapan terhadap Konsentrasi Total M atau L



LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Serapan 10 mL larutan Co^{2+} 0,0005M adalah 0,35. 10 mL larutan tersebut dicampur dengan 10 mL larutan cuplikan menghasilkan serapan 0,52. Hitung konsentrasi Co^{2+} dalam sampel.
- 2) Absorptivitas molar untuk $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dan MnO_4^- pada dua panjang gelombang adalah sebagai berikut:

| | Nilai ϵ | |
|------------------------------|------------------|--------|
| | 440 nm | 545 nm |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | 369 | 11 nm |
| MnO_4^- | 95 | 2350 |

Suatu sampel baja dilarutkan dalam asam yang tepat yang kemudian diolah untuk mengoksidasi Mn menjadi MnO_4^- dan Cr menjadi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Larutan hasil pengolahan diencerkan menjadi 100 mL dalam labu ukur dan nilai serapannya dikerjakan dalam sel 1 cm pada 440 nm dan 525 nm masing- masing sebesar 0,108 dan 1,296. Hitung persentase Mn dan Cr dalam sampel.

- 3) Cara variasi kontinyu digunakan untuk menentukan rumus kompleks seperti Fe(III)dengan tiosianat (SCN^-). Berbagai volume larutan Fe(III) $1,9 \times 10^{-3}$ M dicampurkan dengan berbagai volume larutan KSCN $1,9 \times 10^{-3}$ M sehingga volume totalnya 20 mL. Data hasil percobaannya adalah sebagai berikut:

| Volume larutan Fe(II), mL | Serapan | Volume larutan Fe | Serapan |
|---------------------------|---------|-------------------|---------|
| 0 | 0 | 12,00 | 0,493 |
| 2,00 | 0,183 | 14,00 | 0,435 |
| 4,00 | 0,340 | 16,00 | 0,336 |
| 6,00 | 0,440 | 19,00 | 0,185 |
| 8,00 | 0,501 | | 0,002 |
| 10,00 | 0,512 | | |

Petunjuk Jawaban Latihan

- 1) Hitung absorbans dari cuplikan kemudian hitung konsentrasi cuplikan dengan rumus perbandingan.
- 2) Selesaikan soal ini dengan rumus analisis multikomponen, masukkan nilai ϵ masing-masing pada λ_1 dan λ_2 sehingga akan didapat dua persamaan dengan dua bilangan anu (Cr dan Mn). Hitung konsentrasi masing-masing komponen lalu hitung persentasenya.

- 3) Hitung masing-masing fraksi volum (V_m terhadap V_{total} dan V_L terhadap V_{total}) kemudian alurkan masing-masing Absorbans terhadap fraksi volum tersebut. Buat garis singgung pada sebelah kiri dan sebelah kanan kurva kemudian dari perpotongan garis singgung tersebut tarik kebawah hingga memotong sumbu X. Tentukan perbandingan V_m / V_{total} dan V_L / V_{total} ; perbandingan tersebut merupakan perbandingan Fe dan SCN^- . Tentukan rumus kompleks tersebut.



RANGKUMAN

Berdasarkan Hukum Lambert-Beer spektrofotometer UV/Vis dapat digunakan untuk analisis kuantitatif.

- 1) Analisis kuantitatif dapat dilakukan dengan cara:
- 2) Perbandingan konsentrasi sampel dan konsentrasi standar
- 3) Kurva kalibrasi
- 4) Adisi standar

Metode spektrofotometer UV/Vis dapat dilakukan untuk analisis komponen tunggal atau multikomponen, titrasi fotometri dan penentuan stuktur senyawa kompleks.



TES FORMATIF 3

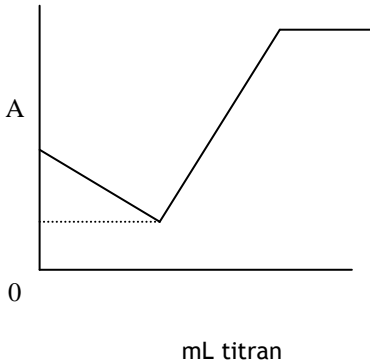
Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Kurva serapan dibuat dengan variabel
 - A. serapan vs konsentrasi
 - B. serapan vs energi
 - C. serapan vs panjang gelombang
 - D. serapan vs kecepatan cahaya

- 2) campuran dibawah ini dapat ditentukan masing-masing komponennya *kecuali*
 - A. CoCl_2 dan NiCl_2
 - B. KMnO_4 dan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 - C. FeCl_2 dan KMnO_4
 - D. FeCl_3 dan KMnO_4

- 3) Larutan kalium permanganat $1,28 \times 10^{-4} \text{M}$ mempunyai harga transmittan 0,50 pada 525 nm pada sel 1 cm. Absorbans Larutan tersebut adalah
- 0,301
 - 0,602
 - 0,350
 - 0,700
- 4) Jika konsentrasi larutan pada 3 dinaikkan dua kali, maka absorbansnya adalah ...
- setengahnya
 - tetap
 - dua kali lipat
 - tiga kali lipat
- 5) Soal seperti 4 maka absorptivitas molarnya adalah
- setengahnya
 - tetap
 - dua kali lipat
 - tiga kali lipat
- 6) absorptivitas molar komponen A = 3070 pada 520nm dan 2160 pada 600 nm. Absorptivitas komponen B = 220 pada 520 nm dan 1470 pada 600 nm. Larutan sampel yang mengandung A dan B diukur pada sel sama dengan %T + 54,4% pada 520 nm dan 35,0% pada 600 nm. Konsentrasi A dan B dalam sampel adalah ...
- $C_A = 7,16 \times 10^{-5} \text{M}$, $C_B = 2,60 \times 10^{-4} \text{M}$
 - $C_A = 7,61 \times 10^{-5} \text{M}$, $C_B = 2,06 \times 10^{-4} \text{M}$
 - $C_A = 7,16 \times 10^{-4} \text{M}$, $C_B = 2,06 \times 10^{-5} \text{M}$
 - $C_A = 7,16 \times 10^{-5} \text{M}$, $C_B = 2,06 \times 10^{-4} \text{M}$
- 7) Titik isobestis adalah
- titik dimana konsentrasi analit satu dalam campuran sama dengan analit dua
 - titik dimana panjang gelombang analit satu dalam campuran sama dengan analit dua
 - absorptivitas molar analit satu sama dengan analit dua
 - absorbans analit satu sama dengan analit dua

- 8) Campuran dua komponen ditentukan dengan titrasi fotometri. Kurva titrasinya ditunjukkan seperti gambar di bawah ini. Karakteristik serapannya adalah



- A. komponen satu dan dua menyerap cahaya
 B. komponen satu menyerap cahaya komponen dua tidak
 C. komponen satu tidak menyerap cahaya komponen dua menyerap
 D. komponen satu dan dua tidak menyerap cahaya
- 9) Seperti gambar soal 8 karakteristik serapannya adalah komponen ...
 A. satu dan dua menyerap cahaya titran tidak menyerap
 B. satu dan dua tidak menyerap cahaya titran menyerap cahaya
 C. satu dan titran menyerap cahaya komponen dua tidak
 D. dua dan titran menyerap cahaya komponen satu tidak
- 10) Dalam suatu titrasi fotometri, 10 mL larutan X 0,001M yang tidak menyerap cahaya habis bereaksi dengan Y yang tidak menyerap cahaya pada mL ke-21.
 Reaksi : $X + Y \rightleftharpoons XY_2$

Semua pekerjaan dilakukan pada sel 1 cm dan dengan asumsi K_f kompleks sangat besar. Hasil reaksi ternyata menyerap secara kuat dengan koefisien absorptivitas molar 10.000 dan serapan (absorban) pada titik ekuivalen adalah

- A. 0,95
 B. 9,5
 C. $9,5 \times 10^{-3}$
 D. $9,5 \times 10^{-4}$

Cocokkanlah jawaban Anda dengan Kunci Jawaban Tes Formatif 3 yang terdapat di bagian akhir modul ini. Hitunglah jawaban yang benar. Kemudian, gunakan rumus berikut untuk mengetahui tingkat penguasaan Anda terhadap materi Kegiatan Belajar 3.

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\text{Jumlah Jawaban yang Benar}}{\text{Jumlah Soal}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan: 90 - 100% = baik sekali
80 - 89% = baik
70 - 79% = cukup
< 70% = kurang

Apabila mencapai tingkat penguasaan 80% atau lebih, Anda dapat meneruskan dengan modul selanjutnya. **Bagus!** Jika masih di bawah 80%, Anda harus mengulangi materi Kegiatan Belajar 3, terutama bagian yang belum dikuasai.

Kunci Jawaban Tes Formatif

Tes Formatif 1

- 1) D. Transisi vibrasi, rotasi, dan elektronik akan terjadi, namun yang lebih dominan adalah sesuai dengan energi yang diberikan.
- 2) A. Pada N terdapat pasangan elektron tak berikatan (n).
- 3) A. Asam klorida tidak mempunyai ikatan π .
- 4) C. Pertambahan kepolaran menyebabkan energi orbital n berkurang sehingga terjadi pergeseran ke arah panjang gelombang yang lebih pendek.
- 5) B. Pergeseran ke arah panjang gelombang yang lebih pendek (hipsokromik).
- 6) A. 100% T berarti tidak ada yang diserap (0% A).
- 7) A. Larutan encer tidak menyebabkan hambatan serapan.
- 8) B. Etena mempunyai ikatan π .
- 9) B. Daerah sinar tampak < 400-800 nm.
- 10) C. $A = -\log T$.

Tes Formatif 2

- 1) C. Meneruskan warna hijau.
- 2) B. Lebih pendek biru lebih panjang kuning.
- 3) C. Batas tembus terendah 250 nm.
- 4) B. Wolfram.
- 5) C. Memperoleh cahaya monokromatis.
- 6) D. Diteruskan oleh sel.
- 7) D. Sumber sinar – monokromator – sel – detektor – read out.
- 8) D. Semuanya benar.
- 9) D. Deterium.
- 10) A. Pelarut yang tidak menyerap sinar UV.

Tes Formatif 3

- 1) A. Serapan vs konsentrasi.
- 2) C. FeCl_2 dengan KMnO_4 dapat terjadi reaksi redoks.
- 3) A. $A = -\log T$.
- 4) C. $A = \epsilon \cdot b \cdot c$.
- 5) B. Tetap.

- 6) D.
- 7) B.
- 8) A.
- 9) A.
- 10) B.

Daftar Pustaka

Basset, J.; R. C. Denney; G. H. Jeffery; dan J. Mendham, 1994. *Buku Ajar Vogel Kimia Analisis Kuantitatif Anorganik, terj. A. Hadiyana Pudjatmaka dan L. Setiono*. Jakarta: ECG.

Christian, G. D. 1986. *Analytical chemistry*. 4th ed, Singapore: Jhon Wiley & Sons.

Day, R. A. dan A. L. Underwood. 1998. *Analisis Kimia Kuantitatif*. edisi keenam, terj. I. Sopyan. Jakarta: Gelora Aksara Pratama.

Harvey, D. 2000. *Modern Analytical Chemistry*. Singapore: Mc. Graw Hill.

Pecsok, R. L. dan L. D. Shield. 1976. *Modern Methode of Chemical Analysis*. 2nd ed. Canada: Jhon Willey & Sons.

Skoog, D. A dan D. M. West. 1971. *Principle of Instrumental Analysis*. New York: Holt, Rinehart and Winston, Inc.