

HANDOUT
SPEKTROSKOPI ULTRA VIOLET DAN SINAR TAMPAK
(SPEKTROSKOPI UV – VIS)

Oleh:

Susila Kristianingrum

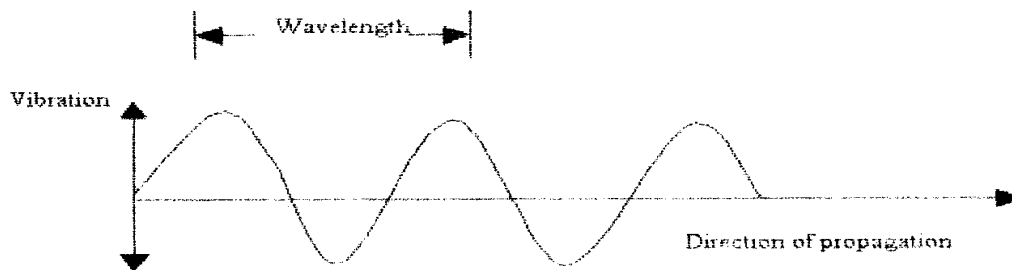
susila.k@uny.ac.id

Pada bab ini akan dipelajari interaksi cahaya dengan materi, instrumentasi, spektra ultra violet dan sinar tampak (UV-Vis) dan analisis kualitatif dan kuantitatifnya. Banyak kata-kata baru yang akan ditemukan, oleh karena itu pelajarilah dengan seksama. Pembahasan pada bab ini akan mendasari pembahasan tentang topik-topik spektroskopi yang akan dibahas pada bab-bab berikutnya.

A. Interaksi cahaya dengan materi

Spektrum elektromagnetik

Cahaya elektromagnetik dapat dipertimbangkan sebagai bentuk energi cahaya sebagai transfer gelombang. Bentuk sederhana dari cahaya elektromagnetik dapat dilihat dalam Gambar 2 berikut.



Gambar 2. Gerakan gelombang cahaya elektromagnetik

Panjang gelombang (λ) merupakan jarak antara dua gunung/ lembah yang berdampingan dari gelombang itu. Banyaknya gelombang lengkap yang melewati suatu fisik yang diam persatuan waktu diberi istilah frekuensi (ν). Hubungan antara panjang gelombang dan frekuensi adalah

$$\lambda = c / \nu$$

dengan λ adalah panjang gelombang (cm), ν adalah frekuensi (dt^{-1} atau hertz, Hz),

c adalah kecepatan cahaya (3×10^{10} cm dt⁻¹). Bilangan gelombang merupakan kebalikan dari panjang gelombang, dinyatakan sebagai ν (cm⁻¹) yaitu

$$\nu = 1/\lambda$$

Panjang gelombang cahaya elektromagnetik bervariasi dari beberapa Å sampai beberapa meter. Unit-unit yang digunakan untuk melukiskan panjang gelombang adalah sebagai berikut :

Å = Angstrom = 10^{-10} meter = 10^{-8} cm = 10^{-4} mikrometer

nm = nanometer = 10^{-9} meter = 10 angstrom = 10^{-3} mikrometer

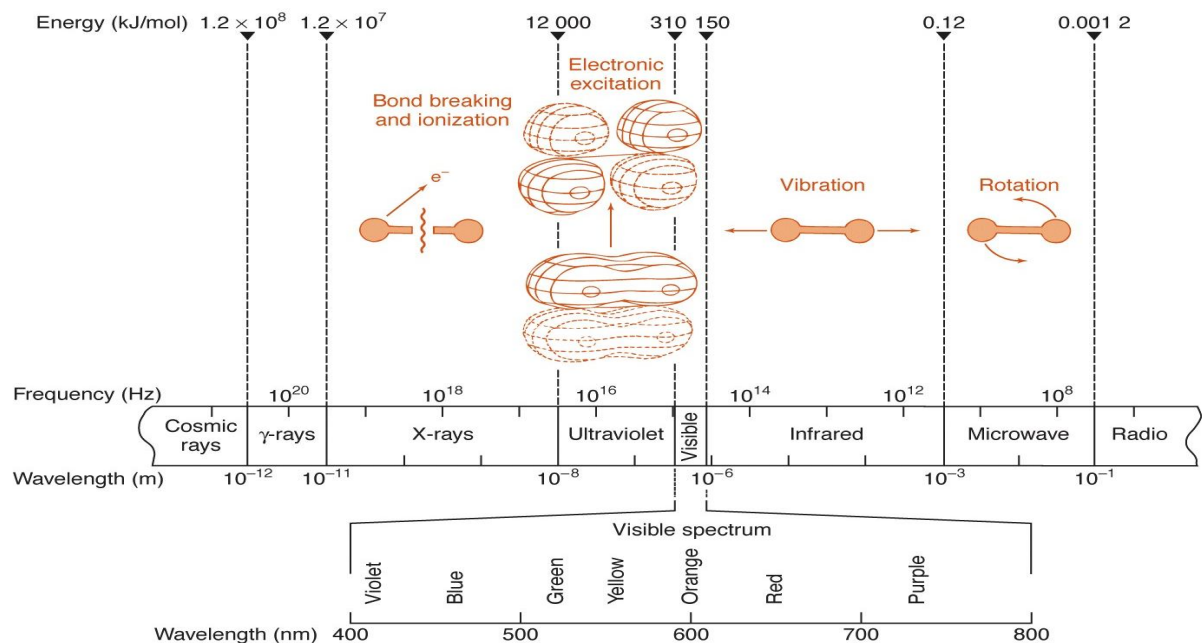
µm = mikrometer = 10^{-6} meter = 10^4 angstrom

Untuk radiasi UV dan tampak (visible) digunakan satuan angstrom dan nanometer. Sedangkan mikrometer digunakan untuk daerah IR (infra merah).

Hubungan antara energi dan panjang gelombang (λ) dituliskan sebagai :

$$E = h c / \lambda$$

Dengan E = energi cahaya (erg), h = konstanta Planck($6,62 \times 10^{-27}$ erg det), ν = frekuensi (dt⁻¹) herzt (Hz), c = kecepatan cahaya (3×10^{10} cm dt⁻¹), dan λ = panjang gelombang (cm). Spektrum elektromagnetik menyeluruh dikelompokkan seperti Gambar 3.



Gambar 3. Spektrum elektromagnetik

Daerah UV sekitar 10 nm – 380 nm, tetapi paling banyak penggunaannya secara analitik dari 200 – 380 nm dan disebut sebagai UV pendek (dekat). Di bawah 200 nm, udara dapat mengabsorpsi sehingga instrumen harus dioperasikan kondisi vakum, daerah ini disebut dengan daerah UV Vacum. Daerah tampak (visibel) sangat kecil panjang gelombang yang dikaitkan dengan cahaya tampak itu mampu mempengaruhi selaput pelangi pada manusia, dan karenanya menimbulkan kesan subyektif akan ketampakan (vision). λ daerah tampak dari 380 nm – sekitar 780 nm. Daerah IR (infra merah) berkisar dari 0,78 μm (780 nm) – 300 μm , tetapi λ yang paling banyak digunakan untuk analisa adalah dari 2,5 – 25 μm .

Absorpsi cahaya

Secara kualitatif absorpsi cahaya dapat diperoleh dengan pertimbangan absorpsi cahaya pada daerah tampak. Kita “melihat” obyek dengan pertolongan cahaya yang diteruskan atau dipantulkan. Apabila cahaya polikromatis (cahaya putih) yang berisi seluruh spektrum panjang gelombang melewati medium tertentu, akan menyerap panjang gelombang lain, sehingga medium itu akan tampak berwarna. Oleh karena hanya panjang gelombang yang diteruskan yang sampai ke mata maka panjang gelombang inilah yang menentukan warna medium. Warna ini disebut warna komplementer terhadap warna yang diabsorpsi. Spektrum tampak dan warna-warna komplementer ditunjukkan dalam Tabel 1 berikut ini :

Tabel 1. Spektrum tampak dan warna-warna komplementer

Panjang gelombang (nm)	Warna yang diabsorpsi	Warna yang dipantulkan (komplementer)
340 –450	Lembayung	Kuning – hijau
450 – 495	Biru	Kuning
495 – 570	Hijau	Violet
570 – 590	Kuning	Biru
590 – 620	Jingga	Hijau – biru
620 - 750	Merah	Biru - hijau

Hukum Dasar Spektroskopi Absorpsi

Jika suatu berkas cahaya melewati suatu medium homogen, sebagian dari cahaya datang (P_o) diabsorpsi sebanyak (P_a), sebagian dapat diabaikan dipantulkan (P_r), sedangkan sisanya ditransmisikan (P_t) dengan efek intensitas murni sebesar :

$$P_o = P_a + P_t + P_r$$

Dengan P_o = intensitas cahaya masuk, P_a = intensitas cahaya diabsorpsi, P_r = intensitas cahaya dipantulkan, P_t = intensitas cahaya ditransmisikan. Pada prakteknya, nilai P_r adalah kecil (- 4 %), sehingga untuk tujuan praktis :

$$P_o = P_a + P_t$$

Lambert (1760), Beer (1852) dan Bouger menunjukkan hubungan berikut :

$$T = P_t / P_o = 10^{-abc} \text{ dengan } b = \text{jarak tempuh optik, } c = \text{konsentrasi.}$$

$$\text{Log } (T) = \text{Log } \frac{[P_t]}{[P_o]} = - abc \text{ dengan } a = \text{tetapan absorptivitas, } T = \text{transmitansi.}$$

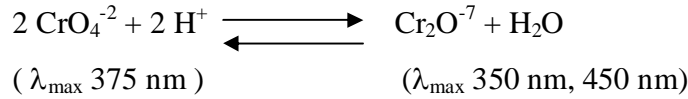
$$\text{Log } \frac{[1]}{[T]} = \text{Log } \frac{[P_t]}{[P_o]} = abc = A \text{ dengan } A = \text{absorbansi.}$$

$$\mathbf{-\log T = abc = A = \epsilon bc}$$

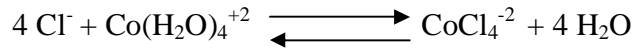
Hukum di atas dapat ditinjau sebagai berikut :

- a) Jika suatu berkas cahaya monokromatis yang sejajar jatuh pada medium pengabsorpsi pada sudut tegak lurus setiap lapisan yang sangat kecil akan menurunkan intensitas berkas (gambar 1.3)
- b) Jika suatu cahaya monokromatis mengenai suatu medium yang transparan, laju pengurangan intensitas dengan ketebalan medium tertentu sebanding dengan intensitas cahaya.
- c) Intensitas berkas cahaya monokromatis berkurang secara eksponensial bila konsentrasi zat pengabsorpsi bertambah. Hal diatas menunjukkan persamaan mendasar untuk spektroskopi absorpsi, dan dikenal sebagai hukum Lambert Beer atau hukum Beer Bouger. Satuan untuk b (cm), c (mol/ L), a = absorptivitas molar adalah absorpsi larutan yang diukur dengan ketebalan 1 cm dan konsentrasi 1 mol/ L. Absorptivitas molar juga dikenal sebagai **Koefisien ekstingsi molar** (ϵ).

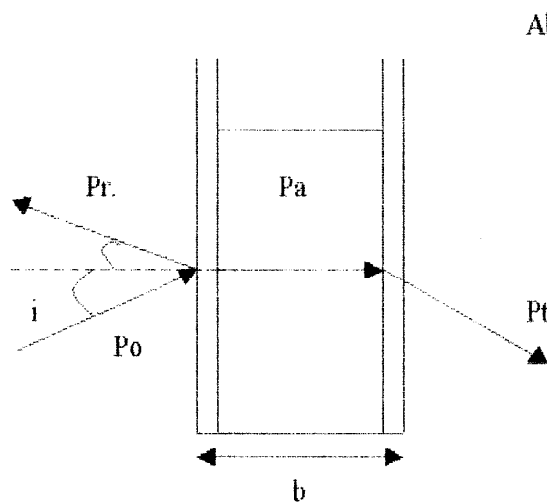
Jika hukum Beer diikuti maka kita akan memperoleh garis lurus (Gambar 4) dan pada sisi lain kita tidak mendapatkan garis lurus, misalnya pada reaksi berikut :



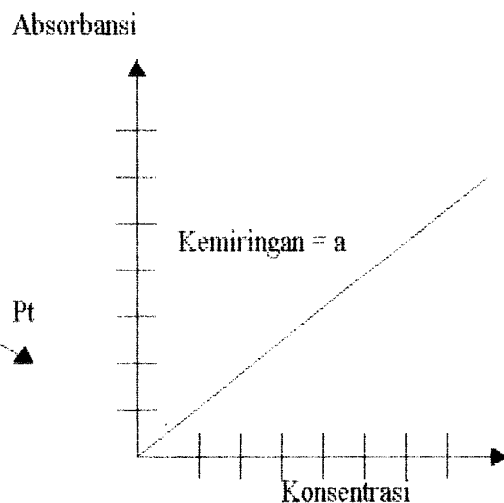
Dalam larutan encer, hukum tidak mengikuti seperti pada larutan pekat. Demikian juga HCl 4 M untuk reaksi berikut :



Pada kedua contoh diatas, hukum Beer dapat berlaku bila berkas monokromatis yang digunakan. Sinar polikromatis menyebabkan makin melebarnya pita radiasi sehingga terjadi penyimpangan. Penyimpangan akan jelas pada konsentrasi lebih besar pada kurva absorbansi terhadap konsentrasi. Kurva akan mulai melengkung pada daerah konsentrasi tinggi. Penyimpangan negatif dari hukum Beer menyebabkan kesalahan relatif yang makin membesar dari konsentrasi sebenarnya.



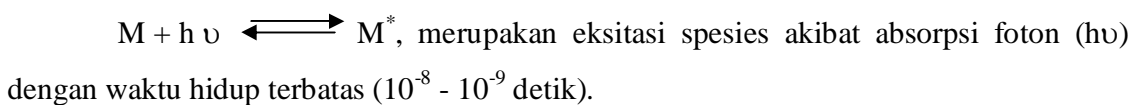
Gambar 1.3 Hukum Lambert - Beer



Gambar 1.4 Kurva kalibrasi

Zat-zat pengabsorpsi

Pengukuran absorbansi atau transmitansi dalam spektroskopi UV – Vis digunakan untuk analisa kualitatif dan kuantitatif spesies kimia. Absorbansi spesies ini berlangsung dalam dua tahap, yang pertama yaitu :



Tahap kedua adalah relaksasi dengan berubahnya M^* menjadi spesies baru dengan reaksi *fotokimia*. Absorpsi pada daerah UV –Vis menyebabkan eksitasi elektron ikatan.

Puncak absorpsi (λ max) dapat dihubungkan dengan jenis ikatan yang ada dalam spesies. Oleh karena itu spektroskopi absorpsi berguna untuk mengidentifikasi gugus fungsi dalam suatu molekul dan untuk analisis kuantitatif. Spesies yang mengabsorpsi dapat melakukan transisi yang meliputi (a) elektron π , σ , n (b) elektron d dan f (c) transfer muatan elektron, yaitu:

- a) Transisi yang meliputi elektron π , σ , dan n terjadi pada molekul organik dan sebagian kecil anion anorganik. Molekul tersebut mengabsorpsi cahaya elektromagnetik karena adanya elektron valensi, yang akan tereksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi. Absorpsi terjadi pada daerah UV vakum (<185 nm). Absorpsi sinar UV – Vis, yang panjang gelombangnya lebih besar, terbatas pada sejumlah gugus fungsi (disebut *kromofor*) yang mengandung elektron valensi dengan energi eksitasi rendah. Contoh : CH_4 mempunyai λ max pada 125 nm karena adanya transisi $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Transisi $n \rightarrow \sigma^*$ (dari orbital tidak berikatan ke orbital anti ikatan) terjadi pada senyawa jenuh dengan elektron tidak berpasangan. λ max untuk transisi $n \rightarrow \sigma^*$ cenderung bergeser ke h yang lebih pendek dalam pelarut polar, seperti etanol dan H_2O . Transisi $n \rightarrow \sigma^*$ seperti juga $\pi \rightarrow \pi^*$ terjadi pada sebagian besar senyawa organik. Dengan bertambahnya kepolaran pelarut pada transisi $\pi \rightarrow \pi^*$, bentuk puncak bergeser ke panjang gelombang yang lebih pendek (pergeseran biru atau *hipsokromik*), sedangkan jika bergeser ke panjang gelombang yang lebih panjang (pergeseran merah atau *batokromik*). Pergeseran biru disebabkan bertambahnya solvasi pasangan elektron hingga berakibat energinya turun. Pergeseran merah terjadi akibat bertambahnya kepolaran pelarut (~ 5 nm), disebabkan gaya polarisasi antara pelarut dan spesies, sehingga berakibat menurunnya selisih tingkat energi eksitasi dan tingkat tidak tereksitasi. Tabel 2 berikut menunjukkan beberapa kromofor organik dan senyawa aromatik dengan puncak absorpsi (λ max) dan nilai absorptivitas molar (ϵ) serta transisi yang mungkin terjadi.

Tabel 2. Absorpsi Kromofor dan Senyawa Aromatik

Kromofor/senyawa	λ_{mak} (nm)	ϵ max	Transisi
Alkena	177	$1,3 \times 10^4$	$\pi \longrightarrow \pi^*$
Alkina	178-225	$10 \times 10^3 - 150$	$\pi \longrightarrow \pi^*$
Karbonil	186-280	$1,0 \times 10^3 - 16$	$n \longrightarrow \sigma^*$ atau $n \longrightarrow \pi^*$
Karboksil	204	41	$\pi \longrightarrow \pi^*$
Amida	214	60	$n \longrightarrow \pi^*$
Azo	339	5	$n \longrightarrow \pi^*$
Nitro	280	22	$n \longrightarrow \pi^*$
Nitrat	270	2	$n \longrightarrow \pi^*$
Olefin	184	12	Delokalisasi n^*
Triolefin	250	$1,0 \times 10^4$	Delokalisasi n^*
Diolefin	217	-	Delokalisasi n^*
Keton	282	$2,1 \times 10^4$	$n \longrightarrow \pi^*$
Keton (tidak jenuh)	278	27	$n \longrightarrow \pi^*$
Keton (jenuh)	324	30	$n \longrightarrow \pi^*$
H ₂ O	167	24	$n \longrightarrow \sigma^*$
Metanol	184	$1,48 \times 10^3$	$n \longrightarrow \sigma^*$
Metilklorida	173	$1,5 \times 10$	$n \longrightarrow \sigma^*$
Dimetileter	184	200	$n \longrightarrow \sigma^*$
Metilamin	215	$2,5 \times 10^3$	$n \longrightarrow \sigma^*$
Benzen	204	9×10^2	$\pi \longrightarrow \pi^*$
Toluen	207	7×10^3	$\pi \longrightarrow \pi^*$
Fenol	211	$6,2 \times 10^3$	$\pi \longrightarrow \pi^*$
Anilin	230	$8,6 \times 10^3$	$\pi \longrightarrow \pi^*$
Naftalen	286	$9,3 \times 10^3$	$\pi \longrightarrow \pi^*$
Stiren	244	$1,2 \times 10^4$	$\pi \longrightarrow \pi^*$

- b) Transisi yang meliputi elektron d dan f. unsur-unsur blok d mengabsorpsi pada daerah UV-Vis. Terjadinya transisi logam golongan f disebabkan karena elektron pada orbital f. unsur-unsur transisi dalam, mempunyai puncak yang sempit karena interaksi elektron 4f ataupun 5f (lantanida dan aktanida). Pita yang sempit teramati karena efek **screening (pelindung)** orbital untuk transisi 3d dan 4d mempunyai pita yang lebar dan terdeteksi dalam daerah tampak, puncak absorpsi dipengaruhi oleh lingkungan yang mengelilinginya. Besarnya **splitting (Δ)** oleh ligan dapat disusun dalam suatu deret spektrokimia berikut = $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < Oksalat^- < H_2O < SCN^- < NH_3 < en < NO_2^- < CN^-$. Deret ini berguna untuk meramalkan posisi puncak absorpsi untuk berbagai kompleks dengan ligan diatas.
- c) Spektrum absorpsi transfer muatan. Spektrum absorpsi merupakan cara yang peka untuk menentukan spesies absorpsi. Kompleks yang memiliki muatan misalnya : $[Fe(SCN)_6]^{3+}$, $[Fe^{2+} Fe^{3+} (CN)_6]^+$ mengabsorpsi pada h yang lebih panjang, karena bertambahnya transfer elektron memerlukan energi radiasi yang lebih kecil.

B. Instrumentasi Spektroskopi UV-Vis

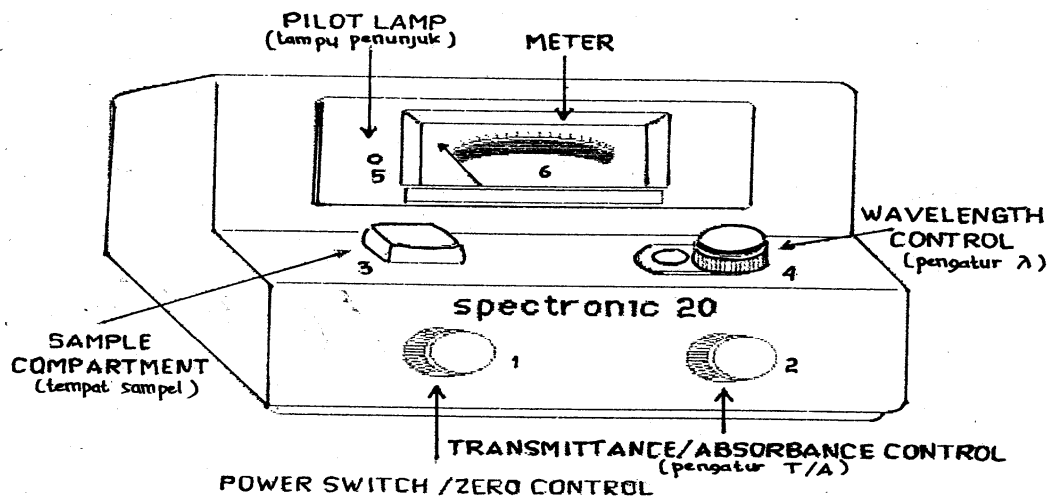
Pada bagian A telah dirinci mekanisme absorpsi cahaya oleh materi. Sebagian materi melakukan absorpsi pada daerah sinar UV (λ 200-400 nm) dan lainnya pada daerah tampak/ visibel (λ 400-750 nm). Pada bagian ini akan dibahas jenis instrumen untuk pengukuran absorpsi, prinsip kerja dan fungsi-fungsi dari komponen-komponennya.

Tabung Nessler

Persyaratan larutan yang harus dipenuhi untuk absorpsi sinar tampak adalah larutan harus **berwarna**. Oleh karena itu metode spektroskopi sinar tampak disebut juga metode **kolorimetri** dan alatnya disebut kolorimeter. Tabung Nessler merupakan kolorimeter yang paling sederhana. Metode kolorimeter didasarkan pada keadaan dimana perubahan warna larutan tergantung pada konsentrasi komponen pembentuk larutan. Oleh karena itu aspek kuantitatif merupakan tujuan pengukuran dengan metode kolorimetri. Larutan cuplikan yang tidak berwarna dibuat berwarna dengan suatu pereaksi yang dapat

menghasilkan warna. Warna ini kemudian dibandingkan dengan larutan standar yang dibuat dari komponen sama dengan yang dianalisis, tetapi konsentrasi telah diketahui. Jadi tabung Nessler bekerja berdasarkan prinsip perbandingan warna.

Spectronic 20



Gambar 5. Spectronic 20

Alat spectronic 20 Baush dan Lomb (Gambar 5) merupakan spektrofotometer berkas tunggal. Komponen spectronic 20 yang penting antara lain :

1. Suatu sumber cahaya yaitu lampu wolfram yang berkesinambungan yang meliputi daerah 380-750 nm (daerah sinar tampak).
2. Suatu monokromator, yakni suatu komponen untuk menyeleksi pita sempit panjang gelombang dari spektrum lebar yang dipancarkan oleh sumber cahaya.
3. Suatu wadah sampel atau cuvet dari gelas atau kaca.
4. Suatu detektor, yang berupa transduser yang mengubah energi cahaya menjadi suatu isyarat listrik (detektor fotolistrik, tabung foton).
5. Suatu pengganda (amplifier) dan rangkaian yang berkaitan yang membuat isyarat listrik itu dapat terbaca.
6. Suatu sistem baca (skala absorbansi atau % T dengan jarum penunjuk) yang menyatakan besarnya isyarat listrik.

Bagian-bagian penting Spectronic 20 dan fungsinya adalah sebagai berikut :

1. Power switch/ Zero Control, berfungsi untuk menghidupkan alat (yang ditunjukkan oleh nyala lampu Pilot Lamp) dan pengatur posisi jarum penunjuk (meter) pada angka 0,00 % T pada saat Sampel Compartment kosong dan ditutup.
2. Transmittance/ Absorbance Control, berfungsi untuk mengatur posisi jarum meter pada angka 100%T pada saat kuvet yang berisi larutan blangko berada dalam Sampel Compartment dan ditutup.
3. Sampel Compartment berfungsi untuk menempatkan larutan dalam kuvet pada saat pengukuran. Selama pembacaan, Sampel Compartment harus dalam keadaan tertutup.
4. Wavelength Control berfungsi untuk mengatur panjang gelombang (λ yang dikehendaki yang terbaca melalui jendela sebelahnyanya.
5. Pilot Lamp (nyala) berfungsi untuk mengetahui kesiapan instrumen.
6. Meter berfungsi untuk membaca posisi jarum penunjuk absorbansi dan atau transmitansi.

Larutan yang mengabsorpsi sinar tampak (sinar putih) adalah larutan yang berwarna. Warna larutan tersebut (yang kelihatan) adalah komplemen dari warna sinar tampak yang diabsorpsinya.

Pada setiap pengukuran % T atau A digunakan 2 tabung kuvet, yaitu kuvet cuplikan yang berisi larutan analit x yang dicari atau larutan standar dan kuvet blangko yang berisi larutan blangko. Larutan blangko terdiri atas pelarut sama dengan pelarut yang dipakai untuk membuat larutan cuplikan analit x, atau terdiri atas pelarut ditambah segala macam pereaksi yang sama seperti yang digunakan dalam larutan cuplikan, tetapi tidak mengandung zat analit x sendiri. Kuvet cuplikan dan kuvet blangko harus "matched" atau harus saling berpadanan. Artinya harus sejauh mungkin identik satu sama lain, mengenai jenis bahan kaca yang dipakai untuk membuatnya, tebal kaca dinding kuvet dan diameter dalam kuvet. Apabila kedua kuvet itu tidak saling berpadanan, maka dicari kuvet-kuvet yang memberikan nilai % T yang sama (atau hampir sama).

Cara Operasi *Spectronic 20*

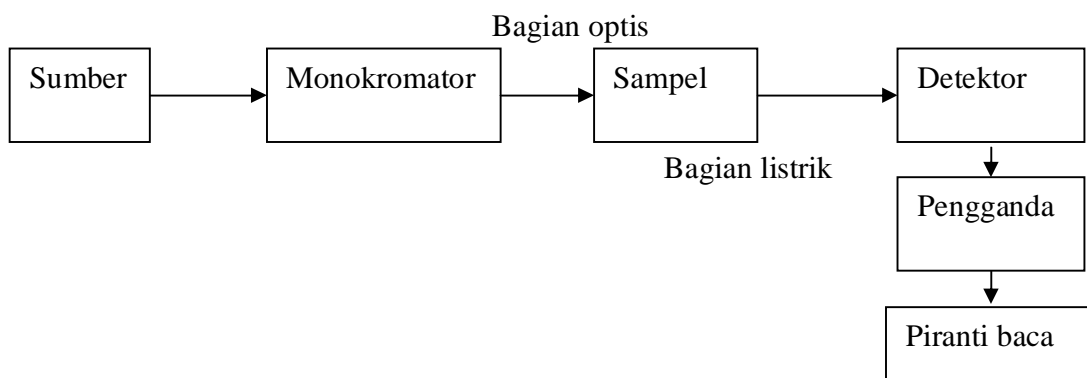
- a. Hidupkan instrumen dengan memutar kearah putaran jarum jam tombol Power Switch dan biarkan hangat kira-kira 15 menit.
- b. Pilih panjang gelombang yang dikehendaki dengan tombol Wavelength Control.

- c. Kosongkan Sampel Compartment, tutup, dan atur harga tranmitansi menjadi 0,00 % T dengan tombol Power Switch.
- d. Pasang kuvet yang berisi larutan blanko ke dalam Sampel Compartment dan tutup. Atur harga transmitansi menjadi 100 % T dengan tombol Transmittance/ Absorbance Control.
- e. Ganti kuvet yang berisi larutan blanko dengan kuvet larutan standar/ sampel dan pasang ke dalam Sampel Compartment dan tutup. Baca harga transmitansinya pada skala Meter. Ulangi langkah d dan e untuk larutan yang lain.

Spektrofotometer

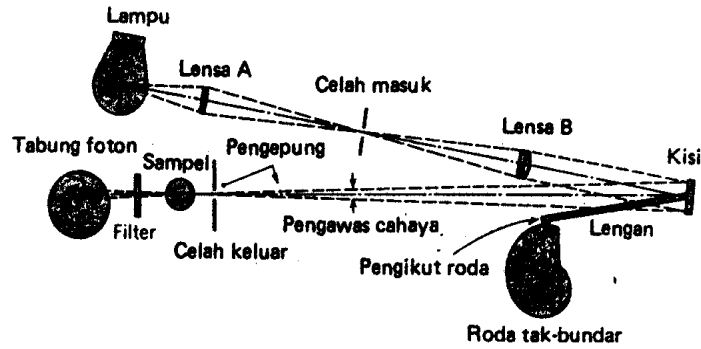
Spektrofotometer adalah alat yang terdiri dari spektrofotometer dengan fotometer. Spektrofotometer menghasilkan sinar dari spektrum dengan panjang gelombang tertentu dan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang ditransmisikan atau diabsorpsi. Kelebihan Spektrofotometer dibandingkan fotometer adalah panjang gelombang dari sinar putih lebih terseleksi, diperoleh dengan alat pengurai seperti prisma, grating atau celah optis. Suatu Spektrofotometer tersusun dari sumber spektrum tampak yang kontinyu, monokromator, sel pengabsorpsi untuk larutan sampel atau blanko dan suatu alat untuk mengukur perbedaan absorpsi antara sampel dan blanko ataupun perbandingan.

Berikut ini ditunjukkan diagram blok sistem optis, dan fotosel spektronic 20 (Gambar 6 dan 7) yang merupakan spektrofotometer berkas tunggal.



Gambar 6. Diagram blok yang menunjukkan komponen sebuah spektrofotometer berkas tunggal.

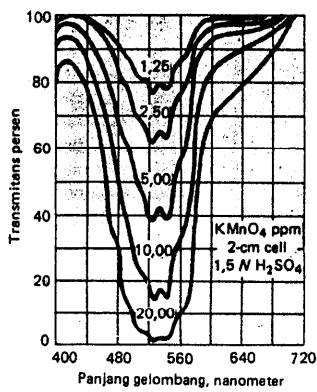
Anak panah melambangkan energi cahaya, garis kumparan melambangkan hubungan listrik. Bagian optis dan bagian listrik dari instrumen itu bertemu pada detektor, suatu transducer yang mengubah energi cahaya menjadi energi listrik.



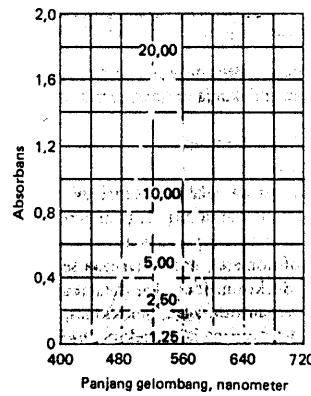
Gambar 7. Diagram bagan (dari) sistem optis spektrometrik 20 (sumbangan Baush dan Lomb, Inc)

C. Spektra UV-Vis

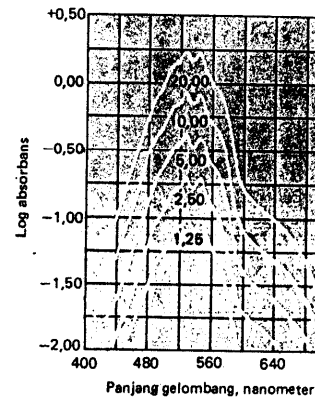
Spektra absorpsi paling sering diplotkan sebagai % T lawan panjang gelombang (λ), A atau ϵ lawan λ . Perbandingan kurva- kurva tersebut dapat dilihat pada Gambar 8, 9 dan 10. Pada umumnya ahli kimia analisis menyukai absorpsi (A) daripada % T sebagai ordinat.



Gambar 1.9 Kurva transmians-panjang gelombang.



Gambar 1.9 Kurva-kurva absorpsi-panjang gelombang untuk larutan kalium permanganat



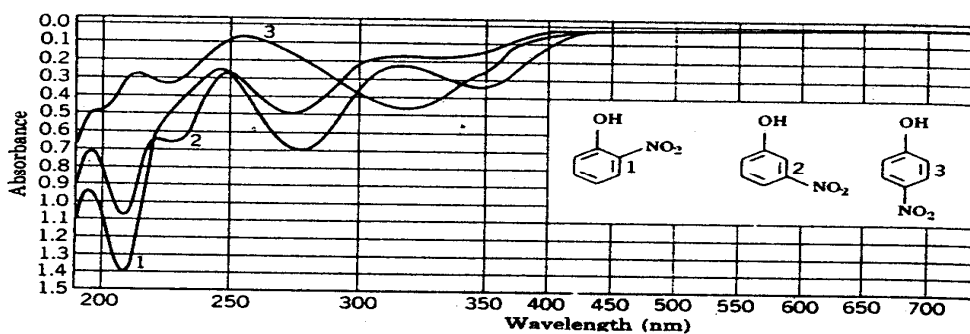
Gambar 1.10 Kurva log absorpsi panjang gelombang untuk larutan kalium permanganat

Perhatikan bahwa suatu minimum dalam % T berpadanan dengan suatu maksimum dalam A, tetapi kedua kurva tidaklah setangkup, karena A dan % T dihubungkan secara logaritma ($A = \log T$). Dari Gambar 9 tampak bahwa bentuk spektrum absorpsi tergantung pada konsentrasi larutan, jika ordinatnya linier dalam absorpsi. Artinya kurva dalam Gambar 9 tidak dapat diimpit oleh perpindahan vertikal yang sederhana.

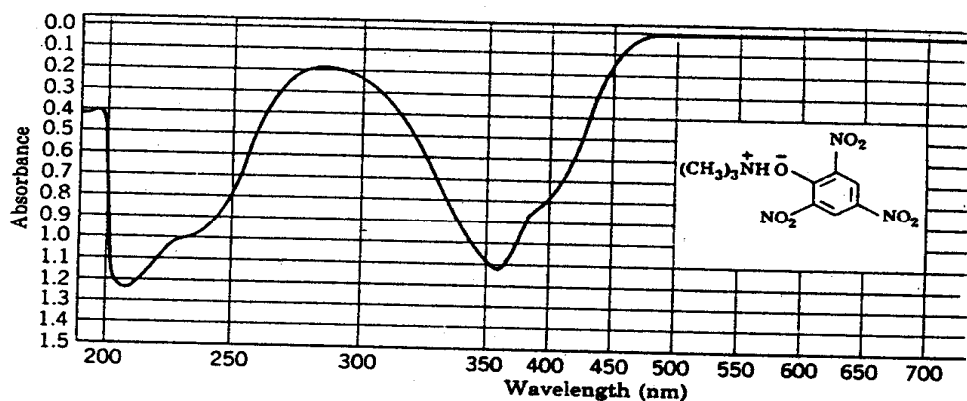
Hukum Beer $A = \epsilon bc$ menunjukkan bahwa perubahan konsentrasi akan mengubah absorbansi pada tiap λ dengan suatu faktor yang konstan. Sebaliknya terdapat pada Gambar 10, bentuk kurva itu tidak tergantung pada konsentrasi bila ordinatnya adalah $\log A$, sehingga : $\text{Log } A = \text{log } (\epsilon bc) = \text{log } \epsilon + \text{log } b + \text{log } c$.

Konsentrasi ditambahkan bukan dikalikan, oleh karena itu konsentrasi yang meningkat akan menghasilkan suatu perutambahan yang konstan pada $\log A$ pada tiap panjang gelombang. Kurva untuk konsentrasi lebih tinggi digeser ke atas, dapat diimpitkan dengan kurva dibawahnya dengan vertikal.

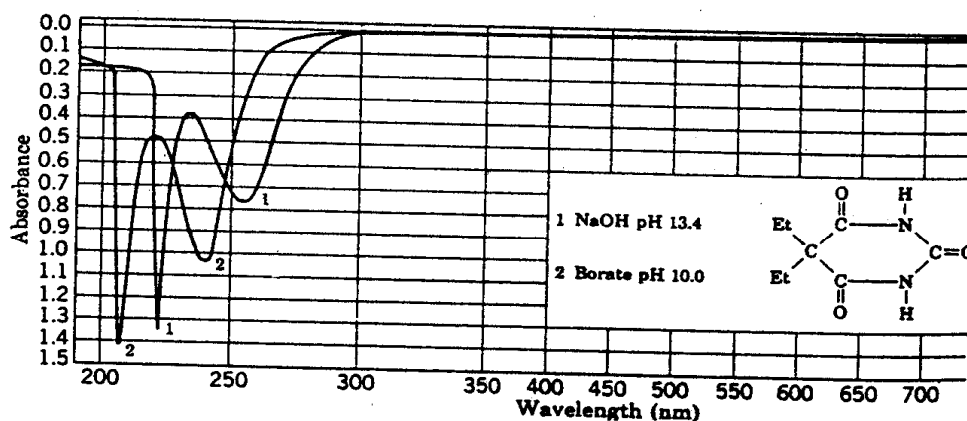
Beberapa contoh spektra ultra violet adalah sebagai berikut (Gambar 11, 12, dan 13).



Gambar 1.11. Spektra UV isomer nitro-fenol.



Gambar 1.12. Spektra UV trimetilamin-pikrat.



Gambar 1.13. Spektra UV asam dietil barbiturat, pH 10; 13,4.

D. Analisis kualitatif dan kuantitatif

Spektrum absorpsi suatu senyawa ditetapkan dengan spektrofotometer dapat dianggap sebagai identifikasi yang lebih obyektif dan handal. Spektrum ini dapat digunakan untuk karakterisasi. Spektrum absorpsi tergantung tidak hanya pada sifat dasar kimia dari senyawa tersebut, melainkan juga faktor-faktor lain. Perubahan pelarut sering menghasilkan geseran pita serapan. Bentuk pita dan munculnya struktur dapat saja bergantung pada karakteristik alat seperti alat daya pisah monokromator, perolehan penguat (**amplifier gain**), dan laju perekam. Telah banyak spektra ribuan senyawa dan bahan yang dapat direkam, namun mencari spektra yang sesuai untuk pembandingan sangatlah sulit. Sejumlah besar data empiris dalam literatur yang menunjukkan efek substituen terhadap panjang gelombang pita serapan dalam spektra molekul induk juga telah ditemukan. Koreksi spektra struktur baik dalam daerah UV-Vis sangat berguna dalam identifikasi senyawa yang belum diketahui.

Penentuan Struktur Senyawa Organik Tak Diketahui

Penentuan struktur senyawa organik, identik dengan penyatuan kembali potongan-potongan gambar yang berasal dari satu gambar, sehingga akhirnya diperoleh gambaran utuh dari gambar sesungguhnya.

Berbagai teknik kimia dan instrumen diberikan untuk meyatukan potongan-potongan ini. Tak ada teknik tunggal yang dapat memberikan gambaran lengkap suatu senyawa, namun tiap-tiap teknik itu melengkapi yang lain, hingga memberikan sumbangan terhadap gambaran keseluruhan. Oleh karena itu tidak akan bisa diharapkan, spektrum ultraviolet saja untuk memperlihatkan struktur molekul secara lengkap.

Peranan penting spektrum ultraviolet ialah mengidentifikasikan jenis kromofor dan memperkirakan adanya dari dalam molekul tak diketahui. Dengan bantuan aturan berikut akan dapat dihitung panjang gelombang maksimum.

ATURAN 1, Panjang gelombang maksimum

- a). Jika spektrum senyawa yang diberikan memperlihatkan satu pita serapan dengan intensitas sangat rendah ($\epsilon = 10 - 100$) di daerah 280-350 nm dan tidak ada pita serapan lain di atas 200 nm, maka senyawa itu dapat diharapkan mengandung

kromofor tak terkonyugasi sederhana yang mempunyai elektron-elektron- n. pita lemah terjadi oleh transisi $n \longrightarrow \pi^*$.

- b). Jika spektrum memperlihatkan beberapa pita serapan, diantaranya terdapat di daerah tampak, maka senyawa itu diharapkan mengandung rantai panjang terkonyugasi atau kromofor aromatik polisiklis. Jika senyawa itu berwarna, kemungkinan mempunyai paling kurang, empat sampai lima kromofor terkonyugasi dan gugus-gugus auksokrom (Pengecualian : beberapa senyawa yang mengandung nitrogen, seperti nitro, azo, senyawa nitroso, α – diketon, glioksal dan iodoform).

ATURAN 2, ϵ maksimum

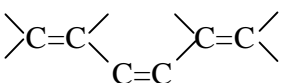
Terdapat saling hubungan antara intensitas pita serapan utama, pita panjang gelombang terbesar dan panjang atau daerah (terjadinya konyugasi) dari kromofor.

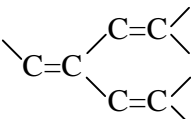
- a). Harga ϵ antara 10.000 dan 20.000 umumnya mewakili keton tak jenuh sederhana α, β atau suatu diena.
- b). Pita-pita dengan harga ϵ antara 1.000 dan 10.000, biasanya menunjukkan adanya sistem aromatik. Substitusi pada inti aromatik oleh gugus fungsi yang memperpanjang panjang kromofor, memberikan pita serapan dengan ϵ besar dari 10.000.
- c). Pita-pita serapan dengan ϵ kecil dari 100 mengisyaratkan transisi $n \longrightarrow \pi^*$.

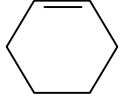
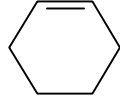
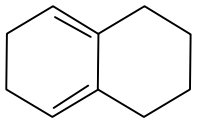
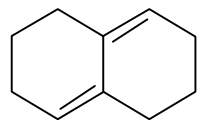
ATURAN 3. Perhitungan serapan maksimum senyawa tak jenuh.

Diena dan triena, jika senyawa itu diduga diena terkonyugasi atau diena tersubstitusi, panjang gelombang serapan maksimumnya dapat diperkirakan dengan bantuan tabel 1.3.

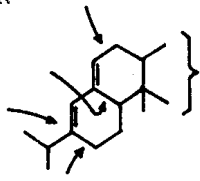
Agar mampu mempergunakan tabel ini, pertama-tama harus dikenal lebih dahulu jenis diena yang berbeda-beda, konyugasi, ikatan ganda dan lain-lain.

- a).  , konyugasi linier, misalnya pada 1,3,5-hekstiena, isopren dan lain-lain.

- b).  , konyugasi berseberangan

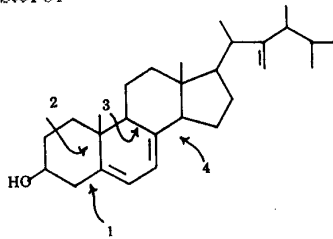
- c).  , diena siklis : sikloheksadiena, siklohepta 1, 3 diena dan lain- lain
- d).  , semi siklis diena, satu ikatan ganda membentuk sebagian cincin lingkaran dan ikatan ganda lain di luar lingkaran. Bila hanya satu dari kedua karbon-hibrid sp^2 ikatan ganda tersebut membentuk cincin, ikatan ganda semacam ini dinamakan ikatan ganda eksosiklis.
- e).  , Diena homoanular adalah diena dimana kedua ikatan ganda itu terkonyugasi pada satu lingkaran yang sama. Contoh. 1,3- sikloheksadiena. Ingat bahwa kedua ikatan ganda itu adalah eksosiklis terhadap lingkaran B.
- f).  , Diena heteroanular adalah sistem terkonyugasi dimana kedua ikatan ganda dimiliki oleh lingkaran yang berbeda. Kedua ikatan ganda ini saling eksosiklis sesamanya. Satu diantaranya ekso terhadap lingkaran A dan yang satu lagi terhadap lingkaran B.

Perhatikan lebih jauh pemakaian aturan dalam Tabel 3 untuk beberapa senyawa diketahui dan dibandingkan harga panjang gelombang maksimum secara percobaan.

1. Asam abietik 	heteroanular induk	214 nm
	ikatan ganda luar	
	lingkar 1 x (5)	5
	subtituen- R, 4 x 5	20
	λ maks. Perhitungan	239 nm
	λ maks Percobaan	241 nm..

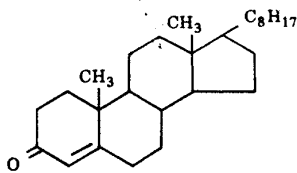
Kromofor digambar dengan garis tebal

2. Ergosterol



homoanular induk	253 nm
ikatan ganda	
luar lingkaran 2 x 5,	10
substituen- R 4 x 5	20
<hr/>	
λ maks. Perhitungan	283 nm
λ maks. Percobaan	282 nm.

3.

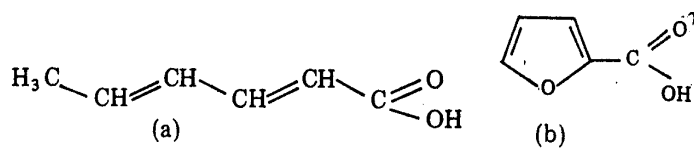


homoanular induk	214 nm
substituen α	
β (2)	24
ikatan ganda luar	
lingkaran	5
<hr/>	
λ maks. Perhitungan	243 nm
λ maks. Percobaan	234 nm.

ATURAN 4,

Untuk sistem konyugasi panjang seperti yang terdapat dalam pigmen karotenoid, Fieser dan Kuhn telah mengajukan persamaan untuk menghitung panjang gelombang maksimum dan absorptivitas maksimum serapan ultra violet

Soal : Asam sorbat (a) menyerap radiasi pada 261 nm dengan $\epsilon = 25.000$, tetapi asam 2-

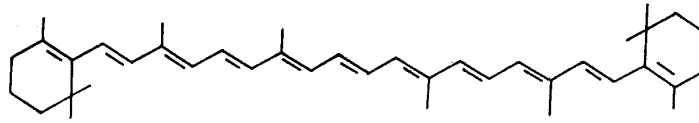


furoat (b) mempunyai serapan lemah pada λ 254 nm ($\epsilon = 11.000$). Terangkanlah !

$$\lambda \text{ maks (dalam heksan)} = 114 + 5 M + n(48,0 - 1,7n) - 16,5 R_{\text{endo}} - 10 R_{\text{endo}} \dots \text{ (1-1)}$$

$$\epsilon \text{ maks (dalam heksan)} = 11,7 \times 10^4 n \dots \text{ (1-2)}$$

Persamaan (1-1) dan (1-2) ini dapat digunakan untuk beberapa senyawa ;

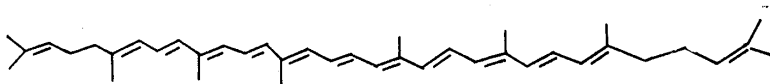


1. trans - β - karoten

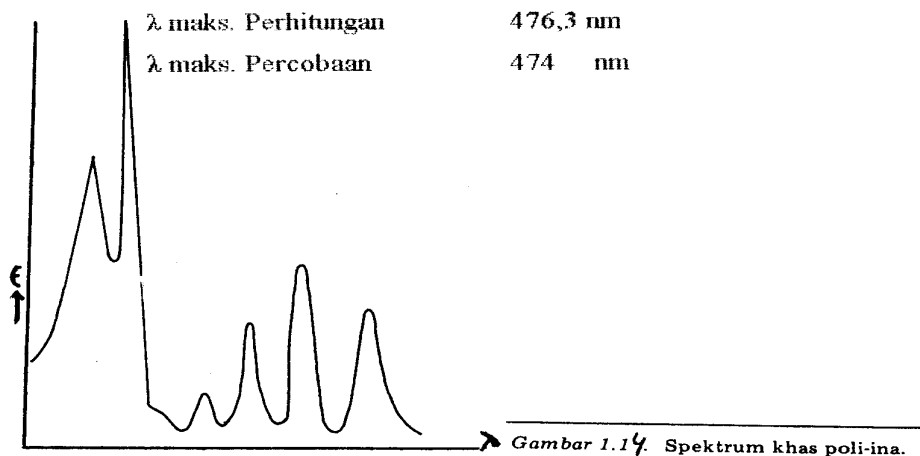
harga panjang gelombang maksimum dasar,	114 nm
M = jumlah substituen alkil, 5×10	+ 50
N = jumlah ikatan ganda terkonyugasi $11 \times [48 - (1,7 \times 11)]$	+ 323,3
R _{endo} = jumlah lingkaran dengan ikatan ganda Endosiklis, $2 \times 16,5$	- 33
R _{ekso} = jumlah lingkaran dengan ikatan ganda Endosiklis, 0×10	- 0
<hr/>	
λ maks. Perhitungan	453,3 nm
λ maks. Percobaan	452 nm.
ϵ maks = $1,74 \times 11 \times 10^4 = 19,1 \times 10^4$ (perhitungan)	
dan $15,2 \times 10^4$ (percobaan)	

Persamaan untuk menghitung ϵ maksimum (1 - 14) adalah semi empirik; harga perhitungan tidak selalu identik dengan harga percobaan.

2. Trans- likopen,



Harga λ maks dasar	114 nm
M = 5×8	+ 40
N = $11 \times [48 - (1,7 \times 11)]$ (ikatan ganda pada ujung-ujung tidak terkonyugasi dengan yang lain)	+322,3
R _{endo} = 0	- 0
R _{ekso} = 0	- 0
<hr/>	
λ maks. Perhitungan	476,3 nm
λ maks. Percobaan	474 nm.



ATURAN 5,

Poli-ina, semua senyawaan yang mengandung lebih dari dua ikatan- ganda tiga terkonyugasi, mempunyai spektra yang sama dengan gambar 1.44 Spektrum poli- ina selalu mempunyai sederetan puncak-puncak kuat (ϵ maks = 10^5) pada daerah sekitar 2.300 cm^{-1} . Pola khas seperti ini, mengisyaratkan senyawaan sebagai suatu kromofor poli- ina.

ATURAN 6.

Absorpsi maksimum senyawa karbonil.

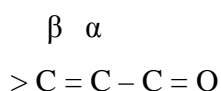
Pada senyawa karbonil tak jenuh- α , β seperti krotonaldehid hanya terjadi transisi $n \longrightarrow \pi^*$ (puncak lemah pada 326 nm) dan $\pi \longrightarrow \pi^*$ (puncak kuat pada 218 nm; ϵ maks = 18.000) diatas daerah 200 nm. Pita serapan dalam senyawa karbonil ini juga mengalami pergeseran karena substitusi proton-proton pada karbon karbonil oleh gugus fungsi. Dengan bantuan Tabel 4 dapat diperkirakan harga pita serapan transisi $\pi \longrightarrow \pi^*$ di dalam sejumlah senyawaan karbonil. Harga-harga ϵ transisi ini biasanya diatas 10.000.

Tabel 4. Modifikasi aturan Woodward untuk memudahkan perhitungan serapan maksimum ultra lembayung dari turunan-turunan enon (larutan etanol).

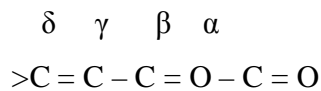
Enon induk (asiklik atau cincin lebih besar dari 5)		215 nm
Enon – siklis – lingkaran 5		-10
Aldehid –aldehid		-5
Perpanjangan konyugasi (untuk tiap ena)		+30
Komponen homoanular		+39
Ikatan ganda eksosiklik		+5
Subtituen – subtituen,		
Alkil	α	+10
	β	+12
	γ dan lebih tinggi	+18
Hidroksil	α	+35
	β	+30
	γ	+30
Alkoksil	α	+35
	β	+30
	γ dan lebih tinggi	+17
	δ	+31
Asetoksil α , β , atau δ		+6
Dialkilamino β		+95
Khlorin	α	+15
	β	+12
Tioalkil	β	+85
Bromin	α	+25
	β	+30

Harga-harga panjang gelombang maksimum transisi $\pi \longrightarrow \pi^*$ dan $n \longrightarrow \pi^*$ dalam senyawa-senyawa karbonil tergantung baik pada kepolaran pelarut maupun pada sifat subtituen pada karbon kromofor. Pada perhitungan serapan maksimum dari tabel 1.3 perlu diingat bahwa harga perhitungan dan harga (percobaan) hanya bisa diharapkan jika pelarut yang digunakan dalam percobaan adalah alkohol. Untuk pelarut-pelarut lain, harus digunakan faktor koreksi yang diberikan dalam Tabel 5.

Kromofor dasar yang mengandung satu $>C=O$ (-on) sebagai,



Dimana suatu enon. Jika satu gugus karbonil terkonyugasi dengan dua ikatan ganda (-diena) seperti,



disebut suatu dienon. Dalam senyawa-senyawaan siklis, ikatan ganda etilena yang terkonyugasi dengan karbonil mungkin homoanular atau heteroanular.

Tabel 5. Faktor koreksi pelarut untuk menghitung serapan maksimum ultra violet dari enon-enon

Untuk pelarut selain etanol, digunakan faktor koreksi berikut terhadap harga perhitungan berdasarkan Tabel 4

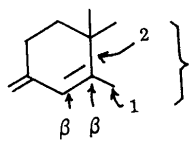
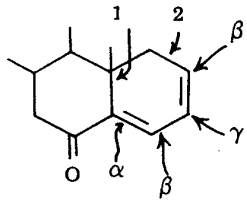
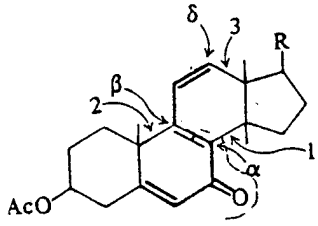
Air	8 nm
Metanol	0 nm
Kloroform	+1 nm
Dioksan	+5 nm
Eter	+7 nm
Heksan	+11 nm

Tabel 6. Aturan Nielson untuk menghitung serapan maksimum asam karboksilat tak jenuh - α , β dan ester (larutan etanol)

Harga dasar untuk asam dan ester dengan :

Subtituen α atau β alkil	208 nm
Subtituen alkil - α , β atau β , β	217 nm
Subtituen alkil - α , β , β	225 nm
Untuk eksosiklis = C < atau kebanyakan	
Endosiklis cincin 5 atau 7	+ 5 nm

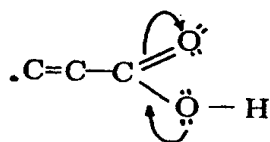
Sekarang mari kita gunakan aturan aturan ini untuk beberapa senyawaan diketahui dan bandingkan harga perhitungan λ maksimum dengan harga percobaan.

<p>1. Kholes-4-en-3-on</p> 	<table border="0"> <tr> <td>Induk</td> <td>215 nm</td> </tr> <tr> <td>Subtituen 2 x (12)</td> <td>+24</td> </tr> <tr> <td>= C <, eksosiklis</td> <td>+5</td> </tr> <tr> <td>λ_{maks}^{EtOH}, perhitungan</td> <td>244 nm</td> </tr> <tr> <td>, percobaan</td> <td>241</td> </tr> </table>	Induk	215 nm	Subtituen 2 x (12)	+24	= C <, eksosiklis	+5	λ_{maks}^{EtOH} , perhitungan	244 nm	, percobaan	241								
Induk	215 nm																		
Subtituen 2 x (12)	+24																		
= C <, eksosiklis	+5																		
λ_{maks}^{EtOH} , perhitungan	244 nm																		
, percobaan	241																		
<p>2. Kholesta—22--4-dien-6-on,</p> 	<table border="0"> <tr> <td>Induk</td> <td>215 nm</td> </tr> <tr> <td>Perpanjangan konyugasi</td> <td>+30</td> </tr> <tr> <td>Komponen homoanular</td> <td>+39</td> </tr> <tr> <td>Subtituen α, 1 x 10</td> <td>+10</td> </tr> <tr> <td>Subtituen δ, 1 x 18</td> <td>18</td> </tr> <tr> <td>λ_{maks}^{EtOH}, perhitungan</td> <td>312 nm</td> </tr> <tr> <td>, percobaan</td> <td>314</td> </tr> </table>	Induk	215 nm	Perpanjangan konyugasi	+30	Komponen homoanular	+39	Subtituen α , 1 x 10	+10	Subtituen δ , 1 x 18	18	λ_{maks}^{EtOH} , perhitungan	312 nm	, percobaan	314				
Induk	215 nm																		
Perpanjangan konyugasi	+30																		
Komponen homoanular	+39																		
Subtituen α , 1 x 10	+10																		
Subtituen δ , 1 x 18	18																		
λ_{maks}^{EtOH} , perhitungan	312 nm																		
, percobaan	314																		
<p>3. 3, β-asetoksi – 7 – oksolanosta –5, 8, 11- triena</p> 	<table border="0"> <tr> <td>Induk</td> <td>215 nm</td> </tr> <tr> <td>Perpanjangan konyugasi</td> <td>+30</td> </tr> <tr> <td>Komponen homoanular</td> <td>+39</td> </tr> <tr> <td>Ikatan ganda eksosiklis</td> <td>+ 5</td> </tr> <tr> <td>Subtituen α, 1 x (10)</td> <td>+10</td> </tr> <tr> <td>β β, 1 x (12)</td> <td>+12</td> </tr> <tr> <td>δ, 1 x (18)</td> <td>+18</td> </tr> <tr> <td>λ_{maks}^{EtOH}, perhitungan</td> <td>329 nm</td> </tr> <tr> <td>, percobaan</td> <td>327</td> </tr> </table>	Induk	215 nm	Perpanjangan konyugasi	+30	Komponen homoanular	+39	Ikatan ganda eksosiklis	+ 5	Subtituen α , 1 x (10)	+10	β β , 1 x (12)	+12	δ , 1 x (18)	+18	λ_{maks}^{EtOH} , perhitungan	329 nm	, percobaan	327
Induk	215 nm																		
Perpanjangan konyugasi	+30																		
Komponen homoanular	+39																		
Ikatan ganda eksosiklis	+ 5																		
Subtituen α , 1 x (10)	+10																		
β β , 1 x (12)	+12																		
δ , 1 x (18)	+18																		
λ_{maks}^{EtOH} , perhitungan	329 nm																		
, percobaan	327																		

ATURAN 7,

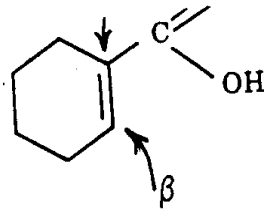
Asam karboksilat dan ester

Bila kita mempunyai sejumlah asam karboksilat, kita gunakan aturan tabel 1.5, disamping tabel 1.3 untuk menghitung serapan maksimum. Harga panjang gelombang maksimum untuk asam α , β tak jenuh biasanya lebih rendah dari α , β tak jenuh. Hal ini disebabkan oleh elektron-elektron $-n$ dan π , beresonansi sebagai berikut :



Resonansi seperti ini menurunkan afinitas elektron gugus karbonil dan karena itu kapasitas untuk bertindak sebagai aseptor elektron $-\pi$ dalam eksitasi, melibatkan perpindahan elektron.

1. Asam sikloheptena-1-karboksilat, adalah senyawa tersubstitusi - α , β dan asam tak



jenuh - α , β , karena itu diambil

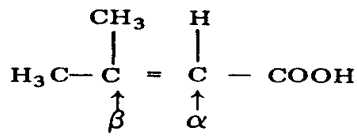
nilai yang diambil 217 nm

C=C endosiklik lingkaran-7, + 5

λ^{EtOH} , perhitungan maks 222 nm

, percobaan 222

2. Asam-3-metil-2-butenolat,

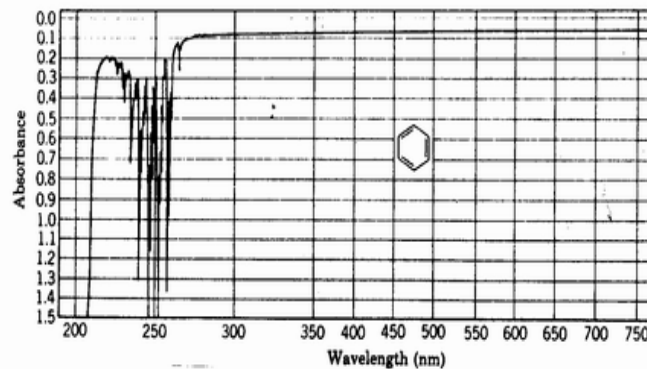


Asam tak jenuh tersubstitusi - α , β 217 nm

Harga percobaan 216 nm

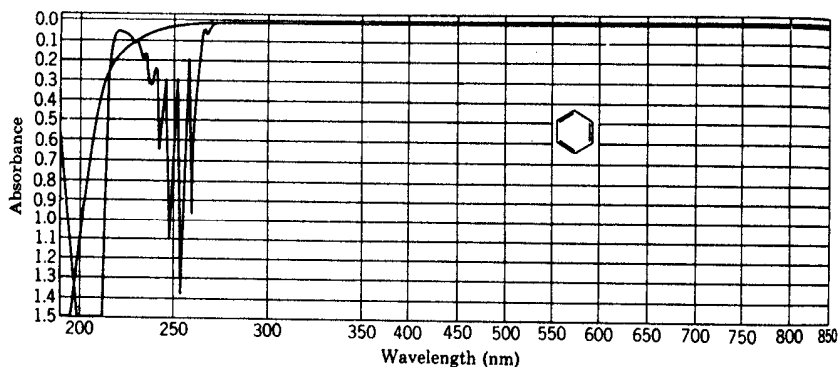
SOLVASI DAN SUBSTITUSI

Sebagaimana telah diterangkan, energi yang dibutuhkan untuk transisi elektron di daerah ultra violet, juga melibatkan perubahan vibrasi dan rotasi molekul benzen yang mempunyai derajat simetri tinggi dan dalam keadaan uap (gambar 1.15) sejumlah struktur halus vibrasi terlihat nyata

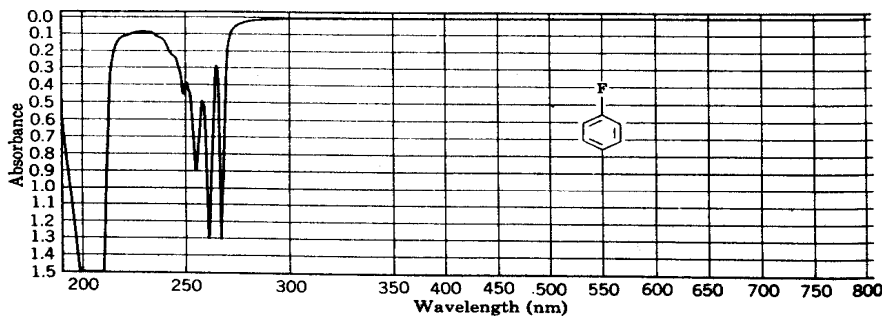


Gambar 15. Spektrum ultraviolet benzen dalam keadaan uap

Di dalam larutan isooktan, benzen (Gambar 15) memperlihatkan adanya pengaruh peristiwa solvasi. Gambar 17 melukiskan spektrum fluorobenzen dalam isooktan. Spektrum ini kelihatannya mirip dengan spektrum benzen dalam pelarut yang sama, dengan pengecualian pergeseran sedikit panjang gelombang yakni kira-kira enam nano meter. Spektrum fenol, Gambar 18 gelombangnya bergeser sekitar 17 nm. Fenol yang terlarut dalam air, Gambar 16 melukiskan adanya pengaruh solvasi yang besar, karena struktur spektrum memperlihatkan hilangnya beberapa puncak dan hanya pita serapan utama.

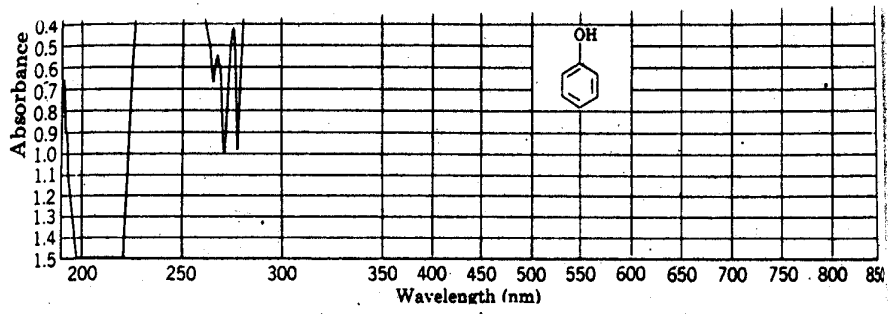


Gambar 16. Spektrum ultraviolet benzen dalam isooktan.



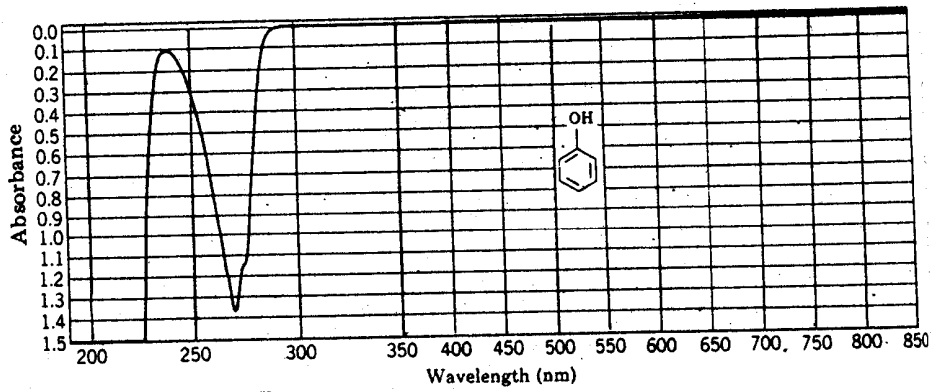
G

Gambar 17. Spektrum UV fluorobenzen dalam isooktan



Gambar 1.18 Spektrum UV fenol dalam isooktan.

Gambar 18. Spektrum UV fenol dalam isooktan



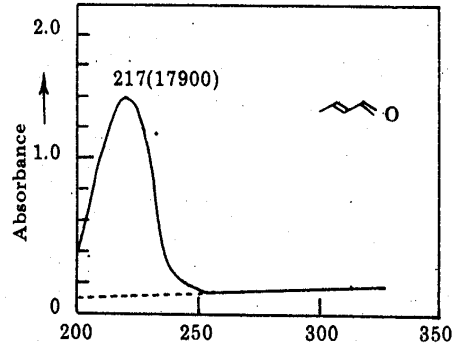
Gambar 1.19 Spektrum UV fenol dalam air.

Gambar 19. Spektrum UV fenol dalam air

Interpretasi dan Penggunaan Spektrum Ultra Violet

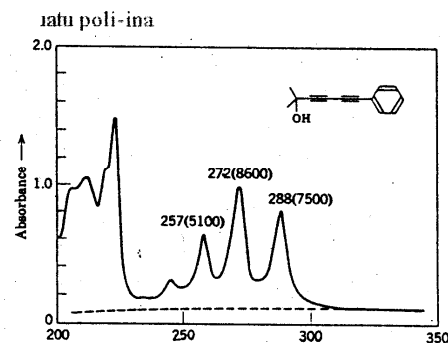
Contoh 1. Aldehid atau keton tak jenuh

Contoh 1. Aldehid atau keton tak jenuh



Spektrum memperlihatkan satu pita serapan pada 217 nm ($\epsilon = 17.900$) yang menunjukkan suatu aldehid atau keton tak jenuh - α, β . Dena dapat disingkirkan, karena hanya butadiena (λ maks = 217 nm dan $\epsilon = 21.000$) menyerap dibawah 220 nm. Jika diperkirakan suatu keton tak jenuh - α, β , maka hanya vinil keton seperti metil-vinil keton (λ maks = 219 nm dan $\epsilon = 3.600$) yang mungkin. Akan tetapi harga ϵ untuk tipe senyawaan ini adalah kira-kira 5.000. Oleh karena itu kita sampai pada suatu kesimpulan bahwa spektrum ini adalah suatu mono substitusi aldehid tak jenuh - α, β tersubstitusi α atau β dimana harga perhitungan λ maks adalah 217 nm dan 219 nm.

Contoh 2. Suatu poli-ina



Spektrum ini melukiskan pola pita serapan yang berhubungan dengan poli-ina. Ingat, pemisahan puncak kira-kira 2.300 cm^{-1} . serapan kuat didaerah 220 nm

menunjukkan serapan dari senyawa menyerupai benzen. Konyugasi diasitelin dengan benzen menyebabkan suatu pergeseran batokhrom semua pita poli-ina, berbarengan dengan penambahan intensitas serapan. Spektrum ini, seperti contoh sebelumnya menunjukkan pita khas poli-ina dan pemisahan puncak yang teratur. Konyugasi dengan dua cincin benzen menyebabkan pergeseran batokhrom lebih lanjut dan berpengaruh besar pada intensitas.

Spektrum absorpsi adalah grafik yang menyatakan hubungan antara absorbansi dengan panjang gelombang. Spektrum ini dapat dibuat dengan cara menyalurkan nilai absorbansi dari suatu larutan standar dengan konsentrasi tertentu pada berbagai panjang gelombang. Berdasar spektrum ini, panjang gelombang yang memberikan nilai absorbansi terbesar dapat ditentukan. Bila kurvanya ideal, akan diperoleh kurva simetri dengan puncak sempit.

Kurva kalibrasi adalah grafik yang menyatakan hubungan antara absorbansi yang diukur pada panjang gelombang maksimum dengan konsentrasi suatu larutan standar. Untuk membuat Kurva kalibrasi, dibuat larutan (standar) induk/ stock yang kemudian diencerkan sesuai variasi konsentrasi yang dikehendaki. Larutan-larutan encer ini diukur absorbansinya/ transmittannya pada panjang gelombang maksimum. Bila sistem ideal, akan diperoleh garis lurus titik (0,0) karena secara matematik hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi menurut hukum Beer – Lambert dinyatakan dalam persamaan $A = \epsilon \cdot b \cdot C$, A adalah absorbansi (tanpa satuan), ϵ adalah koefisien ekstingsi molar ($\text{molar}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) b adalah panjang jalan sinar (1cm) dan C adalah konsentrasi (molar).

Konsentrasi suatu analit dapat ditentukan melalui pengukuran absorbansi atau transmittansi larutan analit tersebut. Syarat utamanya adalah analit ini harus larut sempurna dan larutannya berwarna atau dapat dibuat berwarna. Setelah absorbansi/transmittansi larutan analit diketahui (melalui Pengukuran), konsentrasi larutan analit tersebut dapat diplot ke dalam kurva kalibrasi atau melalui cara perbandingan langsung.

Metode Standar Adisi

Metode ini dilakukan dengan menambahkan larutan standar ke dalam larutan cuplikan dan pengukuran absorbansi terhadap larutan cuplikan maupun campuran

cuplikan dan standar. Akibat kalibrasi mempunyai komposisi larutan cuplikan yang dianalisis baik konsentrasi analit maupun zat lainnya yang terdapat dalam cuplikan untuk mengurangi pengaruh beberapa komponen cuplikan terhadap absorbansi. Contoh : absorbansi beberapa kompleks berwarna ion-ion logam menurun dengan adanya ion-ion ini untuk membentuk kompleks tak berwarna dengan ion-ion logam. Sebagai akibatnya reaksi tidak sempurna dan absorbansi menurun.

Pengaruh tersebut dapat dihilangkan ke dalam larutan standar yang jumlahnya sesuai dengan jumlah yang ada dalam cuplikan. Namun bila bahan yang kompleks seperti tanah, mineral, dan abu tanaman dianalisis, maka pembuatan standar yang mendekati ke dalam larutan standar yang jumlahnya sesuai dengan jumlah yang ada dalam cuplikan. Namun bila bahan yang kompleks seperti tanah, mineral, dan abu tanaman dianalisis, maka pembuatan standar yang mendekati komposisi sebenarnya sangat sulit dilakukan, oleh karena itu diperlukan suatu metode khusus yang dapat membantu menghindarkan pengaruh tersebut. Metode khusus ini disebut *metode standar adisi*.

Pada metode ini, ke dalam labu takar dengan volume V_t dimasukkan sejumlah volume larutan cuplikan V_x yang konsentrasinya C_x . Kepada tiap labu takar ditambahkan larutan standar dengan volume bervariasi yang mempunyai konsentrasi C_s . Peraksi warna kemudian ditambahkan dan tiap, larutan diencerkan sampai tanda batas. Bila hukum Beer diperpanjang maka absorbansi larutan-larutan dinyatakan sebagai berikut :

$$A_s = \frac{\sum b V_x C_x}{V_t} + \frac{\sum b V_s C_s}{V_t}$$

Plot A_s sebagai fungsi V_s merupakan garis lurus dari :

$$A_s = \alpha + \beta V_s$$

Dengan slope = β dan ditutup intersep = α sesuai dengan :

$$\beta = \frac{\sum b C_s}{V_t} \text{ dan } \alpha = \frac{\sum b V_x C_x}{V_t}$$

C_x dapat diperoleh dari perbandingan dua besaran α dan β , dan harga-harga C_s, V_x , dan V_s yang diketahui.

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\sum b V_x C_x / V_t}{\sum C_s / V_t} = \frac{V_x C_x}{V_t} \quad \text{atau} \quad C_x = \frac{\alpha C_s}{\beta V_x}$$

Contoh soal :

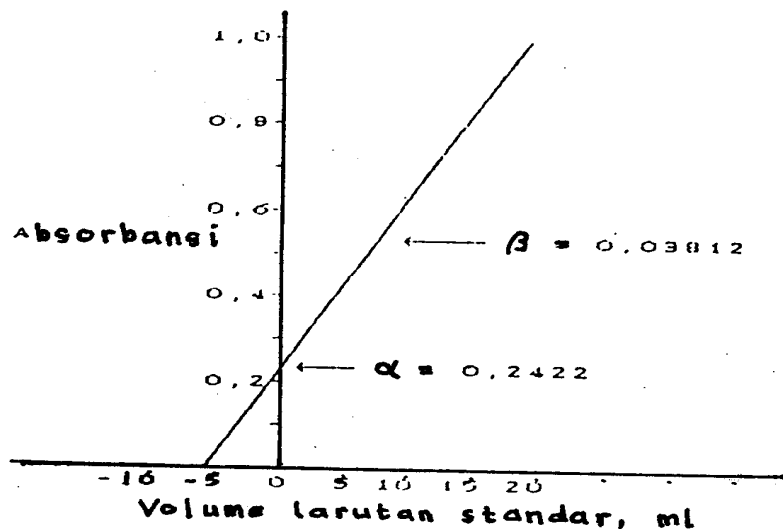
Sepuluh ml cuplikan air dipipet ke dalam 50 ml beberapa labu takar. 0,00; 5,00; 10,00; 15,00; dan 20 ml larutan standar yang mengandung 11,1 ppm Fe^{+3} ditambahkan ke dalam tiap larutan cuplikan, kemudian ditambahkan ion tiosianat berlebih untuk menghasilkan kompleks merah $Fe(SCH)^{+2}$. setelah pengenceran sampai batas, absorbansi diukur, didapatkan berturut-turut = 0,215; 0,242; 0,685; 0,826; dan 0,967. Berapa konsentrasi Fe^{+3} di dalam cuplikan tersebut?

Penyelesaian :

Persamaan garis $A = \alpha + \beta V_s$ diperoleh dari plot V_s terhadap absorbansi (Gambar 20) dari kurva diperoleh $\beta = 0,03812$ dan $\alpha = 0,2422$, dan $A = 0,2422 + 0,03812$

V_s dari rumus : $C_x = \frac{\alpha C_s}{\beta V_x}$

$$C_x = \frac{0,2422 \times 11,1}{0,03812 \times 10,00} = 7,05 \text{ ppm } Fe^{+3}$$



Gambar 20. Plot volume standar terhadap absorbansi dengan metode standar adisi pada penentuan Fe^{+3} .

Untuk menghemat waktu dan cuplikan, dapat pula dilakukan dengan membuat dua macam larutan.

Penambahan larutan standar V_s dilakukan pada salah satu dari dua cuplikan dan dapat

ditulis : $A_1 = \frac{\sum b V_x C_x}{V_t}$

$$A_2 = \frac{\sum b V_x C_x}{V_t} + \frac{\sum b V_s C_s}{V_t}$$

Dengan : $A_1 =$ absorbansi cuplikan encer

$A_2 =$ absorbansi cuplikan + standar

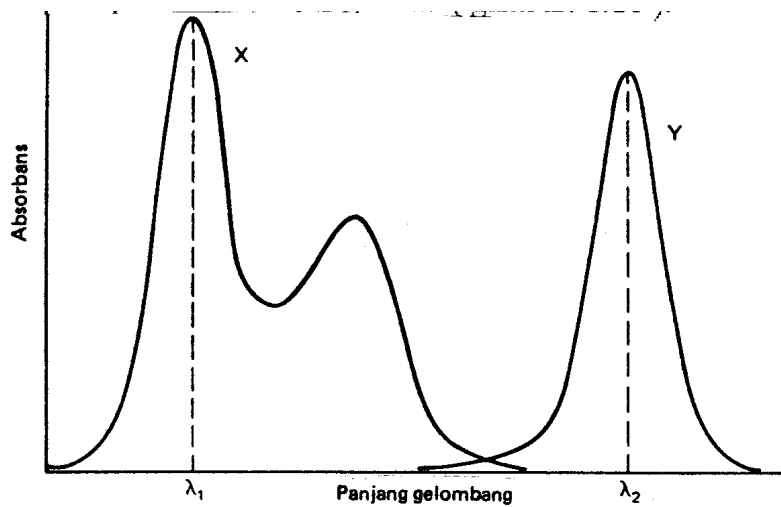
Maka $\frac{A_2}{A_1} = 1 + \frac{V_s C_s}{V_x C_x}$

$$\frac{A_2 - A_1}{A_1} = \frac{V_s C_s}{V_x C_x}$$

$C_x = \frac{A_1 V_s C_s}{(A_1 - A_2) V_x}$

Analisis multi komponen

Absorpsi total larutan pada panjang gelombang tertentu sama dengan jumlah tiap komponen yang ada. Hubungan ini memungkinkan penentuan komponen-komponen campuran, meskipun spektranya tumpang tindih (Gambar 21).



Gambar 21. Spektra absorpsi senyawa X dan Y. (Tumpang tindih dua cara : tidak ada panjang gelombang dimana salah satu dapat diukur tanpa gangguan oleh yang lain).

A_1 = absorbans terukur pada λ_1

A_2 = absorbans terukur pada λ_2

ϵX_1 = absorptivitas molar X pada λ_1

ϵX_2 = absorptivitas molar X pada λ_2

ϵY_1 = absorptivitas molar Y pada λ_1

ϵY_2 = absorptivitas molar Y pada λ_2

C_x = konsentrasi molar pada X

C_y = konsentrasi molar pada Y

B = panjang jalan optis

Karena absorbans total merupakan jumlah sumbangan dari konstituen-konstituen penyerap individu (dari) larutan itu :

$$A_1 = \sum X_1 b C_x + \sum Y_1 b C_y$$

$$A_2 = \sum X_2 b C_x + \sum Y_2 b C_y$$

Yang ditentukan hanyalah C_x dan C_y dalam kedua persamaan itu dan oleh karena itu nilai-nilai mereka dapat diukur dengan mudah. Tentu saja nilai ϵ harus diketahui dari pengukuran terhadap larutan murni X dan Y pada kedua panjang gelombang itu.

Pada prinsipnya persamaan-persamaan tersebut dapat disusun untuk komponen berapa saja asal nilai absorbans diukur pada panjang gelombang yang sama banyaknya dengan komponen itu. Namun pentingnya galat-galat kecil itu digandakan dengan bertambahnya jumlah komponen, dan dalam praktek hampiran ini umumnya terbatas ke sistem dua komponen atau mungkin tiga komponen. Kekecualian terhadap ini dimungkinkan jika tersedia komputer. Kemudian, terutama jika spektrum direkam, menjadi tidak terlalu sukar untuk menetapkan sistem secara “berlebihan” (artinya nilai – nilai absorbans diambil pada lebih banyak panjang gelombang daripada banyaknya komponen) dan dengan sedretan pendekatan berturutan yang cepat diperoleh nilai-nilai yang andal untuk sejumlah besar komponen.

Daftar Pustaka:

1. Dasli Nurdin. (1986). *Eludasi Struktur Senyawa Organik*. Bandung : Angkasa.
2. Garry D. Christian. (1971). *Analitical Chemistry 2nd Edition*. New York : John Wileys & Sons.
3. Khopkar SM. (1990). *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Jakarta : UI Press.
4. Larry G Hargis. (1988). *Analytical Chemistry. Principles And Technigues*. New Jersey : Prentice Hall Inc.
5. Pecsok and Shield. (1968) *Modern Methods of Chemical Analysis*. New York : John Wiley & Sons.