



Bambang Yudono

Bambang Yudono, M.Sc., Dr. lahir di Yogyakarta, 7 Pebruari 1961. Menamatkan pendidikan; S1 di Jurusan Kimia FMIPA UGM Yogyakarta pada tahun 1987, S2 di School of Chemistry University of Bristol United Kingdom pada tahun 1995, dan S3 di Program Studi Ilmu Lingkungan Program Pascasarjana Universitas Sriwijaya Palembang pada tahun 2011. Mengajar Statistika Kimia di Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sriwijaya sejak tahun 1995 hingga saat ini. Bidang pengajaran yang diampu meliputi; Statistika Kimia, Kimia Dasar, Kimia Analitik, Teknik Pemisahan, Spektrometri, dan Kimia Lingkungan. Bidang penelitian yang ditekuni; Kimia Lingkungan khususnya dalam bidang Bioremediasi

SIMETRI

SPEKTROMETRI

Bambang Yudono



Bambang Yudono

SPEKTROMETRI

ISBN 978-602-1160-15-2



9 786021 116015 2

SIMETRI

SPEKTROMETRI
Bambang Yudono

Bambang Yudono

SPEKTROMETRI

SPEKTROMETRI
Copyright SIMETRI, 2017

Hak cipta dilindungi undang-undang
All rights reserved

Cetakan I, April 2017

Penulis: Bambang Yudono

Penyunting: Akhmad Aminuddin Bama

Desain sampul & tata letak:

Bambang Yudono & Akhmad Aminuddin Bama

Diterbitkan oleh: SIMETRI



Jl. Srijaya Negara Lrg. Jaya Sempurna 2015,
Bukit Besar, Palembang

Telp./Fax. 0711-315321; HP. 081328740911

Email: simetri_penerbit@yahoo.com; akhmadbama@yahoo.com

x + 172 hlm.; 23,5 × 15,5 cm

ISBN (13) 978-602-1160-15-2

Isi di luar tanggung jawab penerbit

Prakata

Puji syukur saya panjatkan kehadirat Allah SWT atas selasainya penulisan buku Spektrometri. Buku ini disusun untuk membantu mahasiswa Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sriwijaya maupun mahasiswa dari perguruan tinggi lain untuk belajar dalam matakuliah Spektrometri.

Buku ini menjelaskan prinsip dasar, dan perkembangan teknik analisis kimia berbasis spektrometri. Teknik analisis spektrometri merupakan teknik analisis kimia modern berdasarkan interaksi materi dengan gelombang elektromagnetik, teknik ini terus berkembang dan terintegrasi antar bidang. Harapan saya buku ini dapat bermanfaat untuk membantu mahasiswa dalam pemahaman teknik analisis spektrometri.

Saya menyadari bahwa masih banyak kekurangan dalam buku ini, kritik dan saran sangat saya harapkan untuk perbaikan dalam edisi selanjutnya.

Inderalaya, 25 Maret 2017

Bambang Yudono

Daftar Isi

Prakata	v
Daftar Isi	vii
1. Pendahuluan	1
1.1 Analisis Spektroskopi	1
1.2 Analisa Kolorimetri	3
1.3 Spektroskopi	6
2. Radiasi Gelombang Elektromagnetik	9
2.1 Gelombang Elektromagnetik	9
2.2 Ciri-ciri Gelombang Elektromagnetik	10
2.3 Spektrum Gelombang Elektromagnetik	10
3. Sifat Gelombang Radiasi Elektromagnetik	25
3.1 Pengaruh Medan Listrik dan Medan Magnit terhadap Gelombang Elektromagnetik	25
3.2 Sifat-sifat Partikel Radiasi Elektromagnetik	28
3.3 Sifat Dualisme Gelombang Partikel	29
3.3.1 Gelombang Partikel.....	29
3.3.2 Partikeldan Sifat Gelombang	30
3.4 Hipotesis de Broglie	32
3.5 Spektrum Elektromagnetik	34
3.6 Mengukur Foton sebagai Sinyal	34
4. Komponen Dasar Instrumentasi Spektroskopi	39
4.1 Sumber Radiasi	39
4.2 Sumber Energi	41
4.2.1 Sumber Radiasi Elektromagnetik	41
4.2.2 Sumber Energi Panas	42
4.2.3 Sumber Energi Kimia	42
4.3 Seleksi Panjang Gelombang	43
4.3.1 Panjang gelombang Seleksi Menggunakan Filter ..	44
4.3.2 Seleksi Panjang Gelombang Menggunakan Mono- chromators	45
4.3.3 Interferometer	46

Daftar isi

4.4	Detektor	48
4.4.1	Transduser Foton	48
4.4.2	Prosesor Signal	50
5.	Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan	51
5.1	Absorbans Radiasi Elektromagnetik	51
5.2	Inframerah Spectra untuk Molekul dan Ion Poliatomik	52
5.3	UV / Vis Spectra untuk Molekul dan Ion	53
5.4	UV/Vis Spectra untuk Atom	55
5.5	Transmitansi dan Absorbansi	57
5.6	Absorbansi dan Konsentrasi: Hukum Beer	59
5.7	Hukum Beer dan Sampel Multikomponen	60
5.8	Keterbatasan Hukum Beer	60
5.8.1	Penyimpangan Terhadap Hukum Beers	61
5.8.2	Keterbatasan Instrumental Hukum Beers	62
5.9	Ultraviolet-Visible dan Spektrofotometri Inframerah	63
5.9.1	Instrumentasi Spektrometer UV/Vis	64
5.9.2	Desain Instrumen untuk Penyerapan Inframerah ...	69
5.10	Aplikasi Kuantitatif	72
5.11	Aplikasi Lingkungan	74
5.12	Analisis industri	77
5.13	Aplikasi Forensik	77
5.14	Pengembangan Metode kuantitatif untuk Komponen Single	77
5.15	Analisis Kuantitatif untuk Analit Tunggal	80
5.16	Analisis Kuantitatif Campuran	81
5.17	Aplikasi kualitatif	84
5.18	Karakterisasi Aplikasi	85
5.18.1	Stoikiometri dari Kompleks Metal-Ligand	86
5.18.2	Penentuan Konstanta Kesetimbangan	90
5.19	Evaluasi	93
5.19.1	Akurasi	93
5.19.2	Presisi	93
5.19.3	Sensitivitas	97
5.19.4	Selektivitas	97
5.19.5	Waktu, Biaya, dan Peralatan	97
5.20	Spektroskopi Serapan Atom	98
5.20.1	Atomizers Flame	98
5.20.2	Electrothermal Atomizers	101
5.21	Aplikasi Kuantitatif	102
5.22	Atomisasi Api Versus Electro thermal	103
5.23	Memilih Panjang Gelombang dan Lebar Celah	103

5.24	Menyiapkan Sampel	105
5.25	Meminimalkan Gangguan Spektrum	106
5.26	Meminimalkan Gangguan Kimia.....	107
5.27	Standarisasi Metode	108
5.28	Evaluasi.....	111
5.28.1	Akurasi	111
5.28.2	Presisi	111
5.28.3	Sensitivitas	111
5.28.4	Selektivitas	111
5.28.5	Waktu, biaya, dan Peralatan	111
6.	Spektroskopi Berdasarkan Emisi	113
6.1	Emisi	113
6.2	Molecular Photoluminescence Spektroskopi	114
6.3	Molekuler Fluoresensi dan Spectra Pendar	115
6.4	Deaktivasi TanpaRadiasi	115
6.5	Fluoresensi	116
6.6	Phosphoresensi.....	118
6.7	Eksitasi Versus Emission Spectra	119
6.8	Instrumentasi	119
6.9	MolekulPhosphorescence	121
6.10	Aplikasi Kuantitatif Menggunakan Molekul Luminescence	122
6.10.1	Analit Anorganik	122
6.10.2	Analit Organik	123
6.11	Metode Standarisasi	124
6.12	Penentuan Kina di dalam Urine	125
6.13	Evaluasi	126
6.13.1	Akurasi.....	127
6.13.2	Presisi.....	127
6.13.3	Sensitivitas	127
6.13.4	Selektivitas	128
6.13.5	Waktu, biaya, dan Peralatan	128
7.	Spectroskopi Emisi Atomik	129
7.1	Spektra Emisi Atom	129
7.2	Peralatan	130
7.3	Sumber Api	130
7.4	Sumber Plasma	131
7.5	Multielemental Analisis	132
7.6	Aplikasi Kuantitatif	133
7.7	Pilihan Atomisasi dan Sumber Eksitasi	133
7.8	Memilih Panjang Gelombang dan Lebar Celah	133

Daftar isi

7.9	Menyiapkan Sampel	134
7.10	Meminimalkan Gangguan Spektral	134
7.11	Meminimalkan Gangguan Kimia	135
7.12	Metode Standarisasi	136
7.13	Metode Penentuan Sodium dalam Garam Pengganti	136
7.14	Evaluasi	138
7.14.1	Akurasi	138
7.14.2	Presisi	138
7.14.3	Sensitivitas	139
7.14.4	Selektivitas	139
7.14.5	Waktu, biaya, dan Peralatan	139
8.	Spektroskopi Berdasarkan Hamburan	141
8.1	Asal Hamburan	141
8.2	Turbidimetri dan Nephelometri	142
8.3	Pemilihan Turbidimetri Versus Nephelometri	143
8.4	Penentuan Konsentrasi dengan Nephelometri	144
8.5	Pemilihan Panjang Gelombang untuk Insiden Radiasi	144
8.6	Mempersiapkan Sampel	144
8.7	Penentuan Turbidimetri Sulfat di dalam Air	146
9.	Ringkasan	149
	Daftar Pustaka	171

I

Pendahuluan

1.1 Analisis Spektroskopi

Sebelum awal abad kedua puluh analisis kimia kuantitatif yang paling banyak digunakan adalah gravimetri atau titrimetri sebagai metode analisis. Dengan metode ini, hasil analisis mencapai sangat akurat, tetapi biasanya terbatas pada analisis analit mayor dan minor. Metode lain yang dikembangkan selama periode ini adalah kolorimetri.

Salah satu contoh awal analisis kolorimetri adalah metode Nessler untuk amonia, pertama kali diusulkan pada 1856. Nessler menemukan bahwa menambahkan suatu larutan alkali HgI_2 dan KI ke dalam larutan amonia akan menghasilkan kuning sampai coklat kemerahan koloid dimana warna tersebut ditentukan oleh konsentrasi amonia. Membandingkan warna sampel terhadap serangkaian warna standar, digunakan untuk menentukan konsentrasi amonia. Volume sampel dan standar yang sama ditransfer untuk satu set tabung dengan dasar datar.



Gambar 1.1: Metode Kolorimetri Nessler

Tabung ditempatkan di rak dilengkapi di bagian bawah dengan refleksi permukaan, yang memungkinkan cahaya melalui larutan. Warna sampel dan standar dibandingkan dengan melihat ke bawah melalui larutan.

1 Pendahuluan

Sampai saat ini, bentuk modifikasi dari metode ini terdaftar sebagai metode standar untuk analisis amonia dalam air dan air limbah.

Kolorimetri, di mana sampel menyerap cahaya tampak, adalah salah satu contoh dari metode analisis spektroskopi. Pada akhir abad kesembilan belas, spektroskopi terbatas pada emisi, penyerapan, dan hamburan radiasi elektromagnetik sinar tampak, ultraviolet, dan inframerah. Selama abad kedua puluh, spektroskopi telah diperluas mencakup bentuk-bentuk lain dari radiasi elektromagnetik (fotonspektroskopi), seperti X-ray, oven microwave, dan gelombang radio, serta energi partikel (spektroskopi partikel), seperti elektron dan ions.

Dalam bidang kimia analisis, sebenarnya ada beberapa istilah lain yang dekat dengan dunia spektrometri. Misalnya spektroskopi, spektrofotometri, kolorimetri, fotometri, spektrometer, dan lainnya. Perbedaannya adalah;

Spektroskopi merupakan ilmu yang mempelajari interaksi antara radiasi dan benda sebagai fungsi panjang gelombang. Awalnya spektroskopi hanya mengacu pada pendispersian cahaya tampak berdasarkan panjang gelombang (misalnya oleh prisma). Untuk selanjutnya konsep ini berkembang untuk menunjuk pada segala bentuk pengukuran kuantitatif sebagai fungsi dari panjang gelombang dan frekuensi, tidak hanya meliputi cahaya tampak. Sehingga istilah ini bisa juga mengacu pada interaksi radiasi partikel atau respon terhadap berbagai range frekuensi. Jadi spektroskopi adalah istilah/nama yang digunakan untuk ilmu (secara teori) yang mempelajari tentang hubungan antara radiasi/energi/sinar (yang memiliki fungsi panjang gelombang, yang biasa disebut frekuensi) dengan benda. Gabungan respon frekuensi ini disebut sebagai spektrum.

Spektrometri adalah tehnik yang digunakan untuk mengukur jumlah (konsentrasi) suatu zat berdasarkan spektroskopi. Instrumen yang digunakan disebut spektrometer. Jadi ada tiga istilah yang berbeda. Spektroskopi, spektrometri, dan spektrometer. Spektroskopi mengacu pada bidang keilmuan, spektrometri adalah teknik aplikasi berdasarkan spektroskopi, sedangkan spektrometer adalah alat/instrument yang digunakan dalam teknik spektrometri.

Beberapa macam metode analisa berdasarkan spektroskopi yang ada saat ini adalah:

- Electromagnetic spectroscopy
- Electromagnetic spectroscopy
- Mass spectrometry

- Acoustic spectroscopy
- Dielectric spectroscopy
- Mechanical spectroscopy

Spektrofotometri merupakan suatu metoda analisa yang didasarkan pada pengukuran serapan sinar monokromatis oleh suatu lajur larutan berwarna pada panjang gelombang spesifik dengan menggunakan monokromator prisma atau kisi difraksi dengan detektor fototube. Seperti spektrometri, spektrofotometri juga merupakan teknik pengukuran jumlah zat yang juga berdasar spektroskopi. Namun lebih spesifik pada panjang gelombang tertentu, misalnya: UV(Ultraviolet), visible, dan infra merah. Spektrofotometri dimasukkan ke dalam elektromagnetik spektroskopi. Alat yang digunakan dalam spektrofotometri disebut spektrofotometer. Alat ini termasuk ke dalam jenis fotometer, suatu alat untuk mengukur intensitas cahaya. Spektrofotometer dapat mengukur intensitas sebagai fungsi dari warna, atau secara lebih khusus, fungsi panjang gelombang. Itulah sebabnya untuk spektro UV/Vis disebut spektrofotometer UV-Vis, tidak Spektrometer Uv-Vis. Sebetulnya tidak salah juga menggunakan istilah spektrometer untuk Uv-Vis. Namun kurang tepat, kata spektrometer mengandung makna lebih luas daripada spektrofotometer.

1.2 Analisa Kolorimetri

Analisa kolorimetri adalah tehnik kuantifikasi berdasarkan perbedaan warna. Mirip dengan spektrofotometri, tapi spektra dipersempit hanya pada tristimulus values, dari mana persepsi warna terbentuk. Secara sederhana dapat diasumsikan bahwa kolorimetri adalah pengukuran konsentrasi berdasar perbedaan warna yang tampak oleh mata.

Persyaratan larutan yang harus dipenuhi untuk absorpsi sinar tampak adalah larutan harus berwarna. Oleh karena itu metoda spektroskopi sinar tampak disebut juga dengan metoda kolorimetri dan alatnya disebut dengan kolorimeter. Kolorimeter didasarkan pada perubahan warna larutan yang sebanding dengan perubahan konsentrasi komponen pembentuk larutan. Oleh karena itu aspek kuantitatif merupakan tujuan pengukuran dengan metoda ini. Contohnya adalah larutan nitrit dibuat berwarna dengan pereaksi sulfanila-mida dan N-(1-naftil)-etilendiamin. Prinsip dasar dari metoda kolorimetri visual adalah tercapainya kesamaan warna bila jumlah molekul penyerap yang dilewati sinar pada ke dua sisi larutan persis sama. Metoda ini dapat diterapkan untuk penentuan komponen zat warna ataupun komponen yang belum berwarna, namun dengan menggunakan reagen pewarna yang sesuai dapat menghasilkan senyawa berwarna

1 Pendahuluan

yang merupakan fungsi dari kandungan komponennya. Jika telah tercapai kesamaan warna berarti jumlah molekul zat penyerap yang dilewati sinar pada kedua sisi tersebut telah sama dan ini dijadikan dasar perhitungan.

Syarat pewarnaan ini antara lain:

- a. Warna yang terbentuk harus stabil
- b. Reaksi pewarnaan harus selektif
- c. Larutan harus transparan
- d. Kesensitifannya tinggi
- e. Ketepatan ulang tinggi
- f. Warna yang terbentuk harus merupakan fungsi dari konsentrasi

Cara analisis ini merupakan bahwa tua atau mudanya suatu warna larutan zat atau senyawaan tergantung pada kepekatannya. Dalam visual kolorimetri biasanya dipakai cahaya putih dari matahari atau cahaya lampu biasa dan biasanya dipakai alat-alat pembanding yang sederhana yang disebut dengan color comparator atau pembanding warna. Bila sebagai pengganti ketajaman mata kita diganti dengan suatu detektor fotolistrik maka alat itu disebut kolorimeter fotolistrik.

Metoda kolorimetri terbagi atas 2 bagian yaitu:

- a. Metoda kolorimetri visual: Menggunakan mata sebagai detektornya
- b. Metoda fotometri: Menggunakan fotosel sebagai detektornya

Metoda kolorimetri visual ini ada 4 macam yaitu:

- a. **Metoda Standar Seri (Metoda Nessler).** Pada metoda ini dibuat sederetan larutan standar dan larutan sampel dalam tabung yang berukuran sama dengan jenis yang sama pula. Kemudian warna larutan sampel dibandingkan dengan salah satu warna dari larutan standar.
- b. **Metoda Kesetimbangan.** Pada metoda ini dilakukan cara membandingkan larutan sampel dengan larutan standar yang didasarkan pada ketebalan larutan standar yang divariasikan.
- c. **Metoda Pengenceran.** Menggunakan satu zat standar dan sejumlah buret yang berisi blanko. Konsentrasi standar diencerkan dengan blanko sampai tercapai kesamaan warna. Prinsip dasarnya: pada larutan standar ditambahkan blanko.

- d. **Metoda Standar Sintetis.** Zat yang diselidiki diperoleh dengan cara penambahan sejumlah komponen standar terhadap suatu larutan blanko sampai terjadi kesamaan warna. Prinsip dasarnya: pada blanko ditambahkan larutan standar.

Metoda kesetimbangan terbagi atas 3 antara lain:

1. Sistem Silinder Hehner

Terdiri dari sepasang silinder yang persis sama dengan kran yang ada di bawahnya. Umumnya bila tinggi kedua larutan sama, maka warnanya akan berbeda. Untuk itu pengamatannya dilakukan secara vertikal. Untuk mencapai kesamaan warna maka dilakukan dengan cara mengeluarkan larutan yang konsentrasinya lebih pekat. Dengan demikian akan memperpendek panjang jalan sinar pada permukaan larutan tersebut dan penyerapan menjadi berkurang. Akibatnya warna larutan keduanya akan sama. Dalam percobaan ini sistem silinder Hehner dimodifikasi dengan menggunakan 2 buah gelas ukur yang persis sama. Gelas ukur sampel tetap, sedangkan gelas ukur yang berisi larutan standar dihubungkan dengan labu ukur (yang juga berisi larutan standar) dengan menggunakan pipa U dan selang karet yang akan membentuk suatu sistem bejana berhubungan.

2. Bajerum Comperator

Pada alat ini untuk mencapai kesamaan warna antara larutan sampel dengan larutan standar dilakukan dengan cara menggeser larutan sampel disepanjang skala yang berada di atas bajerum comperator. Bajerum comperator ini merupakan suatu persegi panjang yang salah satu diagonalnya (diagonal depan) diisi dengan larutan standar dan diagonal yang lain diisi dengan larutan blanko. Pengamatan dilakukan secara horizontal.

3. Dubous Colorimeter

Pada alat ini kesamaan warna dicapai dengan cara mengatur atau mengubah jarak antara alas bejana dengan bagian bawah alat pelampung oplunger. Pengamatan dilakukan dengan mengamati splitfield.

Kendala-kendala yang dihadapi pada metoda ini:

- Reagen pewarna sulit didapat dan harganya mahal.
- Untuk mendapatkan warna spesifik dibutuhkan kondisi tertentu.
- Kepekaan detektor mata berbeda-beda.

Pemilihan prosedur kolometri untuk penetapan zat akan bergantung pada pertimbangan sebagai berikut:

1 Pendahuluan

- a. Metode kolorimetri seringkali akan memberikan hasil yang lebih tepat pada konsentrasi rendah dibandingkan prosedur titrimetri ataupun gravimetri padanannya. Selain itu prosedur kolorimetri lebih sederhana dilakukan daripada prosedur titrimetri ataupun gravimetri.
- b. Suatu metode kolorimetri seringkali dapat diterapkan pada kondisi-kondisi dimana tidak terdapat prosedur gravimetri ataupun titrimetri yang memuaskan, misalnya untuk zat-zat hayati tertentu.
- c. Prosedur kolorimetri mempunyai keunggulan untuk penetapan rutin dari beberapa komponen dalam sejumlah contoh yang serupa oleh dapat dilakukan dengan cepat.

1.3 Spektroskopi

Spektroskopi adalah ilmu yang mempelajari interaksi radiasi dengan materi sedangkan spektrofotometri adalah pengukuran kuantitatif dari intensitas radiasi elektromagnetik pada satu atau lebih panjang gelombang dengan suatu transduser (detektor). Analisis jenis ini juga relatif selektif dan spesifik, ketepatannya cukup tinggi, relatif sederhana, dan murah.

Spektrofotometri merupakan suatu metode analisa yang didasarkan pada pengukuran serapan sinar monokromatis oleh suatu lajur larutan berwarna pada panjang gelombang spesifik dengan menggunakan monokromator prisma atau kisi difraksi dengan detektor fototube. Secara sederhana, spektrofotometri adalah pengukuran penyerapan energi cahaya suatu sistem kimia sebagai fungsi dari panjang gelombang dan radiasi. Dalam percobaan, metode ini biasanya digunakan untuk menentukan kadar Fe^{3+} dalam sampel. Alat yang digunakan adalah spektrofotometer UV/Vis yang merupakan sebuah instrumen untuk mengukur transmitansi atau absorbansi suatu sampel sebagai fungsi panjang gelombang (UV: 185–400 nm; Vis: 400–760 nm). Spektrofotometri dapat dianggap sebagai perluasan suatu pemeriksaan visual dengan studi yang lebih mendalam dari absorpsi energi. Absorpsi radiasi oleh suatu sampel diukur pada berbagai panjang gelombang dan dialirkan oleh suatu perekam untuk menghasilkan spektrum tertentu yang khas untuk komponen yang berbeda.

Spektrofotometer adalah alat untuk mengukur transmitan atau absorban suatu sampel sebagai fungsi panjang gelombang. Sedangkan pengukuran menggunakan spektrofotometer ini, metode yang digunakan sering disebut dengan spektrofotometri. Beberapa **istilah yang sering dipakai**

dalam spektrofotometer adalah absorbansi, transmittan, kuvet, drive cell, dan blanko. **Absorbansi** adalah daya radiasi sinar yang diserap oleh larutan baik itu larutan baku maupun blanko, sedangkan transmittan adalah daya radiasi sinar yang diteruskan atau yang keluar dari kuvet dan daya radiasi sinar yang masuk ke dalam kuvet. **Kuvet** adalah tempat untuk meletakkan larutan, baik larutan blanko maupun larutan baku, sedangkan **Drive cell** adalah tempat untuk meletakkan kuvet.

Keberadaan **blanko** berfungsi untuk mengoreksi adanya sinar yang dipantulkan oleh kuvet dan sinar yang diserap oleh substituen lain.

Spektroskopi foton menggunakan radiasi ultraviolet, tampak, dan inframerah. Teknik ini menggunakan seperangkat alat optik untuk menyebarkan dan memfokuskan radiasi, sehingga sering diidentifikasi sebagai spektroskopi optik. Untuk kenyamanan, biasanya digunakan istilah sederhana "spektroskopi" sebagai ganti spektroskopi foton atau spektroskopi optik, namun harus dipahami bahwa kita sedang mempertimbangkan hanya sebagian terbatas area yang jauh lebih luas dari metode analisis. Sebelum membahas metode spektroskopi yang spesifik, pertama-tama perlu memahami sifat radiasi elektromagnetik.

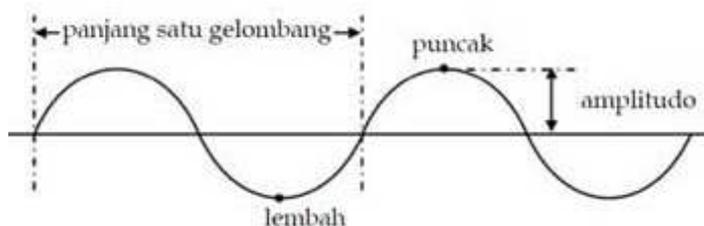


2

Radiasi Gelombang Elektromagnetik

2.1 Gelombang Elektromagnetik

Gelombang Elektromagnetik adalah gelombang yang dapat merambat walau tidak ada medium. Energi elektromagnetik merambat dalam gelombang dengan beberapa karakter yang bisa diukur, yaitu: panjang gelombang/wavelength, frekuensi, amplitudo/amplitude, kecepatan. Amplitudo adalah tinggi gelombang, sedangkan panjang gelombang adalah jarak antara dua puncak. Frekuensi adalah jumlah gelombang yang melalui suatu titik dalam satu satuan waktu. Frekuensi tergantung dari kecepatan merambatnya gelombang. Karena kecepatan energi elektromagnetik adalah konstan (kecepatan cahaya), panjang gelombang dan frekuensi berbanding terbalik. Semakin panjang suatu gelombang, semakin rendah frekuensinya, dan semakin pendek suatu gelombang semakin tinggi frekuensinya.



Gambar 2.1: Gelombang transversal elektromagnetik

Energi elektromagnetik dipancarkan, atau dilepaskan, oleh semua masa di alam semesta pada level yang berbeda-beda. Semakin tinggi level energi dalam suatu sumber energi, semakin rendah panjang gelombang dari energi yang dihasilkan, dan semakin tinggi frekuensinya. Perbedaan

2 Radiasi Gelombang Elektromagnetik _____

karakteristik energi gelombang digunakan untuk mengelompokkan energi elektromagnetik.

2.2 Ciri-ciri Gelombang Elektromagnetik

Beberapa ciri-ciri gelombang elektromagnetik adalah sebagai berikut:

1. Perubahan medan listrik dan medan magnetik terjadi pada saat yang bersamaan, sehingga kedua medan memiliki harga maksimum dan minimum pada saat yang sama dan pada tempat yang sama.
2. Arah medan listrik dan medan magnetik saling tegak lurus dan keduanya tegak lurus terhadap arah rambat gelombang.
3. Dari ciri no 2 diperoleh bahwa gelombang elektromagnetik merupakan gelombang transversal.
4. Seperti halnya gelombang pada umumnya, gelombang elektromagnetik mengalami peristiwa pemantulan, pembiasan, interferensi, dan difraksi. Juga mengalami peristiwa polarisasi karena termasuk gelombang transversal.
5. Cepat rambat gelombang elektromagnetik hanya bergantung pada sifat-sifat listrik dan magnetik medium yang ditempuhnya.

Cahaya yang tampak oleh mata bukan semata jenis yang memungkinkan radiasi elektromagnetik. Pendapat **James Clerk Maxwell** menunjukkan bahwa gelombang elektromagnetik lain, berbeda dengan cahaya yang tampak oleh mata dalam dia punya panjang gelombang dan frekuensi, bisa saja ada. Kesimpulan teoritis ini secara mengagumkan diperkuat oleh **Heinrich Hertz**, yang sanggup menghasilkan dan menemui kedua gelombang yang tampak oleh mata yang diramalkan oleh **Maxwell** itu. Beberapa tahun kemudian **Guglielmo Marconi** memperagakan bahwa gelombang yang tak terlihat mata itu dapat digunakan buat komunikasi tanpa kawat seperti gelombang radio. Kini, kita gunakan juga buat televisi, sinar X, sinar gamma, sinar infra, sinar ultraviolet adalah contoh-contoh dari radiasi elektromagnetik. Semuanya bisa dipelajari lewat hasil pemikiran **Maxwell**.

2.3 Spektrum Gelombang Elektromagnetik

Susunan semua bentuk gelombang elektromagnetik berdasarkan panjang gelombang dan frekuensinya disebut spektrum elektromagnetik. Contoh berikut menggambarkan spektrum elektromagnetik di bawah disusun

berdasarkan panjang gelombang (diukur dalam satuan nm) mencakup kisaran energi yang sangat rendah, dengan panjang gelombang tinggi dan frekuensi rendah, seperti gelombang radio sampai ke energi yang sangat tinggi, dengan panjang gelombang rendah dan frekuensi tinggi seperti radiasi X-ray dan Gamma Ray.

Contoh Spektrum Elektromagnetik

a. Gelombang Radio

Gelombang radio pertama kali diperkirakan pada tahun 1865 oleh James Clerk Maxwell, yang datang dengan persamaan elektromagnetismenya, kemudian dikenal sebagai persamaan Maxwell. Ketika bekerja pada hubungan antara elektromagnetisme dan cahaya, ia menyadari bahwa bentuk lain dari radiasi elektromagnetik, dengan panjang gelombang di atas dan di bawah kisaran terlihat, itu mungkin. Adanya radiasi panjang gelombang yang lebih rendah ditunjukkan secara eksperimental 22 tahun kemudian, pada tahun 1887, ketika **Heinrich Hertz** yang menghasilkan gelombang radio di lab. Dalam beberapa dekade, mereka banyak digunakan untuk transmisi informasi. **Guglielmo Marconi** dan **Nikola Tesla** keduanya dihormati sebagai pionir awal di bidang radio, tapi Marconi mematenkan sistem telegrafi pertama nirkabel pada tahun 1896.

Gelombang radio dikelompokkan menurut panjang gelombang atau frekuensinya. Jika panjang gelombang tinggi, maka pasti frekuensinya rendah atau sebaliknya. Frekuensi gelombang radio mulai dari 30 kHz ke atas dan dikelompokkan berdasarkan lebar frekuensinya. Gelombang radio dihasilkan oleh muatan-muatan listrik yang dipercepat melalui kawat-kawat penghantar. Muatan-muatan ini dibangkitkan oleh rangkaian elektronika yang disebut osilator. Gelombang radio ini dipancarkan dari antena dan diterima oleh antena pula. Kamu tidak dapat mendengar radio secara langsung, tetapi penerima radio akan mengubah terlebih dahulu energi gelombang menjadi energi bunyi.

Gelombang radio merupakan bentuk tak terlihat dari radiasi elektromagnetik (EMR) yang memiliki variasi panjang gelombang dari sekitar 0,04 inci (satu milimeter) sampai lebih dari 62.000 mil (100.000 km), membuatnya menjadi salah satu rentang terluas dalam spektrum elektromagnetik. "Radio" adalah mencakup semua istilah yang menggambarkan semua bentuk EMR dengan panjang gelombang lebih panjang dari 0,04 inci (satu milimeter) dan frekuensi di bawah 300 GHz. Hal ini dihasilkan oleh gerakan muatan listrik, yang dapat hasil dari arus listrik atau dari gerak acak dari atom dan molekul. Bentuk EMR sangat penting untuk

2 Radiasi Gelombang Elektromagnetik

komunikasi manusia, dan digunakan untuk ponsel televisi, radio dan mobile, serta radar dan astronomi.

Semua radiasi elektromagnetik dapat dianggap sebagai gelombang yang berombak melalui medan elektromagnetik, seperti riak dalam kolam. Mereka diproduksi ketika partikel bermuatan listrik, biasanya elektron, berubah kecepatan atau arah gerakan. Hal ini dapat terjadi dalam beberapa cara, seperti pemanasan dari atom dan molekul, dan perubahan tingkat energi elektron, gelombang yang dihasilkan oleh pemancar radio hasil dari aliran arus listrik.

Frekuensi dan panjang gelombang tergantung pada jumlah energi yang terlibat, dengan frekuensi yang lebih tinggi dan panjang gelombang yang lebih pendek menunjukkan energi yang lebih tinggi. Jika perubahan energi relatif kecil, gelombang radio dapat diproduksi. Penggunaan paling terkenal dari gelombang radio untuk mengirim foto, audio, dan teks dalam bentuk sinyal – gelombang panjang radio memungkinkan untuk menghindari rintangan saat perjalanan jauh, seperti cahaya tampak dan radiasi frekuensi yang lebih tinggi lainnya.

Gelombang radio dengan panjang gelombang kurang dari sekitar 10 meter diserap oleh atmosfer. Gelombang yang lebih panjang memantul bolak balik antara ionosfer dan tanah, membuat ideal untuk transmisi radio di atas cakrawala. Frekuensi terendah yang digunakan untuk komunikasi dengan kapal selam, karena energi yang rendah – siluman – dan daya tembus yang tinggi. Ini frekuensi yang lebih rendah dapat dianggap memiliki lebih besar “bass,” yang berarti mereka menembus lebih jauh, terutama melalui media tebal seperti air.

Untuk mengirim informasi melalui gelombang radio, itu harus dikodekan dalam beberapa cara. Ada dua metode utama, yang dikenal sebagai modulasi amplitudo (AM), dan modulasi frekuensi (FM). Pada AM, informasi dikodekan dengan memvariasikan amplitudo, atau tinggi, gelombang, sedangkan metode FM melibatkan menggunakan perubahan frekuensi untuk membawa data. Pola-pola yang berbeda atau amplitudo frekuensi yang diterjemahkan di mana mereka diterima untuk mereproduksi informasi yang asli, yang mungkin gambar, suara atau teks. Dengan cara ini, informasi yang kompleks dapat ditransmisikan jarak jauh dengan mudah.

Astronomi radio merupakan alat vital untuk memahami alam semesta. Karena adanya awan gas dan debu di galaksi, ada batas untuk jumlah informasi yang dapat diperoleh dengan menggunakan cahaya tampak atau EMR dalam frekuensi yang lebih tinggi. Gelombang radio,

2 Radiasi Gelombang Elektromagnetik

bagaimanapun, dapat melewati rintangan ini, dan banyak dari apa yang telah dipelajari tentang interior galaksi telah datang melalui analisis sumber radio alami. Para astronom juga telah mampu mendeteksi radiasi dari big bang itu sendiri, yang, karena perluasan alam semesta, telah membentangi dari awal frekuensi sangat tinggi dalam jangkauan gelombang mikro – ini dikenal sebagai radiasi latar belakang kosmik (CMB).

Kekhawatiran telah dikemukakan tentang kemungkinan efek pada kesehatan paparan gelombang radio, terutama di kisaran gelombang mikro, yang digunakan oleh ponsel dan radar. Ketika radiasi frekuensi radio yang diserap tubuh, dapat menyebabkan pemanasan. Eksposur yang normal tidak dianggap menimbulkan masalah, tetapi berada di dekat pemancar radar yang kuat dapat berpotensi berbahaya. Lensa mata sangat rentan terhadap kerusakan akibat pemanasan, dan paparan berlebihan terhadap radiasi gelombang mikro berpotensi menyebabkan katarak.

b. Gelombang Mikro

Gelombang mikro adalah gelombang elektromagnetik yang mempunyai panjang gelombang 1 meter – 1 mm atau frekuensi 300 Mhz – 300 Ghz. Gelombang mikro atau Mikrogelombang (microwave) adalah gelombang elektromagnetik dengan frekuensi super tinggi (**Super High Frequency, SHF**), yaitu di atas 3 GHz (3×10^9 Hz). Jika gelombang mikro diserap oleh sebuah benda, akan muncul efek pemanasan pada benda tersebut. Jika makanan menyerap radiasi gelombang mikro, makanan menjadi panas dan masak dalam waktu singkat. Proses inilah yang dimanfaatkan dalam oven microwave. Gelombang mikro juga dimanfaatkan pada RADAR (Radio Detection and Ranging). RADAR digunakan untuk mencari dan menentukan jejak suatu benda dengan gelombang mikro dengan frekuensi sekitar 10^{10} Hz. Berikut pemanfaatan gelombang mikro:

Pemanasan

Kita tentu tidak asing dengan nama microwave oven yang sehari-hari kita pakai untuk memanaskan makanan. Microwave oven menggunakan gelombang mikro dalam band frekuensi ISM sekitar 2.45 GHz. Food processing hanyalah salah satu contoh saja yang sederhana. Gelombang mikro juga dimanfaatkan untuk pemanasan material dalam bidang industri. Pemanasan dengan gelombang mikro mempunyai kelebihan yaitu pemanasan lebih merata karena bukan mentransfer panas dari luar tetapi membangkitkan panas dari dalam bahan tersebut. Pemanasannya juga dapat bersifat selektif artinya tergantung dari dielektrik properties bahan. Hal ini akan menghemat energi untuk pemanasan. Misalkan dipakai untuk pemanasan bahan untuk body mobil maka chamber untuk pemanasan

2 Radiasi Gelombang Elektromagnetik

tidak akan panas tapi body mobil akan panas sesuai dengan yang kita inginkan. Sistem autoclave yang konvensional sangat boros energi karena chambernya ikut panas sehingga perlu proses pendinginan yang memakan energi juga. Dengan sifat selective heating tersebut teknik pemanasan gelombang mikro juga dipakai untuk terapi kanker yang sering disebut dengan hyperthermia. Pengaturan daya dan perancangan antenna merupakan hal yang utama dari terapi ini. Fokus pemanasan pada volume sel kanker dapat dioptimasi dari perancangan antenna dan pengaturan daya serta jarak antenna dengan sel kanker tersebut.

Telekomunikasi

Bagi yang senang memanfaatkan fasilitas hotspot tentunya tidak asing dengan WiFi yang menggunakan band frekuensi ISM. Begitu juga yang gemar menggunakan bluetooth untuk transfer file antara handphone atau handphone dengan komputer. Operator telekomunikasi juga memanfaatkan gelombang mikro untuk komunikasi antara BTS ataupun antara BTS dengan pelanggannya. di Eropa khususnya di Jerman sudah jarang terlihat penggunaan gelombang mikro untuk komunikasi dengan metode WDM antara BTS dengan BSC. Jaringan backbone komunikasi sudah memakai jaringan fiber optis. Untuk komunikasi ke end user pada sistem selular tetap menggunakan gelombang mikro. Untuk di Indonesia pada tower operator telekomunikasi sangat sering kita jumpai antenna directional untuk komunikasi antara BTS. Untuk komunikasi ke end user operator GSM di Indonesia memakai frekuensi di sekitar 800 MHz, 900MHz dan 1800MHz.

Radar dan navigasi

Radar juga memakai gelombang mikro untuk mendeteksi suatu objek. Sesuai dengan namanya radio detection and ranging, radar memanfaatkan pantulan gelombang dari objek tersebut untuk pendeteksian. Meskipun sinyal sangat lemah tetapi dapat dikuatkan kembali sehingga objek bisa terdeteksi. Radar biasa dipergunakan untuk mendeteksi benda bergerak. Pantulan tersebut berasal dari polarisasi horizontal, vertikal maupun sirkular. Waktu antar transmit dan receive itu yang dipergunakan untuk menghitung jarak objek tersebut. pada sistem radar, pengolahan sinyal memainkan peranan yang penting untuk mengurangi interferens. Radar memancarkan dan menerima sinyal pantulan secara bergantian dengan sistem switch. Begitu juga dengan sistem GPS. GPS mempunyai prinsip yang mirip dengan radar. setiap satelit secara periodis mengirimkan pesan yang isinya adalah waktu pengiriman pesan dan informasi orbit satelit. receiver GPS akan menghitung jarak receiver

2 Radiasi Gelombang Elektromagnetik

dengan setiap satelit yang mengirimkan pesan tersebut. Dengan membandingkan jarak antara beberapa satelit ini dapat ditentukan letak gps receiver tersebut. Jika selang waktu antara pemancaran gelombang dan penerimaan gelombang pantulan pada system radar adalah t dan jarak antara objek dan system radar adalah s , berlaku persamaan:

$$s = (c \times t) / 2$$

c. Sinar Inframerah

Sinar inframerah meliputi daerah frekuensi 10¹¹ Hz sampai 10¹⁴ Hz atau daerah panjang gelombang 10⁻⁴ cm sampai 10⁻¹ cm. jika kamu memeriksa spektrum yang dihasilkan oleh sebuah lampu pijar dengan detektor yang dihubungkan pada miliampermeter, maka jarum ampermeter sedikit diatas ujung spektrum merah. Sinar yang tidak dilihat tetapi dapat dideteksi di atas spektrum merah itu disebut radiasi inframerah. Sinar inframerah dihasilkan oleh elektron dalam molekul-molekul yang bergetar karena benda dipanaskan. Jadi setiap benda panas pasti memancarkan sinar inframerah. Jumlah sinar inframerah yang dipancarkan bergantung pada suhu dan warna benda.

Inframerah (infrared) berarti di bawah merah. Gelombang inframerah termasuk dalam gelombang elektromagnetik dan berada dalam rentang frekuensi 300 GHz sampai 40.000 GHz (10 pangkat 13). Sinar inframerah dihasilkan oleh proses di dalam molekul dan benda panas. Getaran atom dalam molekul-molekul benda yang dipanaskan merupakan sumber gelombang inframerah. Oleh karena itu, sinar inframerah sering disebut radiasi panas. Energi matahari yang sampai ke bumi sebagian besar berupa sinar inframerah. Adapun intensitas sinar inframerah bergantung pada suhu dan warna benda.

Foto inframerah yang bekerja berdasarkan pancaran panas suatu objek dapat digunakan untuk membuat lukisan panas dari suatu daerah atau objek. Hasil lukisan panas dapat menggambarkan daerah mana yang panas dan tidak. Suatu lukisan panas dari satu gedung dapat digunakan untuk mengetahui daerah mana dari gedung itu yang menghasilkan panas berlebihan sehingga dapat dilakukan perbaikan-perbaikan yang diperlukan. Kegunaan inframerah antara lain sebagaimana berikut:

1. Untuk mempelajari struktur molekul suatu bahan. Radiasi inframerah yang dihasilkan oleh setiap atom dalam molekul adalah khas, sehingga spektroskopi inframerah dapat digunakan untuk mempelajari struktur molekul.

2 Radiasi Gelombang Elektromagnetik _____

2. Untuk mendeteksi tumbuhan di muka bumi. Setiap tumbuhan dan makhluk hidup, bahkan benda mati memancarkan inframerah dengan intensitas dan frekuensi berbeda. Melalui satelit yang dilengkapi dengan film dan bersifat peka terhadap sinar inframerah, maka dapat dideteksi spesies tumbuhan di bumi secara rinci.
3. Untuk mendiagnosis kesehatan. Kesehatan seseorang dapat didiagnosis melalui penyelidikan radiasi inframerah pada kulit organ tersebut.
4. Untuk mengeringkan mobil sehabis dicuci atau dicat. Sifat panas sinar inframerah digunakan untuk mengeringkan cat mobil atau mobil yang telah dicuci.

d. Cahaya Tampak

Cahaya tampak sebagai radiasi elektromagnetik yang paling dikenal oleh kita dapat didefinisikan sebagai bagian dari spektrum gelombang elektromagnetik yang dapat dideteksi (dikenali) oleh mata manusia. Penemu Gelombang Cahaya Tampak Roger Bacon yang pertama kali diakui spektrum terlihat dalam segelas air. Empat abad kemudian, Isaac Newton menemukan bahwa prisma dapat membongkar dan memasang kembali cahaya putih. Newton spektrum dibagi menjadi tujuh warna bernama: merah, oranye, kuning, hijau, biru, nila, dan ungu. Johann Wolfgang Von Goethe berpendapat bahwa spektrum kontinu adalah fenomena majemuk. Panjang gelombang cahaya tampak bervariasi bergantung pada warnanya, mulai dari panjang gelombang kira-kira 4×10^{-7} m untuk cahaya violet (ungu) sampai 7×10^{-7} m untuk cahaya merah.

Beberapa penggunaan cahaya telah didiskusikan sebelumnya. Salah satunya adalah penggunaan cahaya (sinar laser) dalam serat optik pada bidang telekomunikasi dan kedokteran. Spektrum optik (cahaya atau spektrum terlihat) adalah bagian dari elektromagnetik spektrum yang terlihat bagi mata manusia. Tidak ada batasan yang tepat dari spektrum optik; mata normal manusia akan dapat menerima panjang gelombang dari 400 sampai 700 nm, meskipun beberapa orang dapat menerima panjang gelombang dari 380 sampai 780 nm. Sebuah mata yang telah beradaptasi-cahaya biasanya memiliki sensitivitas maksimum di sekitar 555 nm, di wilayah kuning dari spektrum optik. Panjang gelombang yang kasat mata didefinisikan oleh jangkauan spektral jendela optik, wilayah spektrum elektromagnetik yang melewati atmosfer bumi sebagian besar tanpa dikurangi (meskipun cahaya biru dipancarkan lebih banyak dari cahaya merah, salah satu alasan mengapa langit berwarna biru). Radiasi elektro-

2 Radiasi Gelombang Elektromagnetik

magnetik di luar jangkauan panjang gelombang optik, atau jendela transmisi lainnya, hampir seluruhnya diserap oleh atmosfer. Posisi sinar tampak pada spectrum elektromagnetik adalah di tengah. Tipe energi ini bisa dideteksi oleh mata manusia, film dan detektor elektronik. Panjang gelombang berkisar antara 0.4 to 0.7 m. Perbedaan panjang gelombang dalam kisaran ini dideteksi oleh mata manusia dan oleh otak diterjemahkan menjadi warna. Di bawah adalah contoh komposit dari citra Landsat 7. Citra landsat komposit Sinar Ultraviolet (Ultraungu) Sinar ultraviolet memiliki frekuensi dalam daerah 10^{15} Hz sampai 10^{16} Hz atau dalam daerah panjanggelombang 10^{-8} m sampai 10^{-7} m. Sinar ultraviolet dihasilkan oleh atom dan molekul dalam nyala listrik. Energi sinar ultraviolet kira-kira sama dengan energi yang diperlukan untuk reaksi kimia. Oleh karena itu, sinar ultraviolet dapat memendarkan barium platina sianida dan menghitamkan pelat foto yang berlapis perakbromide. Sinar ultraviolet dari matahari juga merangsang badan kita untuk menghasilkan vitamin D yang kita perlukan untuk tulang yang sehat. Sinar ultraviolet juga membunuh bakteri dan virus. Karena itu, sinar ultraviolet digunakan untuk menyucihamakan ruangan operasi rumah sakit berikut instrumen-instrumen untuk pembedahan.

Sinar tampak fungsinya ya seperti namanya, agar membuat tampak benda-benda di sekeliling kita. jadi kita bisa membedakan setiap benda dari warnanya. Salah satu aplikasi dari sinar tampak adalah penggunaan sinar laser dalam serat optik pada bidang telekomunikasi. Cahaya yang diserap oleh suatu zat berbeda dengan cahaya yang ditangkap oleh mata manusia. Cahaya yang tampak atau cahaya yang dilihat dalam kehidupan sehari-hari disebut warna komplementer. Misalnya suatu zat akan berwarna orange bila menyerap warna biru dari spektrum sinar tampak dan suatu zat akan berwarna hitam bila menyerap semua warna yang terdapat pada spektrum sinar tampak. Untuk lebih jelasnya perhatikan tabel berikut.

Tabel 2.1: 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

2 Radiasi Gelombang Elektromagnetik

Matahari adalah sumber sinar ultraviolet. Sebelum cahaya dari matahari mengenai permukaan Bumi, molekul ozon (O_3) yang terdapat di lapisan atmosfer berfungsi menyerap sinar ultraviolet berlebih, sehingga sinar ultraviolet yang mengenai permukaan bumi tidak membahayakan kehidupan di bumi. Walaupun demikian, jika kita terlalu sering terkena sinar matahari, maka sinar ultraviolet dapat menyebabkan perubahan warna kulit menjadi kehitam-hitaman. Bahan kimia tertentu berpendar ketika sinar ultraviolet jatuh pada bahan tersebut. Bahan itu menyerap ultraviolet dan memancarkan cahaya tampak sehingga bersinar. Misalkan saja pada saat kita menarik uang dari Bank. Teller bank menyinari buku tabungan dengan lampu khusus untuk memeriksa apakah tanda tangan di kertas isian sama dengan tanda tangan dalam buku tabungan. Tanda tangan dalam buku tabungan tidak terlihat oleh kita, tetapi di bawah sinar ultraviolet, tanda tangan kita akan bersinar. Radiasi ultraungu (sering disingkat UV, dari bahasa Inggris: (ultraviolet) adalah radiasi elektromagnetis terhadap panjang gelombang yang lebih pendek dari daerah dengan sinar tampak, namun lebih panjang dari sinar-X yang kecil. Radiasi UV dapat dibagi menjadi hampir UV (panjang gelombang: 380–200 nm) dan UV vakum (200–10 nm). Ketika mempertimbangkan pengaruh radiasi UV terhadap kesehatan manusia dan lingkungan, jarak panjang gelombang sering dibagi lagi kepada UVA (380–315 nm), yang juga disebut “Gelombang Panjang “atau” blacklight “; UVB (315–280 nm), yang juga disebut “Gelombang Medium” (Medium Wave); dan UVC (280–10 nm), juga disebut “Gelombang Pendek” (Short Wave). Istilah ultraviolet berarti “melebihi ungu” (dari bahasa Latin *ultra*, “melebihi”), sedangkan kata ungu merupakan warna panjang gelombang paling pendek dari cahaya dari sinar tampak.

Berdasarkan hukum Beer absorbansi akan berbanding lurus dengan konsentrasi, karena b atau l harganya 1 cm dapat diabaikan dan ϵ merupakan suatu tetapan. Artinya konsentrasi makin tinggi maka absorbansi yang dihasilkan makin tinggi, begitupun sebaliknya konsentrasi makin rendah absorbansi yang dihasilkan makin rendah. (Hukum Lambert-Beer dan syarat peralatan yang digunakan agar terpenuhi hukum Lambert-Beer.

Kesimpulan Cahaya tampak adalah bagian dari spektrum elektromagnetik yang bisa mata kita lihat. Cahaya matahari bisa terlihat putih, tapi sebenarnya banyak warna. Kita bisa melihat warna-warnanya melalui prisma atau kita bisa melihat warna-warnanya melalui pelangi. Warna-warna itu bercampur secara berkelanjutan satu dengan yang lain merah-oranye-kuning-hijau-biru-indigo (jingga)-dan violet. Setiap warna punya

panjang gelombang, frekuensi dan energi yang berbeda. Violet punya panjang gelombang terpendek yang artinya punya energi dan frekuensi yang tinggi sedangkan merah punya panjang gelombang terpanjang sehingga punya frekuensi terendah.

e. Sinar Ultraviolet

Sinar ultraviolet mempunyai frekuensi dalam daerah 10^{15} Hz sampai 10^{16} Hz atau dalam daerah panjang gelombang 10^{-8} m 10^{-7} m. Gelombang ini dihasilkan oleh atom dan molekul dalam nyala listrik. Matahari adalah sumber utama yang memancarkan sinar ultraviolet dipermukaan bumi, lapisan ozon yang ada dalam lapisan atas atmosferlah yang berfungsi menyerap sinar ultraviolet dan meneruskan sinar ultraviolet yang tidak membahayakan kehidupan makhluk hidup di bumi.

Sinar UV umumnya dibagi menjadi tiga sub-pita: UVA, atau dekat UV (315-400 nm); UVB, atau UV tengah (280-315 nm); dan UVC, atau UV jauh (180-280 nm). Radiasi dengan panjang gelombang dari 10 nm ke 180 nm kadang-kadang disebut sebagai vakum atau UV ekstrim." Panjang gelombang ini diblokir oleh udara, dan mereka hanya menyebar dalam ruang hampa.

Radiasi UV memiliki energi yang cukup untuk memecah ikatan kimia. Karena energi yang lebih tinggi, foton UV dapat menyebabkan ionisasi, sebuah proses di mana elektron terlepas dari atom. Ruang yang kosong dapat mempengaruhi sifat kimia dari atom dan menyebabkan mereka untuk membentuk atau menghancurkan ikatan kimia yang lain. Hal ini dapat berguna untuk pengolahan kimia, atau dapat merusak bahan dan jaringan hidup. Kerusakan ini dapat bermanfaat, misalnya, dalam desinfektan permukaan, tetapi juga bisa berbahaya, terutama untuk kulit dan mata, yang terkena dampak buruk UVB energi yang lebih tinggi dan radiasi UVC.

Sebagian besar sinar UV alami yang dirasakan manusia berasal dari matahari. Namun, hanya sekitar 10 persen UV dari sinar matahari, dan hanya sekitar sepertiga dari ini menembus atmosfer untuk mencapai tanah, menurut National Toxicology Program (NTP). Dari energi UV matahari yang mencapai khatulistiwa, 95 persen adalah UVA dan 5 persen UVB. Tidak ada UVC terukur dari radiasi matahari mencapai permukaan bumi, karena ozon, molekul oksigen dan uap air di atmosfer atas benar-benar menyerap panjang gelombang UV terpendek. Namun, "radiasi spektrum luas ultraviolet [UVA dan UVB] adalah yang terkuat dan paling merusak makhluk hidup," menurut NTP "Laporan-13 pada Karsinogen."

2 Radiasi Gelombang Elektromagnetik

Saat berjemur tubuh kita akan memberikan reaksi terhadap paparan sinar UVB yang berbahaya. Pada dasarnya, berjemur akan memicu mekanisme pertahanan alami tubuh. Ini terdiri dari pigmen yang disebut melanin, yang diproduksi oleh sel-sel di kulit yang disebut melanosit. Melanin menyerap sinar UV dan menghilang sebagai panas. Ketika tubuh merasakan kerusakan akibat sinar matahari, ia akan mengirimkan melanin ke sel sekitarnya dan mencoba untuk melindungi mereka supaya tidak terjadi banyak kerusakan. Pigmen ini menyebabkan kulit menjadi gelap. “Melanin adalah tabir surya alami,” menurut Gary Chuang, asisten profesor dermatologi di Tufts University School of Medicine. Namun, paparan radiasi UV yang terus menerus dapat membanjiri pertahanan tubuh. Ketika ini terjadi, reaksi beracun terjadi, yang mengakibatkan kulit terbakar. Sinar UV dapat merusak DNA dalam sel-sel tubuh. Kadang-kadang sel-sel dengan DNA yang bermutasi oleh sinar matahari berubah menjadi sel bermasalah yang tidak mati tapi tetap berkembang biak sebagai kanker. “Sinar UV menyebabkan kerusakan acak dalam proses perbaikan DNA dan sehingga DNA sel-sel memperoleh kemampuan untuk menghindari kematian terprogram,” kata Chuang. Hasilnya adalah kanker kulit, bentuk penyakit kanker yang paling umum di Amerika Serikat.

Banyak zat termasuk mineral, tanaman, jamur dan mikroba, serta bahan kimia organik dan anorganik dapat menyerap radiasi UV. Penyerapan sinar UV menyebabkan elektron dalam materi untuk melompat ke tingkat energi yang lebih tinggi. Elektron ini kemudian dapat kembali ke tingkat energi yang lebih rendah dalam serangkaian langkah-langkah kecil, memancarkan sebagian energi yang diserapnya sebagai cahaya tampak. Bahan yang digunakan sebagai pigmen dalam cat atau pewarna yang menunjukkan fluoresensi seperti terlihat lebih terang di bawah sinar matahari karena mereka menyerap sinar UV dan tidak terlihat dan kembali memancarkan itu pada panjang gelombang terlihat. Untuk alasan ini mereka biasanya digunakan untuk tanda-tanda, rompi keselamatan dan aplikasi lain di mana visibilitas tinggi sangat penting.

f. Sinar X

Sinar X adalah gelombang elektromagnetik yang mempunyai panjang gelombang 10^{-8} - 10^{-12} m dan frekuensi sekitar 1016-1021 Hz. Sinar ini dapat menembus benda-benda lunak seperti daging dan kulit tetapi tidak dapat menembus benda-benda keras seperti tulang, gigi, dan logam. Sinar X sering di gunakan di berbagai bidang seperti bidang kedokteran, fisika, kimia, mineralogy, metarulugi, dan biologi.

2 Radiasi Gelombang Elektromagnetik

Sinar x di temukan secara tidak sengaja oleh Wilhelm Conrad Rontgen (1845-1923). Ilmuwan Jerman pada November 1895. Pada waktu itu, Rontgen sedang mempelajari pancaran elektron dari tabung katode. Lempeng logam yang letaknya di dekat tbung katode memencarkan sinar flueresens selama elektron dialirkan. Oleh sebab itu, Rontgen menyimpulkan bahwa sinar tersebut di sebabkan oleh radiasi dari suatu atom.karena tidak di kenal dalm ilmu,maka Rontgen memberikan nama dengan sebutan SINAR X. Dalam ilmu kedokteran, sinar X dapat digunakan untuk melihat kondisi tulang,gigi serta organ tubuh yang lain tanpa melakukun pembedahan langsung pada tubuh pasien. Biasanya, masyarakat awam menyebutnya dengan sebutan ‘‘FOTO RONTGEN’’. Selain bermanfaat, sinar X mempunyai efek/dampak yang sangat berbahaya bagi tubuh kita yaitu apabila di gunakan secara berlebihan maka akan dapat menimbulkan penyakit yang berbahaya, misalnya kanker. Oleh sebab itu para dokter tidak menganjurkan terlalu sering memakai ‘‘FOTO RONTGEN’’ secara berlebihan.

g. Sinar Gamma

Sinar gamma mempunyai rentang frekuensi antara 10^{20} Hz sampai 10^{25} Hz atau panjang gelombang antara 10^{-15} cm sampai 10^{-10} cm. **Sinar gamma** memiliki frekuensi paling besar serta panjang gelombang terkecil diantara **spektrum gelombang elektromagnetik** sehingga daya tembus sangat besar dapat menembus pelat besi. Dihasilkan dari inti atom yang tidak stabil. Dapat digunakan untuk membunuh sel kanker serta sterilisasi alat-alat kedokteran.

Sinar gamma adalah adalah sebuah bentuk berenergi dari radiasi elektromagnetik yang diproduksi oleh radioaktivitas atau proses nuklir atau subatomik lainnya seperti penghancuran elektron-positron. Sinar gamma hampir sama seperti Sinar-X keras karena bermulai dari energi 10 keV/ 2,42 EHz/ 124 pm dimana diketahui bahwa Sinar-X keras juga memiliki radiasi elektromagnetik dari sekitar 10 keV sampai beberapa ratus keV. Namun yang membedakan adalah sumbernya. Sinar Gamma diproduksi oleh transisi energi karena percepatan elektron. Karena beberapa transisi elektron memungkinkan untuk memiliki energi lebih tinggi dari beberapa transisi nuklir, ada tumpang-tindih antara apa yang kita sebut sinar gama energi rendah dan sinar-X energi tinggi.

Sinar gamma terbentuk karena adanya proses nuklir atau subatomik lainnya seperti penghancuran elektron-positron. Oleh karena itu sinar tersebut tidak dapat ditemukan pada sembarang tempat karena hanya dapat

2 Radiasi Gelombang Elektromagnetik _____

terjadi akibat proses nuklir dan subatomik lainnya. Sinar ini dapat terbentuk saat:

1. Ledakan bintang (Supernova)
2. Ledakan bom nuklir
3. Bintang yang terhisap lubang hitam
4. Terapi Sinar gamma
5. Gelembung energi di pusat galaksi Bima Sakti
6. Bahan radioaktif

Sinar gamma ini memiliki banyak manfaat bagi kehidupan manusia. Dari kehidupan sehari-hari hingga untuk industri dan kedokteran. Manfaat sinar gamma antara lain:

1. Membunuh bakteri

Sinar gamma merupakan radiasi yang memiliki energi tinggi sama seperti sinar-X. Energi tinggi tersebut dapat merusak sel-sel makhluk hidup, sinar gamma dapat membunuh bakteri. Karena itulah sinar gamma dapat digunakan untuk:

- a. Mensterilisasi makanan dan minuman
- b. Mensterilisasi peralatan dokter sebelum melakukan operasi.

2. Menyembuhkan tumor, kanker, dan kelainan lain

Sinar gamma dapat digunakan untuk membunuh sel kanker dan tumor serta kelainan lainnya karena sinar gamma dapat menghancurkan sel-sel tersebut. Terapi ini disebut gamma knife.

Gamma Knife adalah suatu metode terapi sinar gamma (radiosurgery) yang digunakan untuk pengobatan tumor dan kelainan-kelainan lainnya di otak tanpa membuka tulang tengkorak. Radiasi sinar gamma ini digunakan untuk menghancurkan sel-sel yang sakit sementara menjaga sel-sel lainnya yang masih sehat.

“Dalam operasi Gamma Knife dipancarkan sebanyak 200 sinar radiasi yang difokuskan ke tumor atau target lainnya. Setiap pancaran sinar mempunyai dampak kecil terhadap sel otak yang dilaluinya, namun memiliki dosis radiasi yang cukup besar pada lokasi target di mana semua pancaran-pancaran bertemu.

Keakuratan operasi Gamma Knife hampir tidak menyebabkan kerusakan pada sel-sel yang berada di sekitar target penyinaran dan

2 Radiasi Gelombang Elektromagnetik

dalam beberapa kasus hanya menyebabkan sedikit efek samping dibandingkan dengan perawatan radiasi biasa.

3. Manfaat Lainnya

Sinar gamma bermanfaat untuk:

- a. Mengetahui struktur logam
- b. mengetahui bibit unggul
- c. untuk membuat radio isotop

Selain manfaat-manfaat di atas ternyata sinar gamma memiliki efek berbahaya bagi kehidupan manusia, antara lain:

1. Merusak satelit dan atmosfer

Sinar gamma yang berasal dari luar angkasa ternyata dapat merusak satelit dan atmosfer. Ini terjadi karena energi yang sangat kuat dari sinar gamma. Walaupun begitu, kita dapat bernafas lega karena menurut para ilmuwan semburan gamma ini jarang terjadi. Yaitu sekitar 10 ribu - 1 juta tahun sekali. Terakhir terjadi pada abad ke-8.

2. Menimbulkan Kematian terbesar apabila terjadi perang nuklir

Dalam ledakan sebuah senjata nuklir banyak materi radioaktif yang tercipta. Namun, Sinar gama dari **fallout nuklir** kemungkinan akan menyebabkan jumlah kematian terbesar dalam penggunaan senjata nuklir dalam sebuah perang nuklir. Sebuah perlindungan fallout yang efektif akan mengurangi terkenanya manusia 1000 kali.

Sinar gamma memang kurang mengionisasi dari sinar alfa atau beta. Namun, mengurangi bahaya terhadap manusia membutuhkan perlindungan yang lebih tebal. Mereka menghasilkan kerusakan yang mirip dengan yang disebabkan oleh sinar-X, seperti terbakar, kanker, dan mutasi genetika.

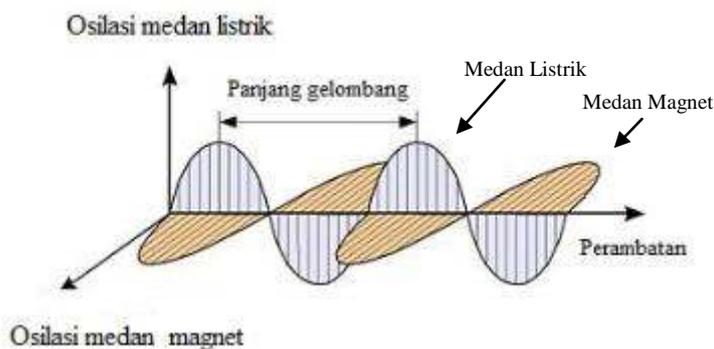


3

Sifat Gelombang Radiasi Elektromagnetik

3.1 Pengaruh Medan Listrik dan Medan Magnet terhadap Gelombang Elektromagnetik

Radiasi elektromagnetik terdiri dari osilasi listrik dan medan magnet yang merambat melalui ruang sepanjang lintasan linear dan dengan kecepatan konstan. Dalam ruang hampa, perjalanan radiasi elektromagnetik dengan kecepatan cahaya, c , yaitu $2,99792 \times 10^8 \text{ m/s}$. Radiasi elektromagnetik bergerak selain melalui media vakum dengan kecepatan v , kurang dari kecepatan cahaya dalam ruang hampa. Perbedaan antara v dan c cukup kecil ($<0,1\%$) bahwa kecepatan cahaya untuk tiga angka signifikan, $3,00 \times 10^8 \text{ m/s}$, untuk sebagian besar tujuan cukup akurat.

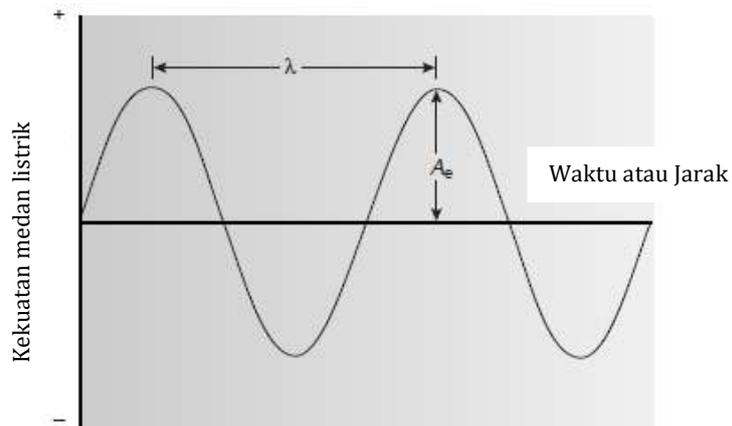


Gambar 3.1: Bidang-terpolarisasi radiasi elektromagnetik menunjukkan medan listrik, medan magnet, dan arah perambatan.

Osilasi dalam medan listrik dan medan magnet yang tegak lurus satu sama lain, dan ke arah propagasi gelombang itu. Gambar 3.1 menunjukkan contoh bidang-terpolarisasi radiasi elektromagnetik yang terdiri

3 Sifat Gelombang Radiasi Elektromagnetik

dari isolasi medan listrik dan isolasi medan magnet, masing-masing dibatasi untuk satu bidang. Biasanya, radiasi elektromagnetik tidak terpolarisasi, dengan osilasi listrik dan medan magnet tegak lurus dalam semua bidang yang mungkin berorientasi ke arah perambatan.



Gambar 3.2: Medan listrik komponen bidang-terpolarisasi radiasi elektromagnetik.

Interaksi radiasi elektromagnetik dengan materi dapat dijelaskan baik menggunakan medan listrik atau medan magnet. Untuk alasan ini, hanya komponen medan listrik ditunjukkan pada Gambar 3.2. Medan listrik tersebut dijelaskan oleh bentuk gelombang sinus

$$E = A_e \sin(2\pi\nu t + \varphi) \quad 3.1$$

di mana E adalah besaran medan listrik pada waktu t , A_e adalah amplitudo maksimum medan listrik, ν adalah frekuensi, atau jumlah osilasi bidang listrik per satuan waktu, dan φ adalah sudut fase yang dihitung, medan listrik tersebut besarnya tidak perlu nol pada $t = 0$. Persamaan identik dapat ditulis untuk medan magnet, M

$$E = A_m \sin(2\pi\nu t + \varphi) \quad 3.2$$

dengan A_m adalah amplitudo maksimum medan magnet itu.

Gelombang elektromagnetik, ditandai dengan beberapa sifat dasar diantaranya; amplitudo, frekuensi, sudut fase, polarisasi, dan arah propagation. Sifat-sifat lain yang didasarkan pada sifat-sifat dasar, juga berguna untuk mencirikan perilaku gelombang elektromagnetik radiasi. Panjang gelombang dari gelombang elektromagnetik, λ , didefinisikan sebagai jarak antara maximum berturutan, atau minimum yang berurutan

3 Sifat Gelombang Radiasi Elektromagnetik

(lihat Gambar 3.2). untuk radiasi elektromagnetik ultraviolet dan terlihat panjang gelombang biasanya dinyatakan dalam nanometer (nm, 10^{-9} m), dan panjang gelombang radiasi infra merah untuk diberikan dalam mikron (mm, 10^{-6} m). Tidak seperti frekuensi, panjang gelombang tergantung pada kecepatan gelombang elektromagnetiknya, di mana

$$\lambda = \frac{v}{\nu} = \frac{c}{\nu} \text{ (dalam keadaan vakum)} \quad 3.3$$

Dengan demikian, untuk frekuensi radiasi elektromagnetik, ν , panjang gelombang dalam ruang hampa adalah lebih lama daripada di media lain. Unit lain yang digunakan untuk menggambarkan sifat gelombang dari radiasi elektromagnetik adalah bilangan gelombang tersebut, $\bar{\nu}$, yang merupakan kebalikan dari panjang gelombang

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad 3.4$$

Panjang gelombang sering digunakan untuk mengkarakterisasi radiasi inframerah, dengan unit diberikan dalam per sentimeter (cm^{-1}).

Contoh 1

Pada tahun 1817, Josef Fraunhofer (1.787-1.826) mempelajari spektrum radiasi matahari, mengamati spektrum kontinu dengan sejumlah garis-garis gelap. Fraunhofer menandaikan garis gelap yang paling menonjol dengan huruf. Pada tahun 1859, Gustav Kirchhoff (1824-1887) menunjukkan bahwa garis "D" dalam spektrum matahari disebabkan penyerapan radiasi matahari oleh atom natrium. Panjang gelombang natrium jalur D adalah 589 nm. Berapa frekuensi dan bilangan gelombang untuk baris ini?

Solusi

Frekuensi dan bilangan gelombang dari garis natrium D adalah

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{589 \times 10^{-9} \text{ m}} = 5.09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{589 \times 10^{-9} \text{ m}} \times \frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}} = 1.70 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

Dua sifat gelombang listrik tambahan adalah power, P, dan intensitas, I, yang memberikan fluks energi dari sumber radiasi elektromagnetik.

3.2 Sifat-sifat Partikel Radiasi Elektromagnetik

Ketika sampel menyerap elektromagnetik radiasi itu mengalami perubahan energi. Interaksi antara sampel dan radiasi elektromagnetik yang paling mudah untuk memahami jika diasumsi bahwa radiasi elektromagnetik terdiri dari balok partikel energik yang disebut foton. Ketika foton diserap oleh sampel, "hancur", dan energi diperoleh oleh sample. Energi foton, dalam joule, berkaitan dengan frekuensi, panjang gelombang, atau bilangan gelombang dengan persamaan berikut

$$E = h\nu \quad 3.5$$

$$E = \frac{h\nu}{\lambda} \quad 3.6$$

$$E = hc\bar{\nu} \quad 3.7$$

dimana h adalah konstanta Planck, yang memiliki nilai $6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

Sistem mekanika yang berkaitan daengan sistem kuantum lazim disebut "mekanika kuantum". Dalam hal ini akan dibahas serangkaian bukti percobaan yang mendukung perilaku gelombang berbagai partikel seperti elektron.

Dalam fisika klasik, hukum yang mengatur kekhasan gelombang dan partikel sama sekali berbeda gerak peluru memenuhi hukum-hukum yang berlaku bagi partikel, seperti mekanika newton; sedangkan gelombang mengalami interferensi dan difraksi, yang tidak dapat dijelaskan dengan mekanika newton yang berlaku bagi partikel. Energi yang diambil sebuah partikel (atau peluru) terpusat dalam ruang batas partikel; sebaliknya energi gelombang, tersebar diseluruh ruang pada muka-muka gelombang yang terus mengembang. Berlawanan dengan perbedaan tegas yang berlaku dalam fisika klasik ini, teori kuantum mensyaratkan bahwa, dalam lingkungan mikroskopik, partikel kerap kali mematuhi pula hukum-hukum yang berlaku pada gelombang! Dengan demikian, kita dipaksa untuk membuang beberapa pengertian klasik tentang perbedaan partikel dan gelombang.

Kita telah mengetahui bagaimana elektron, apabila mengalami hamburan Compton, berperilaku seperti bola bilyar klasik, sehingga kita cenderung mempercayai bahwa dengan semacam tang yang sangat halus kita akan dapat memungut elektron. Tetapi, jika elektron adalah sebuah gelombang, maka kita sama sekali tidak dapat melakukan hal tersebut.

Dalam upaya memberikan suatu sistem pemahaman masuk akal dan matematis untuk memecahkan dilema-dilema seperti itu, kita akan meru-

duk ke sejumlah aksioma, analogi dan contoh yang tidak ada pasangannya dalam fisika klasik, sehingga mungkin akan membuat kita akan ragu tentang landasan dari logika fisika kuantum. Sejak mekanika kuantum pertama kali dikemukakan, para fisikawan telah menggeluti dilema yang sama ini, namun jawaban yang memuaskan terhadap penjelasan mengapa ketercampuradukan perilaku gelombang dan partikel yang penuh teka-teki ini harus terjadi, belumlah terpecahkan. Hal yang terpenting adalah penerapan berlakunya. Rumusan matematikanya kita menghitung secara terinci sifat berbagai atom serta intinya dengan ketelitian yang sangat luar biasa.

Ciri perkembangan fisika biasanya ditandai dengan periode panjang pekerjaan eksperimen dan teori tidak memuaskan yang kadang-kadang diselingi oleh cetusan berbagai gagasan mendalam yang menyebabkan perubahan mencolok dalam cara kita memandang alam semesta, sebagai contoh teori relativitas Einstein dan hipotesis Louis deBroglie.

3.3 Sifat Dualisme Gelombang-Partikel

Pada tahun 1924, Louis de Broglie, seorang ahli fisika dari Prancis mengemukakan hipotesis tentang gelombang partikel. Gagasan ini adalah timbal balik daripada gagasan partikel cahaya yang dikemukakan Max Planck. Louis de Broglie meneliti keberadaan gelombang melalui eksperimen difraksi berkas elektron. Dari hasil penelitiannya inilah diusulkan "materi mempunyai sifat gelombang di samping partikel", yang dikenal dengan prinsip dualitas.

Sifat partikel dan gelombang suatu materi tidak tampak sekaligus, sifat yang tampak jelas tergantung pada perbandingan panjang gelombang de Broglie dengan dimensinya serta dimensi sesuatu yang berinteraksi dengannya. Partikel yang bergerak memiliki sifat gelombang. Fakta yang mendukung teori ini adalah petir dan kilat. Kilat akan lebih dulu terjadi daripada petir. Kilat menunjukkan sifat gelombang berbentuk cahaya, sedangkan petir menunjukkan sifat partikel berbentuk suara.

3.3.1 Gelombang Partikel

Hipotesis tentang gelombang partikel berasal dari gagasan foton Einstein. Kemudian diterapkan Louis de Broglie pada 1922, sebelum Compton membuktikannya, untuk menurunkan Hukum Wien (1896). Ini menyatakan bahwa "bagian tenaga elektromagnet yang paling banyak dipancarkan benda (hitam) panas adalah yang frekuensinya sekitar 100 milyar kali

3 Sifat Gelombang Radiasi Elektromagnetik _____

suhu mutlak (273 + suhu Celsius) benda itu". Pekerjaan ini ternyata memberi dampak yang berkesan bagi de Broglie.

Pada musim panas 1923, de Broglie menyatakan, "secara tiba-tiba muncul gagasan untuk memperluas perilaku rangkap (dual) cahaya mencakup pula alam partikel". Ia kemudian memberanikan diri dengan mengemukakan bahwa "partikel, seperti elektron juga berperilaku sebagai gelombang". Gagasannya ini ia tuangkan dalam tiga makalah ringkas yang diterbitkan pada 1924; salah satunya dalam jurnal fisika Perancis, *Comptes Rendus*.

Penyajiannya secara terinci dan lebih luas kemudian menjadi bahan tesis doctoralnya yang ia pertahankan pada November 1924 di Sorbonne, Paris. Tesis ini berangkat dari dua persamaan yang telah dirumuskan Einstein untuk foton, $E=hf$ dan $p=h/\lambda$. Dalam kedua persamaan ini, perilaku yang "berkaitan" dengan partikel (energi E dan momentum p) muncul di ruas kiri, sedangkan ruas kanan dengan gelombang (frekuensi f dan panjang gelombang, baca: λ). Besaran h adalah tetapan alam yang ditemukan Planck, tetapan Planck.

Secara tegas, de Broglie mengatakan bahwa hubungan di atas juga berlaku untuk partikel. Ini merupakan maklumat teori yang melahirkan gelombang partikel atau de Broglie. Untuk partikel, seperti elektron, momentum p adalah hasil kali massa (sebanding dengan berat) dan lajunya. Karena itu, panjang gelombang de Broglie berbanding terbalik dengan massa dan laju partikel. Sebagai contoh, elektron dengan laju 100 cm per detik, panjang gelombangnya sekitar 0,7 mm.

Menurut de Broglie, partikel yang bergerak sangat cepat, mempunyai ciri-ciri gelombang. Sifat-sifat gelombang dari partikel dinyatakan dalam persamaan:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad 3.8$$

dengan λ = panjang gelombang, m = massa partikel, v = kecepatan, h = tetapan Planck.

Persamaan di atas dikenal dengan nama persamaan de Broglie dimana persamaan ini dapat dipergunakan untuk menghitung besarnya panjang gelombang dari suatu partikel yang bergerak dengan kecepatan v .

3.3.2 Partikel dan Sifat Gelombang

Berdasarkan ide yang dikemukakan oleh Einstein, sebuah foton dengan energi $h\nu$ (frekuensi ν dan panjang gelombang λ) memiliki momentum

3 Sifat Gelombang Radiasi Elektromagnetik

linear searah dengan arah pergerakannya dan dengan besarnya p yang dinyatakan sebagai berikut:

Pada tahun 1923, A. H. Compton membenarkan ide ini dengan menggunakan eksperimen hamburan sinar-X dan elektron. Sehingga, perilaku sebuah foton yang memiliki momentum sebesar h/λ dan energi $h\nu$ dapat diketahui. Pada tahun 1923, de Broglie mempostulasikan bahwa sebuah partikel dapat memiliki panjang gelombang yang berkaitan dengan momentum yang ia miliki melalui persamaan (3.8) di mana momentum dan panjang gelombang adalah saling berhubungan satu dengan yang lainnya dan sebaliknya. Sifat gelombang dari sebuah elektron disebut sebagai gelombang elektron dan secara umum sifat gelombang dari materi disebut sebagai gelombang materi atau gelombang de Broglie. Panjang gelombang λ untuk gelombang materi diberikan oleh persamaan berikut, di mana juga ekuivalen dengan persamaan. Hubungan ini dikenal sebagai hubungan de Broglie.

Contoh 2

Hitung panjang gelombang dari sebuah berkas elektron yang mengalami akselerasi dari 0 V hingga 150 V.

Jawab

Energi kinetik, E adalah energi yang diperoleh melalui percepatan yang dihasilkan oleh beda potensial yang diberikan yaitu sebesar 150 V. Secara umum, terdapat persamaan-persamaan berikut untuk elektron yang memiliki masa m , kecepatan v , momentum p dan energi kinetik E .

Dengan menggunakan hubungan de Broglie $\lambda = h/p$, kita akan mendapatkan (Sebuah rumus yang berguna untuk mendapatkan panjang gelombang λ dari sebuah gelombang elektron dengan energi kinetik Z eV diberikan oleh $\lambda = \sqrt{150/Z} \times 10^{-10}$ m). Bintang yang indah yang ditunjukkan pada Gambar 1.10 diamati oleh M. T. F. Laue pada tahun 1912 ketika gelombang sinar-X dipancarkan melalui sebuah kristal. Ini menunjukkan proses difraksi oleh sinar-X yang memiliki perilaku sebagai gelombang elektromagnetik. Gelombang sinar-X yang dipantulkan oleh susunan yang teratur dari atom-atom yang terpisah dengan jarak d (Gambar 1.11) akan mengalami penguatan jika kondisi berikut dipenuhi. Ini disebut sebagai kondisi Bragg untuk refleksi (Hukum Bragg) dan n disebut sebagai orde refleksi. Hal yang sama, gelombang elektron telah dikonfirmasi dengan eksperimen bahwa ia menunjukkan fenomena difraksi terhadap susunan atom-atom yang teratur pada kristal. Hal ini ditunjukkan oleh C. J. Davisson dan L. H. Germer pada tahun 1925 dan juga oleh G. P.

3 Sifat Gelombang Radiasi Elektromagnetik _____

Thompson pada tahun 1927. Bentuk dari difraksi elektron ditunjukkan pada Gambar 1.12. Distribusi spasial yang tidak homogen yang dibentuk oleh interferensi gelombang elektron sangat berhubungan erat dengan pembentukan dan penghancuran ikatan kimia.

3.4 Hipotesis de Broglie

Ciri perkembangan fisika biasanya ditandai dengan periode panjang pekerjaan eksperimen dan teori tidak memuaskan yang kadang-kadang diselingi oleh cetusan berbagai gagasan mendalam yang menyebabkan perubahan mencolok dalam cara kita memandang alam semesta. Seringkali, semakin dalam gagasan yang dicetuskan dan semakin berani orang mengambil langkah awal semakin sederhana pula gagasan itu tampak dalam sudut pandang sejarah, sehingga kita cenderung bersandar kebelakang dan bertanya dalam hati, "mengapa saya tidak memikirkannya?" Teori relativitas Einstein merupakan salah satu contohnya dan hipotesis siwarga perancis Louis de-Broglie adalah contoh lainnya.

Louis de-Broglie mengemukakan hipotesis:

"Cahaya selain memiliki sifat sebagai partikel, juga memiliki sifat sebagai gelombang".

- Berdasarkan keyakinan akan adanya simetri di alam, Louis de Broglie (1924) mengusulkan suatu hipotesis bahwa partikel dan gelombang EM saling berinteraksi
- gelombang EM memiliki beberapa sifat yang mirip partikel
- kumpulan partikel juga menunjukkan perilaku sebagai gelombang EM
- hanya dikenal sebagai radiasi gelombang EM dari benda yang dipanaskan
- De Broglie mengusulkan suatu hubungan antara panjang gelombang (λ) dengan momentum partikel $p = mv$ sebagai:
- $\lambda = h/p$ dengan h adalah konstanta Planck = 6.626×10^{-34} J sec.

Beberapa Pengamatan deBroglie:

- setiap benda akan memancarkan cahaya bila dipanaskan, contoh besi yang dipanaskan
- warna yang terpancar tidak bergantung pada jenis bahan atau warna asalnya, melainkan pada temperaturnya semata

3 Sifat Gelombang Radiasi Elektromagnetik

- di samping cahaya tampak, benda tersebut juga memancarkan radiasi infra merah radiasi juga tetap terjadi bila benda yang digunakan berwarna hitam (mis: karbon)
- radiasi baru melemah jika benda didinginkan sampai mendekati temperatur mutlak (0 kelvin)

Dualisme Partikel Gelombang:

- Partikel dan gelombang sejak lama dikenal sebagai dua kuantitas yang berbeda dan sama sekali tidak berhubungan
- elektron dikenal sebagai partikel bermuatan negatif dan menjadi penghantar listrik dalam logam

Manfaat dari hubungan de Broglie:

- Hubungan de Broglie, merupakan “jembatan” yang menghubungkan sifat partikel dari gelombang dan sifat gelombang dari partikel
- sifat dominan yang muncul adalah salah satu (tidak pernah keduanya tampil bersamaan) Ini dikenal sebagai “dualisme partikel gelombang

Aplikasi hubungan de Broglie:

- Efek Fotolistrik adalah percobaan yang menampilkan sifat partikel dari gelombang cahaya
- Difraksi elektron adalah percobaan yang menampilkan sifat gelombang dari partikel

Efek Fotolistrik:

- Cahaya biru monokromatik diarahkan pada elektroda negatif
- Arus listrik akan mengalir dan terbaca di pengukur arus

Contoh 3

Berapakah energi per foton dari natrium D baris ($\lambda = 589 \text{ nm}$)?

Solusi

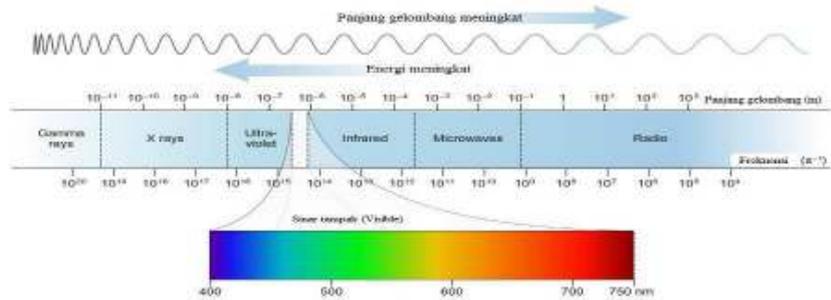
Energi dari garis natrium D

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})}{589 \times 10^{-9} \text{ m}} = 3.37 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Energi dari foton memberikan sifat karakteristik tambahan elektromagnetik radiasi.

3.5 Spektrum Elektromagnetik

Frekuensi dan panjang gelombang radiasi elektromagnetik bervariasi beberapa tingkat besarnya. Untuk kenyamanan, radiasi elektromagnetik dibagi menjadi daerah yang berbeda berdasarkan pada jenis transisi atom atau molekul yang menimbulkan penyerapan atau emisi foton (Gambar 3.3). Batas-batas menggambarkan spektrum elektromagnetik tidak kaku, dan kemungkinan tumpang tindih antara daerah spektral.



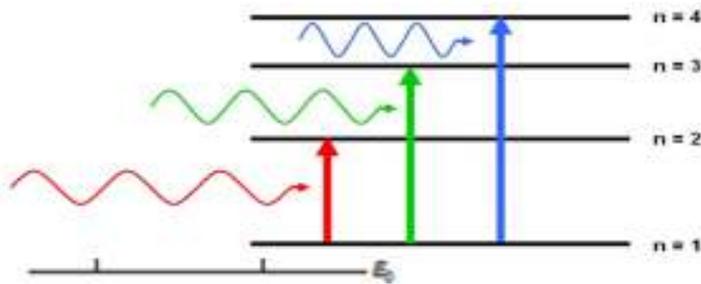
Gambar 3.3: Spektrum elektromagnetik menunjukkan warna spektrum sinar tampak.

3.6 Mengukur Foton sebagai Sinyal

Pada bagian sebelumnya telah didefinisikan sifat karakteristik beberapa elektromagnetik radiasi, termasuk energi, kecepatan, amplitudo, frekuensi, sudut fase, polarisasi, dan arah propagasi. Spektroskopi terjadi jika interaksi foton dengan sampel menyebabkan perubahan dalam satu atau lebih dari sifat-sifat karakteristiknya.

Spektroskopi dapat dibagi menjadi dua kelas yang luas. Pertama, energi yang ditransfer antara foton radiasi elektromagnetik dan analit (Tabel 3.1). Dalam spektroskopi penyerapan energi yang dibawa oleh foton diserap oleh analit, mempromosikan analit dari keadaan energi rendah keenergi yang lebih tinggi, atau keadaan eksitasi. Sumber dari keadaan energik tergantung pada energi foton. Spektrum elektromagnetik pada Gambar 3.4 misalnya, menunjukkan bahwa penyerapan foton cahaya tampak menyebabkan elektron valensianalit untuk pindah ke tingkat energi yang lebih tinggi. Ketika suatu analit menyerap radiasi inframerah, di sisi lain, salah satu dari ikatan kimia yang mengalami perubahan dalam energi getaran.

3 Sifat Gelombang Radiasi Elektromagnetik



Gambar 3.4: Energi yang disederhanakan diagram yang menunjukkan tingkat penyerapan foton.

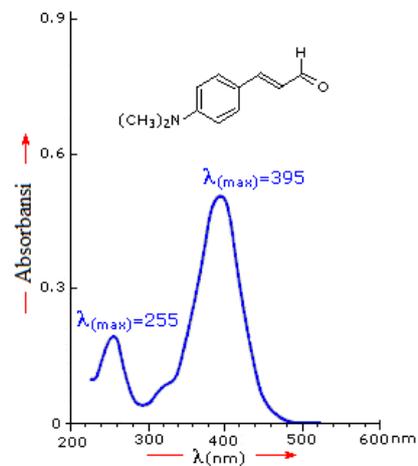
Tabel 3.1: Contoh Spektroskopi yang Melibatkan Pertukaran Energi

Tipe transfer energi	Daerah spectrum elektromagnetik	Teknik Spektroskopi
Absorpsi	<i>sinar γ</i>	Spektroskopi Mossbauer
	<i>sinar x</i>	Spektroskopi absorpsi sinar X
	<i>uv/vis²</i>	Spektroskopi <i>uv/vis²</i>
	inframerah	Spektroskopi serapan atom Spektroskopi inframerah
	microwave	Spektroskopi raman Spektroskopi microwave
	Gelombang radio	Spektroskopi nuclear magnetic resonance
Emisi (eksitasi termal)	<i>uv/vis</i>	Spektroskopi emisi atom
Photoluminescence	Sinar X	Fluorescence sinar X
	<i>uv/vis</i>	Spektroskopi fluorescence Spektroskopi phosphorescence
		Spektroskopi fluorescence atom

Intensitas foton melewati sampel yang mengandung analit dilemahkan karena penyerapan. Pengukuran atenuasi ini, disebut absorbansi, berfungsi sebagai sinyal. Perhatikan bahwa tingkat energi pada Gambar 3.4 memiliki nilai tertentu (yakni, mereka terkuantisasi). Penyerapan hanya terjadi ketika energi fotonsesuai dengan perbedaan energi, ΔE , antara dua tingkat energi. Plot Aabsorbansi sebagai fungsi energi foton disebut spektrum absorbansi (Gambar 3.5). Emisi foton terjadi ketika analit dalam energi yang lebih tinggi kembali ke keadaan yang lebih rendah-energi (Gambar 3.6). Keadaan energi yang lebih tinggi dapat dicapai dalam beberapa cara, termasuk energi panas, energi radiasi dari foton, atau dengan reaksi kimia. Emisi yang diikuti dengan penyerapan

3 Sifat Gelombang Radiasi Elektromagnetik

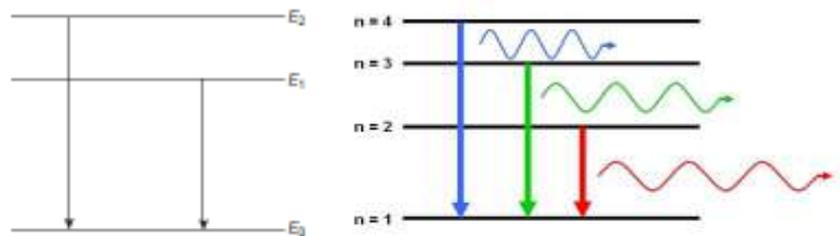
foton juga disebut fotoluminesen, dan yang diikuti reaksi kimia disebut chemiluminescence.



Gambar 3.5: Penyerapan spektrum Ultraviolet/Visible

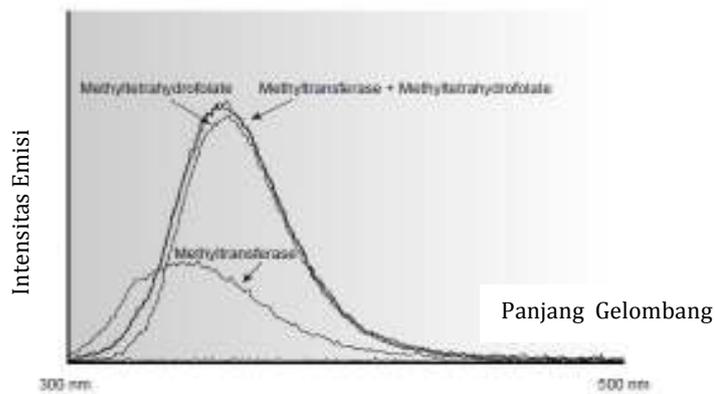
Tabel 3.2: Contoh Spektroskopi yang tidak melibatkan pertukaran Energi

Daerah spektrum elektromagnetik	Tipe interaksi	Teknik Spektroskopi
Sinar X	difraksi	Difraksi sinar X
UV/Vis	Refraksi	Refraktometri
	Hamburan	Nephelometri
		Turbidimetri
	Dispersi	Dispersi rotari optik



Gambar 3.6: Diagram energi yang disederhanakan menunjukkan tingkat emisi foton.

3 Sifat Gelombang Radiasi Elektromagnetik



Gambar 3.7: Photoluminescent spektrum untuk methyltetrahydrofolate dan enzim methyltransferase. Ketika methyltetrahydrofolate dan methyltransferase dicampur, enzim ini tidak lagi photoluminescent, tetapi fotoluminesen dari methyltetrahydrofolate meningkat. (Dave Roberts, DePauw University.)

Sebuah spektrum emisi yang khas ditunjukkan pada Gambar 7. Dalam kelompok kedua spektroskopi, radiasi elektromagnetik mengalami perubahan amplitudo, sudut fase, polarisasi, atau arah propagasi sebagai akibat dari, refleksi refraksinya, hamburan, difraksi, atau dispersi oleh sampel. Beberapa teknik spektroskopi tersebut tercantum dalam Tabel 3.2.



4

Komponen Dasar Instrumentasi spektroskopi

4.1 Sumber Radiasi

Instrumenten yang digunakan dalam spektroskopi terdiri dari beberapa komponen umum, termasuk sumber energi yang dapat menjadi masukan untuk sampel, dengan cara mengisolasi kisaran sempit panjang gelombang, detektor untuk mengukur sinyal, dan sinyal prosesor untuk menampilkan sinyal analisa, adalah komponen dasar yang digunakan untuk membangun instrumen spektroskopi.

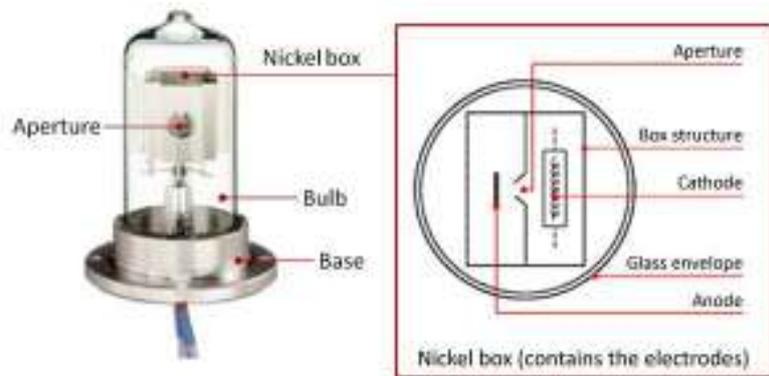
Tabel 4.1: Sumber Radiasi Elektromagnetik Umum untuk Spektroskopi

Sumber	Daerah panjang gelombang	Penggunaan
Lampu H ₂ dan D ₂	Sumber kontinum dari 160 – 380 nm	Absorpsi molecular UV
Lampu Tungsten	Sumber kontinum dari 320 – 2400 nm	Absorpsi molecular Vis
Lampu Arc Xe	Sumber kontinum dari 200 – 1000 nm	Fluorescensi molekul
Nernst glower	Sumber kontinum dari 0.4 – 20 μm	Absorpsi molekul IR
Globar	Sumber kontinum dari 1 – 40 μm	Absorpsi molekul IR
Kawat nichrome	Sumber kontinum dari 0.75 – 20 μm	Absorpsi molekul IR
Lampu katoda berongga	Sumber garis dalam UV/Vis	Absorpsi atom
Lampu uap Hg	Sumber garis dalam UV/Vis	Fluorsensi molekul
Laser	Sumber garis dalam UV/Vis	Absorpsi atom dan molekul Fluorescensi dan hamburan

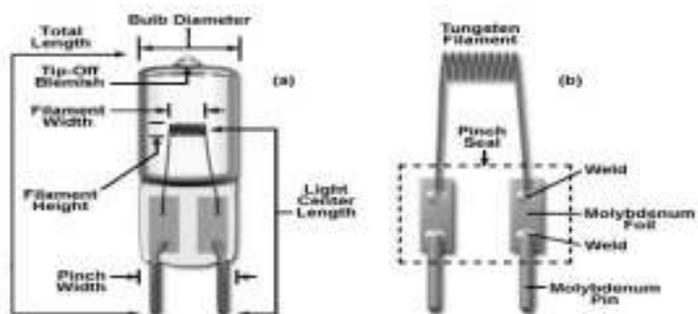
Singkatan: UV: ultraviolet, Vis: terlihat; IR: inframerah.

Beberapa contoh sumber radiasi elektromagnetik umum untuk spektroskopi.

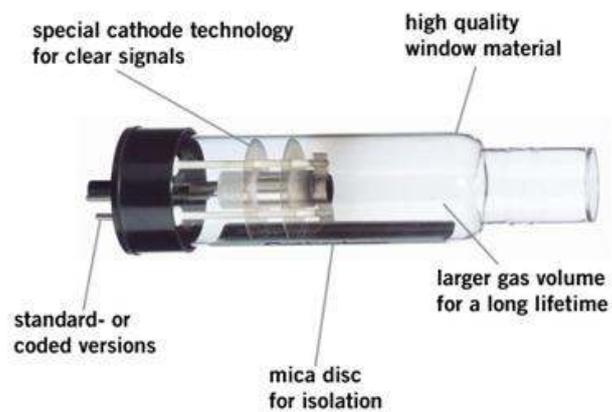
4 *Komponen Dasar Instrumentasi spektroskopi*



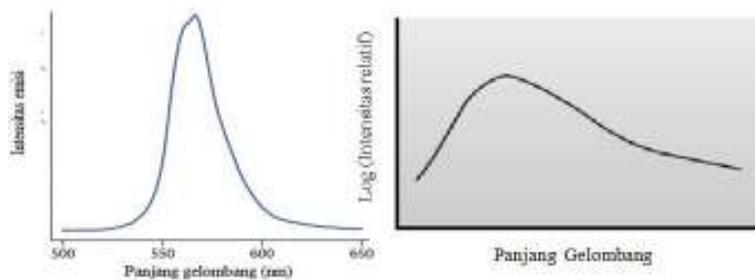
Gambar 4.1: Lampu Deuterium (D2)



Gambar 4.2: Lampu Tungsten Halogen



Gambar 4.3: Lampu Katoda berongga (Hollow Cathode Lamp (HCL))



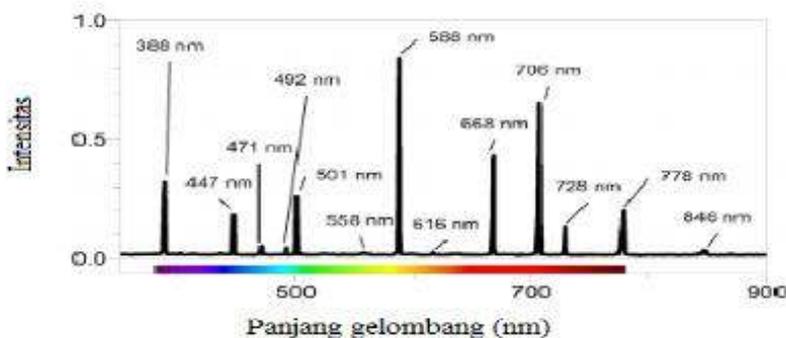
Gambar 4.4: Emisi spektrum dari tipe sumber kontinu.

4.2 Sumber Energi

Semua bentuk spektroskopi membutuhkan sumber energi. Dalam spektroskopi serapan dan hamburan energi ini dipasok oleh foton. Spektroskopi emisi dan luminescence menggunakan thermal, radiant (foton), atau energi kimia untuk mempromosikan analit ke keadaan yang kurang stabil, pada energi yang lebih tinggi.

4.2.1 Sumber Radiasi Elektromagnetik

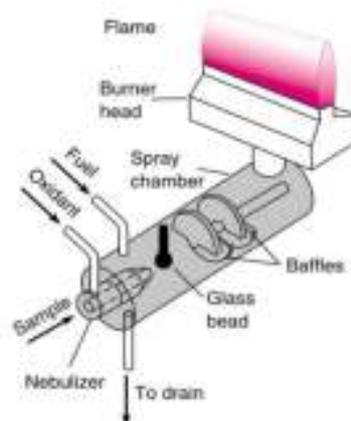
Sumber radiasi elektromagnetik harus memberikan kedua output yang baik yaitu kuat dan stabil di wilayah spektrum elektromagnetik yang diinginkan. Sumber radiasi elektromagnetik yang diklasifikasikan sebagai kontinu atau sumber garis. Sebuah sumber kontinu memancarkan radiasi atas berbagai dari panjang gelombang, dengan variasi yang relatif mulus dalam intensitas sebagai fungsi dari panjang gelombang (Gambar 4.4). Sumber garis, di sisi lain, memancarkan radiasi di beberapa terpilih, panjang gelombang sempit berkisar (Gambar 4.5). Tabel 4.1 memberikan daftar paling umum sumber radiasi elektromagnetik.



Gambar 4.5: Emisi spektrum garis dari Helium

4.2.2 Sumber Energi Panas

Sumber yang paling umum dari energi panas adalah api dan plasma. Sumber api menggunakan pembakaran bahan bakar dan oksidan seperti asetilena dan udara, untuk mencapai suhu 2000-3400 K. Plasma, ionisasi gasyang panas, memberikan suhu 6000-10,000 K.



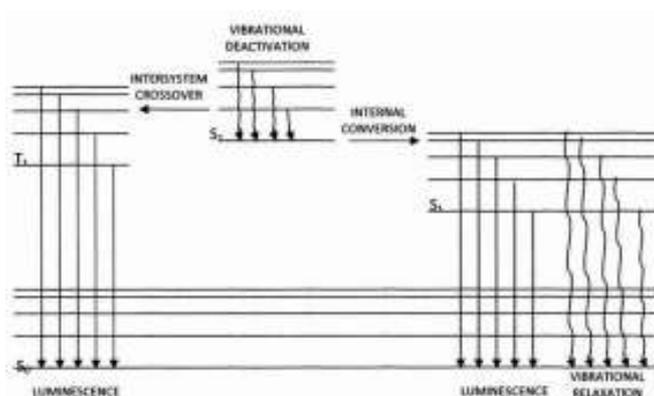
Gambar 4.6: Skematik Burner pada Spektometri Serapan Atom

4.2.3 Sumber Energi Kimia

Reaksi eksotermik juga dapat berfungsi sebagai sumber energi. Dalam chemiluminescence analit dinaikkan ke keadaan energi yang lebih tinggi dengan melalui suatu reaksi kimia, memancarkan radiasi karakteristik saat kembali ke keadaan energi rendah. Ketika reaksi kimia hasil dari biologi atau reaksi enzimatik, emisi radiasi disebut bioluminescence. Secara komersial tersedia "tongkat cahaya" dan kilatan cahaya dari kunang-kunang masing-masing adalah contoh chemiluminescence dan bioluminescence.

Reaksi chemiluminescence relatif tidak umum dikenal seperti reaksi yang menghasilkan energi berupa panas. Salah satu jenis reaksi chemiluminescence yang terjadi pada organisme hidup seperti kunang-kunang dan bakteri-bakteri di laut yang dapat menghasilkan cahaya, dikenal dengan istilah bioluminescence. Fenomena ini telah banyak memberikan masukan berarti bagi perkembangan chemiluminescence. Chemiluminescence merupakan emisi radiasi elektromagnetik melalui reaksi kimia. Chemiluminescence merupakan salah satu fenomena luminescence yang tidak membutuhkan sumber energi dari luar untuk eksitasi molekul. Dari sekian banyak reaksi chemiluminescence, reaksi chemiluminescence peroksioksalat merupakan reaksi yang dapat menghasilkan foton dengan

efisiensi yang besar. Reaksi ini melibatkan oksidasi suatu ester diarii oksalat dengan adanya suatu fluorofor organik. Tanpa adanya fluorofor reaksi ini tiak dapat diamati dengan aorta biasa.



Gambar 4.7: Perubahan tingkat energi electron pada proses Luminescence

4.3 Seleksi Panjang Gelombang

Dalam metode asli kolorimetrik Nessler untuk amonia, tidak ada upaya untuk mempersempit rentang panjang gelombang cahaya tampak yang melewati sampel. Jika lebih dari satu komponen dalam sampel memberikan kontribusi penyerapan radiasi, namun, kemudian analisis kuantitatif dengan menggunakan metode Nessler asli menjadi mustahil. Untuk alasan ini biasanya dicoba untuk memilih satu panjang gelombang yang hanya diserap oleh analit. Namun, panjang gelombang tunggal radiasi dari sumber kontinum tidak bisa diisolasi. Sehingga, pemilihan sebuah panjang gelombang melewati radiasi ke sebuah band sempit (Gambar 4.8) ditandai oleh panjang gelombang nominal, luas bidang yang efektif, dan memberikan radiasi maksimum. Luas bidang efektif didefinisikan sebagai lebar radiasi di setengah maksimum yang diberikan.

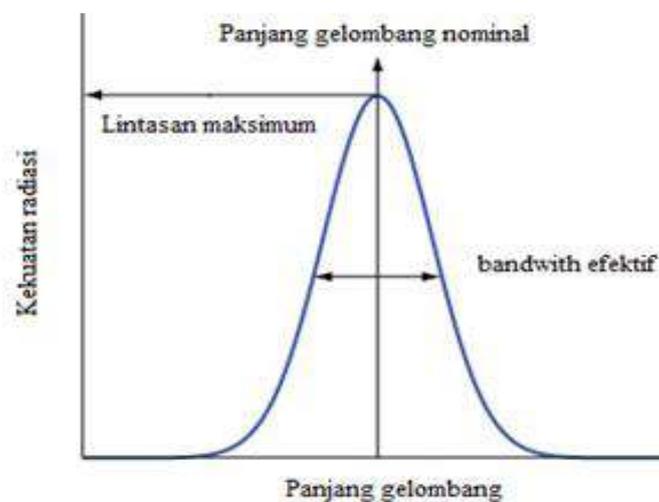
Pemilih panjang gelombang yang ideal memiliki intensitas radiasi yang tinggi dan luas bidang efektif yang sempit. Sebuah radiasi yang tinggi diinginkan karena lebih banyak foton melewati pemilih panjang gelombang, dan memberikan sinyal yang lebih kuat dengan latar belakang noise yang rendah. Sebuah luas bidang (bandwidth) efektif yang sempit memberikan resolusi yang lebih tinggi, dengan fitur spektral dipisahkan oleh lebih dari dua kali proses pemisahan luas bidang. Umumnya kedua fitur pemilih panjang gelombang dipasang bertentangan (Gambar 4.9). Kondisi yang mendukung radiasi yang lebih tinggi dari biasanya menyediakan resolusi kurang. Penurunan luas bidang efektif

meningkatkan resolusi, namun meningkatkan gangguan sinyal. Untuk analisis kualitatif, resolusi umumnya lebih penting daripada tingginya radiasi, dengan demikian, luas bidang efektif lebih kecil yang diinginkan. Dalam analisis kuantitatif tingkat radiasi yang lebih tinggi biasanya diinginkan.

4.3.1 Panjang Gelombang Seleksi Menggunakan Filter

Metode yang paling sederhana untuk mengisolasi luas bidang radiasi yang sempit adalah dengan menggunakan filter penyerapan atau interferensi. Filter penyerapan bekerja dengan selektif menyerap radiasi dari wilayah sempit spektrum elektromagnetik. Filter interferensi menggunakan interferensi konstruktif dan destruktif untuk mengisolasi kisaran sempit panjang gelombang. Sebuah contoh sederhana dari filter penyerapan adalah bagian dari kaca berwarna. Sebuah filter ungu, misalnya, menghilangkan warna hijau komplementari 500-560 nm. Filter penyerapan tersedia secara komersial menyediakan luas bidang efektif 30-250 nm.

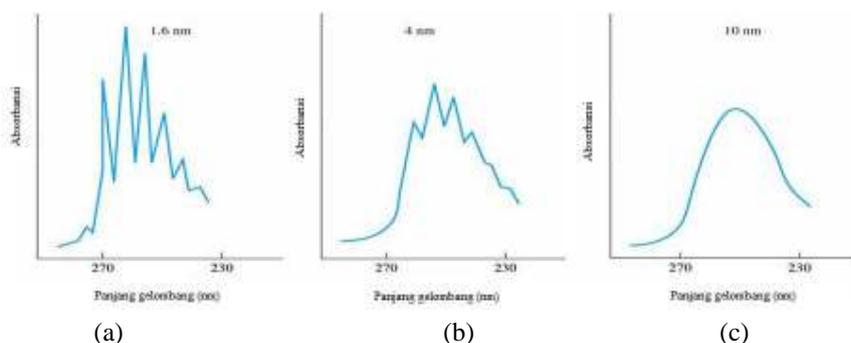
Radiasi maksimum untuk luas bidang efektif yang lewat terkecil, mungkin hanya 10% dari intensitas emisi sumber itu pada rentang panjang gelombang tersebut. Filter interferensi lebih mahal daripada filter penyerapan, namun memiliki luas bidang efektif yang lebih sempit, biasanya 10-20 nm, dengan radiasi maksimum minimal 40%.



Gambar 4.8: Band dari panjang gelombang radiasi keluar pemilih menunjukkan panjang gelombang nominal dan bandpass yang efektif

4.3.2 Seleksi Panjang Gelombang Menggunakan Monochromators

Salah satu keterbatasan filter penyerapan atau interferensi adalah bahwa mereka tidak memungkinkan untuk memilih panjang gelombang kontinu. Jika pengukuran perlu dilakukan pada dua panjang gelombang, maka harus merubah di antara pengukuran. Keterbatasan lainnya adalah bahwa filter yang tersedia hanya untuk rentang nominal panjang gelombang tertentu. Monokromator adalah salah satu pendekatan alternatif untuk pemilihan panjang gelombang, yang menyediakan untuk variasi panjang gelombang kontinu. Rangkaian tipikal monokromator ditunjukkan pada Gambar 12. Radiasi dari sumber memasuki monokromator melalui celah masuk. Radiasi dikumpulkan oleh cermin penyejajaran, yang memantulkan radiasi sinar paralel ke kisi difraksi. Kisi difraksi adalah secara optik memantulkan permukaan sejumlah besar alur paralel (lihat inset ke Gambar 4.10). Difraksi oleh kisi menyebar radiasi dalam ruangan, selanjutnya cermin kedua memfokuskan radiasi ke celah keluar permukaan datar. Beberapa prisma monochromator digunakan sebagai ganti kisi difraksi.



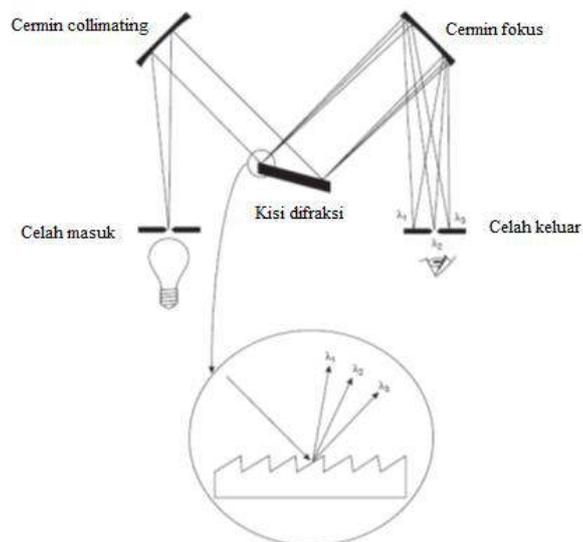
Gambar 4.9: Pengaruh lebar celah monokromator pada kebisingan dan resolusi untuk penyerapan ultraviolet. Lebar celah meningkat dari spektrum (a) 1.6 nm, (b) 4 nm, dan (c) 10 nm.

Radiasi keluar dari monokromator dan lolos ke detektor. Seperti ditunjukkan dalam Gambar 4.10, sumber radiasi polikromatik masuk di celah, keluar diubah menjadi sumber monokromatik dengan luas bidang efektif yang terbatas. Pemilihan panjang gelombang yang keluar dari monokromator ditentukan dengan memutar kisi-kisi difraksi. Sebuah celah sempit keluar menyediakan luas bidang kecil efektif dan resolusi yang lebih baik, namun memungkinkan memberikan intensitas dari radiasi yang lebih kecil.

Monochromators diklasifikasikan sebagai panjang gelombang tetap atau scanning. Dalam monokromator panjang gelombang tetap, panjang gelombang dipilih secara manual dengan memutar kisi-kisi. Biasanya, sebuah monokromator panjang gelombang tetap hanya digunakan untuk analisis kuantitatif dimana pengukuran dibuat pada satu atau dua panjang gelombang. Scanning monokromator termasuk mekanisme pengaturan yang dapat memutar kisi-kisi, yang memungkinkan panjang gelombang keluar dari monokromator secara berurut. Scanning monochromators digunakan untuk memperoleh spektrum dan, ketika dioperasikan dalam suatu modus panjang gelombang tetap, untuk analisis kuantitatif.

4.3.3 Interferometer

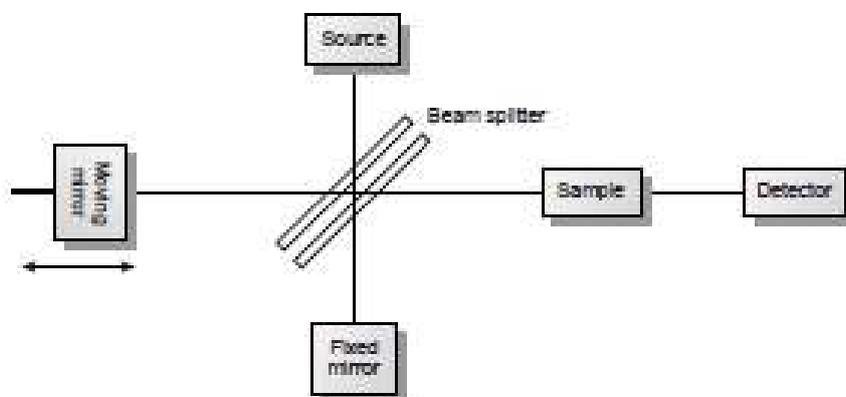
Interferometer menyediakan pendekatan alternatif untuk seleksi panjang gelombang. Sebagai pengganti penyaringan atau penyebaran radiasi elektromagnetik, interferometer secara bersamaan memungkinkan sumber radiasi dari semua panjang gelombang untuk mencapai detektor (Gambar 4.10). Radiasi dari sumber difokuskan pada balok splitter yang mentransmisikan setengah dari radiasi ke cermin tetap, sementara setengah lainnya ke cermin yang dapat bergerak. Radiasi digabungkan kembali pada pemecah cahaya, untuk menentukan konstruktif dan destruktif, untuk tiap-tiap panjang gelombang, intensitas cahaya yang mencapai detektor.



Gambar 4.10: Kisi khas monokromator dengan inset menunjukkan penyebaran radiasi dengan kisi difraksi

Interferensi menentukan, untuk setiap panjang gelombang, intensitas cahaya yang mencapai detektor. Ketika perubahan posisi cermin bergerak, panjang gelombang cahaya mengalami gangguan konstruktif maksimum dan gangguan destruktif maksimum juga berubah. Sinyal pada detektor menunjukkan intensitas sebagai fungsi dari posisi cermin bergerak itu, dinyatakan dalam satuan jarak atau waktu, hasilnya disebut interferogram, atau spektrum domain waktu. Domain waktu spektrum diubah secara matematis, melalui proses yang disebut transformasi Fourier, dengan spektrum normal (juga disebut spektrum frekuensi domain) intensitas sebagai fungsi dari energi radiasi itu. Rincian lebih lanjut tentang interferometer dan matematika dari Transformasi Fourier dapat ditemukan di bagian akhir bab ini.

Dibandingkan dengan monokromator, interferometer menyediakan dua keuntungan signifikan. Keuntungan pertama, yang disebut keuntungan Jacquinot, mempunyai intensitas radiasi yang lebih tinggi. Karena interferometer tidak menggunakan celah dan memiliki komponen optik lebih sedikit, sehingga radiasi tidak tersebar dan hilang, intensitas radiasi mencapai detektor adalah 80-200 kali lebih besar daripada yang dicapai dengan monokromator, sehingga nilai rasio signal-to-noise dapat ditingkatkan. Keuntungan kedua, yang disebut keuntungan Fellgett, mencerminkan penghematan waktu yang dibutuhkan untuk mendapatkan spektrum. Karena semua frekuensi dimonitor secara bersamaan, seluruh spektrum dapat direkam dalam waktu sekitar 1 s, dibandingkan dengan scanning monokromator membutuhkan waktu 10-15 menit.



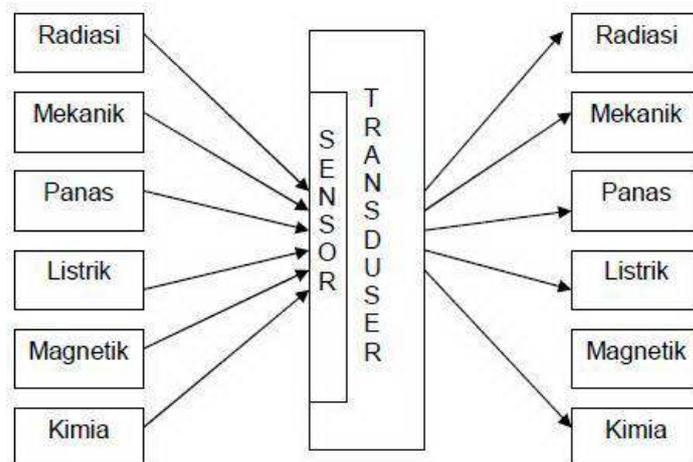
Gambar 4.11: Blok Diagram interferometer

4.4 Detektor

Detektor utama untuk spektroskopi optik adalah mata manusia, tentu saja dibatasi baik oleh akurasi dan sensitivitas yang terbatas terhadap radiasi elektromagnetik. Detektor modern menggunakan transduser sensitif untuk mengubah sinyal yang terdiri dari foton menjadi sinyal listrik sehingga mudah diukur (Gambar 4.12). Idealnya sinyal detektor, S , merupakan fungsi linear kekuatan radiasi elektromagnetik, P ,

$$S = kP + D$$

di mana k adalah sensitivitas detektor, dan D adalah detektor **arus gelap**, atau latar belakang arus listrik ketika semua radiasi dari sumber diblokir dari detektor.

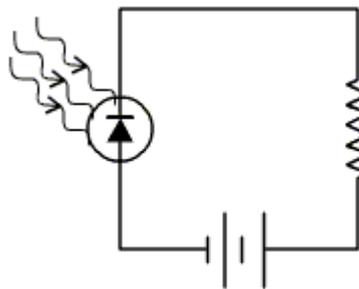


4.12: Blok diagram detektor

4.4.1 Transduser Foton

Dua kelas umum transduser digunakan untuk optik spektroskopi, beberapa contoh tercantum dalam Tabel 10.4.2 phototubes dan photomultipliers yang mengandung permukaan fotosensitif yang menyerap radiasi di ultraviolet, tampak, dan dekat inframerah (IR), menghasilkan arus listrik proporsional dengan jumlah foton mencapai transduser. Foton detektor lainnya menggunakan semikonduktor sebagai permukaan fotosensitif. Ketika semikonduktor menyerap foton, elektron valensi pindah ke bidang konduksi semikonduktor, menghasilkan arus terukur. Salah satu keuntungan dari photodiode Si mudah diperkecil. Satu grup dioda dapat terdiri dari sederet linier 64-4096 dioda. Dengan lebar 25 μm per dioda, misalnya, sebuah array linier 2048 photodiodes membutuhkan

hanya 51,2 mm ruang linear. Dengan menempatkan array photodiode sepanjang bidang fokus monokromator, memungkinkan untuk memantau secara bersamaan seluruh rentang dari panjang gelombang.



Gambar 4.13: Photodiode

Transduser Radiasi inframerah termal umumnya tidak memiliki energi yang cukup untuk menghasilkan arus terukur bila menggunakan transduser foton. Sebuah termal transduser, oleh karena itu, digunakan untuk spektroskopi inframerah. Penyerapan foton inframerah oleh transduser termal meningkatkan suhu, mengubah satu atau lebih dari sifat karakteristik. Transduser pneumatik, misalnya, terdiri dari sebuah tabung kecil berisi gas xenon dilengkapi dengan jendela IR-transparan di salah satu ujung, dan sebuah membran yang fleksibel di ujung lain.

Tabel 4.2: Karakteristik transduser untuk Optical spektroskopi

Detektor	Golongan	Range panjang gelombang	Signal output
phototube	photon	200 - 1000 nm	Arus listrik
photomultiplier	photon	110 - 1000 nm	Arus listrik
SI photodiode	photon	250 - 1100 nm	Arus listrik
photoconductor	photon	750 - 6000 nm	Perubahan resisten
Photovoltaic cell	photon	400 - 5000 nm	Arus listrik atau voltase
thermocouple	thermal	0.8 - 40 μm	voltase
thermistor	thermal	0.8 - 40 μm	Perubahan tahanan listrik
pneumatic	thermal	0.8 - 1000 μm	Perpindahan membran
pyroelectric	thermal	0.3 - 1000 μm	Arus listrik

Sebuah permukaan hitam dalam tabung menyerap foton, meningkatkan suhu sehingga tekanan gas meningkat. Tekanan yang lebih besar dalam tabung menyebabkan membran secara fleksibel bergerak masuk dan keluar, dan perpindahan ini dipantau untuk menghasilkan sinyal listrik.

4.4.2 Prosesor Signal

Sinyal listrik yang dihasilkan oleh transduser dikirim ke prosesor, sinyal tersebut ditampilkan dalam bentuk yang lebih nyaman untuk analisis. Contoh prosesor sinyal termasuk analog meter atau digital, perekam, dan komputer dilengkapi dengan papan akuisisi digital. Prosesor sinyal juga dapat digunakan untuk mengkalibrasi detektor respon, untuk memperkuat sinyal dari detektor, untuk menghilangkan noise dengan filter, atau secara matematis mengubah sinyal.



5

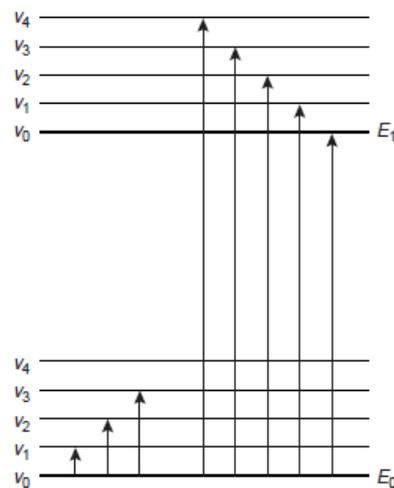
Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

5.1 Absorbans Radiasi Elektromagnetik

Secara historis, studi spektroskopi pertama melibatkan karakteristik emisi cahaya tampak dari matahari, dari api, dan dari garam yang ditambahkan ke api. Hal ini menjadi dasar yang penting dalam analisis modern teknik spektroskopi. Dalam spektroskopi penyerapan sinar radiasi elektromagnetik melewati sampel. Sebagian besar radiasi yang ditransmisikan tanpa kehilangan intensitas. Pada frekuensi dipilih, namun intensitas radiasinya diredamkan. Proses redaman disebut penyerapan. Dua persyaratan umum yang harus dipenuhi suatu analit untuk menyerap radiasi elektromagnetik adalah; pertama adalah harus ada suatu mekanisme medan listrik radiasi atau medan magnet yang berinteraksi dengan analit. Untuk ultraviolet dan radiasi sinar tampak, interaksi ini melibatkan energi elektronik valensi elektron. Energi getaran ikatan kimia diubah oleh absorbansi radiasi inframerah. Lebih rinci dari interaksi tersebut, dan pentingnya dalam menentukan intensitas penyerapan, dijelaskan di akhir bab.

Persyaratan kedua adalah bahwa energi dari radiasi elektromagnetik harus persis sama dengan perbedaan energi, ΔE , antara dua keadaan energianalit terkuantisasi. Gambar 5.1 menunjukkan gambaran sederhana dari penyerapan foton. Angka ini berguna karena menekankan bahwa energi foton harus sesuai dengan perbedaan energi antara keadaan energi-rendah dan keadaan energi yang lebih tinggi. Apa saja yang hilang, bagaimanapun, adalah informasi tentang jenis keadaan energik yang terlibat, transisi antara keadaan yang mungkin terjadi, dan munculnya spektrum yang dihasilkan. Kita dapat menggunakan diagram tingkat energi pada Gambar 5.1 untuk menjelaskan suatu absorbansi spektrum. Garis tebal berlabel E_0 dan E_1 merupakan keadaan dasar (terendah)

elektronik analit dan keadaan bagian pertama elektronik yang tereksitasi. Dilapiskan pada setiap tingkat energi elektronik adalah serangkaian garis mewakili getaran tingkat energi.



Gambar 5.1: Tingkat energi diagram yang menunjukkan perbedaan antara penyerapan radiasi inframerah (kiri) dan ultraviolet-tampak radiasi (kanan).

5.2 Inframerah Spectra untuk Molekul dan Ion Poliatomik

Energi inframerah radiasi cukup untuk menghasilkan perubahan dalam energi getaran dari molekul atau ion poliatomik (lihat Tabel 5.1). Seperti ditunjukkan dalam Gambar 5.1, getaran tingkat energi yang terkuantisasi, yaitu molekul mungkin memiliki tingkat energi tertentu saja, energi getaran diskrit. Energi untuk mode getaran, E_v , adalah

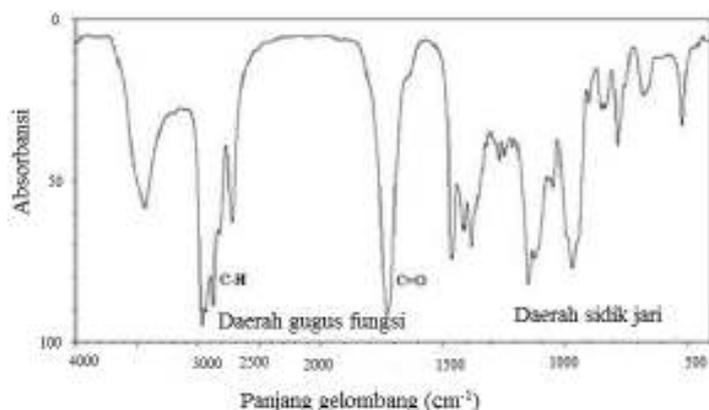
$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \quad 5.1$$

di mana v adalah bilangan kuantum getaran, yang dapat mengambil nilai dari 0, 1, 2, . . . , dan ν_0 adalah frekuensi dasar getaran ikatan itu. Nilai untuk ν_0 ditentukan oleh kekuatan ikatan dan massa pada setiap akhir ikatan dan merupakan karakteristik dari jenis ikatan. Sebagai contoh, satu ikatan karbon-karbon (C-C) menyerap radiasi inframerah pada energi yang lebih rendah daripada karbon-karbon rangkap ikatan (C = C) karena ikatan C-C lebih lemah dari ikatan C = C.

Pada suhu kamar molekul dalam keadaan getaran paling bawah ($v = 0$), transisi dari keadaan getaran paling bawah ke keadaan tereksitasi

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

pertama vibrasi ($v = 1$) memerlukan penyerapan foton dengan energi dari $h\nu_0$. Transisi di mana Δv adalah ± 1 meningkatkan ke garis penyerapan dasar. Garis-garis penyerapan yang lebih lemah disebut overtones, di mana Δv adalah ± 2 atau ± 3 . Jumlah mode getaran normal yang mungkin untuk molekul linear adalah $3N - 5$, dan untuk sebuah molekul nonlinear adalah $3N - 6$, di mana N adalah jumlah atom dalam molekul. Tidak mengherankan spektrum, inframerah sering menunjukkan sejumlah besar luas bidang penyerapan. Bahkan sebuah molekul yang relatif sederhana, seperti benzena (C_6H_6), misalnya, memiliki 30 kemungkinan mode getaran yang normal, meskipun tidak semua mode getaran memberikan meningkatkan penyerapan. Sebuah spektrum IR khas adalah ditunjukkan pada Gambar 5.2.



Gambar 5.2: Transformasi Fourier spektrum inframerah (FT-IR)

Tabel 5.1: Elektronik transisi melibatkan n, s, dan p molekuler orbital

Transisi	Range panjang gelombang (nm)	Contoh
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	< 200	C - C, C - H
$n \rightarrow \sigma^*$	160 - 260	H_2O , CH_3OH , CH_3Cl
$\pi \rightarrow \pi^*$	200 - 500	C = C, C = O, C = N,
$n \rightarrow \pi^*$	250 - 600	C = O, C = N, N = N, N = O

5.3 UV/Vis Spectra untuk Molekul dan Ion

Ketika molekul atau ion menyerap ultraviolet atau radiasi yang terlihat itu mengalami perubahan dengan konfigurasi elektron valensi. Elektron valensi dalam molekul organik, dan anion anorganik seperti CO_3^{2-} , menempati terkuantisasi sigma ikatan, s, pi ikatan, p, dan nonbonding, n, orbital molekul kosong sigma antibonding, σ^* , dan pi antibonding, π^* ,

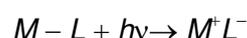
5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

orbital molekul sering terletak cukup dekat dalam energi sehingga memungkinkan terjadi transisi elektron dari orbital terisi ke orbital kosong.

Empat jenis transisi antara tingkat energi terkuantisasi untuk menjelaskan spektrum molekul UV/Vis. Rentang panjang gelombang perkiraan untuk serapan ini, seperti dalam daftar ikatan, kelompok fungsional, atau molekul yang menimbulkan transisi ditunjukkan pada Tabel 5.1 Transisi ini, yang paling penting adalah $n \rightarrow \pi^*$ dan $\pi \rightarrow \pi^*$, karena mereka melibatkan kelompok fungsional yang merupakan ciri khas dari analit dan panjang gelombang yang mudah diakses. Ikatan dan gugus fungsional yang menimbulkan penyerapan radiasi ultraviolet dan sinar tampak disebut **kromofor**.

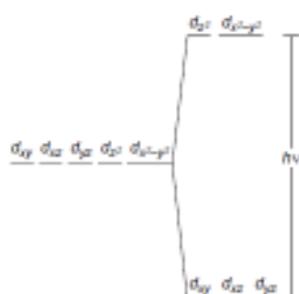
Banyak ion logam transisi, seperti Cu^{2+} dan Co^{2+} , membentuk larutan yang berwarna karena ion logam menyerap cahaya tampak. Transisi sehingga menimbulkan penyerapan ini disebabkan elektron valensi dalam ion logam-orbital d. Untuk ion logam bebas, lima orbital d memiliki energi yang sama. Dalam kompleks ligan atau molekul pelarut, orbital d dibagi menjadi dua atau lebih kelompok yang berbeda dalam energi. Misalnya, di kompleks oktahedral $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ enam molekul-molekul air orbital d terbagi menjadi dua kelompok sebagai ditunjukkan pada Gambar 5.3 d-d yang dihasilkan transisi untuk ion logam transisi relatif lemah.

Sebuah sumber penyerapan UV/Vis yang lebih penting untuk anorganik logam-ligan kompleks adalah transfer muatan, di mana menyerap foton menghasilkan spesies dalam keadaan tereksitasi yang dapat digambarkan transfer elektron dari logam M ke ligan L.



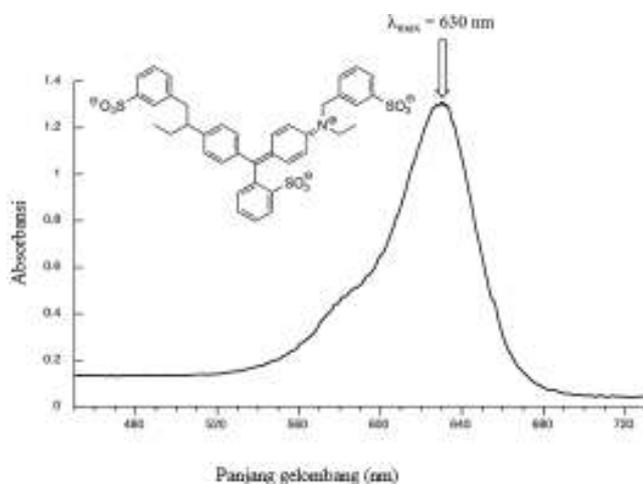
Penyerapan transfer muatan ini penting karena menghasilkan absorbansi yang sangat besar, menyediakan untuk metode analisis yang jauh lebih sensitif. Salah satu contoh penting transfer muatan kompleks adalah bahwa dari o-fenantrolin dengan Fe^{2+} , spektrum UV/Vis yang ditunjukkan pada Gambar 5.4. Penyerapan transfer muatan dimana elektron bergerak dari ligan ke logam juga mungkin.

Membandingkan spektrum IR pada Gambar 5.2 dengan spektrum UV/Vis pada Gambar 5.4, terlihat bahwa luas bidang serapan UV/Vis sering secara signifikan lebih luas dibandingkan untuk penyerapan IR. Gambar 5.3 menunjukkan mengapa hal ini benar. Ketika suatu spesies menyerap radiasi UV/Vis, transisi antara tingkat energi elektronik dapat juga termasuk transisi antara tingkat energi getaran.



Gambar 5.3: Memisahkan d-orbital dalam bidang oktahedral.

Hasilnya adalah angka luas bidang penyerapan yang berjarak dekat bergabung bersama untuk membentuk satu luas pita absorpsi.



Gambar 5.4: UV/Vis spektrum untuk zat warna makanan

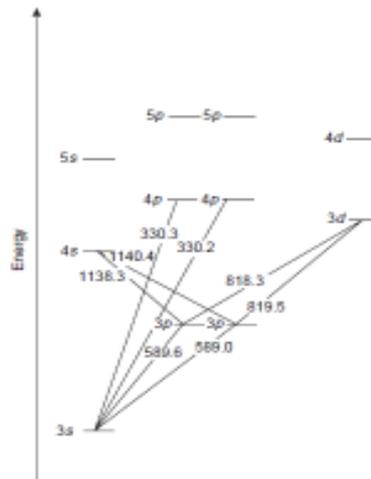
5.4 UV/Vis Spectra untuk Atom

Seperti tercantum dalam Tabel 3.1, energi ultraviolet dan radiasi elektromagnetik terlihat adalah cukup untuk menyebabkan perubahan konfigurasi elektron valensi atom. Natrium, misalnya, dengan konfigurasi elektron kulit valensi $[\text{Ne}] 3s^1$, memiliki satu valensi elektron di orbital 3s. Kosong energi, lebih tinggi orbital atom juga ada. Gambar 5.5 menunjukkan diagram tingkat energi parsial untuk orbital kulit valensi atom natrium ditempati dan tidak ditempati (kosong). Konfigurasi orbital atom ini, menunjukkan pemisahan orbital p menjadi dua tingkat dengan

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

energi yang sedikit berbeda, mungkin berbeda dari yang dihadapi dalam ulasan sebelumnya.

Penyerapan foton disertai dengan eksitasi dari orbital atom energi rendah ke orbit atom energi yang lebih tinggi. Tidak semua transisi yang mungkin terjadi antara orbital atom diperbolehkan. Untuk natrium transisi hanya diperbolehkan adalah mereka yang ada perubahan dari ± 1 dalam jumlah kuantum orbital (l), dengan demikian transisi dari $s \rightarrow p$ orbital diperbolehkan, namun transisi dari $s \rightarrow d$ orbital dilarang. Panjang gelombang radiasi elektromagnetik yang harus diserap menyebabkan terjadinya transisi beberapa transisi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5.5.

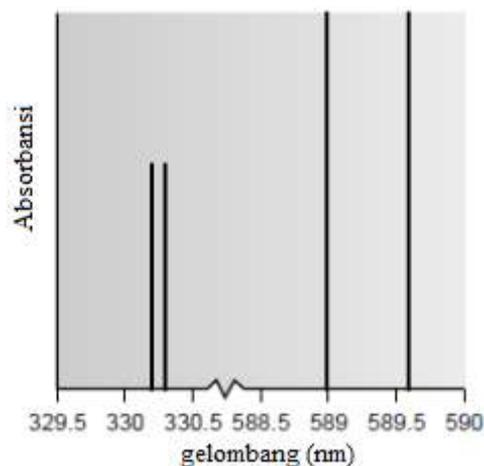


Gambar 5.5: Kulit valensi diagram energi untuk natrium.

Spektrum serapan atom untuk Na ditunjukkan pada Gambar 5.6 dan seperti ditemukan pada atom lainnya. Gambaran yang paling jelas dari fitur spektrum ini adalah hal itu terdiri dari beberapa garis penyerapan diskrit sesuai dengan transisi antara keadaan paling bawah (3s orbital atom) dan orbital atom 3p dan 4p. Penyerapan dari keadaan tereksitasi, seperti yang dari orbital atom 3p ke orbital atom 4s atau 3d, yang termasuk dalam tingkat diagram energi pada Gambar 5.5, terlalu lemah untuk dideteksi. Karena lifetime keadaan eksitasi pendek, 10^{-7} - 10^{-8} detik, atom dalam keadaan eksitasi kembali ke keadaan dasar sebelum menyerap foton.

Fitur lain dari spektrum ditampilkan dalam Gambar 5.6 adalah garis penyerapan celah sempit, yang merupakan konsekuensi dari perbedaan

energi tetap antara keadaan dasar dan tereksitasi. Lebar baris alami untuk serapan atom, yang diatur oleh prinsip ketidakpastian, kira-kira 10^{-5} nm. Kontribusi lain untuk meningkatkan lebar garis ini kira-kira 10^{-3} nm.



Gambar 5.6: Serapan atom spektrum untuk natrium.

5.5 Transmittansi dan Absorbansi

Redaman radiasi elektromagnetik saat melewati sampel adalah dijelaskan secara kuantitatif oleh dua istilah yang terpisah, tetapi terkait yaitu transmittansi dan absorbansi. Transmittansi didefinisikan sebagai rasio dari radiasi elektromagnetik ini listrik keluar dari sampel, P_T , dengan insiden pada sampel dari sumber, P_0 , (Gambar 5.7a)

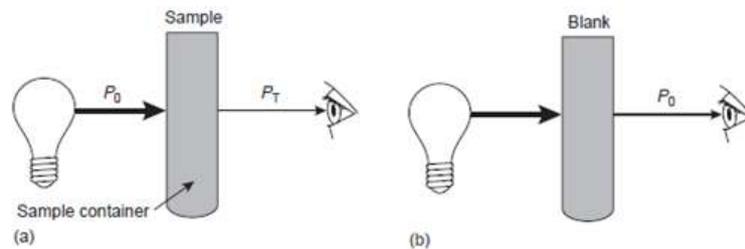
$$T = \frac{P_T}{P_0} \quad 5.2$$

Mengalikan transmittansi dengan 100 memberikan transmittansi persen (% T), yang bervariasi antara 100% (tidak ada serapan) dan 0% (penyerapan lengkap).

Semua metode deteksi, apakah mata manusia atau yang modern fotolistrik transduser, mengukur transmittansi radiasi elektromagnetik. Redaman radiasi saat melewati sampel mengarah ke sebuah transmittansi kurang dari 1. Seperti dijelaskan, persamaan 5.2 tidak membedakan antara yang berbeda cara di mana redaman radiasi terjadi. Selain penyerapan oleh analit, fenomena beberapa tambahan berkontribusi redaman radiasi secara keseluruhan, termasuk refleksi dan penyerapan oleh wadah sampel, penyerapan oleh komponen dari matriks sampel selain analit, dan hamburan radiasi. Untuk mengkompensasi hal ini

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

hilangnya elektromagnetik kekuatan radiasi ini, kami menggunakan metode blanko (Gambar 5.7b). Kekuatan radiasi yang keluar dari metode blanko dianggap P_0 .



Gambar 5.7: (a) Skema diagram yang menunjukkan redaman radiasi melewati sampel, P_0 adalah daya radiasi dari sumber dan P_T adalah daya radiasi ditransmisikan oleh sampel. (b) Skema diagram yang menunjukkan bahwa P_0 didefinisikan ulang sebagai daya sinar yang ditransmisikan oleh blanko, mengoreksi transmitansi dalam (a) untuk setiap kehilangan radiasi akibat hamburan, refleksi atau penyerapan oleh cuvette, dan penyerapan oleh matriks sampel.

Sebuah metode alternatif untuk mengekspresikan redaman elektromagnetik radiasi absorptansi, A , yang didefinisikan sebagai

$$A = -\log T = -\log \frac{P_T}{P_0} = \log \frac{P_0}{P_T} \quad 5.3$$

Absorbansi adalah unit yang lebih umum untuk mengekspresikan redaman radiasi karena, seperti yang ditunjukkan dalam bagian berikutnya, adalah fungsi linear dari konsentrasi analit.

Contoh

Sampel memiliki transmitansi persen dari 50,0%. Berapa absorptansinya?

Solusi

Dengan transmitansi persen dari 50,0%, transmitansi dari sampel 0,500. Mengganti ke dalam persamaan 5.3 memberikan

$$A = -\log T = -\log(0.500) = 0.301$$

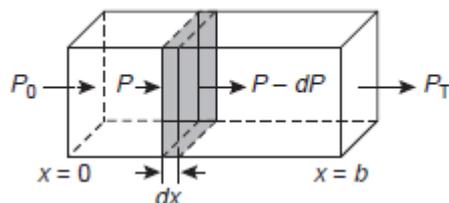
Persamaan 5.3 memiliki konsekuensi penting untuk penyerapan atom. Karenalebar celah sempit untuk serapan atom, sumber radiasi kontinum tidak akan bisa digunakan. Bahkan dengan monokromator berkualitas tinggi, bandwidth efektif untuk sumber kontinum adalah 100-1000 kali lebih besar dari itu untuk serapan garis atom. Akibatnya, sedikit radiasi dari sumber kontinum diserap ($P_0 \gg P_T$), dan absorptansi diukur secara

efektif nol. Untuk alasan ini penyerapan, atom membutuhkan sumber garis.

5.6 Absorbansi dan Konsentrasi: Hukum Beer

Ketika radiasi elektromagnetik monokromatik melewati sebuah lapisan sampel amat tipis, ketebalan dx , akan mengalami penurunan daya dP (Gambar 5.8). Penurunan dari sebagian daya sebanding dengan ketebalan sampel dan konsentrasi analit, C , dengan demikian

$$\frac{-dp}{p} = \alpha C dx \quad 5.4$$



Gambar 5.8: Faktor-faktor yang digunakan untuk menurunkan hukum Beer-Lambert.

di mana P adalah daya yang menumbur pada lapisan tipis sampel, dan merupakan suatu konstanta pembanding. Mengintegrasikan sisi kiri persamaan 5.5 dari $P = P_0$ ke $P = P_T$, dan sisi kanan dari $x = 0$ sampai $x = b$, di mana b adalah ketebalan keseluruhan sampel

$$\int_{P=P_0}^{P=P_T} \frac{dP}{P} = \alpha C \int_{x=0}^{x=b} dx \quad 5.5$$

Memberikan

$$\ln \left(\frac{P_0}{P_T} \right) = \alpha b C \quad 5.6$$

Konversi dari \ln untuk \log , dan mengganti persamaan 5.6, memberikan

$$A = \alpha b C \quad 5.7$$

di mana α adalah absorptivitas analit dengan unit $\text{cm}^{-1} \text{conc}^{-1}$. ketika konsentrasi diekspresikan menggunakan molaritas, absorptivitas diganti oleh absorptivitas molar, ϵ (dengan satuan $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$)

$$A = \epsilon b C \quad 5.8$$

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

Absorptivitas dan absorptivitas molar adalah tetapan penyerapan spesifik dari analit pada energi foton yang diberikan. Akibatnya, nilai untuk kedua a dan ε tergantung pada panjang gelombang radiasi elektromagnetik.

Contoh

Sebuah larutan analit $5,00 \times 10^{-4}$ M ditempatkan dalam sel sampel yang memiliki panjang lintasan 1,00 cm. Bila diukur pada panjang gelombang 490 nm, absorptivitas larutan yang ditemukan menjadi 0,338. Berapa absorptivitas molar analit ini pada panjang gelombang ini?

Solusi

Dari persamaan 5.8 untuk ε ,

$$\varepsilon = \frac{A}{bC} = \frac{0.338}{(1.00 \text{ cm})(5.00 \times 10^{-4} \text{ M})} = 676 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

Persamaan 5.7 dan 5.8, yang membangun hubungan linier antara absorptivitas dan konsentrasi, yang dikenal sebagai hukum Beer-Lambert, atau lebih umum, sebagai hukum Beer. Kalibrasi kurva berdasarkan hukum Beer digunakan secara rutin untuk analisis kuantitatif.

5.7 Hukum Beer dan Sampel Multikomponen

Hukum Beer dapat diperpanjang untuk menyerap sampel yang mengandung beberapa komponen asalkan tidak ada interaksi antar komponen. Individu absorptivitas, A_i , yang aditif. Untuk campuran dua komponen X dan Y, absorptivitas total, A_{tot} , adalah

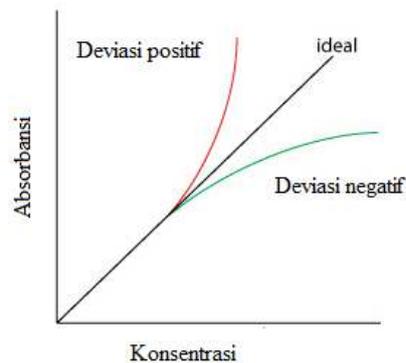
$$A_{tot} = A_X + A_Y = \varepsilon_X b C_X + \varepsilon_Y b C_Y \quad 5.9$$

Generalisasi, absorptivitas untuk campuran n komponen, A_m , diberikan sebagai berikut;

$$A_m = \sum_{i=1}^n A_i = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i b C_i \quad 5.10$$

5.8 Keterbatasan Hukum Beer

Menurut hukum Beer, kurva kalibrasi absorptivitas vs konsentrasi analit dalam serangkaian larutan standar harus merupakan garis lurus dengan intersep 0 dan kemiringan ab atau εb . Dalam banyak kasus, kurva kalibrasi ditemukan nonlinier (Gambar 5.9). Penyimpangan dari linearitas dibagi menjadi tiga kategori: fundamental, kimia, dan instrumental.

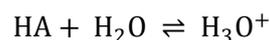


Gambar 5.9: Kurva kalibrasi menunjukkan positif dan negatif penyimpangan dari hukum Beer.

Hukum Beer dibatasi hanya untuk konsentrasi analit yang rendah. Pada konsentrasi tinggi individu partikel analit tidak lagi berperilaku independen satu sama lain. Interaksi yang dihasilkan antara partikel analit dapat mengubah nilai ϵ . Selanjutnya absorptivitas a dan absorptivitas molar, ϵ , tergantung pada indeks bias sampel. Karena indeks bias bervariasi dengan konsentrasi analit itu, nilai-nilai dari a dan ϵ akan berubah. Untuk konsentrasi analit yang cukup rendah, Indeks bias pada dasarnya tetap konstan, dan kurva kalibrasi linier.

5.8.1 Penyimpangan Kimia Terhadap Hukum Beers

Penyimpangan kimia dari hukum Beer dapat terjadi ketika spesies menyerap terlibat dalam reaksi kesetimbangan. Sebagai contoh, sebuah analisis untuk asam lemah, HA. Untuk membangun kurva kalibrasi hukum Beer, beberapa standar yang mengandung konsentrasi total yang telah diketahui HA, C_{tot} , disiapkan dan absorbansi masing-masing diukur pada panjang gelombang yang sama. Jika HA adalah asam lemah, dalam kesetimbangan dengan basa konjugasi lemah, A-



Jika kedua HA dan A⁻ menyerap pada panjang gelombang yang dipilih, maka Beers hukum ditulis sebagai

$$A = \epsilon_{\text{HA}} b C_{\text{HA}} + \epsilon_{\text{A}} b C_{\text{A}} \quad 5.11$$

mana C_{HA} dan C_{A} adalah konsentrasi kesetimbangan dari HA dan A⁻. Sehingga konsentrasi total asam lemah, C_{tot} , adalah

$$C_{\text{tot}} = C_{\text{HA}} + C_{\text{A}} \quad 5.12$$

konsentrasi HA dan A^- dapat ditulis sebagai

$$C_{HA} = \alpha_{HA} C_{tot} \quad 5.13$$

$$C_A = (1 - \alpha_{HA}) C_{tot} \quad 5.14$$

dimana α_{HA} adalah sebagian kecil dari asam lemah hadir sebagai HA. Mengganti persamaan 5.13 dan 5.14 ke dalam persamaan 5.11, dan menata ulang, memberikan

$$A = (\epsilon_{HA} \alpha_{HA} + \epsilon_A - \epsilon_A \alpha_{HA}) b C_{tot} \quad 5.15$$

Karena nilai-nilai α_{HA} tergantung pada konsentrasi HA, persamaan 10 mungkin tidak akan linear. Hukum Beer kurva kalibrasi A vs C_{tot} akan linear jika salah satu dari dua kondisi terpenuhi. Jika panjang gelombang yang dipilih sedemikian rupa sehingga ϵ_{HA} dan ϵ_A adalah sama, maka persamaan 5.15 disederhanakan menjadi

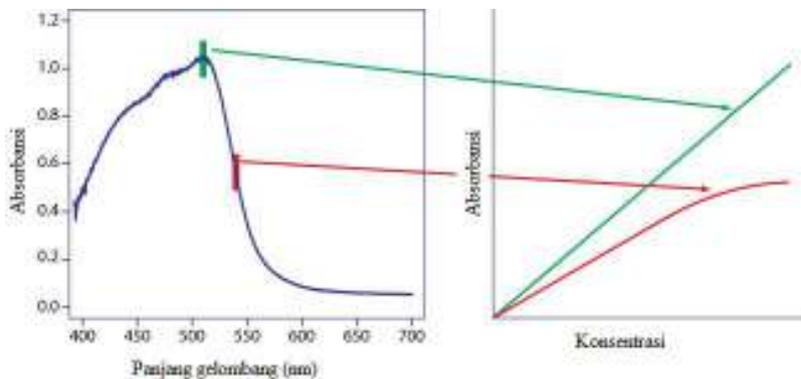
$$A = \epsilon A b C_{tot} \quad 5.16$$

dan hukum kurva kalibrasi linear tersebut dapat diaplikasikan. Sebagai alternatif, jika α_{HA} dijaga tetap konstan untuk semua standar, maka persamaan 5.15 akan menjadi garis lurus di semua panjang gelombang. Karena HA adalah asam lemah, nilai-nilai perubahan α_{HA} dengan pH. Untuk mempertahankan α_{HA} konstan, oleh karena itu, kita perlu penyangga setiap solusi standar untuk pH yang sama. Tergantung pada nilai-nilai relatif α_{HA} dan ϵ_A , kurva kalibrasi akan menunjukkan penyimpangan positif atau negatif dari hukum Beer jika standar tidak diberi buffered pada pH yang sama.

5.8.2 Keterbatasan Instrumental Hukum Beers

Ada dua keterbatasan utama instrumen terhadap hukum Beer. Keterbatasan pertama adalah bahwa hukum Beer secara ketat berlaku untuk radiasi monokromatik murni, yaitu, untuk radiasi yang terdiri dari hanya satu panjang gelombang. Seperti yang kita pelajari di Bagian B.2, bagaimanapun, bahkan pemilih panjang gelombang terbaik melewati radiasi dengan luas bidang efektif kecil, tetapi luas bidang terbatas. Menggunakan radiasi polikromatik selalu memberikan penyimpangan negatif dari hukum Beer, tetapi diminimalkan jika nilai ϵ pada dasarnya konstan pada rentang panjang gelombang dilalui oleh pemilih panjang gelombang. Untuk alasan ini, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5.10, adalah lebih baik untuk membuat pengukuran absorbansi pada luas puncak serapan. Selain itu, penyimpangan dari hukum Beer kurang serius jika luas bidang efektif dari sumber kurang dari sepersepuluh dari luas

bidang dari serapan species alami. Ketika pengukuran harus dibuat di lereng, linearitas ditingkatkan dengan menggunakan luas bidang efektif yang sempit. Penyebaran radiasi adalah kontribusi kedua penyimpangan instrumental dari Beer hukum. Penyebaran radiasi timbul dari ketidak-sempurnaan dalam pemilih panjang gelombang



Gambar 5.10: Pengaruh panjang gelombang pada linearitas kurva kalibrasi dari hukum Beer.

yang memungkinkan cahaya asing untuk "bocor" ke dalam instrumen. Penyebaran radiasi menambah kontribusi, P_{stray} , dengan kekuatan radiasi mencapai detektor, sehingga

$$A = \log \frac{P_0 + P_{stray}}{P_T + P_{stray}} \quad 5.17$$

Untuk konsentrasi analit kecil, P_{stray} secara signifikan lebih kecil dari P_0 dan P_T , dan absorbansi tidak terpengaruh oleh radiasi liar. Pada konsentrasi analit yang lebih tinggi, P_{stray} tidak lagi signifikan lebih kecil dari P_T dan absorbansi yang lebih kecil dari yang diharapkan. Hasilnya adalah penyimpangan negatif dari hukum Beer.

5.9 Ultraviolet-Visible dan Spektrofotometri Inframerah

Spektroskopi serapan molekul pertama digunakan pada tahun 1830-an, adalah kolorimetri, di mana cahaya tampak yang diserap oleh sampel, konsentrasi analit ditentukan secara visual dengan membandingkan warna sampel dengan satu set standar menggunakan tabung Nessler dengan menggunakan alat yang disebut kolorimeter. Perkembangan spektroskopi serapan sebagai teknik analisis rutin dibatasi dengan perbandingan warna visual. Selanjutnya, radiasi inframerah ditemukan pada tahun 1800 dan

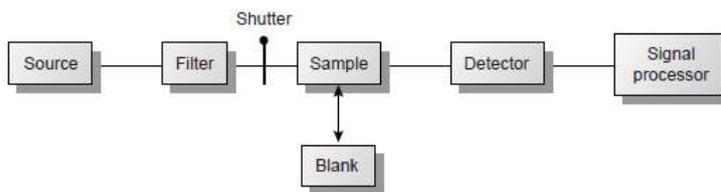
radiasi ultraviolet pada tahun 1801, penggunaannya dalam optik spektroskopi serapan molekul dibatasi oleh kurang nyamannya cara untuk mendeteksi radiasi. Selama 1930-an dan 1940-an, kemajuan dalam elektronik ditemukan transduser fotolistrik untuk ultraviolet dan radiasi sinar nampak, dan termokopel untuk radiasi inframerah. Akibatnya, instrumentasi "modern" untuk spektroskopi penyerapan secara rutin menjadi tersedia di 1940. Sejak itu terjadi kemajuan yang cepat dalam bidang ini.

5.9.1 Instrumentasi Spektrometer UV/Vis

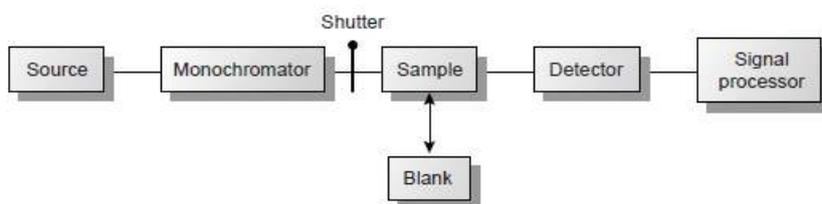
Sering seorang analis harus memilih, instrumen dari beberapa desain yang berbeda, instrumen paling cocok untuk analisis tertentu. Pada bagian ini kita akan mengkaji beberapa jenis instrumen yang digunakan untuk spektroskopi penyerapan molekul, menekankan kelebihan dan keterbatasannya. Metode pengenalan sampel juga dibahas dalam bagian ini.

Alat sederhana saat ini digunakan untuk penyerapan molekul UV/Vis adalah fotometer filter yang ditunjukkan pada Gambar 24, yang menggunakan filter atau gangguan penyerapan untuk mengisolasi sebuah pita radiasi. Filter ditempatkan antara sumber dan sampel untuk mencegah sampel terjadinya peruraian bila terkena radiasi energi tinggi. Sebuah fotometer memiliki satu jalur optik antara sumber dan detektor dan disebut sebagai instrumen single beam. Instrumen dikalibrasi untuk T 0% saat menggunakan penutup untuk memblokir sumber radiasi ke detektor. Setelah penutup dibuka, instrumen dikalibrasi sampai 100% T menggunakan blanko yang tepat. Blanko tersebut kemudian diganti dengan sampel, dan transmisi yang diukur. Karena kekuatan tumburan sumber cahaya dan sensitivitas dari detektor bervariasi dengan panjang gelombang, fotometer harus dikalibrasi ulang setiap kali filter berubah. Dibandingkan dengan instrumen spektroskopi lainnya, photometers memiliki keuntungan relatif murah, kuat, dan mudah pemeliharaannya. Keuntungan lain dari fotometer adalah kemungkinan dibuat menjadi alat yang berguna untuk melakukan analisis spektroskopi di lapangan. Kerugian dari sebuah fotometer adalah tidak dapat digunakan untuk memperoleh spektrum penyerapan.

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan



Gambar 5.11: Diagram blok untuk fotometer filter, dan fotoinstrumen genggam yang khas cocok untuk kerja lapangan.

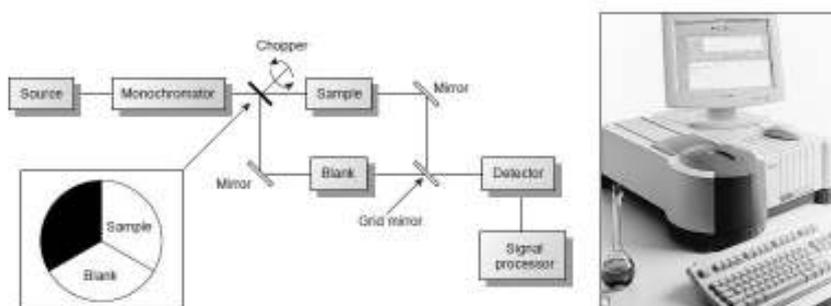


Gambar 5.12: Diagram blok untuk spektrofotometer single-beam panjang gelombang tetap dan contoh foto instrumen.

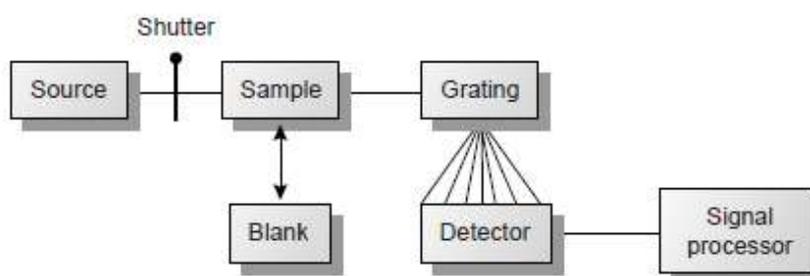
Instrumen menggunakan monochromator untuk pemilihan panjang gelombang disebut spektrometer. Dalam spektroskopi absorbansi, transmitansi adalah rasio dua kekuatan pancaran, instrumennya disebut spektrofotometer. Spektrofotometer yang paling sederhana adalah instrumen

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

single beam yang dilengkapi dengan sebuah monokromator panjang gelombang tetap, diagram blok ditunjukkan pada Gambar 5.12. Spektrofotometer single-beam dikalibrasi dan digunakan dalam konteks yang sama seperti fotometer. Salah satu contoh umum dari spektrofotometer single-beam adalah Spectronic-20 diproduksi oleh Milton-Roy. Spectronic-20 dapat digunakan 340-625 nm (950 nm dengan detektor merah-sensitif), dan memiliki luas bidang efektif tetap 20 nm. Karena luas bidang efektif adalah cukup besar, instrumen ini lebih tepat untuk analisis kuantitatif daripada untuk analisis kualitatif. Baterai bertenaga, spektrofotometer genggam single-beam tersedia, yang dapat dengan mudah diangkut dan dapat digunakan untuk analisis di lapangan. Spektrofotometer single beam lainnya tersedia dengan luas bidang efektif 2-8 nm. Spektrofotometer single beam panjang gelombang tetap tidak praktis untuk merekam spektrum karena cara menyesuaikan panjang gelombang dan kalibrasi spektrofotometer yang canggung dan memakan waktu. Selain itu, keakuratan dari spektrofotometer single-beam dibatasi oleh stabilitas yang sumber dan detektor dari waktu ke waktu.



Gambar 5.13: Diagram blok untuk spektrofotometer double beam dan foto instrumen. Foto milik Varian, Inc



Gambar 5.14: Blok diagram untuk array dioda spektrofotometer.

Keterbatasan spektrofotometer single-beam panjang gelombang tetap, diminimalkan dengan menggunakan spektrofotometer double beam serentak seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5.14. Sebuah chopper mengontrol jalan radiasi itu, mengubah antara sampel, kosong, dan penutup. Prosesor sinyal menggunakan pemilah kecepatan rotasi tertentu untuk memisahkan sinyal antara transmisi blanko (P_0) dan sampel (P_T) mencapai detektor. Termasuk mengatur keburaman permukaan secara kontinyu hingga respon T 0% dari detektor. Luas bidang efektif dari spektrofotometer double-beam dikendalikan dengan cara menyesuaikan celah di pintu masuk dan keluar dari monokromator. Bandwidth efektif yang umum antara 0,2 nm dan 3,0 nm. Sebuah pemindaian monokromator memungkinkan untuk merekam spektrum secara otomatis. Instrumen Double-beam lebih fleksibel dibandingkan instrumen single-beam, berguna untuk analisis kuantitatif dan kualitatif; mereka, namun lebih mahal.

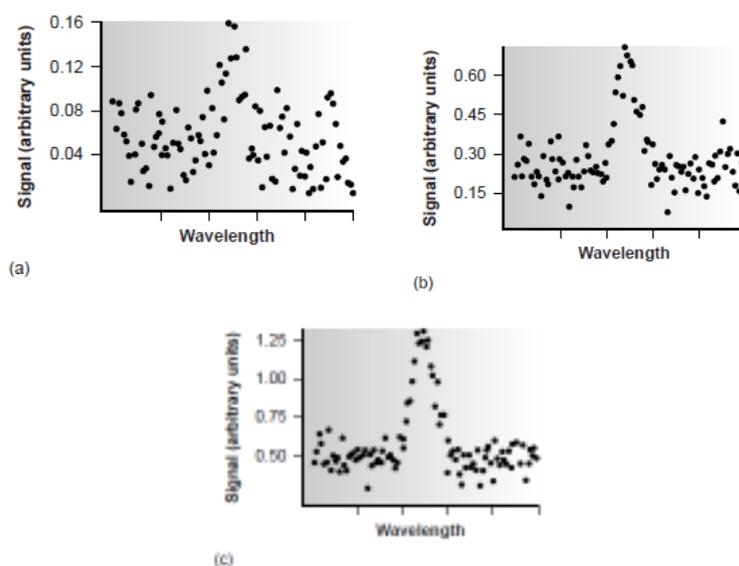
Desain instrumen sejauh ini menggunakan detektor tunggal dan hanya dapat memantau satu panjang gelombang pada suatu waktu. Sebuah array photodiode linier terdiri dari beberapa detektor, atau saluran, yang memungkinkan seluruh spektrum untuk direkam dalam waktu 0,1 s. Diagram blok untuk spektrofotometer tipikal multichannel ditunjukkan pada Gambar 5.14. Sumber radiasi melewati sampel diuraikan oleh kisi-kisi. Fotodiode linear array terletak di bidang fokus kisi itu, dengan masing-masing dioda merekam kekuatan radiasi pada kisaran panjang gelombang sempit.

Salah satu keuntungan dari array photodiode linear adalah kecepatan akuisisi data, yang memungkinkan untuk mengumpulkan spektrum beberapa sampel tunggal. Spektrum individu ditambahkan dan rata-rata untuk mendapatkan spektrum akhir. Proses rata-rata sinyal meningkatkan signal-to-noise rasio spektrum ini. Ketika serangkaian spektrum ditambahkan, jumlah sinyal pada setiap titik meningkat sebagai (nS_x), di mana n adalah jumlah spektrum, dan S_x adalah sinyal untuk x -th titik spektrum itu. Penyebaran noise, yang merupakan peristiwa acak, meningkat sebagai, di mana $\sqrt{n}N_x$ adalah tingkat noise untuk spektrum ini ke- x titik. Rasio signal-to-noise (S/N) pada titik data ke- x , oleh karena itu, meningkat dengan faktor mana (S_x/N_x) adalah rasio signal-to-noise untuk satu scan. Pengaruh sinyal rata-rata ditunjukkan pada Gambar 5.15.

$$\frac{S}{N} = \frac{nS_x}{\sqrt{n}N_x} = \sqrt{n} \frac{S_x}{N_x}$$

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

Spektrum pada Gambar 28a menunjukkan Total sinyal untuk satu scan. Meskipun ada adalah puncak jelas dekat pusat spektrum, tingkat kebisingan latar belakang membuatnya sulit untuk mengukur puncak ini sinyal. Gambar 28b dan 28c menunjukkan perbaikan dalam sinyal-to-noise ratio dicapai oleh rata-rata sinyal. Salah satu kerugian dari array photodiode linier adalah bandwidth efektif per dioda kira-kira lebih besar daripada yang dapat diperoleh dengan monokromator kualitas tinggi.



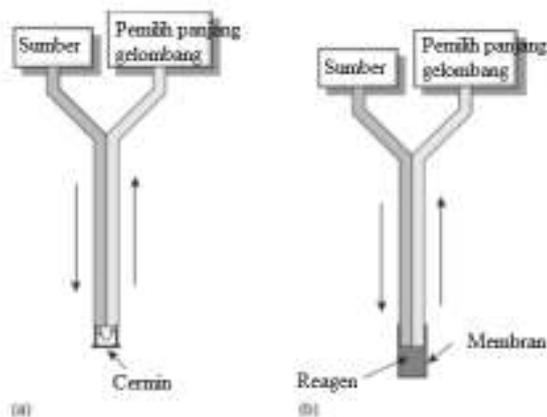
Gambar 5.15: Pengaruh rata-rata sinyal pada spektrum rasio signal-to-noise: (a) spektrum untuk satu scan; (b) spektrum setelah menambahkan bersama lima spektrum; (c) spektrum setelah menambahkan bersama sepuluh spektrum.

Kompartemen sampel untuk instrumen dalam Gambar 5.11-5.14 menyediakan lingkungan cahaya yang ketat mencegah hilangnya radiasi, serta penambahan radiasi liar. Sampel biasanya dalam cairan atau keadaan larutan dan ditempatkan dalam sel dibangun dengan bahan UV/Vis-transparan, seperti kuarsa, kaca, dan plastik (Gambar 5.16). Kuarsa atau leburan silika-sel-sel yang diperlukan ketika bekerja pada panjang gelombang kurang dari 300 nm dimana bahan lainnya menunjukkan penyerapan yang signifikan. Sel yang paling umum memiliki panjang lintasan 1 cm, meskipun sel dengan panjang lintasan pendek (≥ 1 mm) dan lebih panjang (≤ 10 cm) tersedia. Sel dengan pathlength lebih panjang berguna untuk analisis larutan yang sangat encer atau untuk sampel gas. Kualitas sel tertinggi dibangun dalam bentuk persegi panjang, yang memungkinkan radiasi untuk menyerang sel pada

sudut 90° , di mana kerugian untuk refleksi yang minimal. Sel-sel ini, yang biasanya tersedia berpasangan memiliki sifat optik yang identik, adalah sel pilihan untuk double-beam instrumen. Silinder tes tabung sering digunakan sebagai sel sampel untuk sederhana, single-beam instrumen, meskipun perbedaan panjang lintasan sel dan sifat optik menambahkan tambahan sumber kesalahan untuk analisis melintasi membran, ia bereaksi dengan fase pereaksi, menghasilkan produk yang menyerap UV atau radiasi sinar tampak. Radiasi yang tidak terserap dari sumber dipantulkan atau tersebar kembali ke detektor. Probe serat optik yang menunjukkan selektivitas kimia disebut optrodes.



Gambar 5.16: Sel yang digunakan dalam spektroskopi UV/Vis.



Gambar 5.17: Contoh serat optik probe.

5.9.2 Desain Instrumen untuk Penyerapan Inframerah

Alat sederhana untuk penyerapan IR spektroskopi adalah filter fotometer yang sama dengan yang ditunjukkan dalam Gambar 5.13 untuk

penyerapan UV/Vis. Instrumen ini memiliki keuntungan dari kemungkinan dapat digunakan untuk analisis gas seperti HCN dan CO. Instrumen inframerah menggunakan monokromator untuk pemilihan panjang gelombang yang dibangun menggunakan optik double-beam mirip dengan yang ditunjukkan pada Gambar 5.15. Optik doublebeam lebih disukai daripada optiksingle-beam karena sumber dan detektor untuk radiasi inframerah kurang stabil daripada radiasi UV/Vis. Selain itu, lebih mudah untuk mengoreksi penyerapan radiasi inframerah oleh uapCO₂ dan H₂O di atmosfer ketika menggunakan double-beam optik. Resolusi 1-3 cm⁻¹ khas untuk kebanyakan instrumen.

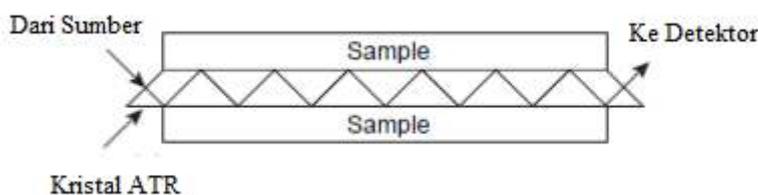
Dalam Transformasi Fourier, spektrometer inframerah, atau FT-IR, monokromator diganti dengan interferometer (lihat Gambar 13). Karena sebuah FT-IR meliputi hanya jalan optik tunggal, maka perlu untuk mengumpulkan spektrum terpisah untuk mengkompensasi untuk absorbansi uap CO₂ dan H₂O atmosfer. Hal ini dilakukan dengan mengumpulkan spektrum latar belakang tanpa sampel dan menyimpan hasil dalam instrumen memori komputer. Spektrum latar belakang dihapus dari sampel spektrum dengan membandingkan dua sinyal. Dibandingkan dengan instrumen IR lain, FT-IR menyediakan untuk akuisisi data yang cepat, memungkinkan suatu peningkatan dalam rasio sinyal-tonoiserata-rata melalui rata-rata sinyal.

Spektroskopi inframerah secara rutin digunakan untuk analisis sampel dalam keadaan gas, cair, dan padat. Sampel sel-sel terbuat dari bahan, seperti NaCl dan KBr, yang transparan terhadap radiasi inframerah. Gas dianalisis menggunakan sel dengan panjang lintasan sekitar 10 cm. Panjang lintasan diperoleh dengan menggunakan cermin untuk lulus sinar radiasi melalui sampel beberapa kali. Sampel cair dianalisis dalam satu dari dua cara. Untuk cairan nonvolatile yang cocok sampel dapat dibuat dengan menempatkan setetes cairan antara dua piring NaCl, membentuk film tipis yang biasanya kurang dari 0,01 mm. Cairan volatile harus ditempatkan dalam sel tertutup untuk mencegah penguapannya.

Analisis sampel larutan dibatasi oleh sifat pelarut yang menyerap IR, CCl₄, CS₂, dan CHCl₃ adalah pelarut yang paling umum. Larutan yang ditempatkan di sel yang mengandung dua jendela NaCl dipisahkan oleh sebuah spacer Teflon. Spacer Teflon memberikan panjang lintasan 0,015-1,0 mm. Sel disegel dengan panjang lintasan tetap atau variabel juga tersedia.

Analisis larutan berair dipersulit oleh kelarutan jendela sel NaCl di air. Salah satu pendekatan untuk memperoleh spektrum inframerah pada

larutan air adalah dengan menggunakan attenuated total reflectance (ATR) bukan transmisi. Gambar 31 menunjukkan diagram khas ATR sampler, terdiri dari kristal-IR transparan high refractive Indeks, seperti ZnSe, dikelilingi oleh sampel indeks bias rendah. Radiasi dari sumber memasuki kristal ATR, di mana ia mengalami serangkaian refleksi internal total sebelum keluar kristal. Selama refleksi masing-masing, radiasi menembus ke dalam sampel hingga kedalaman beberapa mikron. Hasilnya adalah peredaman radiasi selektif pada panjang gelombang tersebut di mana sampel menyerap spektrum ATR serupa, tetapi tidak identik, dengan yang diperoleh dengan mengukur transmisi radiasi.



Gambar 5.18: Sel Peredaman Total Reflektansi (ATR) digunakan dalam spektroskopi inframerah.

Sampel padat transparan dapat dianalisis secara langsung dengan menempatkannya di sinar IR. Umumnya sampel padat adalah buram dan harus lebih tersebar di media transparan sebelum perekaman spektrum transmisi. Jika pelarut yang cocok tersedia, maka padat dapat dianalisis dengan mempersiapkan larutan dan dianalisis seperti yang dijelaskan sebelumnya. Ketika pelarut yang cocok tidak tersedia, sampel padat dapat dianalisis dengan mempersiapkan mull dari sampel bubuk halus dengan minyak yang cocok. Atau, sampel bubuk dapat dicampur dengan KBr dan ditekan menjadi pelet optik transparan.

Sampel padat juga dapat dianalisis dengan cara reflektansi. ATR Sampler (lihat Gambar 5.18) untuk analisis larutan berair dapat digunakan untuk analisis sampel padat, padatan dimasukkan ke dalam kontak dengan kristal ATR. Sampel padatan yang telah dianalisis oleh ATR termasuk polimer, serat, kain, bubuk, dan sampel jaringan biologis. Metode reflektansi lain adalah reflektansi difusi, di mana radiasi dipantulkan dari permukaan cermin kasar, seperti bubuk. Sampel bubuk dicampur dengan bahan nonabsorbing, seperti bubuk KBr, dan cahaya yang dipantulkan dikumpulkan dan dianalisis. Seperti ATR, spektrum yang dihasilkan mirip dengan yang diperoleh dengan metode transmisi konvensional. Rincian lebih lanjut tentang metode ini dan padatan

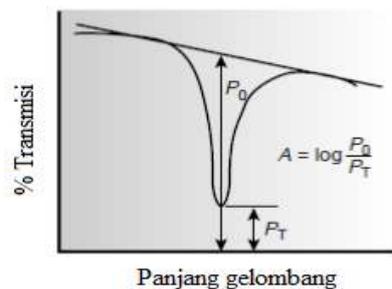
lainnya untuk mempersiapkan analisis inframerah dapat ditemukan pada akhir bab.

5.10 Aplikasi Kuantitatif

Penentuan konsentrasi suatu analit yang didasarkan pada penyerapan dari ultraviolet atau radiasi sinar nampak adalah salah satu metode analisis kuantitatif yang paling sering ditemui. Salah satu alasannya adalah banyak senyawa organik dan anorganik memiliki pita penyerapan dari elektromagnetik yang kuat di daerah spektrum UV/sinar tampak. Selain itu, analit yang tidak menyerap radiasi UV/Vis atau menyerap radiasi tersebut hanya lemah, sering dapat kimia digabungkan dengan spesies yang menyerap. Sebagai contoh, larutan yang tidak menyerap dari Pb^{2+} dapat direaksikan dengan ditizon untuk membentuk kompleks Pb-dithizonate merah. Keuntungan tambahan untuk serapan UV/Vis adalah bahwa dalam kebanyakan kasus itu relatif mudah untuk menyesuaikan secara eksperimen dan instrumentasi berperan sehingga dapat mengikuti hukum Beer.

Analisis kuantitatif didasarkan pada penyerapan radiasi inframerah, meskipun penting, lebih jarang ditemui dibandingkan untuk penyerapan UV/Vis. Salah satu alasannya adalah kecenderungan penyimpangan instrumental dari hukum Beer yang lebih besar ketika menggunakan radiasi inframerah. Karena pita penyerapan inframerah yang relatif sempit, penyimpangan karena kurangnya radiasi monokromatik lebih jelas. Selain itu, sumber inframerah kurang intens dibandingkan sumber radiasi UV/Vis, sehingga mempunyai masalah penyimpangan radiasi yang lebih besar. Perbedaan panjang lintasan untuk sampel dan standar menjadi masalah ketika menggunakan film tipis atau cairan pelet KBr, meskipun internal standar dapat digunakan untuk mengoreksi perbedaan dalam panjang lintasan. Akhirnya, penetapan baseline 100%T ($A = 0$) seringkali sulit karena sifat optiksel sampel NaCl dapat berubah secara signifikan dengan panjang gelombang akibat kontaminasi dan degradasi. Masalah ini dapat diminimalkan dengan menentukan relatif absorbansi dengan baseline yang ditetapkan untuk pita absorpsi. Gambar 5.19 menunjukkan bagaimana tersebut dicapai.

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan



Gambar 5.19: Metode untuk menentukan absorbansi dari IR transmisi spektrum.

Penerapan hukum Beer untuk analisis kuantitatif sampel sangat banyak dalam lingkungan kimia, kimia klinis, kimia industri dan kimia forensik.

Tabel 5.2: Contoh dipilih dari penerapan penyerapan molekuler UV / Vis untuk Analisisair dan air limbah

Analit	Metode	λ (nm)
Logam Runut (Trace Metal)		
Aluminium	reaksi dengan pewarna R Eriochrome sianida pada pH 6 merah untuk menghasilkan kompleks merah muda	535
Arsenik	mereduksi AsH_3 menggunakan Zn dan bereaksi dengan dietilditiokarbamat perak untuk membentuk kompleks merah	535
Cadmium	ekstraksi dalam $CHCl_3$ ditizon mengandung dari sampel dibuat dasar dengan NaOH; pink ke merah kompleks	518
Chromium	mengoksidasi Cr (VI) dan bereaksi dengan diphenylcarbazine dalam larutan asam untuk memberikan merah-violet produk	540
Tembaga	bereaksi dengan neocuprine di netral ke larutan sedikit asam, ekstrak ke $CHCl_3/CH_3OH$ untuk memberikan larutan kuning	457
Besi	bereaksi dengan o-fenantrolin dalam larutan asam untuk membentuk oranye-merah yang kompleks	510
Timah hitam	ekstraksi dalam $CHCl_3$ ditizon mengandung dari sampel dibuat dasar dengan penyangga amonia; cherry red kompleks	510
Manganese	mengoksidasi ke MnO_4 dengan persulfat	525
Mercury	ekstraksi dalam $CHCl_3$ ditizon mengandung dari sampel asam; kompleks orange	492
Zink	eaksi dengan zincon pada pH 9 untuk membentuk kompleks biru	620
Non metal anorganik		
Ammonia	reaksi dengan amonia, hipoklorit, dan fenol menghasilkan indophenol biru; dikatalisis oleh manganous garam	630
Cyanida	mengkonversi ke CNCl dengan reaksi dengan chloramine-T, diikuti dengan reaksi dengan piridin-barbiturat asam untuk membentuk warna merah-biru	578
Flourida	Reaksi dengan warna merah Zr-SPADNS hasil danau	570

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

	pembentukan ZrF_6^{2-} dan penurunan konsentrasi danau	
Chlorine (residual)	oksidasi leuco kristal violet untuk membentuk produk dengan warna kebiruan	592
Nitrat	Reduksi NO_2 Oleh Cd, warna azo dye dibentuk oleh reaksi dengan sulfanilamide dan N-(1-naftil)-ethylenediamine	543
Phosphate	reaksi dengan amonium molibdat diikuti dengan reduksi klorida stannous untuk membentuk molibdenum biru Organik	690
Phenol	reaksi dengan 4-aminoantipyrine dan $K_3Fe(CN)_6$ untuk membentuk warna antipyrine	460
Surfaktan	pembentukan pasangan ion biru antara surfaktan anionik dan kationik pewarna biru metilen, yang diekstraksi ke $CHCl_3$	652

5.11 Aplikasi Lingkungan

Metode untuk analisis air dan air limbah mengandalkan penyerapan radiasi UV/Vis adalah di antara beberapa yang paling sering digunakan metode analisis. Banyak dari metode ini diuraikan dalam Tabel 10,6, dan beberapa akan dijelaskan kemudian secara lebih rinci. Meskipun analisis kuantitatif logam dalam air dan air limbah dicapai terutama oleh serapan atom atau spektroskopi emisi atom, logam banyak juga dapat dianalisis setelah pembentukan logam ligan kompleks berwarna. Satu keuntungan untuk metode spektroskopi adalah mereka mudah disesuaikan dengan analisis bidang sampel menggunakan filter fotometer. satu ligan digunakan dalam analisis beberapa logam adalah diphenylthiocarbazone, juga dikenal sebagai ditizon. Ditizon tidak larut dalam air, tetapi ketika larutan ditizon di $CHCl_3$ dikocok dengan larutan berair yang mengandung ion logam tepat, logam berwarna-dithizonate kompleks bentuk yang larut dalam $CHCl_3$. Selektivitas ditizon dikendalikan dengan menyesuaikan pH sampel air. Misalnya, Cd^{2+} diekstrak dari solusi yang dibuat sangat dasar dengan NaOH, Pb^{2+} dari solusi yang dibuat dasar dengan buffer amonia, dan Hg^{2+} dari solusi yang sedikit asam.

Ketika klorin ditambahkan ke air yang sebagian tersedia untuk desinfeksi disebut residu klorin. Dua bentuk dari residu klorin diakui. Bebas residu klorin termasuk Cl_2 , HOCl, dan OCl^- . Klorin gabungan sisa, yang terbentuk dari reaksi NH_3 dengan HOCl, terdiri dari monochloroamine, NH_2Cl , dichloroamine, $NHCl_2$, dan trichloroamine, NCl_3 . Karena klorin bebas sisa lebih efisien dalam desinfeksi, metode analisis telah dikembangkan untuk menentukan konsentrasi kedua bentuk residu klorin. Salah satu metode tersebut adalah kristal leuco metode violet. Residu klorin bebas ditentukan dengan menambahkan leuco kristal violet untuk sampel, yang seketika mengoksidasi memberikan kebiruan warna yang dipantau pada 592 nm. Melengkapi analisis dalam waktu kurang

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

dari 5 menit mencegah sebuah kemungkinan gangguan dari klorin gabungan sisa. Klorin Total residual (gratis + gabungan) ditentukan dengan mereaksikan sampel terpisah dengan iodida, yang bereaksi dengan kedua residu klorin untuk membentuk HOI. Bila reaksi adalah lengkap, leuco kristal violet ditambahkan dan teroksidasi oleh HOI, memberikan kebiruan yang samaberwarna produk. Klorin gabungan residu ditentukan oleh perbedaan.

Konsentrasi fluoride dalam air minum dapat ditentukan secara tidak langsung oleh kemampuannya untuk membentuk kompleks dengan zirkonium. Di hadapan pewarna SPADNS, larutan bentuk zirkonium senyawa berwarna kemerahan, yang disebut "danau," yang menyerap pada 570 nm. Ketika fluoride ditambahkan, pembentukan ZrF_6^{2-} kompleks stabil menyebabkan sebagian dari danau untuk memisahkan, penurunan absorbansi. Plot absorbansi versus konsentrasi fluoride, oleh karena itu, memiliki kemiringan negatif.

Metode spektroskopi juga digunakan dalam menentukan konstituen organik di air. Sebagai contoh, konsentrasi gabungan dari fenol, dan orto- dan meta substituted fenol ditentukan dengan menggunakan destilasi uap untuk memisahkan fenol dari kotoran nonvolatile. Distilat direaksikan dengan 4-aminoantipyrine pada pH $7,9 \pm 0,1$ di hadapan $K_3Fe(CN)_6$, membentuk pewarna antipyrine berwarna.

Pewarna diekstrak menjadi $CHCl_3$, dan absorbansi dipantau pada 460 nm. Kurva kalibrasi disiapkan hanya menggunakan tersubstitusi fenol, C_6H_5OH . Karenapara absorptivities molar fenol tersubstitusi umumnya kurang dari itu untuk fenol, konsentrasi dilaporkan merupakan konsentrasi minimum fenolik senyawa.

Penyerapan molekul juga dapat digunakan untuk analisis lingkungan signifikan polutan udara. Dalam banyak kasus analisis dilakukan dengan mengumpulkan sampel dalam air, mengubah analit ke bentuk cair yang dapat dianalisis dengan metode seperti yang dijelaskan dalam Tabel 6. Sebagai contoh, konsentrasi NO_2 dapat ditentukan dengan mengoksidasi NO_2 ke NO_3^- . Konsentrasi NO_3^- adalah kemudian ditentukan dengan mengurangi menjadi NO_2^- Dengan Cd dan bereaksi dengan NO_2^- Dengan sulfanilamide dan N-(1-naftil)-etilendiamin untuk membentuk pewarna azo berwarna cerah. Aplikasi penting lain adalah penentuan SO_2 , yang ditentukan oleh mengumpulkan sampel dalam larutan $HgCl_4^{2-}$ di mana ia bereaksi untuk membentuk $Hg(SO_3)_2^{2-}$. Penambahan p-rosaniline dan formaldehida menghasilkan pembentukan kompleks ungu terang yang dimonitor pada 569 nm. Penyerapan inframerah memiliki terbukti

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

berguna untuk analisis uap organik, termasuk HCN, SO₂ nitrobenzena, metil mercaptan, dan vinil klorida. Sering, analisis ini dilakukan menggunakan portabel, photometers inframerah khusus.

Tabel 5.3: Dipilih Contoh Penerapan UV/Vis Penyerapan molekul untuk Analisis Klinis sampel

Analit	Metode	λ (nm)
total serum protein	reaksi dengan protein, NaOH, dan Cu ²⁺ menghasilkan biru-violet kompleks	540
serum kolesterol	reaksi dengan Fe ³⁺ di hadapan isopropanol, asetat asam, dan H ₂ SO ₄ menghasilkan biru-violet kompleks	540
Asam urat	Reaksi dengan asam fosfotungstat menghasilkan tungsten biru	710
serum barbiturates	barbiturat yang diekstraksi ke CHCl ₃ , dan kemudian ke 0,45 M NaOH	260
Glukose	reaksi dengan o-toludine pada 100 ° C menghasilkan biru-hijau yang kompleks	630
Ikatan protein Iodine	menguraikan protein untuk melepaskan iodida, I ⁻ ditentukan oleh efek katalitik pada reaksi redoks antara Ce ⁴⁺ dan AS ³⁺	420

Aplikasi Klinis UV/Vis penyerapan molekul merupakan salah satu yang paling umum digunakan teknik untuk analisis sampel klinis, beberapa contoh yang tercantum dalam Tabel 5.3.

Analisis sampel klinis sering dipersulit oleh kompleksitas sampel matriks, yang dapat berkontribusi penyerapan latar belakang yang signifikan di panjang gelombang yang diinginkan. Penentuan barbiturat serum merupakan salah satu contoh bagaimana masalah ini diatasi. Para barbiturat yang diambil dari sampel serum dengan CHCl₃, dan diekstrak dari CHCl₃ menjadi 0,45 M NaOH (pH »13).

Absorbansi ekstrak air diukur pada 260 nm dan termasuk kontribusi dari barbiturat serta komponen lainnya yang diekstraksi dari serum sampel. pH sampel tersebut kemudian diturunkan menjadi sekitar 10 dengan menambahkan NH₄Cl, dan absorbansi diukur kembali. Karena barbiturat tidak menyerap ini pH, absorbansi pada pH 10 digunakan untuk memperbaiki absorbansi pada pH 13, sehingga

$$A_{\text{barb}} = A_{\text{pH } 13} - \left(\frac{V_{\text{samp}} + V_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V_{\text{sam}}} \right) A_{\text{pH } 10}$$

5.12 Analisis industri

Penyerapan molekul UV/Vis digunakan untuk analisis yang beragam untuk sampel industri, termasuk obat-obatan, makanan, cat, kaca, dan logam. Dalam banyak kasus metode yang sama dengan yang dijelaskan dalam Tabel 5.2 dan 5.3. Misalnya, kandungan zat besi dari makanan dapat ditentukan dengan membawa besi ke dalam larutan dan analisa dengan menggunakan metode o-fenantrolin tercantum dalam Tabel 5.2.

Senyawa farmasi banyak mengandung chromophores yang membuat mereka cocok untuk analisis dengan penyerapan UV/Vis. Produk yang dianalisis meliputi antibiotik, hormon, vitamin, dan analgesik. Salah satu contoh dari penggunaan serapan UV adalah dalam menentukan kemurnian tablet aspirin, dimana bahan aktif adalah asam asetilsalisilat. Salicylic acid, diproduksi oleh hidrolisis asam asetilsalisilat, merupakan pengotor yang tidak diinginkan dalam tablet aspirin, dan tidak boleh lebih dari 0,01% b/b. Sampel dapat diperiksa untuk dapat diterima kadar asam salisilat dengan memantau absorbansi pada panjang gelombang 312 nm. Asam asetilsalisilat menyerap pada 280 nm, tetapi menyerap buruk pada 312 nm. Kondisi untuk mempersiapkan sampel yang dipilih sedemikian rupa sehingga absorbansi lebih besar dari 0,02 menandakan tingkat kadar asam salisilat yang tidak dapat diterima.

5.13 Aplikasi Forensik

Penyerapan molekul UV/Vis secara rutin digunakan dalam analisis narkotika dan untuk pengujian obat. Salah satu aplikasi forensik menarik adalah penentuan alkohol darah menggunakan tes Breathalyzer. Dalam tes 52,5 mL sampel napas ditiupkan melalui solusi diasamkan dari $K_2Cr_2O_7$. Etanol hadir dalam sampel napas teroksidasi oleh dikromat, menghasilkan asam asetat dan Cr^{3+} sebagai produk. Konsentrasi etanol dalam sampel napas ditentukan dari penurunan absorbansi pada 440 nm dimana ion dikromat menyerap. Sebuah alkohol darah konten dari 0,10%, yang merupakan batas hukum di kebanyakan negara, sesuai untuk 0,025 mg etanol dalam sampel napas.

5.14 Pengembangan Metode Kuantitatif untuk Komponen Single

Dalam mengembangkan prosedur analitis kuantitatif, kondisi di mana hukum Beer harus dipatuhi. Pertama, panjang gelombang yang paling

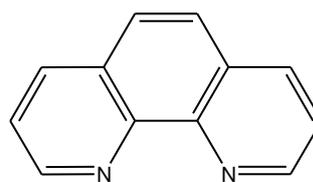
tepat untuk analisis ditentukan dari spektrum absorpsi. Dalam kebanyakan kasus panjang gelombang yang terbaik sesuai dengan suatu penyerapan maksimum karena memberikan sensitivitas yang lebih besar dan kurang rentan karena kurangnya radiasi monokromatik. Kedua, jika instrumen dengan celah disesuaikan dengan yang digunakan, maka sesuai lebar celah harus dipilih. Spektrum serapan juga membantu dalam memilih celah lebar. Umumnya lebar celah harus selebar mungkin untuk meningkatkan lintasan radiasi dari sumber, sementara yang cukup sempit untuk menghindari instrumen dari keterbatasan hukum Beer. Akhirnya, kurva kalibrasi dibangun untuk menentukan kisaran konsentrasi yang hukum Beer berlaku. Sebagai tambahan pertimbangan yang penting dalam setiap metode kuantitatif adalah efek interferen-interferen yang potensial dan menyediakan blanko yang sesuai.

Metode 1

Penentuan Besi dalam Air dan Air Limbah

Deskripsi Metode. Besi dalam keadaan oksidasi +2 bereaksi dengan o-fenantrolin untuk membentuk oranye-merah $\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{2+}$ kompleks (lihat Gambar 5-17). Intensitas warna kompleks adalah independen keasaman larutan antara pH3 dan 9. Karena tingkat yang lebih cepat dari pembentukan kompleks dalam larutan yang lebih asam, reaksi biasanya dilakukan dalam rentang pH 3.0-3.5. Setiap zat besi dalam Fe^{+3} Oksidasi berkurang dengan hidrosilamin sebelum menambahkan o-fenantrolin.

Interferents paling penting adalah oksidator kuat, polifosfat, dan ion logam, seperti Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , dan Cd^{2+} . Gangguan dari agen pengoksidasi yang diminimalkan dengan menambahkan kelebihan hidrosilamin, sedangkan gangguan dari polifosfat diminimalkan dengan merebus sampel dalam adanya asam. Absorbansi sampel dan standar diukur pada panjang gelombang 510 nm menggunakan sel 1cm sel dengan lintasan yang lebih panjang dapat juga digunakan). Hukum Beer dipatuhi untuk konsentrasi besi dalam kisaran 0,2-4,0 ppm.



o-fenantrolin

Prosedur

Untuk sampel yang mengandung kurang dari 2 ppm Fe, langsung mentransfer 50-mL bagian ke labu Erlenmeyer 125 mL. Sampel yang mengandung lebih dari 2 ppm Fe harus sesuai diencerkan sebelum memperoleh bagian 50-mL. Tambahkan 2 mL terkonsentrasi HCl dan 1 mL hidroksilamin untuk sampel dalam labu Erlenmeyer. Panaskan larutan sampai mendidih, dan terus mendidih sampai volume larutan ini dikurangi menjadi antara 15 dan 20 mL.

Setelah pendinginan sampai temperatur kamar, mentransfer solusi ke labu ukur 50 mL, tambahkan 10 mL amonium suatu buffer asetat, 2 mL larutan 1000 ppm dari o-fenantrolin, dan encerkan sampai volume. Biarkan 10-15 menit untuk pengembangan warna sebelum mengukur absorbansi, menggunakan air suling untuk menetapkan standar Kalibrasi 100% T., termasuk blanko, yang disiapkan oleh prosedur yang sama dengan menggunakan larutan stok yang mengandung diketahui konsentrasi Fe^{2+} .

Pertanyaan

1. Jelaskan mengapa oksidator kuat mengganggu analisis ini dan mengapa kelebihan hidroksilamin mencegah gangguan tersebut terjadi. Untuk mendapatkan hasil yang akurat perlu bahwa hanya $\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{2+}$ kompleks hadir. Oksidator kuat terganggu dengan mengoksidasi beberapa Fe^{2+} untuk Fe^{3+} , menghasilkan Fe lemah menyerap $(\text{o-phen})_3^{3+}$ kompleks. Kelebihan hidroksilamin bereaksi dengan zat pengoksidasi, menghilangkan mereka darisolusi.
2. Intensitas warna kompleks stabil antara tingkat pH 3 dan 9.

Apakah ada beberapa kemungkinan komplikasi di pH lebih asam atau lebih basa?

Seperti dengan EDTA, yang kami temui di Bab 9, o-fenantrolin adalah ligan memiliki sifat asam-basa. Pembentukan $\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{2+}$ kompleks, oleh karena itu, kurang menguntungkan pada tingkat pH yang lebih rendah, di mana o-fenantrolin adalah diprotonasi. Hasilnya adalah penurunan absorbansi. Bila pH lebih besar dari 9, persaingan untuk Fe^{2+} antara OH-dan o-fenantrolin juga mengarah pada penurunan absorbansi. Selain itu, jika pH cukup dasar ada risiko bahwa besi itu akan mengendap sebagai $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

3. Kadmium adalah suatu interferant karena membentuk endapan dengano-fenantrolin. Apa dampak yang akan terjadi pada pembed-

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

tukan endapan Cd-o-fenantrolin terhadap penentuan bagian per juta Fe dalam sampel?

Karena o-fenantrolin hadir lebih besar (2000 mg o-fenantrolin untuk 100 mg Fe^{2+}), tidak mungkin gangguan ini disebabkan o-fenantrolin jumlahnya cukup yang tersedia untuk bereaksi dengan Fe^{2+} . Kehadiran endapan dalam hasil sampel sel dalam hamburan radiasi dan peningkatan jelas dalam absorbansi. Karena absorbansi diukur terlalu tinggi, konsentrasi dilaporkan juga terlalu tinggi.

4. Meskipun besi mengandung amonium asetat yang tinggi.

Mengapa hal ini menimbulkan tidak masalah?

Karena semua sampel dan standar disusun dengan menggunakan volume yang sama amonium buffer asetat, kontribusi ini sumber zat besi dihitung untuk oleh pereaksi blanko kurva kalibrasi itu.

5.15 Analisis Kuantitatif untuk Analit Tunggal

Konsentrasi dari analit tunggal adalah ditentukan dengan mengukur absorbansi sampel dan menerapkan hukum Beer (persamaan 5.5) menggunakan salah satu metode standarisasi dijelaskan dalam Bab 5. Metode yang paling umum adalah kurva kalibrasi normal dan metode standar adisi. Single-point standarisasi juga dapat digunakan, asalkan validitas hukum Beer telah dibuktikan.

Contoh 5

Penentuan Fe dalam aliran limbah industri dilakukan dengan o-fenantrolin dijelaskan dalam Metode 5.1. Menggunakan data yang ditampilkan dalam tabel berikut, menentukan konsentrasi Fe dalam aliran limbah.

Tabel 5.4 Absorbansi Fe

ppm Fe	Absorbansi
0.00	0.000
1.00	0.183
2.00	0.364
3.00	0.546
4.00	0.727
sampel	0.269

Solusi

Linear regresi absorbansi versus konsentrasi Fe dalam standar memberikan

$$A = 0,0006 + 0,1817 \times (\text{ppm Fe})$$

Menggantikan absorbansi diketahui ke dalam ekspresi kalibrasi memberikan konsentrasi Fe dalam aliran limbah sebagai 1,48 ppm.

5.16 Analisis Kuantitatif Campuran

Analisis dari dua atau lebih komponen dalam sampel yang sama sangat mudah jika ada daerah di spektrum sampel dalam yang masing-masing komponen adalah satu-satunya spesies menyerap. Dalam hal ini masing-masing komponen dapat dianalisis seolah-olah itu adalah satu-satunya spesies dalam larutan. Namun, penyerapan pita gelombang UV/Vis yang begitu luas sehingga sering tidak mungkin untuk menemukan panjang gelombang yang tepat di mana setiap komponen campuran menyerap secara terpisah. Sebelumnya kita belajar bahwa hukum Beer adalah aditif (persamaan 6), dengan demikian, untuk campuran dua komponen X dan Y, absorbansi campuran itu, A_m , adalah

$$(A_m)\lambda_1 = (\varepsilon_X)\lambda_1 b C_X + (\varepsilon_Y)\lambda_1 b C_Y \quad 5.18$$

Dimana λ_1 adalah panjang gelombang di mana absorbansi diukur. Karena persamaan 5.18 termasuk persyaratan untuk kedua konsentrasi X dan Y, absorbansi pada satu panjang gelombang tidak memberikan informasi yang cukup untuk menentukan baik atau C_X C_Y . Jika kita mengukur absorbansi pada panjang gelombang kedua, λ_2 ,

$$(A_m)\lambda_2 = \varepsilon_X \lambda_2 b C_X + \varepsilon_Y \lambda_2 b C_Y \quad 5.19$$

kemudian C_X dan C_Y dapat ditentukan dengan memecahkan persamaan 5.18 dan 5.19. Tentu saja, perlu untuk menentukan nilai untuk ε untuk masing-masing komponen pada kedua panjang gelombang. Pada umumnya, untuk campuran komponen n, absorbansi harus diukur pada n panjang gelombang yang berbeda.

Contoh 6

Konsentrasi Fe^{3+} dan Cu^{2+} dalam campuran dapat ditentukan setelah mereka reaksi dengan hexacyanoruthenate (II), $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$, yang membentuk suatu kompleks biru ungu dengan Fe^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$), dan kompleks hijau pucat dengan Cu^{2+} ($\lambda_{\text{max}} = 396 \text{ nm}$). Absorptivitas molar

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) untuk logam kompleks pada dua panjang gelombang dirangkum dalam tabel berikut.

Tabel 5.5 Absorptivitas molar

	ϵ_{550}	ϵ_{396}
Fe^{3+}	9970	84
Cu^{2+}	34	856

Ketika sampel yang mengandung Fe^{3+} dan Cu^{2+} dianalisis dalam sel dengan panjang jalur yang dari 1,00 cm, absorbansi pada 550 nm adalah 0,183, dan absorbansi pada 396 nm 0,109. Berapa konsentrasi molar dari Fe^{3+} dan Cu^{2+} dalam sampel?

Solusi

Mensubstitusikan nilai-nilai yang diketahui dalam persamaan 5.18 dan 5.19 memberikan

$$A_{550} = 0.183 = 9970C_{\text{Fe}} + 34C_{\text{Cu}}$$

$$A_{396} = 0.109 = 84C_{\text{Fe}} + 856C_{\text{Cu}}$$

Untuk menentukan C_{Fe} dan C_{Cu} kita memecahkan persamaan pertama untuk C_{Cu}

$$C_{\text{Cu}} = \frac{0.183 - 9970C_{\text{Fe}}}{34}$$

dan menggantikan hasilnya ke dalam persamaan kedua

$$0.109 = 84C_{\text{Fe}} + 856 \left(\frac{0.183 - 9970C_{\text{Fe}}}{34} \right) = 4.607 - (2.51 \times 10^5)C_{\text{Fe}}$$

Pemecahan untuk C_{Fe} memberikan konsentrasi Fe^{3+} sebagai $1,80 \times 10^{-5} \text{ M}$. Menggantikan konsentrasi ini kembali ke dalam persamaan untuk absorbansi campuran di sebuah panjang gelombang 396 nm memberikan konsentrasi Cu^{2+} sebagai $1,26 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Untuk mendapatkan hasil dengan akurasi yang baik dan presisi dua panjang gelombang harus dipilih sehingga $\epsilon_X > \epsilon_Y$ pada satu panjang gelombang dan $\epsilon_X < \epsilon_Y$ pada panjang gelombang lain.

Ketepatan optimal diperoleh ketika perbedaan absorptivities molar seluas mungkin. Salah satu metode untuk mencari panjang gelombang optimal, plot ϵ_X/ϵ_Y sebagai fungsi dari panjang gelombang dan tentukan

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

panjang gelombang di mana ϵ_X/ϵ_Y mencapai nilai maksimum dan minimum¹³.

Dua metode tambahan untuk menentukan komposisi campuran yang telah diberikan. Dalam analisis regresi linier multi panjang gelombang (MLRA) absorbansi dari campuran ini dibandingkan dengan larutan standar di beberapa panjang gelombang. Jika A_{SX} dan A_{SY} adalah absorbansi larutan standar komponen X dan Y pada setiap panjang gelombang, maka

$$A_{SX} = \epsilon_X b C_{SX} \quad 5.20$$

$$A_{SY} = \epsilon_Y b C_{SY} \quad 5.21$$

dimana C_{SX} dan C_{SY} adalah konsentrasi X dan Y dalam larutan standar. Memecahkan persamaan 5.20 dan 5.21 untuk ϵ_X dan ϵ_Y , mengganti ke dalam persamaan 5.18 (penunjukan panjang gelombang dapat dijatuhkan), dan menata ulang memberikan

$$\frac{A_m}{A_{SX}} = \frac{C_X}{C_{SX}} + \left(\frac{C_Y}{C_{SY}}\right) \frac{A_{SY}}{A_{SX}}$$

Untuk menentukan C_X dan C_Y , absorbansi campuran dan absorbansi dari larutan standar solusi diukur pada beberapa panjang gelombang. Plotting A_m/A_{SX} vs A_{SY}/A_{SX} memberikan garis lurus dengan kemiringan C_Y/C_{SY} dan y-intercept dari C_X/C_{SX} .

Metode standar adisi umumnya (GSAM) memperluas analisis campuran untuk situasi di mana mencegahefek matriks penentuan ϵ_X dan ϵ_Y menggunakan standards eksternal. Ketika menambahkan konsentrasi analit yang dikenal dengan larutan yang mengandung konsentrasi yang tidak diketahui dari analit, konsentrasi biasanya tidak aditif (lihat pertanyaan 9 dalam Bab 5). Kekekalan massa, bagaimanapun, selalu dipatuhi. Persamaan 5.21 dapat ditulis dalam bentuk mol, n, dengan menggunakan hubungan

$$c = \frac{n}{V} \quad 5.22$$

di mana V adalah volume total larutan. Mensubstitusikan Persamaan 22 menjadi 5.21 memberikan

$$Q_{\lambda 1} = V(A_m)_{\lambda 1} b n_X + (\epsilon_Y)_{\lambda 1} b n_Y \quad 5.23$$

$$Q_{\lambda 2} = V(A_m)_{\lambda 2} = (\epsilon_X)_{\lambda 2} b n_X + (\epsilon_Y)_{\lambda 2} b n_Y \quad 5.24$$

di mana Q adalah absorbansi volume dikoreksi. Jika standar ditambahkan ke sampel, mol peningkatan X dan Y oleh sejumlah Δn_X dan Δn_Y , dan baru volume terkoreksi absorbansi yang

$$(Q_{\lambda 1})' = (\varepsilon_X)_{\lambda 1} b(n_X + \Delta n_X) + (\varepsilon_Y)_{\lambda 1} b(n_Y + \Delta n_Y) \quad 5.25$$

$$(Q_{\lambda 2})' = (\varepsilon_X)_{\lambda 2} b(n_X + \Delta n_X) + (\varepsilon_Y)_{\lambda 2} b(n_Y + \Delta n_Y) \quad 5.26$$

Mengurangkan persamaan 5.23 dari 5.25, dan 5.24 dari 5.26 memberikan

$$\Delta Q_{\lambda 1} = (\varepsilon_X)_{\lambda 1} b \Delta n_X + (\varepsilon_Y)_{\lambda 1} b \Delta n_Y$$

$$\Delta Q_{\lambda 2} = (\varepsilon_X)_{\lambda 2} b \Delta n_X + (\varepsilon_Y)_{\lambda 2} b \Delta n_Y$$

Nilai untuk $(\varepsilon_X)_{\lambda 1}$, $(\varepsilon_Y)_{\lambda 1}$, $(\varepsilon_X)_{\lambda 2}$, dan $(\varepsilon_Y)_{\lambda 2}$ diperoleh dengan memplot $\Delta Q_{\lambda 1}$ dibandingkan Δn_X , $\Delta Q_{\lambda 1}$ dibandingkan Δn_Y , $\Delta Q_{\lambda 2}$ dibandingkan Δn_X , dan $\Delta Q_{\lambda 2}$ dibandingkan Δn_Y dan menentukan lereng. Persamaan 5.23 dan 5.24 kemudian dapat diselesaikan untuk menentukan n_X dan n_Y .

5.17 Aplikasi kualitatif

Sebagaimana dibahas sebelumnya dalam Bab 2, ultraviolet, penyerapan tampak dan pita inframerah hasil dari penyerapan radiasi elektromagnetik oleh elektron valensi tertentu atau ikatan. Energi di mana penyerapan terjadi, serta intensitas penyerapan, separohnya ditentukan penyerapan oleh lingkungan kimia. Misalnya, benzena memiliki beberapa pita penyerapan ultraviolet karena transisi $\pi \rightarrow \pi^*$. Posisi dan intensitas dari dua band ini, 203.5 nm ($\varepsilon = 7400$) dan 254 nm ($\varepsilon = 204$), sangat sensitif terhadap substitusi untuk Asam benzoat, di mana kelompok asam karboksilat menggantikan salah satu hidrogen aromatik dua beralih ke panjang gelombang 230 nm ($\varepsilon = 11.600$) dan 273 nm ($\varepsilon = 970$). Beberapa aturan telah dikembangkan untuk membantu dalam menghubungkan antara pita penyerapan UV/Vis terhadap struktur kimia.

Korelasi serupa telah dikembangkan untuk menentukan struktur menggunakan penyerapan pita inframerah. Misalnya karbonil, $C = O$, peregangan sangat sensitif kelompok fungsional yang berdekatan, yang terjadi pada 1650 cm^{-1} untuk asam, 1700 cm^{-1} untuk keton, dan 1800 cm^{-1} untuk asam klorida. Interpretasi kualitatif manual Spektrum UV/Vis dan IR menerima cakupan yang memadai di tempat lain dalam kurikulum kimia, terutama dalam kimia organik dan karenanya tidak dibahas lebih lanjut dalam teks ini.

Dengan ketersediaan akuisisi data dan penyimpanan mungkin untuk membangun perpustakaan database spektrum referensi standar. Ketika

spektrum yang tidak diketahui senyawa diperoleh, identitas sering dapat ditentukan dengan mencari melalui perpustakaan spektrum acuan. Proses ini dikenal sebagai pencarian spektral. Perbandingan yang dibuat oleh suatu algoritma yang menghitung selisih kumulatif antara absorbansi sampel dan spektrum referensi. Sebagai contoh, salah satu algoritma sederhana menggunakan persamaan berikut

$$D = \sum_{i=1}^n |(A_s)_i - (A_r)_i|$$

di mana D adalah perbedaan kumulatif, Seperti adalah absorbansi sampel pada panjang gelombang atau bilangan gelombang i , A_r adalah absorbansi senyawa referensi di panjang gelombang yang sama atau bilangan gelombang, dan n adalah jumlah poin spektrum yang digitalkan. Perbedaan kumulatif dihitung untuk setiap referensi spektrum. Senyawa referensi dengan nilai terkecil dari D menyediakan terdekat sesuai dengan senyawa yang tidak diketahui. Akurasi pencarian spektral dibatasi oleh jumlah dan jenis senyawa yang terdapat dalam perpustakaan dan oleh efek dari matriks sampel pada spektrum.

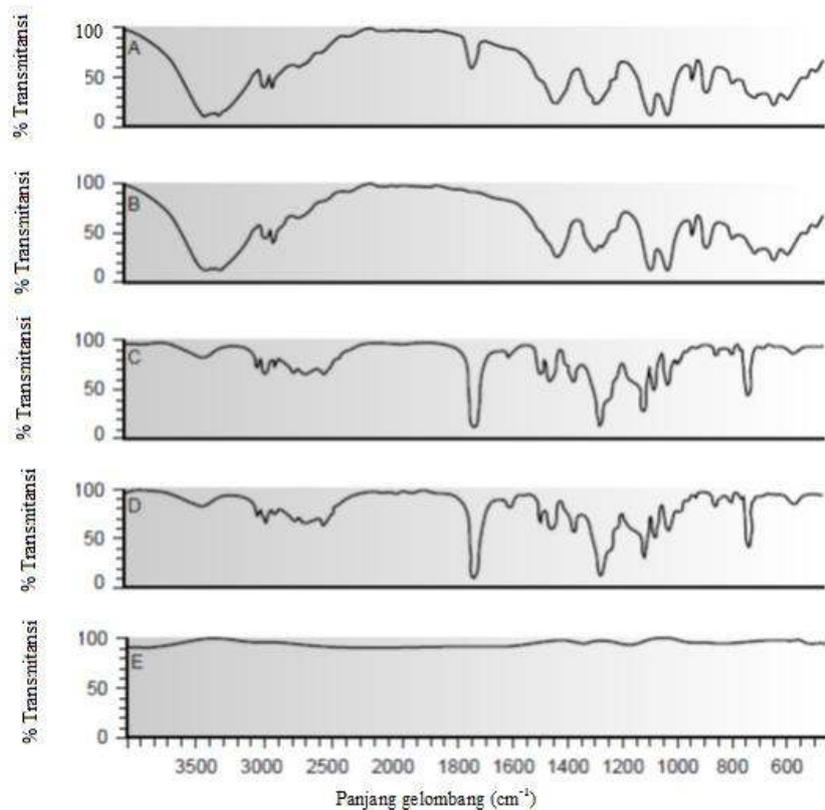
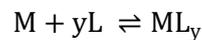
Keuntungan lain dari akuisisi data adalah kemampuan untuk mengurangi satu spektrum dari yang lain. Bila digabungkan dengan pencarian spektral dimungkinkan, dengan berulang kali mencari dan mengurangi spektrum acuan, untuk menentukan identitas beberapa komponen dalam sampel tanpa memerlukan langkah pemisahan sebelumnya. Contoh ditunjukkan pada Gambar 20 di mana komposisi dua komponen campuran yang terdiri dari hidroklorida manitol dan kokain telah diidentifikasi dengan mencari berturut-turut dan pengurangan. Gambar 20a menunjukkan spektrum campuran. Sebuah pencarian dari perpustakaan spektral memilih manitol (Gambar 20b) sebagai kemungkinan komponen campuran. Pengurangan hanya meninggalkan residu spektrum manitol ini dari campuran itu (Gambar 20e).

5.18 Karakterisasi Aplikasi

Penyerapan molekul, terutama dalam kisaran UV/Vis, telah digunakan untuk bermacam-macam studi karakterisasi yang berbeda, termasuk menentukan stoikiometri logam-ligan kompleks dan konstanta kesetimbangan. Kedua contoh dibahas dalam bagian ini.

5.18.1 Stoikiometri dari Kompleks Metal-Ligand

Stoikiometri bentuk umum untuk reaksi ligan logam-kompleksasi sebagai berikut;



Gambar 5.20: Spectral mencari dan stripping dianalisis campuran manitol dan kokain hidroklorida. (a) spektrum IR untuk campuran, (b) Perpustakaan IR spektrum manitol, (c) Hasil mengurangi ini spektrum IR manitol dari yang campuran; (d) Perpustakaan IR spektrum untuk kokain hydrochloride, (e) Hasil mengurangi spektrum hidroklorida kokain dari Campuran spektrum IR ini dapat ditentukan oleh salah satu dari tiga metode: metode variasi kontinu, metode mol-rasio, dan metode lereng-rasio.

Dari tiga metode, metode variasi kontinu, juga disebut Metode Jobs, adalah yang paling populer. Dalam metode ini serangkaian larutan disiapkan seperti total mol logam dan ligan, n_{tot} , dalam setiap larutan

adalah sama. Dengan demikian, jika $(n_M)_i$ dan $(n_L)_i$ masing-masing adalah, mol logam dan ligan dalam larutan ke- i , kemudian

$$n_{tot} = (n_M)_i + (n_L)_i$$

Jumlah relatif dari ligan dan logam dalam larutan setiap dinyatakan sebagai mol fraksi ligan, $(X_L)_i$, dan fraksi mol logam, $(X_M)_i$,

$$(X_L)_i = \frac{(n_L)_i}{n_{tot}}$$

$$(X_M)_i = 1 - (X_L)_i = \frac{(n_M)_i}{n_{tot}}$$

Konsentrasi kompleks logam-ligan ditentukan oleh reagen pembatas, dengan konsentrasi terbesar terjadi ketika logam dan ligan yang dicampur secara stoikiometri. Jika reaksi dipantau pada panjang gelombang di mana hanya kompleks logam-ligan menyerap, sebidang absorbansi versus fraksi mol ligan akan menunjukkan dua cabang linear: satu ketika ligan adalah reagen pembatas dan kedua ketika logam adalah reagen pembatas. Perpotongan kedua cabang terjadi ketika stoikiometri pencampuran logam dan ligan tercapai. Fraksi mol ligan di persimpangan ini digunakan untuk menentukan nilai y untuk logam-ligan kompleks, ML_y .

$$y = \frac{n_L}{n_M} = \frac{X_L}{X_M} = \frac{X_L}{1 - X_L}$$

Jika tidak ada panjang gelombang di mana hanya kompleks logam-ligan menyerap, maka absorbansi diukur harus dikoreksi untuk absorbansi yang akan dihambat jika logam dan ligan tidak bereaksi membentuk ML_y .

$$A_{corr} = A_{meas} - \epsilon_M b C_M - \epsilon_L b C_L$$

Pada dasarnya, absorbansi terkoreksi memberikan perubahan absorbansi karena pembentukan dari kompleks logam-ligan. Sebuah contoh dari penerapan metode variasi kontinyu ditunjukkan pada Contoh 7.

Contoh 7

Untuk menentukan rumus untuk kompleks antara Fe^{2+} dan o-fenantrolin, serangkaian larutan disiapkan di mana konsentrasi total logam dan ligan dipertahankan konstan pada $3,15 \times 10^{-4}$ M. Absorbansi masing-masing larutan diukur pada panjang gelombang 510 nm. Menggunakan data berikut, menentukan formula untuk kompleks.

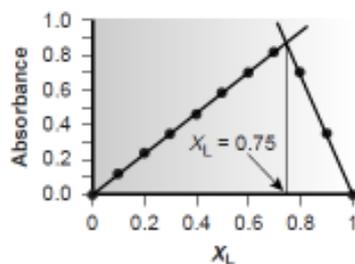
5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

Tabel 5.6 Absorpsi kompleks

X_L	Absorbansi	X_L	Absorbansi
0.0	0.000	0.6	0.693
0.1	0.116	0.7	0.809
0.2	0.231	0.8	0.693
0.3	0.347	0.9	0.347
0.4	0.462	1.0	0.000
0.5	0.578		

Jawab

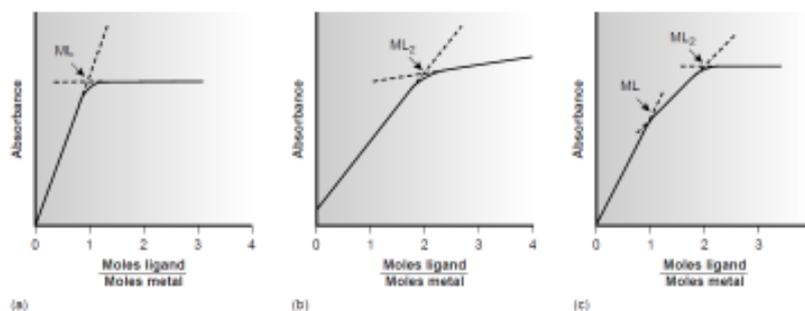
Untuk menentukan rumus kompleks, kita plot absorbansi terhadap tahi alat fraksi ligan, memperoleh hasil yang ditunjukkan dalam grafik.



Absorbansi maksimal ditentukan oleh ekstrapolasi dua linear bagian dari plot. Perpotongan garis ekstrapolasi sesuai dengan mol fraksi ligan 0,75. Pemecahan untuk nilai y memberikan

$$y = \frac{X_L}{1 - X_L} = \frac{0.75}{1 - 0.75} = 3$$

dan, rumus untuk kompleks logam-ligan adalah $\text{Fe}(\text{o-fenantrolin})_3^{2+}$.



Gambar 5.21: Plot Mole-rasio digunakan untuk menentukan stoikiometri dari ligan logam- kompleksasi reaksi.

Beberapa tindakan pencegahan yang diperlukan bila menggunakan metode variasi kontinyu. Pertama, metode variasi kontinyu mensyaratkan bahwa satu logam-ligankompleks akan terbentuk. Untuk menentukan apakah kondisi ini benar, plot absorbansi vs X_L harus dibangun untuk panjang gelombang yang berbeda dan untuk berbagai nilai n_{tot} . Jika serapan maksimum tidak terjadi pada nilai yang sama X_L untuk setiap set kondisi, maka lebih dari satu logam-ligan kompleks harus hadir. Sebuah tindakan pencegahan kedua adalah bahwa kompleks logam-ligan harus mematuhi hukum Beer untuk rentang konsentrasi yang digunakan dalam membangun plot absorbansi vs X_L . Ketiga, jika konstanta pembentukan kompleks logam-ligan ini relatif kecil, plot absorbansi vs X_L dapat menunjukkan kelengkungan signifikan. Dalam hal ini sering sulit untuk menentukan stoikiometri dengan ekstrapolasi. Akhirnya, karena stabilitas dari kompleks logam-ligan dapat dipengaruhi oleh kondisi larutan, komposisi dari larutan harus hati-hati dikendalikan. Ketika ligan adalah basa lemah, misalnya, larutan harus dibuffer ke pH yang sama.

Dalam metode rasio mol-mol satu reaktan, biasanya logam, diadakan konstan, sedangkan mol reaktan lainnya bervariasi. Absorbansi dimonitor pada panjang gelombang di mana kompleks logam-ligan menyerap. Sebuah plot absorbansi sebagai fungsi dari rasio mol ligan-ke-logam (n_L/n_M) memiliki dua cabang linear yang berpotongan pada rasio mol sesuai dengan formula kompleks. Gambar 34a menunjukkan plot mol-rasio untuk pembentukan kompleks 1:1 dimana absorbansi dimonitor pada panjang gelombang di mana hanya diserap kompleks. Gambar 34b menunjukkan plot mol-rasio 1:2 kompleks di mana logam, ligan, dan kompleks menyerap pada panjang gelombang yang dipilih. Berbeda dengan metode variasi kontinyu, metode mol-rasio dapat digunakan untuk reaksi kompleksasi yang terjadi secara bertahap, asalkan molar absorptivities dari logam-ligan kompleks berbeda dan konstanta pembentukan cukup berbeda. Sebuah plot mol-rasio khas untuk pembentukan bertahap dari ML dan ML_2 ditampilkan dalam Gambar 34c.

Kedua metode variasi kontinyu dan metode mol-rasio bergantung pada ekstrapolasi data absorbansi dikumpulkan dalam kondisi di mana hubungan linear ada antara absorbansi dan jumlah relatif dari logam dan ligan. Ketika kompleks logam-ligan sangat lemah, sebidang absorbansi vs X_L atau n_L/n_M dapat melengkung, sehingga mustahil untuk menentukan stoikiometri dengan ekstrapolasi. Dalam hal ini rasio kemiringan dapat digunakan.

Dalam metode lereng-rasio dua set larutan yang disiapkan. Set pertama terdiri dari jumlah konstan logam dan sejumlah variabel ligan,

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

yang dipilih seperti bahwa konsentrasi total logam, C_M , jauh lebih besar daripada konsentrasi total ligan, C_L . Dalam kondisi seperti ini kita dapat mengasumsikan bahwa pada dasarnya semua ligan dikomplekskan. Konsentrasi kompleks logam-ligan bentuk umum M_xL_y adalah

$$[M_xL_y] = \frac{C_L}{y}$$

Jika absorbansi dimonitor pada panjang gelombang di mana hanya M_xL_y menyerap, maka

$$A = \varepsilon b [M_xL_y] = \frac{\varepsilon b C_L}{y}$$

dan plot absorbansi dibandingkan C_L akan linear dengan kemiringan, s_L , dari

$$s_L = \frac{\varepsilon b}{y}$$

Satu set kedua solusi disiapkan dengan konsentrasi tetap ligan yang jauh lebih besar daripada konsentrasi variabel dari logam, sehingga

$$[M_xL_y] = \frac{C_M}{x}$$

$$A = \varepsilon b [M_xL_y] = \frac{\varepsilon b C_M}{x}$$

$$s_M = \frac{\varepsilon b}{x}$$

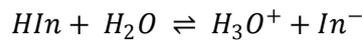
Rasio mol ligan-logam untuk-ditentukan dari rasio dari dua lereng.

$$\frac{s_M}{s_L} = \frac{\varepsilon b/x}{\varepsilon b/y} = \frac{y}{x}$$

Sebuah asumsi penting dalam metode lereng-rasio adalah bahwa reaksi kompleksasi terus selesai dalam adanya kelebihan yang cukup besar dari logam atau ligan. Metode lereng-rasio ini juga terbatas pada sistem yang mematuhi hukum Beer dan di mana hanya sebuah kompleks tunggal terbentuk.

5.18.2 Penentuan Konstanta Keseimbangan

Aplikasi lain yang penting dari penyerapan molekul adalah penentuan konstanta keseimbangan. Mari kita menganggap, sebagai contoh sederhana, reaksi asam basa bentuk umum



dimana HIn dan In⁻ adalah asam lemah dan bentuk konjugat basa lemah dari visual asam-basa indikator. Konstanta kesetimbangan untuk reaksi ini adalah

$$K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$$

Untuk menentukan nilai konstanta kesetimbangan, kita siapkan solusi di mana reaksi ada dalam keadaan keseimbangan dan menentukan konsentrasi kesetimbangan dari H₃O⁺, HIn, dan In⁻. Konsentrasi H₃O⁺ mudah ditentukan dengan mengukur pH larutan ini, sedangkan konsentrasi HIn dan In⁻ dapat ditentukan oleh mengukur absorbansi larutan itu.

Jika kedua HIn dan In⁻ menyerap pada panjang gelombang yang dipilih, kemudian kita tahu bahwa

$$A = \epsilon_{HIn} b [HIn] + \epsilon_{In^-} b [In^-] \quad 5.27$$

dimana ϵ_{HIn} dan ϵ_{In^-} adalah absorptivities molar untuk HIn dan In⁻. Konsentrasi total indikator, C, diberikan oleh persamaan keseimbangan massa

$$C = [HIn] + [In^-] \quad 5.28$$

Memecahkan persamaan 5.28 untuk [HIn] dan menggantikannya ke dalam persamaan 5.27 memberikan

$$A = \epsilon_{HIn} b (C - [In^-]) + \epsilon_{In^-} b [In^-]$$

yang disederhanakan menjadi

$$A = \epsilon_{HIn} b C - \epsilon_{HIn} b [In^-] + \epsilon_{In^-} b [In^-] \\ A = A_{HIn} + b [In^-] (\epsilon_{In^-} - \epsilon_{HIn}) \quad 5.29$$

dimana A_{HIn} , yang sama dengan $\epsilon_{HIn} b C$, adalah absorbansi ketika pH asam cukup bahwa pada dasarnya semua indikator hadir sebagai HIn. Memecahkan persamaan 5.29 untuk konsentrasi dalam memberikan

$$[In^-] = \frac{A - A_{HIn}}{b(\epsilon_{In^-} - \epsilon_{HIn})} \quad 5.30$$

Dengan cara yang sama, kita dapat memperoleh persamaan yang sama untuk konsentrasi dari HIn, dengan demikian

$$[HIn] = \frac{A_{In^-} - A}{b(\epsilon_{In^-} - \epsilon_{HIn})} \quad 5.31$$

dimana A_{In} , yang sama dengan $\epsilon_{In}bC$, adalah absorbansi ketika pH dasar cukup bahwa hanya dalam berkontribusi terhadap absorbansi. Mengganti persamaan 5.30 dan 5.31 ke dalam ekspresi untuk konstanta kesetimbangan HIn memberikan

$$K_a = [H_3O^+] \left(\frac{A - A_{HIn}}{A_{In} - A} \right) \quad 5.32$$

Menggunakan persamaan 5.32, nilai K_a dapat ditentukan dalam salah satu dari dua cara. Pendekatan paling sederhana adalah mempersiapkan tiga larutan, masing-masing berisi jumlah sama, C , indikator. pH satu larutan dibuat cukup asam yang $[HIn] \gg [In^-]$. Absorbansi larutan ini memberi A_{HIn} . Nilai A_{In} ditentukan dengan mengatur pH dari larutan kedua sehingga $[In^-] \gg [HIn]$. Akhirnya, pH dari larutan ketiga disesuaikan dengan nilai menengah, pH dan absorbansi A , dicatat. Nilai K_a kemudian dapat dihitung dengan membuat substitusi sesuai ke dalam persamaan 5.32.

Contoh 8

Konstanta keasaman untuk indikator asam-basa ditentukan dengan menyiapkan tiga larutan, masing-masing memiliki konsentrasi indikator total $5,00 \times 10^{-3}$ M. Larutan pertama dibuat sangat asam dengan HCl dan memiliki absorbansi 0,250. Larutan kedua dibuat sangat dasar dan memiliki absorbansi 1,40. pH dari larutan ketiga diukur pada 2,91, dengan absorbansi 0,662. Berapa nilai K_a untuk indikator?

Solusi

Nilai K_a ditentukan dengan membuat substitusi yang sesuai ke 5.32; sehingga

$$K_a = (1,23 \times 10^{-3}) \left(\frac{0,662 - 0,250}{1,40 - 0,662} \right) = 6,87 \times 10^{-4}$$

Pendekatan kedua adalah untuk mempersiapkan serangkaian larutan, masing-masing berisi jumlah yang sama indikator. Dua larutan yang digunakan untuk menentukan nilai untuk A_{HIn} dan A_{In} . Menulis ulang persamaan 25 dalam bentuk logaritma dan menata ulang

$$\log \left(\frac{A - A_{HIn}}{A_{In} - A} \right) = pH - pK_a$$

menunjukkan bahwa sebidang $\log [(A - A_{HIn})/(A_{In} - A)]$ vs pH adalah linier, dengan kemiringan +1 dan y-intercept dari $-pK_a$. Dalam mengembangkan pengobatan untuk menentukan konstanta kesetimbangan, kita memiliki dianggap sebagai sistem yang relatif

sederhana di mana absorbansi HIn dan In^- adalah mudah diukur, dan yang mudah untuk menentukan konsentrasi H_3O^+ . Selain itu reaksi asam-basa, pendekatan yang sama dapat diterapkan untuk reaksi apapun dari bentuk umum



termasuk logam-ligan kompleksasi dan reaksi redoks, asalkan konsentrasi produk, Z , dan salah satu reaktan dapat ditentukan secara spektrofotometri dan konsentrasi reaktan lainnya dapat ditentukan dengan metode lain. Dengan modifikasi yang tepat, sistem lebih-rumit, satu atau lebih dari parameter tidak dapat diukur, juga dapat diperlakukan.

5.19 Evaluasi

Skala penyerapan

Operasi UV/Vis molekuler secara rutin digunakan untuk analisis analit runtu (*trace*) di makro dan meso sampel. Analit besar dan kecil dapat ditentukan dengan mengencerkan sampel sebelum analisis, dan berkonsentrasi sampel memungkinkan untuk analisis analit ultratrace. Skala operasi untuk penyerapan inframerah umumnya lebih miskin daripada untuk penyerapan UV / Vis.

5.19.1 Akurasi

Dalam kondisi normal kesalahan relatif 1-5% yang mudah diperoleh dengan penyerapan UV/Vis. Akurasi biasanya dibatasi oleh kualitas blanko. Contoh dari jenis masalah yang mungkin ditemui termasuk keberadaan partikulat dalam sampel yang tersebar radiasi dan interferents yang bereaksi dengan reagen analitis. Dalam kasus terakhir interferant dapat bereaksi untuk membentuk spesies menyerap, sehingga menimbulkan kesalahan determinate positif. Interferents juga dapat mencegah analit dari bereaksi, mengarah ke kesalahan determinate negatif. Dengan perawatan, dimungkinkan untuk meningkatkan akurasi analisis cukup besar.

5.19.2 Presisi

Dalam spektroskopi penyerapan, presisi dibatasi oleh kesalahan tak tentu, atau instrumental "noise," diperkenalkan ketika mengukur absorbansi. Ketelitian umumnya lebih buruk dengan absorbansi sangat rendah karena ketidakpastian membedakan perbedaan kecil antara P_0 dan P_T , dan absorbansi yang sangat tinggi ketika P_T mendekati 0. Kami

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

harapkan, oleh karena itu, presisi yang akan bervariasi dengan transmitansi.

Tabel 5.7: Efek Kesalahan Instrumental tak tentu pada Ketidakpastian relatif dalam Konsentrasi

Kategori	Sumber kesalahan tak tentu	Persamaan untuk ketidakpastian relative dalam konsentrasi
$S_T = k_1$	Resolusi pembacaan %T, noise pada detector termal	$\frac{S_C}{C} = \frac{0.434k_1}{T \log T}$
$S_T = k_2\sqrt{T^2 + T}$	Noise pada detector foton	$\frac{S_C}{C} = \frac{0.434k_1}{\log T} \sqrt{1 + \frac{1}{T}}$
$S_T = k_3T$	Keberadaan sel sampel, fluktuasi intensitas sumber	$\frac{S_C}{C} = \frac{0.434k_3}{\log T}$

Kita dapat memperoleh ekspresi antara presisi dan transmitansi dengan menerapkan propagasi ketidakpastian seperti yang dijelaskan dalam Bab 4. Untuk melakukannya kita menulis Beer hukum sebagai

$$C = -\frac{1}{\epsilon b} \log T \tag{5.33}$$

Menggunakan Tabel 4.9, ketidakpastian mutlak dalam konsentrasi, s_C , diberikan sebagai

$$S_C = -\frac{0.434}{\epsilon b} \times \frac{S_T}{T} \tag{5.34}$$

dimana s_T adalah ketidakpastian mutlak untuk transmitansi. Membagi persamaan 5.34 persamaan 5.33 memberikan ketidakpastian relatif dalam konsentrasi, s_C/C , seperti

$$\frac{S_C}{C} = \frac{0.434S_T}{T \log T}$$

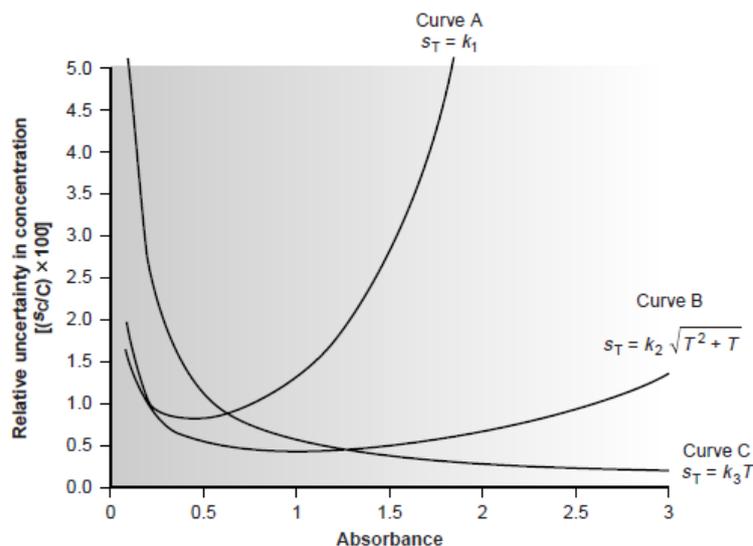
Dengan demikian, jika s_T diketahui, ketidakpastian relatif dalam konsentrasi dapat ditentukan untuk transmitansi apapun.

Menghitung ketidakpastian relatif dalam konsentrasi rumit oleh faktas_T yang mungkin merupakan fungsi dari transmitansi. Tiga kategori tak tentu kesalahan instrumen telah dobservasi. Tabel 5.8 memberikan ringkasan inikategori. Sebuah s_T konstan diamati untuk ketidakpastian yang berhubungan dengan bacaan% T dari skala satu meter analog atau digital. Nilai-nilai yang khas adalah ± 0,2-0,3% (k1 dari± untuk skala analog) 0,002-0,003, dan ± 0,001% (k1 dari ± 0.00001) untuk skala

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

digital. Sebuah s_T konstan juga diamati untuk transduser termal digunakan dalam spektrofotometer inframerah. Efek dari s_T konstan pada ketidakpastian relatif dalam konsentrasi ditunjukkan oleh kurva A pada Gambar 35. Perhatikan bahwa ketidakpastian relatif sangat besar untuk absorbansi baik tinggi dan rendah, mencapai minimum ketika absorbansi adalah 0,434. Ini sumber kesalahan tak tentu penting bagi inframerah spektrofotometer UV dan untuk merah / Vis spektrofotometer. Untuk memperoleh ketidakpastian relatif dalam konsentrasi $\pm 1-2\%$, absorbansi harus dijaga antara 0,1 dan 1.

Nilai dari s_T adalah fungsi kompleks transmitansi ketika kesalahan tak tentu didominasi oleh kebisingan yang terkait dengan transduser foton. Kurva B di Gambar 5.22 menunjukkan bahwa ketidakpastian relatif dalam konsentrasi sangat besar untuk absorbansi rendah, namun kurang dipengaruhi oleh absorbansi yang lebih tinggi. Meskipun relatif ketidakpastian mencapai minimum ketika absorbansi adalah 0,96, ada sedikit perubahan dalam ketidakpastian relatif untuk absorbansi antara 0,5 dan 2. Ini sumber Indeks



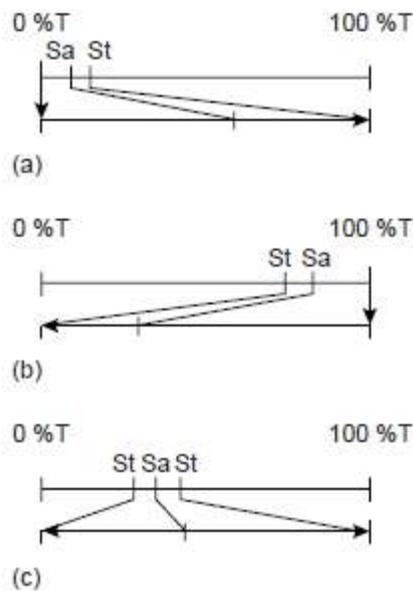
Gambar 5.22 Relatif ketidakpastian untuk penyerapan spektrofotometri sebagai fungsi absorbansi untuk tiga kategori tak tentu berperan kesalahan (lihat Tabel 8 untuk persamaan).

Ini sumber kesalahan tak tentu umumnya membatasi presisi berkualitas tinggi UV/Vis spektrofotometer untuk pertengahan-ke-tinggi absorbansi.

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

Akhirnya, nilai s_T secara langsung sebanding dengan transmitansi untuk tdk karena fluktuasi dalam intensitas sumber kesalahan dan ketidakpastian dalam posisi sel sampel dalam spektrometer. Yang terakhir adalah sangat penting karena sifat optik dari setiap sel sampel tidak seragam. Akibatnya, reposisi sel sampel dapat menyebabkan perubahan dalam intensitas radiasi yang ditransmisikan. Sebagai ditunjukkan oleh kurva C pada Gambar 5.22, dampak dari sumber kesalahan tak tentu adalah hanya penting pada absorbansi rendah. Ini sumber kesalahan tak tentu biasanya faktor pembatas berkualitas tinggi UV/Vis spektrofotometer ketika absorbansi relatif kecil.

Ketika ketidakpastian relatif dalam konsentrasi dibatasi oleh resolusi T% pembacaan, ketepatan analisis dapat ditingkatkan dengan mendefinisikan ulang standard digunakan untuk mendefinisikan 100% T dan 0% T. Biasanya 100% T didirikan menggunakan kosong, dan T 0% didirikan saat menggunakan rana untuk mencegah radiasi dari sumber mencapai detektor. Ketika absorbansi terlalu tinggi, presisi dapat ditingkatkan dengan mengatur ulang 100% T menggunakan larutan standar analit yang konsentrasinya kurang dari bahwa dari sampel (Gambar 23a). Untuk sampel yang absorbansi terlalu rendah, presisi dapat ditingkatkan dengan mendefinisikan ulang T 0%, dengan menggunakan larutan standar analit yang konsentrasi lebih besar dari analit (Gambar 23b). Dalam hal ini kalibrasi kurva diperlukan karena hubungan linear antara serapan dan konsentrasi tidak ada lagi. Presisi dapat lebih ditingkatkan dengan menggabungkan dua metode (Gambar 23c). Sekali lagi, kurva kalibrasi diperlukan karena hubungan antara serapan dan konsentrasi tidak lagi linear.



Gambar 5.23: Metode untuk meningkatkan presisi penyerapan pengukuran: (a) tinggi absorbansi Metode, (b) metode rendah absorbansi, dan (c) maksimum presisi metode. Singkatan: Sa = sampel, St = standar.

5.19.3 Sensitivitas

Sensitivitas analisis penyerapan molekul adalah setara dengan kemiringan kurva kalibrasi Beer's-hukum dan ditentukan oleh produk dari analit ini absorptivitas dan pathlength dari sel sampel. Sensitivitas ditingkatkan oleh memilih panjang gelombang ketika absorbansi maksimum atau dengan meningkatkan panjang lintasan.

5.19.4 Selektivitas

Selektivitas jarang masalah dalam spektrofotometri penyerapan molekul. Dalam banyak kasus adalah mungkin untuk menemukan panjang gelombang di mana hanya analit menyerap atau menggunakan reaksi kimia dengan cara sedemikian rupa sehingga analit adalah satu-satunya spesies yang menyerap pada panjang gelombang yang dipilih. Ketika dua atau lebih spesies berkontribusi dengan absorbansi diukur, analisis multikomponen masih mungkin, seperti ditunjukkan pada Contoh 6.

5.19.5 Waktu, Biaya, dan Peralatan

Analisis sampel dengan spektroskopi penyerapan molekul relatif cepat, meskipun waktu tambahan mungkin diperlukan jika diperlukan

menggunakan reaksi kimia untuk mengubah analit nonabsorbing menjadi menyerap bentuk. Biaya UV/Vis berkisar instrumentasi dari beberapa ratus dolar untuk, instrumen sederhana dioperasikan secara manual, satu-balok dilengkapi dengan kisi murah, untuk sebanyak \$ 50.000 untuk komputer yang dikendalikan, resolusi tinggi, double-beam instrumen dilengkapi dengan celah variabel dan operasi selama diperpanjang berbagai panjang gelombang. Transformasi Fourier spektrometer inframerah dapat diperoleh untuk sebagai sedikit sebagai \$ 15.000 - \$ 20.000, meskipun model yang lebih mahal yang tersedia.

5.20 Spektroskopi Serapan Atom

Serapan atom, bersama dengan emisi atom, pertama kali digunakan oleh Guystav Kirchhoff dan Robert Bunsen pada tahun 1859 dan 1860, sebagai sarana untuk identifikasi kualitatif atom. Meskipun emisi atom terus berkembang sebagai analitis teknik, kemajuan dalam serapan atom mendekam selama hampir satu abad. Modern spektroskopi serapan atom diperkenalkan pada tahun 1955 sebagai akibat dari independen karya A. Walsh dan CTJ Alkemade. 18 instrumen Komersial berada di tempat pada awal 1960-an, dan pentingnya serapan atom sebagai teknik analitis segera jelas. Spektrofotometer serapan atom dirancang menggunakan baik single-beam atau double-beam optik dijelaskan sebelumnya untuk spektrofotometer serapan molekul (lihat Gambar 5.12 dan 5.13). Namun demikian, beberapa penting perbedaan yang dipertimbangkan dalam bagian ini.

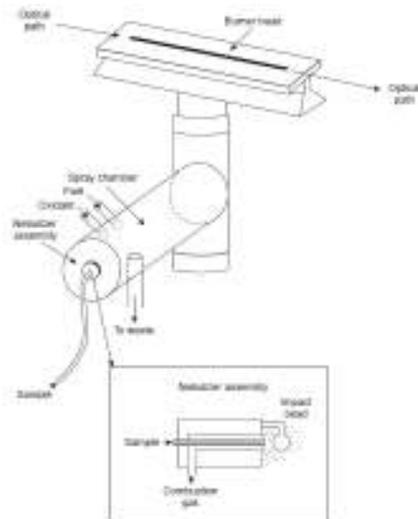
Perbedaan yang paling penting antara spektrofotometer untuk serapan atom dan satu untuk penyerapan molekul adalah kebutuhan untuk mengubah analit menjadi atom bebas. Proses konversi analit dalam padat, cair, atau larutan form atom gas bebas disebut atomisasi. Dalam kebanyakan kasus sampel mengandung analit mengalami beberapa bentuk persiapan sampel yang meninggalkan analit dalam larutan organik atau berair. Untuk alasan ini, hanya pengenalan sampel solusi dianggap dalam teks ini. Dua metode umum yang atomisasi digunakan: api atomisasi dan atomisasi electrothermal. Beberapa elemen diatomisasi menggunakan metode lain.

5.20.1 Atomizers Flame

Dalam atomisasi nyala sampel pertama-tama diubah menjadi kabut yang terdiri dari tetesan kecil larutan. Hal ini dicapai dengan menggunakan nebulizer perakitan mirip dengan yang ditampilkan dalam inset dengan Gambar 5.24. Sampel disedot ke dalam ruang semprot dengan melewati

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

aliran tekanan tinggi yang terdiri dari satu atau lebih gas pembakaran, melewati ujung tabung kapiler tenggelam dalam sampel. Dampaknya dari sampel dengan dampak manik-manik kaca menghasilkan kabut aerosol. Aerosol kabut bercampur dengan gas pembakaran di dalam ruang semprot sebelum diteruskan ke burner mana energi panas api yang desolvates kabut aerosol untuk aerosol kering kecil, partikel padat. Selanjutnya, energi panas volatilizes partikel, memproduksi uap yang terdiri dari spesies molekul, spesies ion, dan atom-atom bebas. Energi panas dalam atomisasi nyala disediakan oleh pembakaran suatu campuran bahan bakar-oksidan. Bahan bakar umum dan oksidan dan suhu normal rentang yang tercantum dalam Tabel 5.8. Dari jumlah tersebut, udara-asetilena dan nitrous oksida-acetylene api yang paling sering digunakan. Biasanya, bahan bakar dan oksidan dicampur dalam sekitar rasio stoikiometri, namun campuran bahan bakar yang kaya mungkin diinginkan untuk atom yang mudah teroksidasi. Desain yang paling umum untuk burner adalah slotburner yang ditunjukkan pada Gambar 5.24. Burner ini menyediakan panjang jalan panjang untuk pemantauan absorbansi dan api stabil.



Gambar 5.24: Perakitan atomisasi nyala dilengkapi dengan ruang semprot dan Slot burner. Inset menunjukkan perakitan nebulizer.

Kompur dipasang pada tahap adjustable yang memungkinkan seluruh perakitan burner bergerak secara horizontal dan vertikal. Penyesuaian horisontal perlu memastikan bahwa api sejajar dengan jalur optik instrumen. penyesuaian vertikal diperlukan untuk menyesuaikan ketinggian dalam api dari mana absorbansi dipantau. Hal ini penting

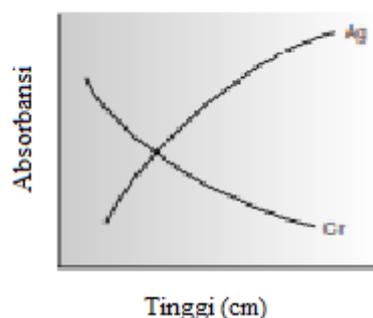
5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

karena dua proses bersaing mempengaruhi konsentrasi atom bebas dalam api. Sebuah waktu tinggal meningkat dalam hasil api dalam efisiensi atomisasi yang lebih besar, dengan demikian, produksi atom bebas meningkat dengan tinggi. Di sisi lain, waktu tinggal lebih lama dapat menyebabkan pembentukan oksida logam yang menyerap pada panjang gelombang yang berbeda dari atom. Untuk mudah teroksidasi logam, seperti Cr, konsentrasi atom bebas terbesar tepat di atas kepala burner. Untuk logam, seperti Ag, yang sulit untuk mengoksidasi, konsentrasi atom bebas meningkat terus dengan tinggi (Gambar 5.25). atom lain menunjukkan profil konsentrasi yang memaksimalkan pada ketinggian karakteristik.

Tabel 5.8: Bahan Bakar dan Oksidan Digunakan untuk api Pembakaran

Bahan bakar	Oksidan	Range temperatur
Gas alam	Udara	1700 - 1900
Hidrogen	Udara	2000 - 2100
Asitelen	Udara	2100 - 2400
Asitelen	Nitrous Oksida	2600 - 2800
Asitelen	Oksigen	3050 - 3150

Cara yang paling umum untuk memperkenalkan sampel ke dalam alat penyemprot api adalah aspirasi terus menerus, di mana sampel terus melewati burner sementara pemantauan absorbansi. Aspirasi kontinyu adalah sampel intensif, biasanya membutuhkan 2-5 mL sampel.



Gambar 5.25: Profil absorbansi untuk Ag dan Cr dalam api (flame) Spektroskopi Srapan Atom

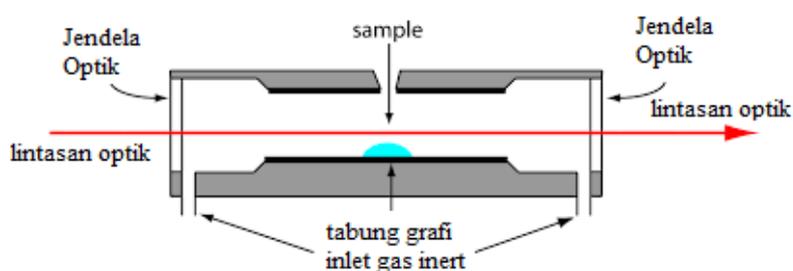
Api Microsampling menyediakan sarana untuk memperkenalkan sampel diskrit volume tetap dan bermanfaat bila volume sampel terbatas atau bila matriks sampel tidak sesuai dengan alat penyemprot api. Sebagai contoh, aspirasi terus menerus sampel mengandung konsentrasi tinggi padatan terlarut, seperti air laut, dapat menyebabkan membangun-

up dari deposito solid pada kepala burner. Deposito tersebut sebagian menghalangi api, menurunkan absorbansi. Api Microsampling dilakukan dengan menggunakan sebuah micropipet untuk menempatkan 50-250 μ L sampel dalam corong Teflon terhubung ke nebulizer, atau dengan mencelupkan tabung nebulizer ke sampel untuk waktu yang singkat. Sampling Dip biasanya dilakukan dengan sampler otomatis. Sinyal untuk flame Microsampling adalah puncak sementara yang tingginya atau daerah sebanding dengan jumlah analit yang disuntikkan.

Keuntungan utama dari api atomisasi adalah reproduktifitas dengan yang sampel dimasukkan ke dalam spektrofotometer. Kelemahan yang signifikan untuk atomizers api adalah bahwa efisiensi atomisasi mungkin sangat rendah. Hal ini dapat terjadi karena dua alasan. Pertama, mayoritas kabut aerosol yang dihasilkan selama nebulization terdiri dari tetesan yang terlalu besar untuk dibawa ke api oleh gas pembakaran. Akibatnya, sebanyak 95 % dari sampel tidak pernah mencapai api. Alasan kedua untuk efisiensi atomisasi miskin adalah bahwa volume besar gas pembakaran secara signifikan melemahkan sampel. Bersama-sama, kontribusi ini untuk efisiensi atomisasi mengurangi sensitivitas karena konsentrasi analit dalam api mungkin hanya $2,5 \times 10^{-6}$ dari larutan tersebut.¹⁹

5.20.2 Electrothermal Atomizers

Suatu peningkatan yang signifikan dalam sensitivitas dicapai dengan menggunakan resistif pemanasan di tempat api. Sebuah electrothermal alat penyemprot yang khas, juga dikenal sebagai **tungku grafit**, terdiri dari tabung grafit silinder.



Gambar 5.25: Diagram analisa electrothermal

1-3 cm, dan 3-8 mm (Gambar 5.25). Tabung grafit bertempat di sebuah ruang yang menutup ujung tabung dengan jendela optik transparan. Ruang ini juga memungkinkan untuk lewatnya aliran kontinu gas inert, melindungi tabung grafit dari oksidasi, dan menghapus produk gas yang

dihasilkan selama atomisasi. Sebuah catu daya yang digunakan untuk melewati arus melalui tabung grafit, sehingga pemanasan resistif .

Sampel antara 5 dan 50 μL yang disuntikkan ke dalam tabung grafit melalui lubang berdiameter kecil yang terletak di bagian atas tabung. Atomisasi dicapai dalam tiga tahap. Pada tahap pertama sampel dikeringkan menggunakan arus yang meningkatkan suhu tabung grafit untuk sekitar 110°C . Desolvasi meninggalkan sampel sebagai residu padat. Pada tahap kedua, yang disebut pengabuan, suhu meningkat menjadi $350\text{-}1200^\circ\text{C}$. Pada suhu ini, materi organik dalam sampel diubah menjadi CO_2 dan H_2O , dan bahan anorganik yang mudah menguap. Gas-gas ini dikeluarkan oleh aliran gas inert. Pada tahap akhir sampel dikabutkan dengan meningkatkan suhu cepat untuk $2000\text{-}3000^\circ\text{C}$. Hasilnya adalah puncak absorbansi sementara yang tinggi atau daerah sebanding dengan jumlah absolut analit disuntikkan ke dalam tabung grafit. Ketiga tahapan lengkap di sekitar 45-90 s, dengan sebagian besar waktu ini digunakan untuk pengeringan dan pengabuan sampel .

Atomisasi Electrothermal memberikan perbaikan yang signifikan dalam sensitivitas dengan menjebak analit gas dalam volume kecil dari tabung grafit. Konsentrasi analit dalam fase uap yang dihasilkan mungkin sebanyak 1000 kali lebih besar daripada yang dihasilkan oleh api atomization.²⁰ Peningkatan sensitivitas, dan perbaikan yang dihasilkan dalam batas deteksi, diimbangi oleh penurunan yang signifikan dalam presisi. Efisiensi atomisasi sangat dipengaruhi oleh kontak sampel dengan tabung grafit, yang sulit untuk mengontrol reproducibly .

Metode atomisasi Miscellaneous. Beberapa elemen dapat dikabutkan oleh reaksi kimia yang menghasilkan produk yang mudah menguap. Unsur-unsur seperti As, Se, Sb, Bi, Ge, Sn, Te, dan Pb membentuk hidrida mudah menguap ketika direaksikan dengan NaBH_4 dalam asam. Gas inert membawa hidrida stabil baik api atau tabung pengamatan kuarsa dipanaskan terletak di jalur optik. Mercury ditentukan dengan metode uap -dingin di mana ia direduksi menjadi raksa dengan SnCl_2 . Penguapan Hg dilakukan oleh gas inert untuk tabung pengamatan pemanas terletak di jalur optik instrumen .

5.21 Aplikasi Kuantitatif

Serapan atom baik menggunakan api atau electrothermal atomisasi banyak digunakan untuk analisis jejak logam dalam berbagai matriks sampel. Menggunakan analisis serapan atom untuk seng sebagai contoh, prosedur telah dikembangkan untuk penentuan dalam sampel yang

beragam seperti air dan air limbah, udara, darah, urin, jaringan otot, rambut, susu, sereal sarapan, shampoo, paduan, mandi plating industri, bensin, minyak, sedimen, dan batuan.

Mengembangkan metode serapan atom kuantitatif memerlukan beberapa pertimbangan, termasuk memilih metode atomisasi, memilih lebar panjang gelombang dan celah, mempersiapkan sampel untuk analisis, meminimalkan gangguan spektral dan kimia, dan memilih metode standardisasi. Masing-masing topik yang dipertimbangkan dalam bagian ini .

5.22 Atomisasi Api Versus Electrothermal

Pemilihan metode atomisasi ditentukan terutama oleh konsentrasi analit dalam sampel yang dianalisis. Karena sensitivitas yang lebih besar, batas deteksi untuk sebagian elemen secara signifikan lebih rendah bila menggunakan atomisasi electrothermal (Tabel 5.9). Presisi yang lebih baik bila menggunakan api atomisasi membuat metode pilihan ketika konsentrasi analit yang secara signifikan lebih besar dari batas deteksi untuk api atomisasi. Selain itu, atomisasi api memperoleh gangguan yang lebih sedikit, memungkinkan untuk melewatisampel yang lebih besar, dan tidak membutuhkan keahlian dari operator yang tinggi. Atomisasi Electrothermal adalah metode pilihan ketika konsentrasi analit lebih rendah dari batas deteksi untuk api atomisasi. Atomisasi Electrothermal juga berguna ketika volume sampel terbatas .

5.23 Memilih Panjang Gelombang dan Lebar Celah

Sumber untuk serapan atom adalah lampu katoda berongga yang terdiri dari katoda dan anoda dikurung di dalam tabung gelas diisi dengan tekanan rendah Ne atau Ar (Gambar 5.26). Ketika potensial diterapkan di elektroda, gas pengisi terionisasi. Ion yang bermuatan positif bertabrakan dengan katoda bermuatan negatif, mencabut, atau "sputtering," atom dari permukaan katoda itu. Beberapa atom terdorong berada dalam keadaan tereksitasi dan memancarkan radiasi karakteristik dari logam yang katoda diproduksi. Dengan memberikan katoda dari analit logam, lampu katoda berongga memberikan garis emisi yang sesuai dengan spektrum penyerapan analit itu.

Sensitivitas garis serapan atom sering digambarkan oleh konsentrasi khas, yang merupakan konsentrasi analit memberi absorbansi 0,00436 (sesuai dengan transmitansi persen dari 99%). Sebagai contoh, Tabel 5.10

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan

K	1	0.004
---	---	-------

Sumber: Kompilasi dari Parson, M. L.; Major, S.; Forster, A. R. *Appl. Spectrosc.* **1983**, 37, 411–418; Weltz, B. *Atomic Absorption Spectrometry*, VCH: Deerfield Beach, FL, 1985.

Limit deteksi dengan metode penguapan hidrida:

As 0.02 ppb

Bi 0.02 ppb

Sb 0.1 ppb

Se 0.02 ppb

Limit deteksi dengan metode uap dingin Hg 0.001 ppb dihindari dengan memilih panjang gelombang lain di mana analit, tetapi tidak interferant itu, menyerap .

Tabel 5.10: Garis Penyerapan dan Konsentrasi Karakteristik untuk Copper

Panjang gelombang (nm)	Konsentrasi karakteristik (ppm)
324.8	0.04
327.4	0.1
217.9	0.6
222.6	2.0
249.2	10
244.2	40

Emisi spektrum dari lampu katoda berongga meliputi, selain garis emisi untuk analit, garis emisi tambahan untuk kotoran hadir dalam katoda logam dan gas pengisi. Garis-garis tambahan berfungsi sebagai sumber potensial radiasi liar yang dapat menyebabkan penyimpangan berperan dari hukum Beer. Biasanya lebar celah monokromator diatur selebar mungkin, meningkatkan throughput radiasi, sementara cukup sempit untuk menghilangkan sumber radiasi liar

5.24 Menyiapkan Sampel

Flame dan electrothermal atomisasi mengharuskan sampel dalam bentuk cair atau larutan. Sampel dalam bentuk padat disiapkan untuk analisis dengan melarutkan dalam pelarut yang sesuai. Ketika sampel tidak larut, mungkin dicerna, baik di piring panas atau microwave, menggunakan HNO_3 , H_2SO_4 , atau HClO_4 . Atau, analit dapat diekstraksi melalui ekstraksi Soxhlet. Sampel cair dapat dianalisis secara langsung atau dapat

diencerkan atau diekstrak jika matriks tidak sesuai dengan metode atomisasi. Sampel serum, misalnya, mungkin sulit untuk aspirasi ketika menggunakan api atomisasi dan dapat menghasilkan latar belakang sangat tinggi absorbansi ketika menggunakan electrothermal atomisasi. Sebuah ekstraksi cair-cair menggunakan pelarut organik yang mengandung zat pengkelat sering digunakan untuk berkonsentrasi analit. Encer solusi dari Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , dan Zn^{2+} , misalnya, dapat terkonsentrasi dengan mengekstraksi dengan larutan amonium pyrrolidine dithiocarbamate di metil isobutil keton.

5.25 Meminimalkan Gangguan Spektrum

Sebuah gangguan spektral terjadi ketika garis penyerapan suatu analit yang tumpang tindih dengan garis penyerapan yang interferant atau pita. Sebagaimana dicatat sebelumnya, tumpang tindih dua baris serapan atom jarang masalah. Di sisi lain, band penyerapan luas molekul atau hamburan radiasi sumber adalah spektral gangguan yang serius.

Sebuah pertanyaan penting yang perlu dipertimbangkan ketika menggunakan apisebagai sumber atomisasi, adalah bagaimana untuk mengoreksi penyerapan radiasi oleh api. Produk pembakaran terdiri dari spesies molekuler yang mungkin menunjukkan penyerapan broad-band, serta bahan partikel yang dapat menyebarkan radiasi dari sumber. Jika gangguan spektral ini tidak diperbaiki, maka intensitas radiasi yang ditransmisikan berkurang. Hasilnya adalah peningkatan jelas dalam absorbansi sampel. Untungnya, penyerapan dan hamburan radiasi oleh api diperbaiki dengan menganalisis blanko.

Gangguan spektral juga terjadi ketika komponen dari matriks sampel bereaksi api untuk membentuk spesies molekuler, seperti oksida dan hidroksida. Penyerapan dan hamburan karena komponen dalam matriks sampel selain analit merupakan latar belakang sampel dan dapat menimbulkan masalah yang signifikan, khususnya pada panjang gelombang di bawah 300 nm, di mana hamburan radiasi menjadi lebih penting. Jika komposisi matriks sampel diketahui, maka standar dapat disiapkan dengan matriks identik. Dalam hal ini maka penyerapan latar belakang adalah sama untuk kedua sampel dan standar. Atau, jika latar belakang adalah karena komponen matriks dikenal, maka komponen dapat ditambahkan lebih untuk semua sampel dan standar sehingga kontribusi dari interferant alami tidak signifikan. Akhirnya, banyak gangguan karena matriks sampel dapat dihilangkan dengan menyesuaikan

komposisi api ini. Misalnya, dengan beralih ke api suhu tinggi itu mungkin untuk mencegah pembentukan campur oksida dan hidroksida.

Ketika identitas gangguan matriks tidak diketahui, atau ketika tidak mungkin untuk menyesuaikan api untuk menghilangkan gangguan, maka cara lain harus digunakan untuk mengkompensasi gangguan latar belakang. Beberapa metode telah dikembangkan untuk mengimbangi gangguan matriks, dan sebagian besar spektrofotometer serapan atom mencakup satu atau lebih dari metode ini. Salah satu metode yang paling umum untuk koreksi latar belakang adalah penggunaan sumber kontinum, seperti lampu D₂. Karena lampu D₂ adalah sumber kontinum, absorbansi radiasi dengan garis penyerapan sempit analit diabaikan. Setiap absorbansi radiasi dari lampu D₂ adalah latar belakang. Absorbansi radiasi dari lampu katoda berongga, bagaimanapun, adalah karena kedua analit dan latar belakang. Mengurangkan absorbansi untuk lampu D₂ dari lampu katoda berongga memberikan absorbansi yang telah dikoreksi untuk gangguan latar belakang. Meskipun metode ini koreksi latar belakang mungkin cukup efektif, ia menganggap bahwa absorbansi latar belakang konstan selama rentang panjang gelombang melewati monokromator. Ketika ini tidak benar, mengurangkan dua absorbansi mungkin kurang atau lebih-koreksi untuk latar belakang. Metode lain dari koreksi latar belakang telah dikembangkan, termasuk koreksi Zeeman efek latar belakang dan Smith-Hieftje koreksi latar belakang, yang keduanya termasuk dalam beberapa spektrofotometer serapan atom tersedia secara komersial. Rincian lebih lanjut tentang metode ini dapat ditemukan di beberapa bacaan yang disarankan tercantum di akhir bab ini.

5.26 Meminimalkan Gangguan Kimia

Analisis kuantitatif dari beberapa unsur yang rumit oleh gangguan kimia yang terjadi selama atomisasi. Kedua gangguan kimia yang paling umum adalah pembentukan senyawa mudah menguap yang mengandung analit dan ionisasi analit. Salah satu contoh dari gangguan kimia karena pembentukan senyawa mudah menguap diamati ketika PO₄³⁻ atau Al³⁺ ditambahkan ke larutan dari Ca²⁺. Dalam satu studi, misalnya, menambahkan 100 ppm Al³⁺ pada larutan 5 ppm Ca²⁺ menurunkan absorbansi ion kalsium 0,50-0,14, sedangkan menambahkan 500 ppm PO₄³⁻ ke larutan yang sama dari Ca²⁺ menurunkan absorbansi dari 0,50 ke 0,38.21 gangguan ini dikaitkan dengan pembentukan partikel tahan api dari Ca₃(PO₄)₂ dan oksida Al-Ca-O.

Pembentukan senyawa nonvolatile sering dapat diminimalkan dengan meningkatkan suhu api, baik dengan mengubah rasio bahan bakar ke oksidan atau dengan beralih ke kombinasi yang berbeda dari bahan bakar dan oksidan. Pendekatan lain adalah untuk menambahkan melepaskan agen atau melindungi agen untuk solusi yang mengandung analit. Seorang agen merilis adalah spesies yang reaksi dengan interferent lebih menguntungkan daripada analit. Menambahkan Sr^{2+} atau La^{3+} untuk solusi dari Ca^{2+} , misalnya, meminimalkan efek PO_4^{3-} dan Al^{3+} dengan mereaksikan di tempat analit. Dengan demikian, menambahkan 2.000 ppm SrCl_2 ke $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ dan $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ campuran dibahas pada paragraf sebelumnya memberi absorbansi untuk setiap 0,48, sedangkan larutan 2000 ppm SrCl_2 dan Ca^{2+} saja memberikan absorbansi 0,49. agen melindungi bereaksi dengan analit membentuk kompleks stabil stabil. Menambahkan 1% b/b EDTA ke $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ solusi dibahas pada paragraf sebelumnya memberikan absorbansi 0,52, dibandingkan dengan absorbansi 0,55 untuk hanya Ca^{2+} dan EDTA. Di sisi lain, EDTA tidak melayani sebagai agen pelindung untuk solusi dari Ca^{2+} dan Al^{3+} . Gangguan ionisasi terjadi ketika energi panas dari api atau electrothermal penyemprot cukup untuk mengionisasi analit



di mana M adalah analit dalam bentuk atom, dan M^+ merupakan kation analit yang dibentuk oleh ionisasi. Sejak spektrum penyerapan untuk M dan M^+ berbeda, posisi kesetimbangan dalam reaksi 5.49 mempengaruhi absorbansi pada panjang gelombang di mana M menyerap.

Jika spesies lain hadir yang mengionisasi lebih mudah daripada M, maka kesetimbangan reaksi 5.35 bergeser ke kiri. Variasi konsentrasi spesies mudah terionisasi, oleh karena itu, mungkin memiliki efek yang signifikan pada absorbansi sampel, menghasilkan kesalahan determinate. Efek ionisasi dapat diminimalkan dengan menambahkan konsentrasi tinggi penekan ionisasi, yang hanya spesies lain yang mengionisasi lebih mudah daripada analit. Jika konsentrasi penekan ionisasi cukup, maka peningkatan konsentrasi elektron dalam nyala mendorong reaksi 5.35 ke kiri, mencegah ionisasi analit ini. Kalium dan Cesium sering digunakan sebagai penekan ionisasi karena energi ionisasi rendah.

5.27 Standarisasi Metode

Karena hukum Beer juga berlaku untuk serapan atom, kita harapkan kurva kalibrasi serapan atom menjadi linear. Dalam prakteknya, bagaimanapun, sebagian besar kurva kalibrasi serapan atom adalah

nonlinear, atau linear untuk hanya rentang konsentrasi yang terbatas. Non-linear dalam serapan atom merupakan konsekuensi dari keterbatasan instrumental, termasuk radiasi liar dari lampu katoda berongga dan absorptivitas molar nonconstant karena lebar sempit garis penyerapan. Kerja kuantitatif yang akurat, oleh karena itu, sering membutuhkan sarana yang cocok untuk menghitung kurva kalibrasi dari satu set standar. Kurva kalibrasi nonlinier dapat cocok menggunakan persamaan kuadrat dan kubik, meskipun tidak bekerja dengan baik selama berbagai konsentrasi. Bila mungkin, analisis kuantitatif terbaik dilakukan dengan menggunakan standar eksternal. Sayangnya, matriks gangguan adalah masalah yang sering, terutama ketika menggunakan atomisasi electrothermal. Untuk alasan ini metode penambahan standar sering digunakan. Salah satu keterbatasan metode ini standarisasi, bagaimanapun, adalah persyaratan bahwa ada hubungan linear antara absorbansi dan konsentrasi.

Metode Penentuan Cu dan Zn di Jaringan Sample

Deskripsi Metode

Tembaga dan seng terisolasi dengan cara menghancurkan jaringan sampel setelah ekstraksi suatu jaringan lemak. Konsentrasi tembaga dan seng dalam supernatan ditentukan oleh serapan atom menggunakan api udara-asetilen.

Prosedur. sampel jaringan yang diperoleh dengan biopsi jarum otot dan dikeringkan untuk 24-30 jam pada 105 °C untuk menghapus semua jejak kelembaban. Jaringan lemak dalam sampel dikeringkan dihapus dengan mengekstraksi semalam dengan eter anhidrat. Setelah menghapus eter, sampel dikeringkan untuk mendapatkan berat tisu kering bebas lemak (FFDT). sampel dicerna pada 68 °C selama 20-24 jam dengan menggunakan 3 mL 0,75 M HNO₃. Setelah pemusingan pada 2500 rpm selama 10 menit, supernatan dipindahkan ke labu ukur 5 mL. pencernaan diulang dua kali lagi, selama 2-4 jam masing-masing, menggunakan 0,9 mL aliquot 0,75 M HNO₃. supernatan ini ditambahkan ke 5-mL labu volumetrik, yang diencerkan dengan volume 0,75 M HNO₃. Konsentrasi Cu dan Zn dalam supernatan diencerkan ditentukan oleh spektroskopi serapan atom menggunakan api udara-asetilen dan standar eksternal. Tembaga dianalisis pada panjang gelombang 324,8 nm dengan lebar celah 0,5 nm, dan seng dianalisis di 213,9 nm dengan lebar celah 1,0 nm. Latar Belakang koreksi digunakan untuk seng. Hasil dilaporkan sebagai mikrogram Cu atau Zn per gram FFDT.

5 Spektroskopi Berdasarkan Penyerapan _____

Pertanyaan

1. Apa matriks yang tepat untuk standar eksternal dan kosong?

Matriks untuk standar dan kosong harus cocok dengan sampel; dengan demikian, matriks yang tepat adalah 0,75 M HNO₃. Apa saja gangguan dari komponen lain dari matriks sampel diminimalkan oleh koreksi latar belakang.

2. Mengapa koreksi latar belakang yang diperlukan untuk analisis Zn, tetapi tidak untuk analisis Cu?

Latar Belakang koreksi digunakan untuk mengkompensasi penyerapan latar belakang dan hamburan karena interferents dalam sampel. gangguan seperti yang paling berat bagi analit, seperti Zn, yang menyerap pada panjang gelombang kurang dari 300 nm.

3. Absorbansi berikut diperoleh untuk satu set standar kalibrasi Cu

Tabel 5.11: Absorbansi Cu

<u>ppm Cu</u>	<u>Absorbansi</u>
0.000	0.000
0.100	0.006
0.200	0.013
0.300	0.020
0.400	0.026
0.500	0.033
0.600	0.039
0.700	0.046
1.000	0.066

Berapa konsentrasi tembaga, dalam mikrogram per gram FFDT, untuk 11.23-sampel jaringan mg FFDT yang menghasilkan suatu absorbansi 0,023?

Regresi linier standar kalibrasi memberikan hubungan antara absorbansi dan konsentrasi sebagai

$$A = -0.0002 + 0.0661(\text{ppm Cu})$$

Mengganti absorbansi sampel ke dalam persamaan sebelumnya memberikan konsentrasi tembaga dalam larutan sebagai 0.351 ppm. Konsentrasi dalam jaringan sampel, sebagai berikut

$$\frac{(0.351 \mu\text{g/mL})(5 \text{ mL})}{0.01123 \text{ g}} = 156 \mu\text{g Cu/g FFDT}$$

5.28 Evaluasi

Skala Operasi spektroskopi penyerapan Atom cocok untuk analisis jejak dan ultratrace analit, terutama ketika menggunakan electrothermal atomisasi. Dengan mengencerkan sampel, serapan atom juga dapat diterapkan untuk analit kecil dan besar. Kebanyakan analisis menggunakan sampel makro atau meso. Persyaratan volume kecil untuk electrothermal atomisasi atau api microsampling, bagaimanapun, memungkinkan penggunaan mikro, atau bahkan sampel ultramicro.

5.28.1 Akurasi

Ketika spektral dan gangguan kimia diminimalkan, akurasi dari 0,5-5% secara rutin memungkinkan. Dengan kurva kalibrasi nonlinear, akurasi yang lebih tinggi diperoleh dengan menggunakan sepasang standar yang absorbansi erat braket absorbansi sampel dan dengan asumsi bahwa perubahan absorbansi adalah linier selama rentang konsentrasi yang terbatas. Kesalahan tentu untuk electrothermal atomisasi sering lebih besar dari yang diperoleh dengan api atomisasi karena gangguan matriks yang lebih serius.

5.28.2 Presisi

Untuk absorbansi lebih besar dari 0,1-0,2, standar deviasi relatif untuk serapan atom adalah 0,3-1% untuk api atomisasi, dan 1-5% untuk electrothermal atomisasi. Keterbatasan utama adalah variasi konsentrasi atom analit bebas yang dihasilkan dari tingkat seragam aspirasi, nebulization, dan atomisasi di atomizers api, dan konsistensi dengan yang sampel dipanaskan selama electrothermal atomisasi.

5.28.3 Sensitivitas

Sensitivitas analisis serapan atom dengan api atomisasi dipengaruhi kuat oleh komposisi api dan posisi dalam api yang penyerapan dipantau. Biasanya sensitivitas untuk analisis dioptimalkan oleh aspirating standar dan menyesuaikan kondisi operasi, seperti rasio bahan bakar ke-oksidan, laju aliran nebulizer, dan tinggi burner, untuk memberikan absorbansi terbesar. Dengan electrothermal atomisasi, sensitivitas dipengaruhi oleh pengeringan dan pengabuan tahap yang mendahului atomisasi. Suhu dan waktu yang digunakan untuk setiap tahap harus bekerja untuk setiap jenis sampel. Sensitivitas juga dipengaruhi oleh matriks sampel. Kami telah mencatat, misalnya, sensitivitas yang dapat dikurangi dengan gangguan kimia. Peningkatan sensitivitas sering dapat direalisasikan dengan

menambahkan alkohol berat molekul rendah, ester, atau keton untuk solusi atau dengan menggunakan pelarut organik.

5.28.4 Selektivitas

Karena lebar sempit garis penyerapan, serapan atom memberikan selektivitas yang sangat baik. serapan atom dapat digunakan untuk analisis lebih dari 60 elemen pada konsentrasi pada atau di bawah tingkat bagian per juta.

5.28.5 Waktu, biaya, dan Peralatan

Analisis saat menggunakan api atomisasi cepat, dengan jumlah sampel 250-350 penentuan per jam bila menggunakan sistem otomatis. atomisasi Electrothermal membutuhkan jauh lebih banyak waktu per analisis, dengan jumlah sampel maksimum 20-30 penentuan per jam. Biaya instrumen baru berkisar dari \$ 10.000 sampai \$ 50.000 untuk api atomisasi dan \$ 18.000 sampai \$ 70.000 untuk electrothermal atomisasi. Instrumen yang lebih mahal di setiap kisaran harga termasuk optik double-beam dan sampler otomatis, yang dikendalikan komputer, dan dapat diprogram untuk analisis multielemental dengan membiarkan panjang gelombang dan lampu katoda berongga untuk diubah secara otomatis.



6

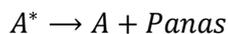
Spektroskopi Berdasarkan Emisi

6.1 Emisi

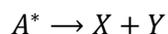
Suatu analit dalam keadaan eksitasi memiliki energi, E_2 , yang lebih besar dari itu bila dalam keadaan energi yang lebih rendah, E_1 . Ketika kembali analit, atau menurun ke keadaan energi yang lebih rendah kelebihan energi, ΔE , harus dibebaskan. Gambar 3.6 menunjukkan gambar yang disederhanakan dari proses ini.

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

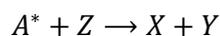
Masa analit dalam keadaan tereksitasi, A^* , pendek; biasanya 10^{-5} - 10^{-9} karena keadaan tereksitasi elektronik dan 10^{-15} s bagi keadaan eksitasi getaran. Relaksasi terjadi melalui tabrakan antara A^* dan spesies lainnya dalam sampel, oleh reaksi fotokimia, dan oleh emisi foton. Dalam proses pertama, yang disebut penonaktifan getaran, atau relaksasi nonradiative, kelebihan energi dilepaskan sebagai panas; demikian



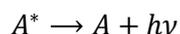
Relaksasi oleh reaksi fotokimia mungkin melibatkan reaksi dekomposisi A^*



Atau reaksi antara A^* dan spesies lainnya



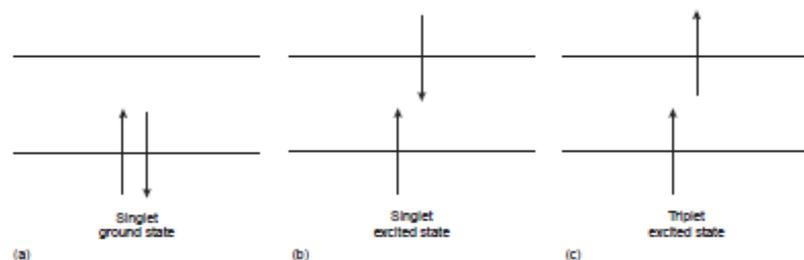
Dalam kedua kasus kelebihan energi yang digunakan dalam reaksi kimia atau dilepaskan sebagai panas. Dalam mekanisme ketiga kelebihan energi dilepaskan sebagai foton radiasi elektromagnetik.



Pelepasan foton berikut eksitasi termal disebut emisi, dan bahwa setelah penyerapan foton disebut fotoluminesen. Dalam chemiluminescence dan bioluminescence, eksitasi hasil dari bahan kimia atau reaksi biokimia, masing-masing.

6.2 Molecular Photoluminescence Spektroskopi

Photoluminescence dibagi menjadi dua kategori: fluoresensi dan pendar. Penyerapan foton ultraviolet atau terlihat mempromosikan elektron valensi dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasi dengan konservasi spin elektron. Misalnya, sepasang elektron yang menempati keadaan dasar elektronik yang sama memiliki spin berlawanan (Gambar 6.1 a) dan dikatakan dalam keadaan singlet berputar. Menyerap foton mempromosikan salah satu elektron untuk singlet keadaan tereksitasi (Gambar 6.1 b). Emisi dari foton dari keadaan tereksitasi singlet ke keadaan dasar singlet, atau antara dua tingkat energi dengan spin yang sama, disebut fluoresensi. Probabilitas transisi neon sangat tinggi, dan umur rata-rata elektron dalam keadaan tereksitasi hanya 10^{-5} - 10^{-8} s. Fluoresensi, oleh karena itu, meluruh cepat setelah sumber eksitasi dihapus. Dalam beberapa kasus sebuah elektron dalam keadaan bersemangat singlet ditransformasikan ke triplet bersemangat negara (Gambar 6.1 c) di mana spin tidak lagi dipasangkan dengan itu dari keadaan dasar. Emisi antara keadaantereksitasi triplet dan keadaan dasar singlet, atau antara dua tingkat energi yang masing-masing berbedakeadaan spin, disebut pendar.



Gambar 6.1: Perbedaan antara keadaan singlet dan triplet.

Karena rata-rata waktu untuk pendar berkisar 10^{-4} sampai 10^4 s, pendar dapat terus selama beberapa waktu setelah menghilangkan sumber eksitasi.

Penggunaan fluoresensi molekuler untuk analisis kualitatif dan analisis semikuantitatif dapat ditelusuri ke awal hingga pertengahan 1800-an, dengan metode kuantitatif lebih akurat muncul pada 1920-an.

Instrumentasi untuk spektroskopi fluoresensi menggunakan filter dan monochromators untuk seleksi panjang gelombang muncul di masing-masing tahun 1930-an dan 1950-an. Meskipun penemuan pendar didahului bahwa fluoresensi oleh hampir 200 tahun, aplikasi kualitatif dan kuantitatif pendar molekul tidak menerima banyak perhatian sampai setelah pengembangan instrumentasi fluoresensi.

6.3 Molekuler Fluoresensi dan Spectra Pendar

Untuk menghargai asal fluoresensi molekul dan pendar, harus dipertimbangkan apa yang terjadi pada molekul menyusul penyerapan foton. Asumsikan bahwa molekul awalnya menempati tingkat energi terendah vibrasi dari keadaan dasar elektronik. Keadaan dasar, yang ditunjukkan pada Gambar 6.2 adalah sebuah negara singlet berlabel S_0 . Penyerapan foton energi yang benar mengeksitasi molekul ke salah satu dari beberapa tingkat energi vibrasi dalam keadaan eksitasi elektronik pertama, S_1 , atau keadaaneksitasi elektronik kedua, S_2 , yang keduanya adalah keadaan singlet. Relaksasi untuk keadaan dasar dari keadaan-keadaantereksitasi ini terjadi oleh sejumlah mekanisme yang baik radiationless, bahwa tidak ada foton yang dipancarkan, atau melibatkan emisi foton. mekanisme relaksasi ini ditunjukkan pada Gambar 10.43. Yang paling mungkin jalur dimana molekul menurunkan kembali ke keadaan dasar adalah bahwa yang memberikan waktu terpendek untuk keadaan tereksitasi.

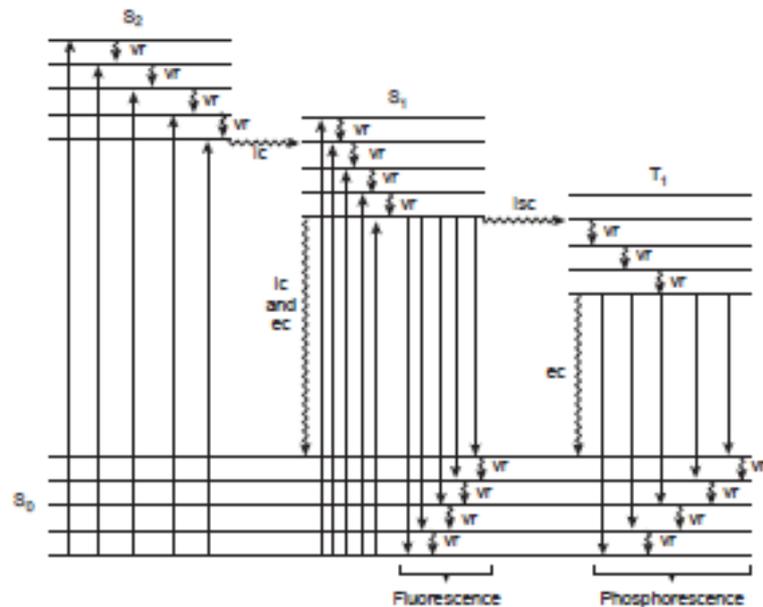
6.4 Deaktivasi Tanpa Radiasi

Salah satu bentuk penonaktifan tanpa radiasi adalah relaksasi vibrasi, di mana molekul di tingkat energi getaran eksitasi kehilangan energi ketika bergerak ke tingkat energi vibrasi yang lebih rendah dalam keadaan elektronik yang sama. Relaksasi vibrasi sangat cepat, dengan umur rata-rata molekul dalam tingkat energi vibrasi tereksitasi menjadi 10^{-12} s atau kurang. Akibatnya, molekul yang tereksitasi untuk tingkat energi vibrasi yang berbeda dari keadaan elektronik yang sama tereksitasi cepat kembali ke tingkat energi vibrasi terendah dari keadaan tereksitasi ini.

Bentuk lain dari relaksasi radiationless adalah konversi internal di mana molekul di tanah tingkat vibrasi dari keadaan elektronik tereksitasi melewati langsung ke tingkat energi getaran tinggi dari keadaan elektronik energi yang lebih rendah dari spin keadaan yang sama. Dengan kombinasi konversi internal dan relaksasi getaran, molekul dalam keadaan elektronik tereksitasi dapat kembali ke keadaan elektronik dasar

6 Spektroskopi Berdasarkan Emisi

tanpa memancarkan foton. Bentuk terkait relaksasi radiationless adalah konversi eksternal di mana kelebihan energi ditransfer ke pelarut atau komponen lain dalam matriks sampel.



Gambar 6.2: Diagram tingkat energi untuk molekul menunjukkan jalur untuk deaktivasi keadaan tereksitasi: vr adalah relaksasi getaran; ic adalah konversi internal, ec adalah konversi eksternal, dan isc adalah intersystem persimpangan. Tingkat energi vibrasi terendah untuk setiap keadaan elektronik ditandai dengan garis tebal.

Sebuah bentuk akhir dari relaksasi radiationless merupakan persimpangan inter system di mana molekul di tanah tingkat energi vibrasi dari keadaan elektronik tereksitasi melewati ke tingkat energi getaran tinggi dari energi yang lebih rendah keadaan energi elektronik dengan spin keadaan yang berbeda. Sebagai contoh, sebuah crossing intersystem ditunjukkan pada Gambar 6.2 antara keadaan singlet tereksitasi, S_1 , dan triplet keadaan tereksitasi, T_1 .

6.5 Fluoresensi

Fluoresensi terjadi ketika molekul di tingkat energi vibrasi terendah dari keadaan elektronik tereksitasi kembali ke keadaan elektronik energi yang lebih rendah dengan memancarkan foton. Karena molekul kembali ke keadaan dasar mereka dengan mekanisme tercepat, fluoresensi hanya

6 Spektroskopi Berdasarkan Emisi

diamati jika itu adalah cara yang lebih efisien relaksasi daripada kombinasi konversi internal dan relaksasi getaran. Ekspresi kuantitatif efisiensi fluoresensi adalah hasil kuantum neon, ϕ_f , yang merupakan fraksi molekul tereksitasi kembali ke keadaan dasar dengan fluoresensi. Hasil Quantum berkisar dari 1, ketika setiap molekul dalam keadaan tereksitasi mengalami fluoresensi, ke 0 ketika fluoresensi tidak terjadi.

Intensitas fluoresensi, I_f , sebanding dengan jumlah radiasi dari sumber eksitasi yang diserap dan hasil kuantum untuk fluoresensi

$$I_f = k\phi_f(P_0 - P_T) \quad 6.1$$

di mana k adalah akuntansi konstan untuk efisiensi pengumpulan dan mendeteksi emisi fluorescent. Dari hukum Beer kita tahu bahwa

$$\frac{P_T}{P_0} = 10^{-\epsilon b C} \quad 6.2$$

di mana C adalah konsentrasi spesies fluoresens. Memecahkan persamaan 6.2 untuk P_T dan menggantikannya ke dalam persamaan 6.1 memberi, setelah menyederhanakan

$$I_f = k\phi_f P_0 (1 - 10^{-\epsilon b C}) \quad 6.3$$

Untuk konsentrasi rendah dari spesies fluoresens, di mana $\epsilon b C$ kurang dari 0,01, persamaan ini untuk menyederhanakan

$$I_f = 2.303 k\phi_f P_0 \epsilon b C \quad 6.4$$

Oleh karena itu intensitas fluoresensi, meningkat dengan peningkatan efisiensi kuantum, kekuatan insiden sumber eksitasi, dan absorptivitas molar dan konsentrasi spesies fluoresens.

Fluoresensi umumnya diamati dengan molekul di mana penyerapan energi terendah adalah transisi $\pi \rightarrow \pi^*$, meskipun beberapa transisi $n \rightarrow \pi^*$ menunjukkan lemah fluoresensi. Kebanyakan, senyawa aromatik nonheterocyclic tersubstitusi menunjukkan ke arah fluoresensi hasil kuantum, meskipun substitusi pada cincin aromatik dapat memiliki efek penting pada ϕ_f . Misalnya, kehadiran gugus penarik elektron, seperti NO_2 , menurunkan Φ_f , sedangkan menambahkan gugus menyumbangkan elektron, seperti $-\text{OH}$, meningkatkan Φ_f . Fluoresensi juga meningkatkan sistem cincin aromatik dan untuk molekul aromatik dengan struktur planar kaku.

Hasil fluoresensi kuantum suatu molekul juga dipengaruhi oleh variabel eksternal seperti suhu dan pelarut. Meningkatnya suhu umumnya

menurun ϕ_f karena lebih sering tabrakan antara molekul dan meningkat pelarut konversi eksternal. Penurunan viskositas pelarut ini menurunkan ϕ_f untuk alasan yang sama. Untuk analit dengan kelompok fungsional asam atau basa, perubahan pH dapat perubahan struktur analit dan, karena itu, sifat fluorescensinya. Perubahan dalam kedua panjang gelombang dan intensitas fluoresensi mungkin akan terpengaruh.

Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6.2, fluoresensi dapat kembali molekul untuk salah satu dari beberapa tingkat energi vibrasi dalam keadaan elektronik dasar. Fluoresensi, oleh karena itu, terjadi pada rentang panjang gelombang. Karena perubahan energi untuk emisi neon umumnya kurang dari itu untuk penyerapan, spektrum fluoresensi molekul ini digeser ke panjang gelombang yang lebih tinggi dari spektrum penyerapan.

6.6 Phosphoresensi

Suatu molekul dalam tingkat energi vibrasi terendah dari triplet tereksitasi keadaan elektronik biasanya menurunkan ke keadaan dasar dengan persimpangan intersystem ke keadaan singlet atau dengan konversi eksternal. Phosphorescence diamati ketika relaksasi terjadi oleh emisi foton. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6.2, Phosphorescence terjadi pada rentang panjang gelombang, yang semuanya pada energi yang lebih rendah dibanding band penyerapan molekul. Intensitas fosfor, I_p , diberikan oleh persamaan yang mirip dengan persamaan 6.4 untuk fluorescence

$$I_p = 2.303k\phi_p P_0 \epsilon b C \quad 6.5$$

di mana ϕ_p adalah hasil kuantum untuk pendar.

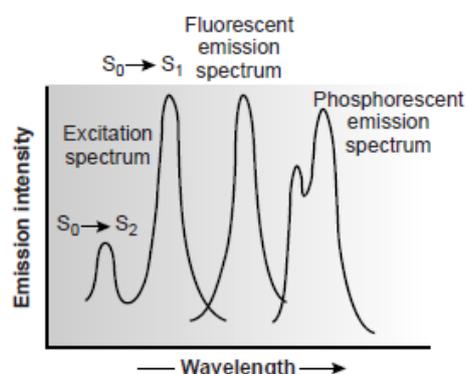
Pendar yang paling menguntungkan bagi molekul yang memiliki $n \rightarrow \pi^*$ transisi, yang memiliki probabilitas lebih tinggi untuk penyeberangan intersystem daripada $\pi \rightarrow \pi^*$ transisi. Misalnya, pendar diamati dengan molekul aromatik yang mengandung gugus karbonil atau heteroatom. senyawa aromatik yang mengandung atom halida juga memiliki efisiensi yang lebih tinggi untuk phosphorescence. Secara umum, peningkatan phosphorescence sesuai dengan penurunan fluoresensi. Karena seumur hidup rata-rata untuk pendar sangat panjang, mulai 10^{-4} untuk 10^4 s, hasil kuantum untuk phosphorescence biasanya cukup kecil. Peningkatan ϕ_p diwujudkan dengan mengurangi efisiensi konversi eksternal. Hal ini dapat dicapai dalam beberapa cara, termasuk menurunkan suhu,

menggunakan pelarut lebih kental, menyimpan sampel pada substrat padat, atau menjebak molekul dalam larutan.

6.7 Eksitasi Versus Emission Spectra

Photoluminescence spektrum dicatat dengan mengukur intensitas radiasi yang dipancarkan sebagai fungsi baik panjang gelombang eksitasi atau panjang gelombang emisi. Spektrum eksitasi diperoleh dengan memonitor emisi pada panjang gelombang tetap sedangkan berbagai panjang gelombang eksitasi. Gambar 6.3 menunjukkan spektrum eksitasi untuk sistem hipotetis yang dijelaskan oleh diagram tingkat energi pada Gambar 6.2. Ketika dikoreksi untuk variasi intensitas sumber dan respon detektor, spektrum eksitasi sampel adalah hampir identik dengan spektrum absorbansinya. Spektrum eksitasi menyediakan cara mudah untuk memilih yang terbaik eksitasi panjang gelombang untuk analisis kuantitatif atau kualitatif.

Dalam spektrum emisi panjang gelombang tetap digunakan untuk merangsang molekul, dan intensitas radiasi yang dipancarkan dipantau sebagai fungsi panjang gelombang. Meskipun molekul hanya memiliki spektrum eksitasi tunggal, ia memiliki dua spektrum emisi, satu untuk fluorescencedan satu untuk phosphorescence. Spektrum emisi yang sesuai untuk sistem hipotetis pada Gambar 6.2 ditunjukkan pada Gambar 6.3.



Gambar 6.3: Contoh eksitasi molekul dan spektrum emisi

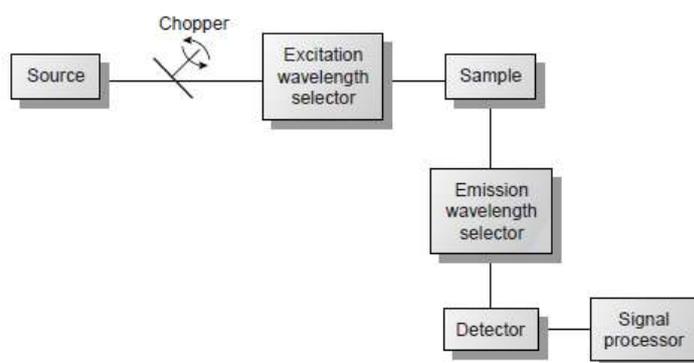
6.8 Instrumentasi

Desain dasar instrumentasi untuk memantau molekul fluorescencedan molekul phosphorescencemirip dengan yang ditemukan untuk

6 Spektroskopi Berdasarkan Emisi

spektroskopi lainnya. Perbedaan paling signifikan dibahas dalam bagian berikut.

Molekul Fluoresensi Diagram khas blok berperan untuk fluoresensi molekul ditunjukkan pada Gambar 6.4. Berbeda dengan instrumen untuk spektroskopi penyerapan, jalur optik untuk sumber dan detektor biasanya diposisikan pada sudut 90° .



Gambar 6.4: Blok diagram untuk spektrometer fluorescence molekul.

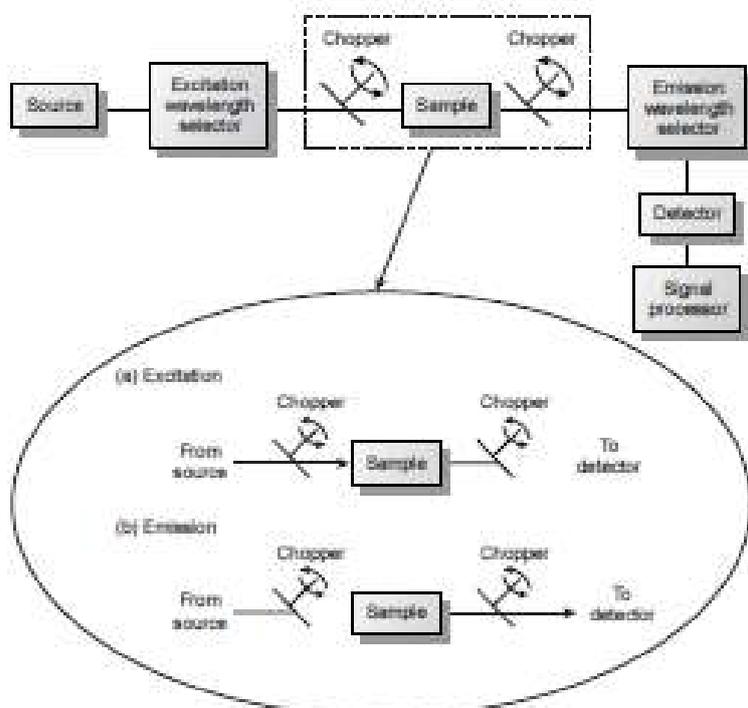
Dua desain berperan dasar yang digunakan untuk mengukur fluorescence molekul. Dalam fluorometer sebuah eksitasi dan emisi panjang gelombang dipilih dengan penyerapan atau gangguan filter. Sumber eksitasi untuk fluorometer adalah biasanya lampu uap merkuri lowpressure yang menyediakan garis emisi intens didistribusikan ke seluruh ultraviolet dan daerah tampak (254, 312, 365, 405, 436, 546, 577, 691, dan 773 nm). Ketika monokromator yang digunakan untuk memilih eksitasi dan emisi panjang gelombang, instrumen yang disebut spektrofluorometer. Dengan monokromator, sumber eksitasi biasanya tekanan tinggi Xe lampu busur, yang memiliki spektrum emisi kontinu. Baik desain berperan sesuai untuk pekerjaan kuantitatif, meskipun hanya spektrofluorometer dapat digunakan untuk merekam spektrum eksitasi atau emisi.

Sel-sel sampel untuk fluoresensi molekul adalah sama dengan yang untuk penyerapan molekul optik. Terpencil sensing dengan probe serat optik (lihat Gambar 5.17) juga dapat diadaptasi untuk digunakan dengan baik fluorometer atau spektrofluorometer. Suatu analit yang fluorescent dapat dipantau secara langsung. Untuk analit yang tidak neon, molekul penyelidikan fluorescent cocok dapat dimasukkan ke dalam ujung probe

serat optik. reaksi analit dengan molekul penyelidikan mengarah ke peningkatan atau penurunan fluoresensi.

6.9 Molekul Phosphorescence

Instrumentasi untuk pendar molekul harus membedakan antara phosphorescence dan fluorescence. Karena seumur hidup untuk fluoresensi jauh lebih pendek dari itu untuk fosfor, diskriminasi mudah dicapai dengan memasukkan penundaan antara emisi berpendar menarik dan pengukuran. Sebuah desain berperan khas ditunjukkan pada Gambar 6.5. Seperti yang ditunjukkan di inset, dua chopper yang diputar keluar dari fase, sehingga emisi neon diblokir dari detektor ketika sumber eksitasi difokuskan pada sampel, dan sumber eksitasi diblokir dari sampel ketika mengukur emisi pendar.



Gambar 6.5: Diagram untuk pendar spektrometer molekul phosphorescence, inset menunjukkan chopper digunakan untuk mengisolasi eksitasi dan emisi.

Karena pendar adalah suatu proses yang lambat, ketentuan harus dibuat untuk mencegah deaktivasi negara gembira dengan konversi

eksternal. Secara tradisional, ini telah dilakukan dengan melarutkan sampel dalam pelarut organik yang sesuai, biasanya campuran etanol, isopentana, dan dietil eter. Solusi yang dihasilkan dibekukan pada suhu N_2 cair, membentuk padat optik jelas. Matriks padat meminimalkan konversi eksternal akibat tabrakan antara analit dan pelarut.

Konversi eksternal juga diminimalkan dengan melumpuhkan sampel pada substrat padat, memungkinkan pengukuran pendar pada suhu kamar. Satu pendekatan adalah untuk menempatkan setetes larutan yang mengandung analit pada disk kertas filter kecil yang dipasang pada probe sampel. Setelah pengeringan sampel di bawah lampu panas, probe sampel ditempatkan dalam spektrofluorometer untuk analisis. permukaan padat lainnya yang telah digunakan termasuk silika gel, alumina, natrium asetat, dan sukrosa. Pendekatan ini sangat berguna untuk analisis lapis tipis piring kromatografi.

6.10 Aplikasi Kuantitatif Menggunakan Molekul Luminescence

Fluoresensi molekul dan, pada tingkat lebih rendah, phosphorescence telah digunakan untuk analisis kuantitatif langsung atau tidak langsung dari analit dalam berbagai matriks. Sebuah analisis kuantitatif langsung layak ketika hasil kuantum analit untuk fluoresensi atau phosphorescence menguntungkan. Ketika analit tidak fluorescent atau berpendar atau ketika hasil kuantum untuk fluoresensi atau pendar tidak menguntungkan, analisis tidak langsung mungkin layak. Salah satu pendekatan untuk analisis langsung adalah untuk bereaksi analit dengan pereaksi, membentuk produk dengan sifat fluorescent. Pendekatan lain adalah untuk mengukur penurunan fluoresensi ketika analit ditambahkan ke larutan yang mengandung molekul neon. Penurunan fluoresensi diamati ketika reaksi antara analit dan spesies neon meningkatkan radiationless penonaktifan, atau menghasilkan produk nonfluorescent. Penerapan fluoresensi dan pendar untuk analit anorganik dan organik dianggap dalam bagian ini.

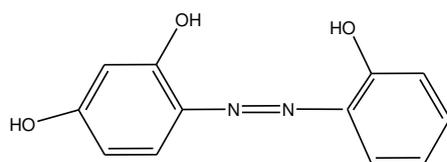
6.10.1 Analit Anorganik

Kecuali untuk ion logam beberapa, terutama UO^{2+} , sebagian ion anorganik tidak cukup fluorescent untuk memungkinkan analisis langsung. Banyak ion logam dapat ditentukan secara tidak langsung dengan mereaksikan dengan ligan organik untuk membentuk fluorescent, atau kurang umum, berpendar kompleks logam-ligan. Salah satu contoh

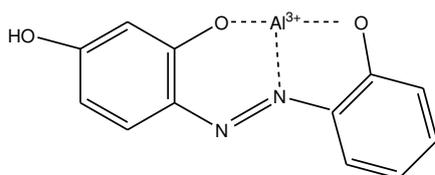
6 Spektroskopi Berdasarkan Emisi

dari ligan pengkelat adalah garam natrium dari 2,4,3' - trihydroxyazobenzene-5' - asam sulfonat, juga dikenal sebagai alizarin garnet R, yang membentuk kompleks logam-ligan neon dengan Al^{3+} (Gambar 6.6). Analisis dilakukan dengan menggunakan panjang gelombang eksitasi 470 nm, dengan fluoresensi dipantau pada 500 nm.

Contoh lain dari reagen chelating yang membentuk kompleks logam-ligan neon dengan ion logam yang tercantum dalam Tabel 6.1. Beberapa non logam anorganik ditentukan oleh kemampuan mereka untuk mengurangi, atau memuaskan, fluoresensi dari spesies lain. Salah satu contoh adalah analisis untuk F^- , yang didasarkan pada kemampuannya untuk memuaskan fluoresensi dari Al^{3+} -alizarin garnet R kompleks.



(a) Alizarin garnet R



(b) Kompleks fluoresense

Gambar 6.6: Struktur dari (a) alizarin garnet R, dan (b) logam kompleks ligan dengan Al^{3+} .

6.10.2 Analit Organik

Seperti disebutkan sebelumnya, senyawa organik yang mengandung cincin aromatik umumnya neon, tapi heterocycles aromatik sering berpendar. Banyak biokimia penting, farmasi, dan senyawa aromatik lingkungan dan, karena itu, dapat dianalisis secara kuantitatif dengan fluorometry atau phosphometry. Beberapa contoh tercantum dalam Tabel 6.2. Ketika suatu analit organik tidak alami fluorescent atau berpendar, dimungkinkan untuk memasukkan ke dalam reaksi kimia yang menghasilkan produk neon atau berpendar. Misalnya, enzim creatine phosphokinase dapat ditentukan dengan menggunakannya untuk mengkatalisis pembentukan creatine dari phosphocreatine. Creatine yang

6 Spektroskopi Berdasarkan Emisi

terbentuk bereaksi dengan ninhidrin, menghasilkan produk neon struktur yang tidak diketahui.

Tabel 6.1: Jenis Agen Chelating untuk Analisis Fluorometric anorganik Ion Logam

Agen Chelat	Ion-ion logam
8-hydroxylquinoline	Al ³⁺ , Be ²⁺ , Zn ²⁺ , Li ⁺ , Mg ²⁺ dll
flavoral	Zr ²⁺ , Sn ²⁺
benzoin	B ₆ O ₃ ²⁻ , Zn ²⁺
2',3,4',5,7-pentahydroxylflavone	Be ³⁺
2-(o – hydroxyphenyl) benzoxazole	Cd ³⁺

Tabel 6.2: Contoh Senyawa Organik dari biokimia, farmasi, dan Lingkungan yang menunjukkan Fluorescence atau Phosphorescence alami

Golongan	Senyawa
Asam-asam amino aromatik	Phenylalanine (F)
	Tyrosine (F)
Vitamin	Tryptophan (F, P)
	Vitamin A (F)
	Vitamin B ₂ (F)
	Vitamin B ₄ (F)
	Vitamin B ₁₂ (F)
Catecholamine	Vitamin E (F)
	Dopamine (F)
Pharmasi dan obat-obatan	Norepinephrine (F)
	Quinine (F)
	Asam Salicilat (F, P)
	Morphine (F)
	Berbiturat (F)
	LSD (F)
	Codeine
Sulfanilamine (P)	
Polusi lingkungan	Polycyclic aromatic hydrocarbon pyrene (F)
	Benzo(a)pyrene (F)
	Pestisida organothiophosphorous (F)
	Insectisida carbamate (F)
	DDT (F)

Singkatan: F = fluorescence, P = phosphorescence, LSD = lysergic acid diethylamide, DDT = dichlorodiphenyltrichloroethane.

6.11 Metode Standarisasi

Persamaan 6.4 dan 6.5 menunjukkan bahwa intensitas emisi fluorescent atau berpendar sebanding dengan konsentrasi spesies photoluminescent, diberikan absorbansi radiasi dari sumber eksitasi ($A = \epsilon bC$) kurang dari

sekitar 0,01. Metode kuantitatif biasanya standar menggunakan satu set standar eksternal. Kurva kalibrasi linear lebih sebanyak 4-6 kali lipat untuk fluoresensi dan 2-4 kali lipat untuk pendar. Kurva kalibrasi menjadi nonlinier untuk konsentrasi tinggi dari spesies photoluminescent di mana intensitas emisi diberikan oleh persamaan 6.3. Nonlinier juga dapat diamati pada konsentrasi rendah karena adanya kontaminan fluorescent atau berpendar. Seperti dibahas sebelumnya, efisiensi kuantum untuk emisi sensitif terhadap suhu dan sampel matriks, yang keduanya harus dikontrol jika standar eksternal yang akan digunakan. Selain itu, intensitas emisi tergantung pada absorptivitas molar dari spesies photoluminescent, yang sensitif terhadap matriks sampel.

6.12 Penentuan Kina di dalam Urine

Deskripsi Metode. Kina merupakan alkaloid yang digunakan dalam mengobati malaria (itu juga ditemukan dalam air tonik). Ini adalah senyawa kuat neon dalam solusi encer H_2SO_4 ($\Phi_f = 0,55$). Spektrum eksitasi kina menunjukkan dua band serapan pada 250 nm dan 350 nm, dan spektrum emisi menunjukkan band emisi tunggal pada 450 nm. Kina cepat dikeluarkan dari tubuh melalui urin dan mudah ditentukan oleh fluoresensi berikut ekstraksi dari sampel urin.

Prosedur

Transfer sampel 2,00-mL urin ke tabung uji 15-mL, dan menyesuaikan pH menjadi antara 9 dan 10 menggunakan 3,7 M NaOH. Tambahkan 4 mL dari 3: 1 (v / v) campuran kloroform dan isopropanol, dan kocok isi tabung tes selama 1 menit. Biarkan (urine) lapisan organik dan air untuk memisahkan, dan transfer fase organik untuk tabung reaksi yang bersih. Tambahkan 2,00 mL 0,05 M H_2SO_4 ke fase organik, dan kocok isi selama 1 menit. Biarkan lapisan organik dan air untuk memisahkan, dan transfer fase berair ke sel sampel. Mengukur emisi neon pada 450 nm, menggunakan panjang gelombang eksitasi 350 nm. Menentukan konsentrasi kina dalam sampel urin menggunakan kurva kalibrasi siap dengan satu set standar eksternal di 0,05 M H_2SO_4 dan kosong air suling. Standar eksternal dibuat dari solusi 100,0-ppm kina di 0,05 M H_2SO_4 .

Pertanyaan

1. Ion klorida dikenal untuk memuaskan intensitas emisi neon kina ini. Misalnya, kehadiran 100 ppm NaCl (61 ppm Cl^-) memberikan intensitas emisi yang hanya 83% dari yang tanpa klorida, sedangkan kehadiran 1000 ppm NaCl (610 ppm Cl^-) memberikan

6 Spektroskopi Berdasarkan Emisi

emisi neon yang hanya 29 % sebagai intensitas. Konsentrasi klorida dalam urin biasanya berkisar 4.600-6.700 ppm Cl⁻. Bagaimana sebuah gangguan dari klorida dihindari dalam prosedur ini?

Mengekstraksi sampel urin berair dengan campuran kloroform dan isopropanol memisahkan kina dan klorida, dengan klorida yang tersisa dalam sampel urin.

2. Sampel urin yang tidak mengandung kina masih mengandung sejumlah kecil bahan fluorescent setelah langkah ekstraksi. Bagaimana prosedur kuantitatif dijelaskan sebelumnya dimodifikasi untuk mempertimbangkan hal ini?

Satu pendekatan adalah untuk mempersiapkan menggunakan sampel kosong urine diketahui bebas dari kina. Sinyal fluorescent untuk sampel kosong dikurangi dari fluoresensi diukur sampel urine ini.

3. Emisi neon untuk kina pada 450 nm dapat diinduksi menggunakan frekuensi eksitasi baik 250 nm atau 350 nm. Efisiensi kuantum fluorescent dikenal sama baik untuk eksitasi panjang gelombang, dan spektrum penyerapan UV menunjukkan bahwa ϵ_{250} lebih besar dari ϵ_{350} . Namun demikian, intensitas emisi neon lebih besar bila menggunakan 350 nm sebagai panjang gelombang eksitasi. Berspekulasi tentang mengapa hal ini terjadi.

Dari persamaan 10.32, k adalah fungsi dari k , F_f , P_0 , ϵ , b , dan C . Karena F_f , b , dan C adalah sama untuk kedua panjang gelombang eksitasi, dan ϵ lebih besar untuk panjang gelombang 250 nm, semakin besar k untuk panjang gelombang eksitasi 350 nm harus karena nilai-nilai yang lebih besar untuk P_0 atau k pada panjang gelombang 350 nm. Bahkan, P_0 pada 350 nm untuk tekanan tinggi Xe lampu busur adalah sekitar 170% dari yang di 250 nm. Selain itu, sensitivitas transduser photomultiplier khas (yang berkontribusi pada nilai k) di 350 nm adalah sekitar 140% dari yang di 250 nm.

6.13 Evaluasi

Skala Photoluminescence

Operasi Molekuler dapat digunakan untuk analisis rutin jejak dan ultratrace analit dalam sampel makro dan meso, batas deteksi untuk spektroskopi fluoresensi sangat dipengaruhi oleh hasil kuantum analit ini. Untuk analit dengan $\Phi_f > 0,5$, batas deteksi dalam kisaran picomolar

yang mungkin saat menggunakan spektrofluorometer berkualitas tinggi. Sebagai contoh, batas deteksi untuk kina sulfat, yang Φ_f adalah 0,55, umumnya antara 1 ppb dan 1 PPTR (bagian per triliun). batas deteksi untuk pendar agak miskin daripada orang-orang untuk fluoresensi, dengan nilai-nilai khas dalam kisaran nanomolar untuk phosphometry suhu rendah dan dalam kisaran mikromolar untuk phosphometry suhu kamar menggunakan substrat padat.

6.13.1 Akurasi

Keakuratan metode fluoresensi umumnya 1-5% ketika spektral dan kimia gangguan yang signifikan. Akurasi dibatasi oleh jenis yang sama dari masalah yang mempengaruhi metode spektroskopi lainnya. Selain itu, akurasi dipengaruhi oleh gangguan yang mempengaruhi hasil kuantum neon. Keakuratan pendar agak lebih besar dari itu untuk fluoresensi.

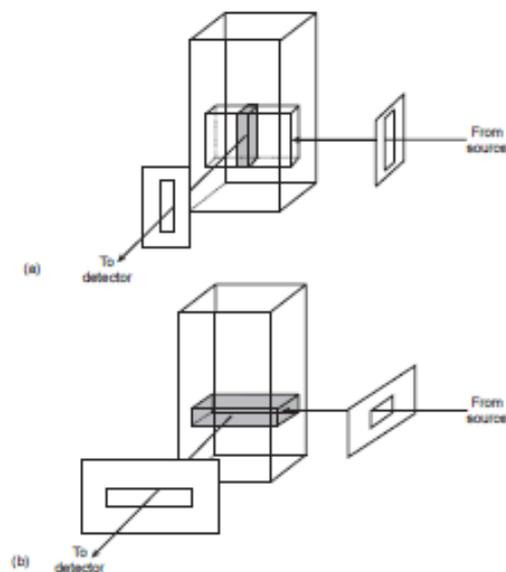
6.13.2 Presisi

Ketika konsentrasi analit adalah jauh di atas batas deteksi, standar deviasi relatif untuk fluoresensi biasanya 0,5-2%. Membatasi faktor penting yang mempengaruhi presisi adalah stabilitas sumber eksitasi. Presisi untuk pendar sering dibatasi oleh reproduksi dalam mempersiapkan sampel untuk analisis, dengan standar deviasi relatif 5-10% yang umum.

6.13.3 Sensitivitas

Dari persamaan 10.32 dan 10.33 kita dapat melihat bahwa sensitivitas sebuah neon atau metode berpendar dipengaruhi oleh sejumlah parameter. Pentingnya hasil kuantum dan efek dari komposisi suhu dan solusi pada φ_f dan φ_p sudah telah dipertimbangkan. Selain hasil kuantum, kepekaan analisis dapat ditingkatkan dengan menggunakan sumber eksitasi yang memiliki intensitas emisi (P_0) lebih besar pada panjang gelombang yang diinginkan dan dengan memilih panjang gelombang eksitasi yang sesuai dengan suatu maksimum penyerapan (ϵ). Pendekatan lain yang dapat digunakan untuk meningkatkan sensitivitas adalah untuk meningkatkan volume dalam sampel dari mana emisi dipantau. Gambar 6.7 menunjukkan bagaimana 90 ° rotasi dari celah yang digunakan untuk memfokuskan sumber eksitasi pada sampel dan untuk mengumpulkan emisi dari sampel dapat menghasilkan peningkatan 5-30 kali lipat sinyal.

6 Spektroskopi Berdasarkan Emisi



Gambar 6.7 Penggunaan orientasi celah untuk mengubah volume dari mana fluoresensi diukur: (a) normal; (B) diputar 90° .

6.13.4 Selektivitas

Selektivitas fluoresensi molekuler dan pendar adalah lebih tinggi dari spektrofotometri serapan karena dua alasan: pertama, tidak setiap senyawa yang menyerap radiasi fluorescent atau berpendar, dan, kedua, selektivitas antara analit dan interferant mungkin jika ada perbedaan baik eksitasi atau spektrum emisi. Dalam pendaran molekuler intensitas emisi total jumlah linear dari yang dari masing-masing spesies fluorescent atau berpendar. Analisis sampel yang mengandung n komponen, oleh karena itu, dapat dicapai dengan mengukur intensitas emisi total di panjang gelombang n .

6.13.5 Waktu, biaya, dan Peralatan

Seperti metode spektroskopi optik lainnya, metode fluorescent dan berpendar menyediakan sarana yang cepat dari analisis dan mampu otomatisasi. Fluorometers relatif murah, mulai dari beberapa ratus hingga beberapa ribu dolar, dan sering sangat memuaskan untuk pekerjaan kuantitatif. Spectrofluorometers lebih mahal, dengan beberapa model biaya sebanyak \$ 50.000.

7

Spektroskopi Emisi Atomik

Pada prinsipnya, spektroskopi emisi dapat diterapkan untuk kedua atom dan molekul. Molekul emisi inframerah, atau radiasi hitam memainkan peran penting dalam pengembangan awal dari mekanika kuantum dan telah digunakan untuk analisis gas panas yang dihasilkan oleh api dan knalpot roket. Meskipun ketersediaan FT-IR instrumentasi diperpanjang penerapan spektroskopi emisi IR ke array yang lebih luas dari sampel, aplikasi tetap terbatas. Untuk alasan ini emisi IR tidak dibahas lebih lanjut dalam teks ini. Molekul UV/Vis emisi spektroskopi adalah sedikit penting karena energi termal yang dibutuhkan untuk eksitasi umumnya mengakibatkan dekomposisi sampel.

Fokus bagian ini adalah emisi radiasi ultraviolet dan terlihat berikut eksitasi termal atau listrik atom. Spektroskopi emisi atom memiliki sejarah panjang. Aplikasi kualitatif berdasarkan warna api yang digunakan dalam peleburan bijih sedini 1550 dan lebih berkembang sekitar tahun 1830 dengan pengamatan spektrum atom yang dihasilkan oleh emisi nyala dan emisi percikan. 24 aplikasi kuantitatif berdasarkan emisi atom dari percikan api listrik yang dikembangkan oleh Norman Lockyer (1836-1920) pada 1870-an awal, dan aplikasi kuantitatif berdasarkan emisi nyala yang dipelopori oleh HG Lundegardh pada tahun 1930. Emisi atom berdasarkan emisi dari plasma adalah diperkenalkan pada tahun 1964.

7.1 Spektra Emisi Atom

Emisi atom terjadi ketika elektron valensi yang lebih tinggi-energi kembali orbital atom ke yang lebih rendah-energi atom orbital. Gambar 5.10 menunjukkan sebagian dari diagram tingkat energi untuk natrium digunakan sebelumnya untuk membahas spektrum serapan atom. Spektrum emisi atom, oleh karena itu, terdiri dari serangkaian garis diskrit pada panjang gelombang yang sesuai dengan perbedaan energi

antara dua orbital atom. Intensitas, I , dari garis emisi sebanding dengan jumlah atom, N^* , mengisi keadaan tereksitasi

$$I = kN^* \quad 7.1$$

di mana k adalah konstanta yang berkaitan dengan efisiensi transisi. Untuk sistem dalam kesetimbangan termal, populasi keadaan tereksitasi adalah terkait dengan konsentrasi total atom, N , dengan distribusi Boltzmann. Bagi banyak elemen pada suhu kurang dari 5000 K distribusi Boltzmann untuk keadaan tereksitasi i yang diperkirakan sebagai

$$N^* = N \left(\frac{g_i}{g_0} \right) e^{-E_i/kT} \quad 7.2$$

dimana g_i dan g_0 adalah faktor statistik dihitung untuk jumlah tingkat energi setara untuk keadaan tereksitasi dan keadaan dasar, E_i adalah energi dari negara bersemangat relatif terhadap keadaan dasar ($E_0 = 0$), k adalah konstanta Boltzmann ($1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J / K}$), dan T adalah suhu di kelvin. Dari persamaan 7.2 kita dapat melihat bahwa keadaan tereksitasi dengan energi yang lebih rendah memiliki populasi yang lebih besar dan, karena itu, garis-garis emisi yang paling intens. Selanjutnya, intensitas emisi meningkat dengan suhu.

7.2 Peralatan

Instrumentasi untuk spektroskopi emisi atom mirip dalam desain dengan yang digunakan untuk serapan atom. Bahkan, sebagian besar spektrometer serapan atom api mudah diadaptasi untuk digunakan sebagai spektrometer emisi atom api dengan mematikan lampu katoda berongga dan pemantauan perbedaan antara intensitas radiasi yang dipancarkan ketika aspirating sampel dan yang dipancarkan ketika aspirasi kosong. Banyak spektrometer emisi atom, bagaimanapun, instrumen khusus dirancang untuk memanfaatkan fitur unik untuk emisi atom, termasuk penggunaan plasma, busur, bunga api, dan laser, seperti atomisasi dan eksitasi sumber dan memiliki kemampuan ditingkatkan untuk analisis multielemental.

7.3 Sumber Api

Atomisasi dan eksitasi emisi atom nyala dicapai menggunakan nebulization yang sama dan semprot perakitan chamber digunakan dalam serapan atom (lihat Gambar 10.38). Kepala burner terdiri dari slot tunggal atau ganda atau burner gaya Meker. instrumen emisi atom yang lebih tua

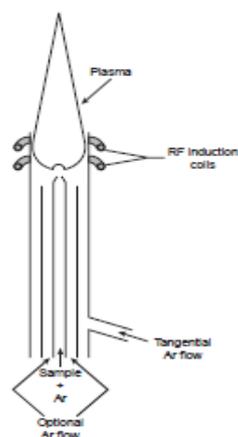
sering digunakan burner total konsumsi di mana sampel diambil melalui pipa kapiler dan disuntikkan langsung ke dalam api.

7.4 Sumber Plasma

Plasma terdiri dari panas, gas sebagian terionisasi, yang mengandung konsentrasi berlimpah kation dan elektron yang membuat plasma konduktor.

Plasma digunakan dalam emisi atom dibentuk oleh pengion sungai mengalir dari argon, memproduksi ion argon dan elektron. Suhu tinggi dalam hasil plasma dari pemanasan resistif yang berkembang karena pergerakan elektron dan ion argon. Karena plasma beroperasi pada temperatur yang lebih tinggi dari api, mereka memberikan atomisasi yang lebih baik dan lebih sangat padat keadaan tereksitasi. Selain atom netral, suhu yang lebih tinggi dari plasma juga menghasilkan ion analit.

Sebuah diagram skematik dari induktif ditambah plasma (ICP) obor ditunjukkan pada Gambar 7.1. ICP obor terdiri dari tiga tabung kuarsa konsentris, dikelilingi di bagian atas oleh kumparan induksi frekuensi radio. sampel dicampur dengan aliran Ar menggunakan spray chamber nebulizer sama dengan yang digunakan untuk emisi api dan dibawa ke plasma melalui tabung pusat obor ini.



Gambar 7.1: Diagram dari sebuah obor plasma induktif yang digabungkan (ICP)

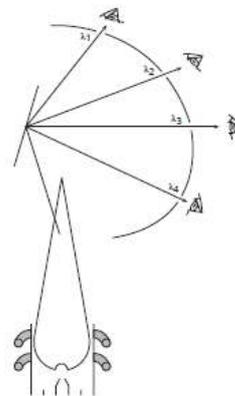
Pembentukan plasma dimulai oleh percikan dari kumparan Tesla. Arus bolak-balik frekuensi radio dalam kumparan induksi menciptakan medan magnet fluktuatif yang menginduksi ion argon dan elektron

bergerak dalam lintasan melingkar. tabrakan yang dihasilkan dengan gas serikat berlimpah menimbulkan pemanasan resistif, memberikan suhu setinggi 10.000 K di dasar plasma, dan antara 6000 dan 8000 K pada ketinggian 15-20 mm di atas kumparan, di mana emisi biasanya diukur. Pada temperatur tinggi tabung kuarsa luar harus termal terisolasi dari plasma. Hal ini dilakukan oleh aliran tangensial argon ditunjukkan dalam diagram skematik.

7.5 Multielemental Analysis

Spektroskopi emisi atom cocok untuk analisis multielemental karena semua analit dalam sampel tereksitasi secara bersamaan. Sebuah monokromator dapat diprogram untuk bergerak cepat dengan panjang gelombang yang diinginkan suatu analit ini, berhenti sejenak untuk merekam intensitas emisi sebelum pindah ke panjang gelombang analit depan. Prosiding dalam mode ini, adalah mungkin untuk menganalisis tiga atau empat analit per menit.

Pendekatan lain untuk analisis multielemental adalah dengan menggunakan instrumen multichannel yang memungkinkan untuk pemantauan simultan dari banyak analit. Sebuah desain sederhana untuk spektrometer multichannel terdiri dari difraksi standar kisi dan 48-60 celah keluar terpisah dan detektor ditempatkan dalam array setengah lingkaran di sekitar kisi difraksi pada posisi yang sesuai dengan panjang gelombang yang diinginkan (Gambar 7.2).



Gambar 7.2 Skema diagram dari spektrometer emisi atom multichannel, yang menunjukkan susunan beberapa celah keluar dan detektor untuk analisis simultan dari beberapa elemen.

7.6 Aplikasi Kuantitatif

Emisi atom digunakan untuk analisis jenis yang sama dari sampel yang dapat dianalisis dengan serapan atom. Pengembangan metode emisi atom kuantitatif memerlukan beberapa pertimbangan, termasuk memilih sumber untuk atomisasi dan eksitasi, memilih panjang gelombang dan celah lebar, mempersiapkan sampel untuk analisis, meminimalkan gangguan spektral dan kimia, dan memilih metode standardisasi.

7.7 Pilihan Atomisasi dan Sumber Eksitasi

Kecuali untuk logam alkali, batas deteksi ketika menggunakan ICP secara signifikan lebih baik daripada yang diperoleh dengan pancaran nyala (Tabel 7.1). Plasma juga tunduk lebih sedikit gangguan spektral dan kimia. Untuk alasan ini sumber emisi plasma biasanya merupakan pilihan yang lebih baik.

Tabel 7. 14 Batas Deteksi Emisi Atomic untuk Elements Tertentu

Unsur	Batas deteksi (ppb)		Unsur	Batas deteksi (ppb)	
	Emisi flame	ICP		Emisi flame	ICP
Ag	2	0.2	K	0.01	30
Al	3	0.2	Li	0.001	0.02
As	2000	2	Mg	1	0.003
Au	500	0.9	Mn	1	0.01
B	50	0.1	Mo	10	0.2
Ba	1	0.01	Na	0.01	0.1
Be	100	0.003	Ni	10	0.2
Bi	1000	10	Pb	0.2	1
Ca	0.1	0.0001	Pd	40	2
Cd	300	0.07	Pt	2000	0.9
Co	5	0.1	Sb	100	10
Cr	1	0.08	Si	-	1
Cs	0.02	-	Sn	100	3
Fe	10	0.09	Sr	0.1	0.002
Ga	5	0.6	Ti	30	0.03
Ge	400	0.5	V	7	0.06
Hg	150	1	Zn	1000	0.1

7.8 Memilih Panjang Gelombang dan Lebar Celah

Pemilihan panjang gelombang ditentukan oleh kebutuhan untuk sensitivitas dan kebebasan dari campur tangan karena garis emisi yang belum terselesaikan dari konstituen lain dalam sampel. Karena spektrum

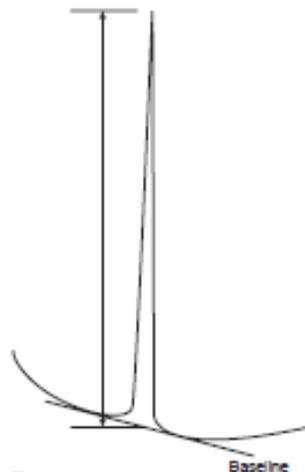
emisi atom biasanya memiliki banyak garis emisi, terutama ketika menggunakan sumber hightemperature plasma, tidak dapat dihindari bahwa beberapa tumpang tindih akan terjadi antara garis emisi. Sebagai contoh, analisis untuk Ni menggunakan garis emisi atom di 349,30 nm rumit oleh garis emisi atom untuk Fe pada 349,06 nm. lebar celah sempit menyediakan resolusi yang lebih baik. Pendekatan termudah untuk memilih panjang gelombang adalah untuk mendapatkan spektrum emisi untuk sampel dan kemudian mencari garis emisi untuk analit yang memberikan sinyal yang kuat dan diselesaikan dari garis emisi lainnya.

7.9 Menyiapkan Sampel

Flame dan plasma sumber yang paling cocok untuk analisis sampel dalam larutan dan bentuk cair. Meskipun padatan dapat dianalisis dengan penyisipan langsung ke api atau plasma, mereka biasanya pertama kali dibawa ke dalam larutan dengan cara peleburan atau ekstraksi.

7.10 Meminimalkan Gangguan Spektral

Gangguan spektral yang paling penting adalah emisi latar belakang sumber ofn terus menerus dari api atau plasma dan emisi band dari spesies molekul. emisi latar belakang ini sangat berat bagi api di mana suhu tidak cukup untuk memecah senyawa tahan api, seperti oksida dan hidroksida. Latar Belakang koreksi untuk emisi nyala dibuat oleh scanning atas garis emisi dan menggambar dasar (Gambar 7.3). Karena suhu plasma bermasalah.



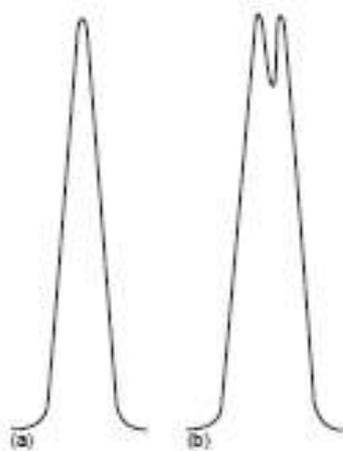
Gambar 7.3 Metode untuk koreksi latar belakang dalam api atom

Emisi dari inti plasma adalah kuat namun tidak signifikan pada ketinggian 10-30 mm di atas inti, di mana pengukuran biasanya dibuat.

7.11 Meminimalkan Gangguan Kimia

Emisi api tunduk pada jenis yang sama dari gangguan kimia sebagai serapan atom. gangguan ini diminimalkan dengan menyesuaikan komposisi api dan menambahkan agen melindungi, melepaskan agen, dan penekan ionisasi. Sebuah gangguan kimia tambahan hasil dari penyerapan diri. Karena suhu api paling besar di tengahnya, konsentrasi atom analit dalam keadaan gembira besar di pusat daripada di tepi luar. Jika sebuah atom negara bersemangat di tengah api memancarkan radiasi ketika kembali ke keadaan dasar, kemudian ditumbuk atom negara dalam dingin, daerah luar api dapat menyerap radiasi, sehingga mengurangi intensitas emisi. Pada analit konsentrasi tinggi diri pembalikan dapat dilihat di mana pusat dari band emisi berkurang (Gambar 7.4).

Gangguan kimia dengan sumber plasma umumnya tidak signifikan. Suhu yang lebih tinggi dari plasma membatasi pembentukan spesies nonvolatile. Misalnya, kehadiran PO_4^{3-} dalam solusi yang dianalisis untuk Ca^{2+} , yang merupakan interferant signifikan untuk emisi nyala, memiliki efek yang dapat diabaikan ketika menggunakan sumber plasma. Selain itu, konsentrasi tinggi elektron dari ionisasi argon meminimalkan efek dari gangguan ionisasi.



Gambar 7.4 Garis Atom emisi pada (a) konsentrasi rendah dari analit, dan (b) konsentrasi tinggi analit menunjukkan efek penyerapan diri

7.12 Metode Standarisasi

Persamaan 7.1 menunjukkan bahwa intensitas emisi sebanding dengan populasi negara bersemangat, N^* , dari mana garis emisi berasal. Jika sumber emisi dalam kesetimbangan termal, maka penduduk negara bersemangat sebanding dengan total populasi atom analit, N , melalui distribusi Boltzmann (persamaan 7.2).

Kurva kalibrasi untuk emisi nyala umumnya linear lebih dari dua ke tiga lipat, dengan gangguan kimia karena ionisasi membatasi linearitas untuk konsentrasi yang lebih rendah dari analit, dan penyerapan diri membatasi linearitas untuk konsentrasi yang lebih tinggi dari analit. sumber plasma, yang menderita gangguan kimia yang lebih sedikit, sering menghasilkan kurva kalibrasi yang linier selama empat sampai lima lipat dan yang tidak terpengaruh secara signifikan oleh perubahan dalam matriks standar.

Bila mungkin, analisis kuantitatif dilakukan terbaik menggunakan standar eksternal. intensitas emisi, bagaimanapun, dipengaruhi secara signifikan oleh banyak parameter, termasuk suhu sumber eksitasi dan efisiensi atomisasi. Peningkatan suhu 10 K, misalnya, menghasilkan perubahan 4% dalam fraksi atom Na hadir dalam 3p keadaan tereksitasi. Metode standar internal dapat digunakan saat variasi parameter sumber sulit untuk mengontrol. Dalam hal ini standar internal dipilih yang memiliki garis emisi dekat dengan yang analit untuk mengkompensasi perubahan suhu sumber eksitasi. Selain itu, standar internal harus tunduk gangguan kimia yang sama untuk mengkompensasi perubahan dalam efisiensi atomisasi. Untuk mengimbangi akurat untuk kesalahan ini, analit dan garis emisi standar internal harus dipantau secara bersamaan. Metode penambahan standar juga dapat digunakan.

7.13 Metode Penentuan Sodium dalam Garam Pengganti

Deskripsi Metode. Garam pengganti, yang digunakan di tempat garam meja untuk individu pada diet rendah sodium, mengandung KCl. Tergantung pada merek, asam fumarat, kalsium hidrogen fosfat, atau kalium tartrat juga dapat hadir. Biasanya, konsentrasi sodium dalam pengganti garam adalah sekitar 100 ppm. Konsentrasi natrium mudah ditentukan oleh emisi atom api. Karena sulit untuk mencocokkan matriks standar untuk yang sampel, analisis dilakukan dengan metode penambahan standar.

Prosedur.

Sampel disiapkan dengan menempatkan sekitar bagian 10-g pengganti garam dalam 10 mL 3 M HCl dan 100 mL air suling. Setelah melarutkan sampel, itu dipindahkan ke dalam labu volumetrik 250 ml dan diencerkan dengan volume dengan air suling. Serangkaian penambahan standar disiapkan dengan menempatkan 25-mL bagian dari sampel diencerkan menjadi terpisah 50-mL labu volumetrik, spiking masing-masing dengan jumlah yang diketahui solusi standar sekitar 10-ppm Na^+ dan menipiskan volume. Setelah penekanan instrumen dengan kosong yang sesuai, instrumen dioptimalkan pada panjang gelombang 589,0 nm sedangkan aspirating solusi standar Na^+ . Intensitas emisi diukur untuk masing-masing sampel Selain standar, dan konsentrasi sodium dalam pengganti garam dilaporkan dalam bagian per juta.

Pertanyaan

1. Apa jenis gangguan kimia dalam sampel memerlukan penggunaan metode penambahan standar?

Kalium lebih mudah terionisasi dari natrium. Konsentrasi tinggi kalium dalam sampel menekan ionisasi natrium, meningkatkan emisi relatif dengan yang standar konsentrasi yang sama yang tidak mengandung kalium.

2. Mengapa tidak disarankan untuk mencocokkan matriks standar untuk sampel dengan menambahkan KCl untuk setiap standar?

Sodium adalah kontaminan yang umum ditemukan di banyak bahan kimia. kelas reagen KCl, misalnya, mungkin berisi 40-50 ppm natrium. Ini merupakan sumber signifikan dari natrium, mengingat bahwa konsentrasi dalam pengganti garam adalah sekitar 100 ppm.

3. Satu masalah dengan analisis sampel garam adalah kecenderungan mereka untuk menyumbat aspirator dan perakitan burner. Apa efek yang akan terjadi pada analisis?

Menyumbat aspirator dan burner perakitan menurunkan tingkat aspirasi, penurunan konsentrasi analit dalam api. Hasilnya adalah penurunan sinyal dan pengenalan kesalahan determinate.

4. Hasil berikut diperoleh untuk analisis sampel 10,0077-g pengganti garam yang dianalisis dengan prosedur yang diuraikan sebelumnya.

Konsentrasi sodium yang ditambahkan (ppm)	Emisi
0.000	1.79
0.420	2.63
1.051	3.54
2.102	4.94
3.153	6.18

Berapa konsentrasi natrium, dalam bagian per juta, di pengganti garam?

Kurva Selain kalibrasi standar emisi versus konsentrasi menambahkan natrium memberikan, dengan regresi linear, persamaan

$$I = 1.97 + 1.37 \cdot (\text{ppm Na})$$

Konsentrasi sodium dalam sampel penambahan standar ditentukan dari nilai absolut dari x-intercept (lihat Gambar 5.7b); dengan demikian, menggantikan nol untuk intensitas emisi memberikan konsentrasi natrium sebagai 1,44 ppm. Konsentrasi sodium dalam pengganti garam, oleh karena itu,

$$\frac{(1.44 \mu\text{g Na}^+/\text{mL larutan}) \times (50.00 \text{ mL}/25.00 \text{ mL})}{10.0077 \text{ g}} = 71.9 \text{ ppm Na}^+$$

7.14 Evaluasi

Skala Operasi

Skala operasi untuk emisi atom sangat ideal untuk analisis langsung dari jejak dan ultratrace analit dalam sampel makro dan meso. Dengan pengenceran yang tepat, emisi atom juga dapat diterapkan untuk analit besar dan kecil.

7.14.1 Akurasi

Ketika spektral dan kimia gangguan yang signifikan, emisi atom mampu menghasilkan hasil kuantitatif dengan akurasi dari 1-5%. Akurasi emisi nyala sering dibatasi oleh gangguan kimia. Karena suhu yang lebih tinggi dari sumber plasma menimbulkan garis emisi lebih, akurasi saat menggunakan emisi plasma sering dibatasi oleh radiasi liar dari tumpang tindih garis emisi.

7.14.2 Presisi

Untuk sampel dan standar di mana konsentrasi analit melebihi batas deteksi oleh setidaknya faktor 50, standar deviasi relatif untuk kedua api dan emisi plasma adalah sekitar 1-5%. Mungkin faktor yang paling

penting yang mempengaruhi presisi adalah stabilitas suhu api atau plasma. Misalnya, dalam 2500 K api fluktuasi suhu $\pm 2,5$ K memberikan standar deviasi relatif 1% dalam intensitas emisi. perbaikan yang signifikan dalam presisi dapat direalisasikan saat menggunakan standar internal.

7.14.3 Sensitivitas

Sensitivitas emisi atom api sangat dipengaruhi oleh suhu dari sumber eksitasi dan komposisi matriks sampel. Biasanya, sensitivitas dioptimalkan oleh aspirating larutan standar dan menyesuaikan komposisi api dan ketinggian dari mana emisi dipantau sampai intensitas emisi dimaksimalkan. gangguan kimia, saat ini, menurunkan sensitivitas analisis. Dengan emisi plasma, sensitivitas kurang dipengaruhi oleh matriks sampel. Dalam beberapa kasus, misalnya, kurva kalibrasi plasma disusun dengan menggunakan standar dalam matriks air suling dapat digunakan untuk sampel dengan lebih matriks kompleks.

7.14.4 Selektivitas

Selektivitas emisi atom adalah mirip dengan serapan atom. emisi atom memiliki keuntungan lebih dari berurutan cepat atau analisis simultan.

7.14.5 Waktu, biaya, dan Peralatan

Jumlah sampel yang dapat dianalisa dengan emisi atom sangat cepat ketika menggunakan sistem otomatis yang mampu analisis multi elemental. Misalnya, tingkat sampling dari 3.000 penentuan per jam telah dicapai dengan menggunakan ICP dengan analisis simultan, dan 300 penentuan per jam dengan sekuensial

ICP. emisi nyala sering dilakukan dengan menggunakan spektrometer serapan atom, yang biasanya biaya \$ 10.000-50.000. ICPs berurutan kisaran harga dari \$ 55.000 sampai \$ 150.000, sedangkan ICP mampu analisis multielemental simultan biaya \$ 80.000-200.000. ICPs kombinasi yang mampu baik berbagai analisis sekuensial dan simultan harga dari \$ 150.000 sampai \$ 300.000. Biaya Ar, yang dikonsumsi dalam jumlah yang signifikan, tidak dapat diabaikan ketika mempertimbangkan biaya operasi ICP.



8

Spektroskopi Berdasarkan Hamburan

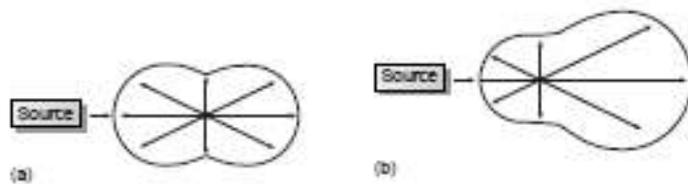
Warna biru langit siang hari dan warna merah matahari di hasil sunset dari hamburan cahaya oleh partikel kecil dari debu, molekul air, dan gas lainnya di atmosfer. Efisiensi dengan yang ringan tersebar tergantung pada panjang gelombang. langit berwarna biru karena violet dan cahaya biru tersebar ke tingkat yang lebih besar daripada yang lain, panjang gelombang cahaya. Untuk alasan yang sama, matahari tampaknya merah ketika diamati saat matahari terbenam karena lampu merah kurang efisien tersebar dan, karena itu, dikirim ke tingkat yang lebih besar daripada panjang gelombang cahaya lain. Hamburan radiasi telah dipelajari sejak akhir 1800-an, dengan aplikasi mulai segera setelah itu. Aplikasi kuantitatif awal hamburan, yang tanggal dari awal 1900-an, menggunakan hamburan elastis cahaya untuk menentukan konsentrasi partikel koloid di suspensi.

8.1 Asal Hamburan

Sebuah fokus, berkas radiasimonokromatik dengan panjang gelombang λ , melewati medium yang mengandung partikel yang dimensinya terbesar kurang dari $\frac{2}{3}\lambda$ diamati untuk menyebarkan ke segala arah. Misalnya, radiasi terlihat 500 nm tersebar oleh partikel besar seperti 750 nm dalam dimensi terpanjang. Dengan partikel yang lebih besar, radiasi juga dapat tercermin atau dibiaskan. Dua kategori umum hamburan diakui. Dalam hamburan elastis, radiasi yang diserap oleh analit dan dipancarkan kembali tanpa perubahan energi radiasi ini. Ketika radiasi yang dipancarkan kembali dengan perubahan energi, hamburan dikatakan inelastis. Hanya hamburan elastis dianggap dalam teks ini.

8 Spektroskopi Berdasarkan Hamburan

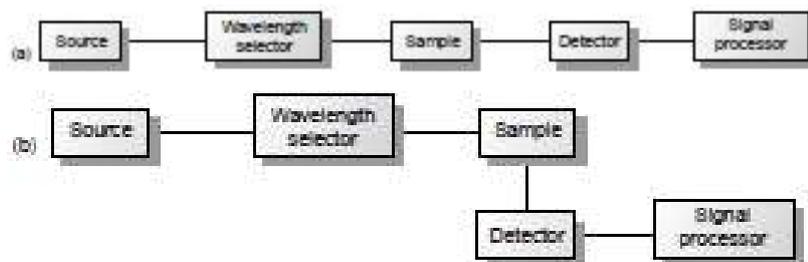
Hamburan elastis dibagi menjadi dua jenis: Rayleigh, atau hamburan kecil-partikel, dan hamburan besar-partikel. Rayleigh hamburan terjadi ketika hamburan partikel dimensi terbesar kurang dari 5% dari panjang gelombang radiasi ini. Intensitas radiasi tersebar simetris didistribusikan (Gambar 8.1 a) dan sebanding dengan frekuensi dengan kekuatan keempat (V^4), akuntansi untuk hamburan yang lebih besar dari cahaya biru dibandingkan dengan lampu merah. Untuk partikel yang lebih besar, distribusi meningkat cahaya tersebar ke arah depan dan menurun ke arah belakang sebagai akibat dari gangguan yang konstruktif dan destruktif (Gambar 8.1 b).



Gambar 8.1: Distribusi radiasi untuk (a) Rayleigh hamburan dan (b) hamburan partikel besar.

8.2 Turbidimetri dan Nephelometri

Turbidimetri dan nephelometry dua teknik terkait yang sumber insiden radiasi elastis tersebar oleh suspensi partikel koloid. Dalam turbidimetri, detektor ditempatkan sesuai dengan sumber radiasi, dan penurunan daya yang ditransmisikan radiasi diukur. Dalam nephelometry, radiasi tersebar diukur pada sudut 90° dengan sumber radiasi. Kesamaan pengukuran turbidimetri untuk absorbansi, dan nephelometry untuk fluoresensi, jelas di blok desain berperan ditunjukkan pada Gambar 8.2. Bahkan, kekeruhan dapat diukur dengan menggunakan UV/Vis, seperti Spectronic-20, sedangkan spektrofluorometer adalah cocok untuk nephelometri.



Gambar 8.2: Blok diagram untuk (a) turbidometer dan (b) nephelometer.

8.3 Pemilihan Turbidimetri Versus Nephelometri

Memilih antara turbidimetri dan nephelometri ditentukan oleh dua faktor utama. Pertimbangan yang paling penting adalah intensitas radiasi yang ditransmisikan atau tersebar relatif terhadap intensitas radiasi dari sumber. Ketika solusinya mengandung konsentrasi kecil partikel hamburan, intensitas radiasi yang ditransmisikan, I_T , akan sangat mirip dengan intensitas sumber radiasi, I_0 . Seperti yang kita pelajari sebelumnya pada bagian penyerapan molekul, menentukan perbedaan kecil antara dua sinyal intens dikenakan ketidakpastian yang cukup besar. Dengan demikian, nephelometry adalah pilihan yang lebih tepat untuk sampel yang mengandung beberapa partikel hamburan. Di sisi lain, turbidimetri adalah pilihan yang lebih baik untuk sampel yang mengandung konsentrasi tinggi partikel hamburan.

Pertimbangan kedua dalam memilih antara turbidimetri dan nephelometry adalah ukuran partikel hamburan. Untuk nephelometry, intensitas radiasi yang tersebar di 90° akan terbesar jika partikel cukup kecil bahwa Rayleigh hamburan berlaku. Untuk partikel yang lebih besar, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8.1, intensitas hamburan berkurang pada 90° . Bila menggunakan sumber ultraviolet atau terlihat dari radiasi, ukuran partikel optimum adalah 0,1-1 mm. Ukuran partikel hamburan kurang penting bagi turbidimetri, di mana sinyal penurunan relatif dalam radiasi yang ditransmisikan.

Bahkan, pengukuran turbidimetri masih layak bahkan ketika ukuran hasil partikel hamburan peningkatan dalam refleksi dan refraksi (meskipun hubungan linear antara sinyal dan konsentrasi partikel hamburan mungkin tidak lagi memegang).

Penentuan Konsentrasi oleh turbidimetri Dalam turbidimetri transmitansi diukur, T , adalah rasio intensitas yang ditransmisikan dari sumber radiasi, I_T , dengan intensitas radiasi sumber ditransmisikan oleh blanko, I_0 .

Hubungan antara transmitansi dan konsentrasi partikel hamburan mirip dengan yang diberikan oleh hukum Beer

$$-\log T = kbC$$

di mana C adalah konsentrasi partikel hamburan massa per satuan volume (w/v), b adalah panjang jalur, dan k adalah konstanta yang tergantung pada beberapa faktor, termasuk ukuran dan bentuk partikel hamburan dan panjang gelombang radiasi sumber. Seperti hukum Beer, persamaan di

atas mungkin menunjukkan penyimpangan yang cukup dari linearitas. Hubungan yang tepat didirikan oleh kurva kalibrasi dibuat dengan menggunakan serangkaian standar konsentrasi dikenal.

8.4 Penentuan Konsentrasi dengan Nephelometri

Dalam nephelometri, hubungan antara intensitas radiasi tersebar, I_S , dan konsentrasi (% w/v) dari partikel hamburan diberikan sebagai

$$I_S = kSI_0C$$

dimana kS adalah konstan empiris untuk sistem, dan I_0 adalah intensitas radiasi sumber insiden. Nilai kS ditentukan dari kurva kalibrasi dibuat dengan menggunakan serangkaian standar konsentrasi dikenal.

8.5 Memilih Panjang Gelombang untuk Insiden Radiasi

Pemilihan panjang gelombang untuk radiasi insiden terutama didasarkan pada kebutuhan untuk meminimalkan potensi gangguan. Untuk turbidimetri, di mana radiasi insiden ditularkan melalui sampel, perlu untuk menghindari radiasi yang diserap oleh sampel. Karena penyerapan adalah masalah umum, panjang gelombang harus dipilih dengan hati-hati, menggunakan filter atau monokromator untuk seleksi panjang gelombang. Untuk nephelometry, penyerapan radiasi insiden ini tidak masalah kecuali menginduksi fluoresensi dari sampel. Dengan sampel nonfluorescent tidak perlu untuk pemilihan panjang gelombang, dan sumber cahaya putih dapat digunakan sebagai radiasi insiden. Kapan menggunakan filter atau monokromator, pertimbangan lainnya termasuk ketergantungan intensitas hamburan, sensitivitas transduser, dan intensitas sumber pada panjang gelombang. Sebagai contoh, banyak transduser foton umum lebih sensitif terhadap radiasi pada 400 nm dari pada 600 nm.

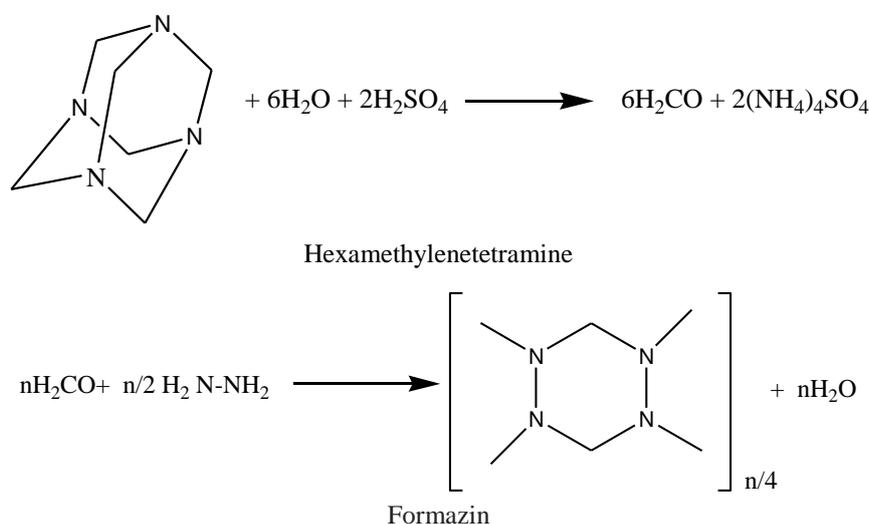
8.6 Mempersiapkan Sampel

Meskipun ke dua persamaan di atas berhubungan dengan hamburan untuk konsentrasi partikel hamburan, intensitas radiasi tersebar juga influenced strongly oleh ukuran dan bentuk partikel. Misalnya, sampel yang mengandung jumlah yang sama dari partikel hamburan dapat menunjukkan nilai yang berbeda secara signifikan untuk $\log T$ atau $\log I$ tergantung pada diameter rata-rata partikel. Untuk analisis

8 Spektroskopi Berdasarkan Hamburan

kuantitatif, oleh karena itu, perlu untuk mempertahankan distribusi seragam ukuran partikel seluruh sampel dan antara sampel dan standar.

Sebagian besar metode turbidimetri dan nephelometric mengandalkan pembentukan partikel hamburan oleh curah hujan. Seperti yang kita pelajari dalam pembahasan gravimetri curah hujan, sifat dari endapan ditentukan oleh kondisi digunakan untuk efek curah hujan tersebut. Untuk mempertahankan distribusi direproduksi dari ukuran partikel antara sampel dan standar, perlu untuk parameter kontrol seperti konsentrasi reagen, urutan reagen menambahkan, pH, suhu, agitasi atau pengadukan tingkat, kekuatan ion, dan waktu antara awal terbentuknya endapan ini dan pengukuran transmisi atau hamburan. Dalam banyak kasus agen aktif permukaan, seperti gliserol, gelatin, atau dekstrin, ditambahkan untuk menstabilkan endapan dalam keadaan koloid dan untuk mencegah koagulasi partikel.



Gambar 8.3: Skema sintesis untuk persiapan formazin.

Aplikasi turbidimetri dan nephelometri banyak digunakan untuk menentukan kejelasan dari produk air, minuman, dan makanan. Misalnya, kekeruhan air ditentukan dengan menggunakan nephelometry dengan membandingkan hamburan sampel untuk yang satu set standar. Standar utama untuk mengukur kekeruhan formazin (Gambar 8.3), yang merupakan mudah disiapkan, stabil polimer suspension.²⁶ Formazin disiapkan dengan mencampur 1 g / 100 mL larutan hidrazin sulfat, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, dengan 10-g/100 solusi mL heksa metil enatetramina menghasilkan suspensi yang didefinisikan sebagai 4000 unit kekeruhan

8 Spektroskopi Berdasarkan Hamburan

nephelometric (NTU). Satu set standar dengan NTUs antara 0 dan 40 disiapkan dan digunakan untuk membangun kurva kalibrasi. Metode ini mudah disesuaikan dengan analisis kejelasan jus jeruk, bir, dan sirup maple.

Sejumlah kation anorganik dan anion dapat ditentukan dengan mengendapkan mereka di bawah kondisi yang didefinisikan dengan baik dan mengukur transmitan atau hamburan radiasi dari partikel endapan. Transmittansi atau hamburan, seperti yang diberikan oleh persamaan 8.1 atau 8.2 sebanding dengan konsentrasi partikel hamburan, yang, pada gilirannya, berhubungan dengan stoikiometri reaksi presipitasi dengan konsentrasi analit ini. Contoh analit yang telah ditentukan dengan cara ini tercantum dalam Tabel 8.1. Penentuan turbidimetri dari SO_4^{2-} dalam air berikut curah hujan sebagai BaSO_4 dijelaskan dalam Metode 10,5.

Tabel 8.1: Pemilihan Presipitat yang Digunakan di turbidimetri dan Nephelometric Metode

Analit	Pengendap	Endapan
Ag^+	NaCl	AgCl
Ca^{2+}	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	CaC_2O_4
Cl^-	AgNO ₃	AgCl
CN^-	AgNO ₃	AgCN
CO_3^{2-}	BaCl ₂	BaCO ₃
F^-	CaCl ₂	CaF ₂
SO_4^{2-}	BaCl ₂	BaSO ₄

8.7 Penentuan Turbidimetri Sulfat di dalam Air

Deskripsi Metode. Menambahkan BaCl₂ untuk sampel diasamkan endapan SO_4^{2-} sebagai BaSO₄. Konsentrasi SO_4^{2-} dapat ditentukan baik oleh turbidimetri atau nephelometry menggunakan sumber insiden radiasi dari 420 nm. standar eksternal yang mengandung konsentrasi diketahui SO_4^{2-} digunakan untuk membakukan metode.

Prosedur

Sebuah sampel 100-mL ditransfer ke 250-mL Erlenmeyer termos bersama dengan 5,00 mL reagen pendingin. Komposisi reagen pendingin adalah 50 mL gliserol, 30 mL HCl pekat, 300 mL air suling, 100 mL 95% etil atau isopropil alkohol, dan 75 g NaCl. Sampel dan penyejuk reagen ditempatkan pada pengaduk magnetik yang dioperasikan pada kecepatan yang sama untuk semua sampel dan standar. Sebagian dari kristal BaCl₂ ditambahkan menggunakan sendok ukur yang kapasitas adalah 0,2-0,3 mL memicu terjadinya SO_4^{2-} sebagai BaSO₄. Waktu dimulai ketika BaCl₂

8 Spektroskopi Berdasarkan Hamburan

ditambahkan dan solusi dan endapan yang diaduk selama tepat 1 menit. Pada akhir periode pengadukan sebagian dari suspensi dituangkan ke dalam sel Turbidimeter atau nephelometer, dan transmisi atau intensitas hamburan diukur pada 30-s interval selama 4 menit. Transmittansi minimum atau intensitas hamburan maksimum yang terdaftar selama periode ini adalah sinyal analitis. Kurva kalibrasi selama rentang 0-40 ppm SO_4^{2-} disusun dengan mengencerkan 100-ppm SO_4^{2-} standar. Standar dan harus kosong reagen diperlakukan persis dengan cara yang sama sebagai sampel.

Pertanyaan

1. Apa peran dari reagen pendingin?

Pendingin reagen yang digunakan untuk menstabilkan endapan BaSO_4 . Kekuatan ion tinggi dan keasaman, karena NaCl dan HCl , mencegah pembentukan partikel mikrokristalin dari BaSO_4 , dan gliserol dan alkohol membantu menstabilkan suspensi endapan ini.

2. Mengapa penting untuk menggunakan tingkat pengadukan yang sama dan waktu untuk semua sampel dan standar?

Kecepatan pengadukan dan waktu mempengaruhi ukuran partikel endapan ini, serta suspensimereka dalam larutan. Hasil berikut diperoleh untuk analisis turbidimetri dari serangkaian standar solusi SO_4^{2-} menggunakan prosedur yang dijelaskan sebelumnya

Tabel 8.2: Larutan Standar untuk turbidimetri

ppm SO_4^{2-}	Transmittansi (T)
0.00	1.00
10.00	0.646
20.00	0.417
30.00	0.269
40.00	0.174

Ketika sampel dari air permukaan dilakukan melalui prosedur ini, transmittansi ditemukan menjadi 0,538. Berapa konsentrasi sulfat dalam sampel?

Kurva kalibrasi $-\log(T)$ terhadap konsentrasi memberikan persamaan standarisasi

$$-\log(T) = -1.04 \times 10^{-5} + 0.0190 (\text{ppm } \text{SO}_4^{2-})$$

8 *Spektroskopi Berdasarkan Hamburan* _____

Mengganti transmisi sampel ke dalam persamaan standarisasi memberikan konsentrasi sulfat dalam sampel sebagai 14,2 ppm



9

Ringkasan

Metode spektroskopi analisis dibahas dalam bab ini termasuk yang didasarkan pada penyerapan, emisi, atau hamburan radiasi elektromagnetik. Ketika molekul menyerap UV/Vis radiasi, itu mengalami perubahan konfigurasi valensi cangkangnya, sedangkan perubahan dalam hasil energi getaran untuk penyerapan radiasi IR.

Eksperimental kita mengukur fraksi radiasi yang ditransmisikan (T) melalui sampel. Instrumentasi untuk penyerapan molekul membutuhkan sumber radiasi elektromagnetik, sarana untuk memilih panjang gelombang yang transmisi diukur, dan detektor untuk mengukur transmisi. hukum Beer berhubungan absorbansi baik transmisi dan konsentrasi spesies menyerap ($A = -\log T = \epsilon bC$).

Dalam serapan atom kita mengukur penyerapan radiasi oleh atom gas. Sampel diatomisasi menggunakan energi panas baik dari api atau tungku grafit. Karena lebar pita serapan atom begitu sempit, sumber kontinum umum untuk penyerapan molekul tidak dapat digunakan. Sebaliknya, lampu katoda berongga memberikan sumber garis yang diperlukan radiasi. serapan atom menderita sejumlah gangguan spektral dan kimia. Penyerapan atau hamburan radiasi dari matriks sampel merupakan gangguan spektral penting yang dapat diminimalkan dengan koreksi latar belakang. gangguan kimia dalam clude pembentukan bentuk mudah menguap dari analit dalam api dan ionisasi analit. Mantan gangguan diminimalkan dengan menggunakan agen melepaskan atau agen melindungi, dan penekan ionisasi membantu meminimalkan gangguan yang terakhir.

Ketika molekul menyerap radiasi, bergerak dari keadaan energi lebih rendah ke keadaan energi yang lebih tinggi. Dalam kembali ke keadaan energy lebih rendah molekul dapat memancarkan radiasi. Proses ini disebut fotoluminesen. Salah satu bentuk fotoluminesen adalah fluoresensi, di mana analit memancarkan foton tanpa mengalami

9 Ringkasan

perubahan keadaan spin-nya. Dalam pendar, emisi terjadi dengan perubahan dalam analit ini keadaan spin. Untuk konsentrasi rendah analit, baik intensitas emisi fluorescent dan berpendar adalah fungsi linear dari konsentrasi analit ini. Termal atom tereksitasi juga memancarkan radiasi, membentuk dasar untuk spektroskopi emisi atom. Eksitasi termal tercapai baik menggunakan api atau plasma.

Pengukuran spektroskopi juga dapat melibatkan hamburan cahaya oleh bentuk partikulat dari analit. Dalam turbidimetri, penurunan transmitansi radiasi melalui sampel diukur dan terkait dengan konsentrasi analit melalui hukum Beer. Dalam nephelometry kita mengukur intensitas radiasi yang tersebar, yang bervariasi secara linear dengan konsentrasi analit ini.

Soal

1. Lengkapi informasi yang hilang dalam tabel berikut

Tabel 9.1: Hubungan energy, panjang gelombang dan frekuensi

Panjang gelombang (m)	Frekuensi (s^{-1})	Jumlah gelombang (cm^{-1})	Energi (1/molekul)
4.50×10^{-4}	1.33×10^{16}	3215	7.20×10^{-16}

2. Lengkapi informasi yang hilang dalam tabel berikut

Tabel 9.2: Hubungan absorbansi, konsentrasi, transmitansi, dan panjang lintasan

[Analit] (M)	Absorbansi	% Transmitansi	Absorptivitas Molar ($M^{-1}cm^{-1}$)	Panjang lintasan (cm)
1.40×10^{-4}			1120	1.00
	0.563		750	1.00
2.56×10^{-4}	0.225		440	
		33.3	565	1.00
4.35×10^{-2}		21.2	1550	
1.20×10^{-4}		81.3		10.00

3. Diketahui transmitansi dari larutan 35,0%. Berapa transmitansinya jika larutan diencerkan dalam setengah?
4. Diketahui transmitansi dari larutan 85,0% bila diukur dalam sel yang panjang jalur adalah 1.00 cm. Berapa persen transmitansi jika panjang jalur ini meningkat menjadi 10,00 cm?
5. Keakuratan spektrofotometer dapat dievaluasi dengan menyiapkan larutan 60.06-ppm $K_2Cr_2O_7$ di 0,0050 M H_2SO_4 dan mengukur

absorbansinya pada panjang gelombang 350 nm menggunakan sel dengan panjang jalur dari 1,00 cm. absorbansi harus 0.640. Apa absorptivitas molar $K_2Cr_2O_7$ pada panjang gelombang ini?

6. Penyimpangan Kimia hukum Beer dapat terjadi ketika konsentrasi spesies menyerap dipengaruhi oleh posisi reaksi kesetimbangan. Pertimbangkan asam lemah, HA, yang K_a adalah 2×10^{-5} . Membangun kurva kalibrasi hukum Beer absorbansi versus konsentrasi total asam lemah ($C_{tot} = [HA] + [A^-]$), menggunakan nilai untuk C_{tot} dari 1.0×10^{-5} , 3.0×10^{-5} , 5.0×10^{-5} , 9.0×10^{-5} , 11×10^{-5} , dan 13×10^{-5} M untuk set berikut kondisi: (a) $\epsilon_{HA} = \epsilon_A = 2000$, dan solusi tidak buffered; (B) $\epsilon_{HA} = 2000$ dan $\epsilon_A = 500$, dan solusi tidak buffered; dan, (c) $\epsilon_{HA} = 2000$ dan $\epsilon_A = 500$, dan solusi buffered untuk pH 4,50. Asumsikan panjang jalur konstan 1,00 cm untuk semua sampel. Semua nilai-nilai ϵ memiliki unit $M^{-1}cm^{-1}$.
7. Salah satu keterbatasan instrumental untuk hukum Beer adalah penggunaan radiasi polikromatik bukan radiasi monokromatik. Pertimbangkan sumber radiasi yang memancarkan dua panjang gelombang radiasi, λ^1 dan λ^2 . Ketika diperlakukan secara terpisah, absorbansi pada panjang gelombang ini, A^1 dan A^2 , yang

$$A^1 = \log \frac{P_0^1}{P_T^1} = \epsilon^1 b C$$

$$A^2 = \log \frac{P_0^2}{P_T^2} = \epsilon^2 b C$$

Ketika kedua panjang gelombang diukur secara simultan, absorbansi diberikan sebagai

$$A = \log \frac{(P_0^1 + P_0^2)}{(P_T^1 + P_T^2)}$$

- (B) Buatlah kurva kalibrasi hukum Beer selama rentang konsentrasi nol sampai 1×10^{-4} M menggunakan $\epsilon^1 = 1000$ dan $\epsilon^2 = 1000$, dan $\epsilon^1 = 1900$ dan $\epsilon^2 = 100$. Asumsikan nilai 1,00 cm untuk panjang jalur yang dan bahwa $P_0^1 = P_0^2$. Jelaskan perbedaan antara kedua kurva.
8. Keterbatasan berperan kedua hukum Beer adalah radiasi liar. Data berikut diperoleh menggunakan sel dengan panjang jalur dari 1,00 cm, ketika cahaya liar tidak signifikan ($P_{liar} = 0$).

9 Ringkasan

Tabel 9.3: Hubungan konsentrasi dan absorbansi

[Analit] (M)	Absorbansi
0.000	0.00
0.002	0.40
0.004	0.80
0.006	1.20
0.008	1.60
0.010	2.00

Hitung absorbansi setiap larutan ketika P_{stray} adalah 5% dari P_0 , dan plot kurva kalibrasi hukum Beer untuk kedua set data. Jelaskan perbedaan antara kedua kurva. (Petunjuk: Asumsikan bahwa P_0 adalah 100).

9. Dalam proses melakukan penentuan spektrofotometri Fe, seorang analis mempersiapkan kurva kalibrasi menggunakan spektrometer tunggal-beam, seperti Spec-20. Setelah menyiapkan kurva kalibrasi, analis tetes kuvet yang digunakan untuk metode kosong dan standar. Analis mengakuisisi kuvet baru, mengukur absorbansi sampel, dan menentukan % w/w Fe dalam sampel. Akan perubahan kuvet menyebabkan kesalahan determinate dalam analisis? Jelaskan.
10. Salah satu metode untuk analisis Fe^{3+} yang dapat digunakan dengan berbagai matriks sampel, adalah untuk membentuk Fe^{3+} kompleks asam -thioglycolic sangat berwarna. Kompleks menyerap strongly at 535 nm. Standarisasi metode ini dicapai dengan menggunakan standar eksternal. Sebuah 10.00 ppm Fe^{3+} standar kerja disiapkan dengan mentransfer alikuot 10-mL larutan 100,0 ppm stock dari Fe^{3+} ke labu ukur 100 mL dan menipiskan volume. standar kalibrasi 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, dan 5.00 ppm kemudian disiapkan dengan mentransfer jumlah yang tepat dari solusi bekerja 100,0-ppm menjadi terpisah 50-mL labu volumetrik, masing-masing berisi 5 ml asam tioglikolat, 2 mL 20% w/v amonium sitrat, dan 5 ml 0,22 M NH_3 . Setelah menipiskan volume dan pencampuran, absorbansi standar eksternal diukur terhadap kosong yang sesuai. Sampel siap untuk analisis dengan mengambil porsi diketahui mengandung sekitar 0,1 g Fe^{3+} , melarutkan dalam jumlah minimal HNO_3 , dan menipiskan volume dalam labu volumetrik 1-L. Sebuah alikuot 1,00 mL larutan ini dipindahkan ke labu ukur 50 mL, bersama dengan 5 mL asam tioglikolat, 2 mL 20% b/v amonium sitrat, dan 5 ml 0,22 M NH_3 dan diencerkan dengan volume. Absorbansi larutan ini digunakan untuk menentukan konsentrasi Fe^{3+} dalam sampel.

- a) Apakah yang dimaksud dengan blanko yang cocok untuk prosedur ini?
 - b) Amonium sitrat ditambahkan untuk mencegah pengendapan Al^{3+} . Apa efek akan kehadiran jumlah jejak Fe^{3+} dalam amonium sitrat terhadap konsentrasi dilaporkan besi dalam sampel?
 - c) Mengapa panggilan prosedur untuk mengambil jumlah sampel yang mengandung sekitar 0,1 gram Fe^{3+} ?
 - d) Tanpa diketahui analisis, 100-mL labu volumetrik yang digunakan untuk mempersiapkan 10.00 ppm standar kerja Fe^{3+} memiliki volume yang signifikan lebih kecil dari 100.0mL. Apa ini akan memiliki efek pada konsentrasi dilaporkan besi dalam sampel?
11. Sebuah metode spektrofotometri untuk analisis besi memiliki kurva kalibrasi linear untuk standar 0.00, 5.00, 10.00, 15.00, dan 20.00 ppm. Sampel bijih besi dengan kandungan zat besi yang diharapkan dari 40-60% w / w adalah untuk dianalisis dengan metode ini. Sampel sekitar 0,5 g diambil, dilarutkan dalam minimal HCl pekat, dan diencerkan dengan 1 L dalam labu ukur menggunakan air suling. Sebuah alikuot 5,00 mL dihapus dengan pipet a. Untuk apa volume (10, 25, 50, 100, 250, 500, atau 1000 mL) harus itu diencerkan untuk meminimalkan ketidakpastian dalam analisis? Jelaskan.
12. Dalam sebuah makalah baru-baru ini, Lozano-Calero dan rekan menjelaskan sebuah metode baru untuk analisis kuantitatif fosfor dalam cola beverages.²⁸ Metode ini didasarkan pada pembentukan sebuah kompleks fosfomolibdat intens berwarna biru, $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$. Kompleks ini dibentuk dengan menambahkan $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ untuk sampel dengan adanya zat pereduksi, seperti asam askorbat. Konsentrasi kompleks ditentukan secara spektrofotometri pada panjang gelombang 830 nm, menggunakan kurva kalibrasi yang normal sebagai metode standardisasi. Dalam analisis yang khas, satu set larutan standar yang mengandung sejumlah diketahui fosfor disiapkan dengan menempatkan volume yang tepat dari larutan 4.00-ppm P_2O_5 dalam labu volumetrik 5-mL, menambahkan 2 ml asam askorbat mengurangi solusi, dan menipiskan untuk Volume dengan air suling. minuman cola disiapkan untuk analisis dengan menuangkan sampel ke dalam gelas dan memungkinkan untuk berdiri selama 24 jam untuk mengusir gas terlarut (CO_2). Sampel 2,50 mL sampel degassed dipindahkan ke labu ukur 50 mL dan diencerkan dengan volume. Sebuah alikuot 250-mL sampel diencerkan kemudian dipindahkan ke labu ukur 5 mL, diperlakukan

9 Ringkasan

dengan 2 ml asam askorbat mengurangi solusi, dan diencerkan dengan volume dengan air suling. (A) Para penulis mencatat bahwa metode ini hanya dapat diterapkan untuk minuman cola noncolored, seperti Crystal Pepsi. Jelas menjelaskan mengapa hal ini terjadi. (B) Bagaimana mungkin Anda mengubah metode ini sehingga dapat diterapkan untuk setiap minuman cola? (C) Mengapa perlu untuk memastikan bahwa gas-gas terlarut telah dihapus? (D) Bagaimana Anda mempersiapkan kosong untuk metode ini? (E) Kurva kalibrasi dilaporkan oleh penulis menghasilkan garis regresi $Abs = -0,02 + 0,72$ (ppm P_2O_5) Sampel dari Crystal Pepsi, dianalisis seperti dijelaskan di sini, menghasilkan sebuah absorbansi 0,565. Berapa konsentrasi fosfor, dilaporkan sebagai bagian per juta dari P, dalam sampel asli dari Crystal Pepsi?

13. EDTA bentuk kompleks berwarna dengan berbagai ion logam yang dapat berfungsi sebagai dasar untuk metode spektrofotometri kuantitatif analisis. Absorptivitas molar kompleks EDTA Cu^{2+} , Co^{2+} , dan Ni^{2+} pada tiga panjang gelombang dirangkum dalam tabel berikut (semua nilai-nilai dari e berada di $M^{-1} cm^{-1}$)

Tabel 9.4: Pengaruh panjang gelombang terhadap koefisien absorptivitas molar

Logam	$\epsilon_{462,9}$	$\epsilon_{732,0}$	$\epsilon_{378,7}$
Co^{2+}	15.8	2.11	3.11
Cu^{2+}	2.32	95.2	7.73
Ni^{2+}	1.79	3.03	13.50

Dengan menggunakan informasi ini, tentukan (a) konsentrasi Cu^{2+} dalam larutan yang memiliki absorbansi 0,338 pada panjang gelombang 732,0 nm; (B) konsentrasi Cu^{2+} dan Co^{2+} dalam larutan yang memiliki absorbansi 0,453 pada panjang gelombang 732,0 nm dan 0,107 pada panjang gelombang 462,9 nm; dan (c) konsentrasi Cu^{2+} , Co^{2+} , dan Ni^{2+} dalam sampel yang memiliki absorbansi 0,423 pada panjang gelombang 732,0 nm, 0,184 pada panjang gelombang 462,9 nm, dan 0.291 pada panjang gelombang 378,7 nm. Panjang jalur, b, untuk semua pengukuran adalah 1,00 cm.

14. Konsentrasi fenol dalam sampel air ditentukan dengan memisahkan fenol dari kotoran nonvolatile dengan destilasi uap, diikuti dengan bereaksi dengan 4- aminoantipyrine dan $K_3Fe(CN)_6$ pada pH 7,9 untuk membentuk pewarna antipyrine berwarna. Sebuah standar fenol dengan konsentrasi 4,00 ppm memiliki absorbansi 0,424 pada panjang gelombang 460 nm menggunakan sel 1,00 cm. Sampel air uap-suling, dan aliquot 50.00 mL destilat ditempatkan dalam labu

volumetrik 100 ml dan diencerkan dengan volume dengan air suling. Absorbansi larutan ini ditemukan menjadi 0.394. Berapa konsentrasi fenol (di bagian per juta) dalam sampel air?

15. Prosedur spektrofotometri kuantitatif untuk besi berdasarkan pada ekstraksi fase padat menggunakan bathophenanthroline di poli (vinil klorida) membrane.²⁹ Dengan tidak adanya Fe^{2+} , membran tidak berwarna, tapi ketika direndam dalam larutan Fe^{2+} dan I^- , membran mengembangkan warna merah sebagai akibat dari pembentukan Fe^{2+} -bathophenanthroline kompleks. Kurva kalibrasi ditentukan menggunakan satu set standar eksternal dengan konsentrasi molar diketahui dari Fe^{2+} memberi hubungan standarisasi $A = (8.60 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}) [\text{Fe}^{2+}]$. Berapa konsentrasi besi di bagian per juta untuk sampel dengan absorbansi dari 0.100?
16. Dalam metode kolorimetri DPD untuk residu klorin bebas, yang dilaporkan sebagai bagian per juta dari Cl_2 , kekuatan oksidasi klorin bebas mengubah berwarna amina N, N-dietil-p-phenylenediamine untuk pewarna berwarna yang menyerap kuat selama rentang panjang gelombang 440-580 nm. Analisis seperangkat standar kalibrasi memberikan hasil sebagai berikut

Tabel 9.5: Standar kalibrasi Klor

ppm Cl_2	Absorbansi
0	0.000
0.50	0.270
1.00	0.543
1.50	0.813
2.00	1.084

Sebuah sampel dari pasokan air publik dianalisis untuk menentukan residu klorin bebas, memberikan absorbansi 0,113. Berapa residu klorin bebas untuk sampel nyatakan dalam bagian per juta Cl_2 ?

17. Brown dan Lin melaporkan metode kuantitatif untuk metanol berdasarkan efeknya pada spektrum yang terlihat metilen blue.³⁰ Dengan tidak adanya metanol, spektrum yang terlihat untuk metilen biru menunjukkan dua band penyerapan terkemuka yang berpusat di sekitar 610 nm dan 660 nm, sesuai dengan monomer dan dimer, masing-masing. Di hadapan metanol, intensitas pita serapan dimer ini menurun, dan bahwa dari monomer meningkat. Untuk konsentrasi metanol antara 0 s/d 30% v / v, rasio serapan pada 663

9 Ringkasan

nm, A663, untuk yang di 610 nm, A610, merupakan fungsi linear dari jumlah metanol. Menggunakan data standardisasi berikut, menentukan % v / v metanol dalam sampel yang A610 0.75 dan A663 1.07. Sebuah sampel dari pasokan air publik dianalisis untuk menentukan residu klorin bebas, memberikan absorbansi 0,113. Berapa residu klorin bebas untuk sampel dalam bagian per juta Cl₂?

Tabel 9.6: Pengaruh konsentrasi terhadap rasio panjang gelombang yang berbeda

% Metanol (v/v)	$\frac{A_{663}}{A_{660}}$
0	1.12
5.0	1.29
10.0	1.42
15.0	1.52
20.0	1.62
25.0	1.74
30.0	1.84

18. Konsentrasi barbital barbiturat dalam sampel darah ditentukan dengan mengekstraksi 3,00 mL darah dengan 15 mL CHCl₃. Kloroform, yang sekarang berisi barbital itu, kemudian diekstraksi dengan 10,0 mL 0,045 M NaOH (pH »13). Sebuah 3,00-mL sampel dari ekstrak air ditempatkan dalam sel 1,00 cm, dan absorbansi 0,115 diukur. PH sampel dalam sel penyerapan kemudian disesuaikan dengan sekitar 10 dengan menambahkan 0,5 mL dari 16% b/v NH₄Cl, memberikan absorbansi 0,023. Ketika 3,00 mL larutan barbital standar dengan konsentrasi 3,0 mg / 100 mL diambil melalui prosedur yang sama, absorbansi pada pH 13 adalah 0,295, sedangkan pada pH 10 adalah 0,002. Melaporkan konsentrasi barbital, (miligram per 100 mL), dalam sampel.
19. Jones dan Thatcher mengembangkan metode spektrofotometri untuk menganalisis tablet analgesik yang mengandung aspirin, phenacetin, dan caffeine.³¹ Sampel dilarutkan dalam CHCl₃ dan diekstraksi dengan larutan NaHCO₃ untuk menghapus aspirin. Setelah ekstraksi selesai, kloroform ini kemudian dipindahkan ke dalam labu volumetrik 250 ml dan diencerkan dengan volume dengan CHCl₃. Sebagian 2.00 mL larutan ini diencerkan dengan volume dalam labu volumetrik 200 ml dengan CHCl₃.

Absorbansi solusi akhir diukur pada panjang gelombang 250 nm dan 275 nm, di mana absorptivities, di ppm-1 cm-1, untuk kafein dan phenacetin adalah

Caffeine : $a_{250} = 0.0131$ and $a_{275} = 0.0485$

Phenacetin : $a_{250} = 0.0702$ and $a_{275} = 0.0159$

Aspirin ditentukan oleh menetralkan NaHCO_3 dalam larutan air dan penggalan aspirin dalam CHCl_3 . Ekstrak gabungan diencerkan dengan 500 mL dalam labu volumetrik. Sebagian 20,00 mL larutan ditempatkan dalam labu volumetrik 100 ml dan diencerkan dengan volume dengan CHCl_3 . Absorbansi larutan ini diukur pada 277 nm, di mana absorptivitas dari aspirin adalah 0,00682 ppm-1 cm-1. Sebuah tablet analgesik dirawat oleh prosedur ini ditemukan memiliki absorbansi dari 0,466 pada 250 nm, 0,164 pada 275 nm, dan 0.600 di 277 nm ketika menggunakan sel dengan panjang jalur 1,00 cm. Melaporkan miligram aspirin, kafein, dan phenacetin di tablet analgesik.

20. Konsentrasi SO_2 dalam sampel udara ditentukan dengan metode p-rosaniline. SO_2 dikumpulkan dalam larutan 10,00 mL HgCl_4^{2-} , di mana ia membentuk $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$, dengan menarik udara melalui solusi untuk 75 menit pada tingkat 1,6 L / menit. Setelah menambahkan p-rosaniline dan formaldehida, solusi berwarna diencerkan dengan 25 mL dalam labu volumetrik. absorbansi diukur pada 569 nm dalam sel 1-cm, menghasilkan nilai 0.485. Sampel standar disiapkan dengan menggantikan sampel 1,00-mL dari larutan standar yang mengandung setara dengan 15,00 ppm SO_2 untuk sampel udara. Absorbansi standar ditemukan 0,181. Melaporkan konsentrasi SO_2 di udara di bagian per juta. Densitas udara dapat diambil sebagai 1,18 g / L.
21. Seasholtz dan rekan menjelaskan sebuah metode untuk analisis kuantitatif CO di knalpot mobil berdasarkan pengukuran radiasi inframerah pada 2170 cm^{-1} ,³² Kurva kalibrasi dibuat dengan mengisi sel gas inframerah 10-cm dengan tekanan dikenal CO dan mengukur absorbansi menggunakan FT-IR. Hubungan standardisasi ditemukan

$$A = -1.1 \times 10^{-4} + 9.9 \times 10^{-4}(\text{PCO dalam torr})$$

Sampel yang telah disiapkan dengan menggunakan vakum manifold untuk mengisi sel gas. Setelah mengukur tekanan total, absorbansi sampel pada 2170 cm^{-1} diukur. Hasil dilaporkan sebagai % CO ($P_{\text{CO}}/P_{\text{tot}}$). Lima sampel knalpot diperoleh dari 1.973 coupe, menghasilkan hasil sebagai berikut

9 Ringkasan

Tabel 9.7: Pengaruh tekanan terhadap absorpsi FT-IR

P_{tot} (torr)	Absorbansi
595	0.1146
354	0.0642
332	0.0591
233	0.0412
143	0.0254

Tentukan% CO untuk setiap sampel, dan melaporkan nilai rata-rata dan selang kepercayaan 95%.

22. Sebuah inovasi baru dalam persiapan sampel IR adalah penggunaan kartu sampel sekali pakai yang terbuat dari lembaran tipis baik polyethylene (PE) atau polytetrafluoroethylene (PTFE). Sampel analit dilarutkan dalam pelarut yang sesuai dan ditempatkan pada kartu IR. Setelah menguap pelarut, spektrum sampel diperoleh. Karena ketebalan PE atau film PTFE tidak seragam, penggunaan utama untuk kartu IR telah untuk analisis kualitatif. Zhao dan Malinowski menunjukkan bagaimana analisis kuantitatif untuk polystyrene dapat dilakukan dengan menambahkan standar internal KSCN ke sample.33 Polystyrene dipantau di 1494 cm^{-1} dan KSCN di 2064 cm^{-1} . solusi standar disusun dengan menempatkan bagian ditimbang dari polystyrene dalam labu volumetrik 10 ml dan menipiskan volume dengan larutan 10 g / L KSCN di metil isobutil keton. Hasil yang diperoleh dengan kartu PE ditunjukkan di bawah ini

Tabel 9.8: Pengaruh panjang gelombang terhadap absorpsi

g polystyrene	0.1609	0.3290	0.4842	0.6402	0.8006
$A_{1494\text{ cm}^{-1}}$	0.0452	0.1138	0.1820	0.3275	0.3195
$A_{2064\text{ cm}^{-1}}$	0.1948	0.2274	0.2525	0.3580	0.2703

Ketika sampel 0,8006-g dari poli (styrene / maleat anhidrida) kopolimer disiapkan dengan cara yang sama, hasil sebagai berikut diperoleh

Tabel 9.9: Pengaruh panjang gelombang terhadap absorpsi

Perulangan	$A_{1624\text{ cm}^{-1}}$	$A_{2264\text{ cm}^{-1}}$
1	0.2729	0.3582
2	0.2074	0.2820
3	0.2785	0.3642

9 Ringkasan

Berapa% b/b polystyrene dalam kopolimer? Mengingat bahwa dilaporkan% w/w polystyrene adalah 67%, apakah ada bukti kesalahan determinate pada = 0,05?

23. Tabel berikut berisi daftar absorptivities molar untuk kompleks Arsenazo tembaga dan barium di dipilih wavelenghts.³⁴ Tentukan panjang gelombang optimum untuk analisis campuran tembaga dan barium.

Tabel 9.10: Pengaruh panjang gelombang terhadap koefisien absorptivitas molar

Panjang gelombang (nm)	ϵ_{Cu}	ϵ_{Ba}
595	11900	7100
600	15500	7200
607	18300	7400
611	19300	6900
614	19300	7000
620	17800	7100
626	16300	8400
635	10900	9900
641	7500	10500
645	5300	10000
650	3500	8600
655	2200	6600
658	1900	6500
665	1500	3900
670	1500	2800
680	1800	1500

Blanco dan rekan kerja melaporkan beberapa contoh penerapan analisis regresi linear multiwavelength untuk penentuan simultan dari campuran yang mengandung dua komponen dengan tumpang tindih spektrum. Untuk masing-masing berikut ini, menentukan konsentrasi molar masing-masing analit dalam campuran.

- a) Campuran MnO_4^- dan $Cr_2O_7^{2-}$, dan standar $1,0 \times 10^{-4}$ M $KMnO_4$ dan $1,0 \times 10^{-4}$ M $K_2Cr_2O_7$ memberi hasil sebagai berikut

Tabel 9.11: Penentuan konsentrasi analit MnO_4^- dan $Cr_2O_7^{2-}$ dalam campuran

Panjang gelombang (nm)	Absorbansi		
	MnO_4^- standar	$Cr_2O_7^{2-}$	Campuran
266	0.042	0.410	0.766
288	0.082	0.283	0.571
320	0.168	0.158	0.422
350	0.125	0.318	0.672
360	0.056	0.181	0.366

9 Ringkasan

Titanium dan vanadium ditentukan dengan membentuk kompleks H_2O_2 . Hasil untuk campuran Ti (IV) dan V (V) dan standar dari 63,1 ppm Ti (IV) dan 96,4 ppm V (V) yang tercantum dalam tabel berikut

Tabel 9.12: Penentuan konsentrasi analit Ti dan V dalam campuran

Panjang gelombang (nm)	Absorbansi		
	Standar Ti(IV)	Standar V(V)	Campuran
390	0.895	0.326	0.651
430	0.884	0.497	0.743
450	0.694	0.528	0.665
470	0.481	0.512	0.547
510	0.173	0.374	0.314

b) Tembaga dan seng ditentukan dengan membentuk kompleks berwarna dengan 2-piridil-azo-resorsinol (PAR). Absorbansi untuk PAR, campuran Cu^{2+} dan Zn^{2+} , dan standar 1.0-ppm Cu^{2+} dan 1.0-ppm Zn^{2+} tercantum dalam tabel berikut. Perhatikan bahwa Anda harus memperbaiki absorbansi untuk logam untuk absorbansi karena PAR tersebut.

Tabel 9.13: Penentuan konsentrasi analit dalam campuran Cu^{2+} dan Zn^{2+}

Panjang gelombang (nm)	Absorbansi			
	PAR	Standar Cu^{2+}	Standar Zn^{2+}	Campuran
480	0.211	0.698	0.971	0.656
496	0.137	0.732	1.018	0.668
510	0.100	0.732	0.891	0.627
526	0.072	0.602	0.672	0.498
540	0.056	0.387	0.306	0.290

24. Jochum dan rekan kerja melaporkan hasil sebagai berikut untuk analisis Ni^{2+} dan Cu^{2+} dengan metode penambahan standar umum

Tabel 9.14: Penentuan konsentrasi analit dalam campuran Ni^{2+} dan Cu^{2+}

$\Delta n_{Ni} (mol)$	$\Delta n_{Cu} (mol)$	$\Delta Q_{\lambda 1}$	$\Delta Q_{\lambda 2}$
1.00×10^{-6}	0	0.174	0.058
2.00×10^{-6}	0	0.345	0.093
3.00×10^{-6}	0	0.532	1.98
4.00×10^{-6}	0	0.732	0.266
4.00×10^{-6}	2.00×10^{-6}	1.11	1.81
4.00×10^{-6}	4.00×10^{-6}	1.49	3.28
4.00×10^{-6}	6.00×10^{-6}	1.89	4.88
4.00×10^{-6}	8.00×10^{-6}	2.31	6.44

Tentukan mol Ni^{2+} dan Cu^{2+} dalam sampel jika volume absorbansi dikoreksi di 11 dan 12 adalah, masing-masing, 0,442 dan 0,869 sebelum penambahan standar.

25. Stoikiometri untuk kompleks logam-ligan ditentukan dengan metode variasi kontinu. Serangkaian solusi disiapkan di mana konsentrasi gabungan dari logam dan ligan diadakan konstan pada $5,15 \times 10^{-4}$ M. absorbansi solusi ini diukur pada panjang gelombang di mana hanya kompleks logam-ligan menyerap. Menggunakan data berikut, menentukan rumus kompleks.

Tabel 9.15: Penentuan stoikiometri senyawa kompleks

Fraksi mol M	Fraksi mol L	Absorbansi
1.0	0.0	0.001
0.9	0.1	0.126
0.8	0.2	0.260
0.7	0.3	0.389
0.6	0.4	0.515
0.5	0.5	0.642
0.4	0.6	0.775
0.3	0.7	0.771
0.2	0.8	0.513
0.1	0.9	0.253
0.0	1.0	0.000

26. Stoikiometri kompleks logam-ligan ditentukan dengan metode mol-rasio. Serangkaian solusi disiapkan di mana konsentrasi logam diadakan konstan pada $3,65 \times 10^{-4}$ M, dan konsentrasi ligan bervariasi dari 1×10^{-4} M untuk 1×10^{-3} M. Menggunakan data berikut, menentukan stoikiometri kompleks logam-ligan.

Tabel 9.16: Penentuan stoikiometri kompleks logam-ligan

[Ligan] (M)	Absorbansi
1.0×10^{-4}	0.122
2.0×10^{-4}	0.251
3.0×10^{-4}	0.376
4.0×10^{-4}	0.496
5.0×10^{-4}	0.625
6.0×10^{-4}	0.752
7.0×10^{-4}	0.873
8.0×10^{-4}	0.937
9.0×10^{-4}	0.962
1.0×10^{-3}	1.001

9 Ringkasan

27. Stoikiometri kompleks logam-ligan ditentukan dengan metode kemiringan-rasio. Dua set larutan disiapkan. Untuk set pertama solusi konsentrasi logam diadakan konstan pada 0.010 M, dan konsentrasi ligan bervariasi. Ketika absorbansi larutan ini diukur pada panjang gelombang di mana hanya kompleks logam-ligan menyerap data berikut diperoleh.

Tabel 9.17: Pengaruh konsentrasi ligan terhadap absorbansi

[Ligan] (M)	Absorbansi
1.0×10^{-5}	0.012
2.0×10^{-5}	0.029
3.0×10^{-5}	0.042
4.0×10^{-5}	0.055
5.0×10^{-5}	0.069

Untuk set kedua konsentrasi larutan ligan diadakan konstan pada 0.010 M, dan konsentrasi logam bervariasi, menghasilkan absorbansi berikut.

Tabel 9.18: Pengaruh konsentrasi logam terhadap absorbansi

[Logam] (M)	Absorbansi
1.0×10^{-5}	0.040
2.0×10^{-5}	0.085
3.0×10^{-5}	0.125
4.0×10^{-5}	0.162
5.0×10^{-5}	0.206

Tentukan stoikiometri kompleks logam-ligan.

28. Kawakami dan Igarashi mengembangkan metode spektrofotometri baru untuk nitrit berdasarkan reaksinya dengan 5,10,15,20-tetrakis (4-aminofenil) porphrine (TAPP). Sebagai bagian dari studi mereka, mereka menyelidiki stoikiometri reaksi antara TAPP dan NO_2^- ; data berikut ini berasal dari tokoh dalam makalah mereka.

Tabel 9.19: Penentuan stoikiometri [TAPP] dan $[\text{NO}_2^-]$

[TAPP] (M)	$[\text{NO}_2^-]$ (M)	Absorbansi
8×10^{-7}	1.6×10^{-7}	0.227
8×10^{-7}	3.2×10^{-7}	1.92
8×10^{-7}	4.8×10^{-7}	0.158
8×10^{-7}	8.0×10^{-7}	0.126
8×10^{-7}	1.6×10^{-6}	0.065
8×10^{-7}	2.4×10^{-6}	0.047
8×10^{-7}	3.2×10^{-6}	0.042
8×10^{-7}	4.0×10^{-6}	0.042

Bagaimana reaksi stoikiometri?

29. Konstanta kesetimbangan untuk indikator asam-basa ditentukan oleh mempersiapkan tiga solusi, masing-masing memiliki konsentrasi indikator total $1,35 \times 10^{-5}$ M. pH solusi pertama disesuaikan sampai cukup asam untuk memastikan bahwa hanya bentuk asam indikator hadir, menghasilkan absorbansi 0,673. Absorbansi solusi kedua, yang pH disesuaikan untuk memberikan hanya bentuk dasar dari indikator, diukur pada 0,118. PH larutan ketiga disesuaikan dengan 4,17 dan memiliki absorbansi 0,439. Apa konstan keasaman untuk indikator asam-basa?
30. Keasaman konstan untuk asam lemah organik ditentukan dengan mengukur absorbansi sebagai fungsi pH tetap menjaga konsentrasi total konstan asam. Menggunakan data dalam tabel berikut, menentukan konstan keasaman untuk asam lemah organik.

Tabel 9.20: Pengaruh pH terhadap absorbansi

pH	Absorbansi
1.53	0.010
2.20	0.010
3.66	0.035
4.11	0.072
4.35	0.103
4.75	0.169
4.88	0.193
5.09	0.227
5.69	0.288
7.20	0.317
7.78	0.317

31. Bila menggunakan spektrofotometer yang presisi pengukuran absorbansi dibatasi oleh ketidakpastian membaca% T, analisis yang sangat menyerap solusi dapat menyebabkan tingkat yang tidak dapat diterima kesalahan tak tentu. Mempertimbangkan analisis sampel yang absorptivitas molar adalah $1,0 \times 10^4$ juta⁻¹ cm⁻¹, dan panjang jalur yang 1,00 cm. (A) Berapakah ketidakpastian relatif dalam konsentrasi untuk analit yang konsentrasi adalah $2,0 \times 10^{-4}$ M jika sT adalah $\pm 0,002$? (B) Berapakah ketidakpastian relatif konsentrasi jika spektrofotometer dikalibrasi menggunakan kosong yang terdiri dari larutan analit $1,0 \times 10^{-4}$ M?
32. Hobbins melaporkan data kalibrasi berikut untuk analisis nyala serapan atom untuk fosfor.

9 Ringkasan

Tabel 9.21: Konsentrasi terhadap absorbansi

P ppm	Absorbansi
2130	0.048
4260	0.110
6400	0.173
8530	0.230

Untuk menentukan kemurnian sampel Na_2HPO_4 , sampel 2,469 g dilarutkan dan diencerkan dengan volume dalam labu volumetrik 100 mL. Analisis larutan yang dihasilkan memberikan absorbansi 0,135. Apa kemurnian Na_2HPO_4 ?

33. Bonert dan Pohl melaporkan hasil untuk analisis serapan atom dari beberapa logam di suspensi kaustik yang dihasilkan selama pembuatan soda dengan process.37 amonia-soda (a) Konsentrasi Cu ditentukan oleh pengasaman sampel 200-mL solusi kaustik dengan 20 mL HNO_3 pekat, menambahkan 1 mL dari 27% b / v H_2O_2 dan mendidih selama 30 menit. Larutan yang dihasilkan diencerkan dengan 500 ml, disaring, dan dianalisa oleh nyala serapan atom menggunakan standar matriks-cocok. Hasil untuk analisis khas ditunjukkan pada tabel berikut.

Tabel 9.22: Standar kalibrasi Cu

Larutan	Cu ppm	Absorbansi
Blanko	0	0.007
Standar 1	0.200	0.014
Standar 2	0.500	0.036
Standar 3	1.000	0.072
Standar 4	2.000	0.146
Sampel		0.027

Menentukan konsentrasi Cu dalam suspensi kaustik. (B) Penentuan Cr dicapai oleh pengasaman sampel 200-mL larutan kaustik dengan 20 mL HNO_3 pekat, menambahkan 0,2 g Na_2SO_3 dan mendidih selama 30 menit. Cr diisolasi dari sampel dengan menambahkan 20 mL NH_3 , menghasilkan endapan yang mencakup kromium serta oksida lainnya. Endapan diisolasi dengan filtrasi, dicuci, dan dipindahkan dengan air cuci ke gelas kimia. Setelah mengasamkan dengan 10 mL HNO_3 , larutan diuapkan sampai kering. Residu dilarutkan kembali dalam kombinasi HNO_3 dan HCl dan diuapkan sampai kering. Akhirnya, residu dilarutkan dalam 5 ml HCl , disaring, diencerkan dengan volume dalam labu ukur 50 mL, dan dianalisis dengan serapan atom menggunakan metode penambahan standar. Hasil serapan atom dirangkum dalam tabel berikut.

Tabel 9.23: Data kurva standar adisi

Sampel	ppm Cr _{add}	Absorbansi
Blanko		0.001
Sampel		0.045
Standar adisi 1	0.200	0.083
Standar adisi 2	0.500	0.118
Standar adisi 3	1.000	0.192

Berapa konsentrasi Cr dalam suspensi kaustik.

34. Quigley dan Vernon melaporkan hasil untuk penentuan jejak logam dalam air laut menggunakan tungku grafit serapan atom spectrophotometer.³⁸ Kalibrasi dicapai dengan metode penambahan standar. Logam jejak pertama kali dipisahkan dari kompleks, matriks tinggi garam mereka dengan coprecipitating dengan Fe³⁺. Dalam analisis khas porsi 5,00 mL 2000-ppm Fe³⁺ ditambahkan 1,00 L air laut. pH diatur sampai 9 menggunakan NH₄OH, dan endapan Fe(OH)₃ didiamkan semalam. Setelah mengisolasi dan membilas endapan, Fe(OH)₃ dan logam endapan dilarutkan dalam 2 ml HNO₃ pekat dan diencerkan dengan volume dalam labu ukur 50 mL. Untuk menganalisis untuk Mn²⁺, sampel 1,00-mL larutan ini diencerkan sampai 100 mL dalam labu volumetrik. Sampel berikut disuntikkan ke dalam tungku grafit dan dianalisis

Tabel 9.24: Standar adisi Mn²⁺

Konsentrasi Standar	Absorbansi
2.5 μ L sampel + 2.5 μ L 0.0 – ppb standar Mn ²⁺	0.223
2.5 μ L sampel + 2.5 μ L 2.5 – ppb standar Mn ²⁺	0.294
2.5 μ L sampel + 2.5 μ L 5.0 – ppb standar Mn ²⁺	0.361

Laporkan bagian per miliar dari Mn²⁺ dalam sampel air laut.

35. Konsentrasi Na dalam bahan tanaman dapat ditentukan oleh emisi atom api. Bahan yang akan dianalisis disiapkan dengan menggiling, homogenisasi, dan pengeringan pada 103 °C. Sebuah sampel dari sekitar 4 g ditransfer ke krus kuarsa dan dipanaskan di atas piring panas ke char bahan organik. sampel dipanaskan dalam tungku meredam pada 550 °C selama beberapa jam. Setelah pendinginan sampai suhu kamar residu dilarutkan dengan menambahkan 2 ml 1:1 HNO₃ dan diuapkan sampai kering. residu dilarutkan kembali dalam 10 mL 1:9 HNO₃, disaring, dan diencerkan dengan 50 mL dalam labu volumetrik. Data berikut diperoleh selama analisis khas untuk konsentrasi Na dalam sampel 4,0264-g oat bran

9 Ringkasan

Tabel 9.25: Data penentuan konsentrasi Na dalam analit

Sampel	ppm Na	Emisi (arbitrary units)
blanko	0.00	0
Standar 1	2.00	90.3
Standar 2	4.00	181
Standar 3	6.00	272
Standar 4	8.00	363
Standar 5	10.00	448
Sampel		238

Tentukan bagian per juta Na dalam sampel oat bran.

36. Gluodenis menjelaskan penggunaan ICP untuk menganalisis sampel yang mengandung Pb dan Ni di brass.³⁹ Analisis untuk Pb menggunakan standar eksternal dibuat dari sampel kuningan mengandung sejumlah diketahui timbal. Hasilnya ditunjukkan pada tabel berikut.

Tabel 9.26: Data kurva kalibrasi Pb

% w/w Pb	Intensitas emisi
0.000	4.29×10^4
0.010	1.87×10^6
0.020	3.20×10^6
0.065	1.28×10^6
0.350	6.22×10^6
0.700	1.26×10^7
1.040	1.77×10^7
2.240	3.88×10^7
3.150	5.61×10^7
9.250	1.64×10^8

Berapa% w / w Pb dalam sampel dari kuningan yang memberikan intensitas emisi dari $9,25 \times 10^4$?

Analisis untuk Ni menggunakan standar internal. Hasil untuk kalibrasi khas ditunjukkan pada tabel berikut.

Tabel 9.27: Pengaruh Konsentrasi Ni terhadap rasiointensitas emisi

% w/w Ni	Rasio intensitas emisi
0.000	0.00267
0.0140	0.00154
0.0330	0.00312
0.130	0.120
0.280	0.246

0.280	0.247
0.560	0.533
1.30	1.20
4.82	4.44

Berapa% w / w Ni dalam sampel yang rasio intensitas emisi adalah 1.10×10^{-3} ?

37. Yan dan rekan mengembangkan metode untuk analisis besi berdasarkan pembentukannya dari kompleks logam-ligan neon dengan ligan 5-(4-methylphenylazo)-8 aminoquinoline. Di hadapan surfaktan cetyltrimethyl amonium bromida yang analisis dilakukan dengan menggunakan panjang gelombang eksitasi 316 nm dengan emisi dimonitor pada 528 nm. Standardisasi dengan standar eksternal memberikan

$$I = -0.03 + 1.594(\text{ppm Fe}^{3+})$$

Sampel 0,5113-g makanan anjing kering diabukan untuk menghilangkan bahan organik, dan residu dilarutkan dalam sejumlah kecil HCl dan diencerkan dengan volume dalam labu volumetrik 50 mL. Analisis larutan yang dihasilkan memberikan intensitas emisi neon dari 5,72. Tentukan bagian per juta dari Fe dalam sampel makanan anjing.

38. Suatu larutan $5,00 \times 10^{-5}$ M 1,3-dihydroxynaphthelene di 2 M NaOH memiliki intensitas fluoresensi dari 4,85 pada panjang gelombang 459 nm. Berapa konsentrasi dari 1,3 dihydroxynaphthelene dalam larutan dengan intensitas fluoresensi dari 3,74 pada kondisi yang sama?
39. Berikut ini data yang tercatat untuk intensitas pendar untuk beberapa larutan standar benzo [a] pyrene.

Tabel 9.28: Data kurva kalibrasi benzo[a]pyrene

Konsentrasi molar benzo[a]pyrene	Intensitas emisi phosphoresensi
0	0
1×10^{-6}	0.98
3×10^{-6}	3.22
6×10^{-6}	6.25
1×10^{-4}	10.21

Berapa konsentrasi dari benzo [a] pyrene dalam sampel menghasilkan intensitas emisi berpendar dari 4.97?

9 Ringkasan

40. Konsentrasi asam asetilsalisilat, $C_9H_8O_4$, di tablet aspirin dapat ditentukan oleh hidrolisis untuk ion salisilat, $C_7H_5O_2^-$, dan menentukan konsentrasi ion salisilat spectrofluorometrically. Sebuah solusi saham standar disiapkan dengan menimbang 0,0774 g asam salisilat, $C_7H_6O_2$, ke dalam labu volumetrik 1-L dan menipiskan volume dengan air suling. Satu set standar kalibrasi disiapkan oleh pipeting 0, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, dan 10.00 mL larutan stok menjadi terpisah 100-mL labu volumetrik yang mengandung 2,00 mL 4 NaOH M dan menipiskan volume dengan air suling. Fluoresensi standar kalibrasi diukur pada panjang gelombang emisi 400nm menggunakan panjang gelombang eksitasi 310 nm; Hasil tercantum dalam tabel berikut.

Tabel 9.29: Standar kalibrasi asam salisilat

mL larutan standar	Intensitas emisi fluoresensi
0	0
2.00	3.02
4.00	5.98
6.00	9.18
8.00	12.13
10.00	14.96

Beberapa tablet aspirin tanah untuk menjadi bubuk halus dalam lesung dan alu. Sebagian 0,1013-g bubuk ditempatkan dalam labu volumetrik 1-L dan diencerkan dengan volume dengan air suling. Sebagian dari solusi ini disaring untuk menghilangkan pengikat larut, dan aliquot 10,00 mL dipindahkan ke labu ukur 100-ml mengandung 2,00 mL 4 NaOH M. Setelah menipiskan volume fluoresensi dari solusi yang dihasilkan ditemukan 8.69. Apa% b / b asam asetilsalisilat dalam tablet aspirin?

41. Selenium (IV) di perairan alami dapat ditentukan dengan pengompleksan dengan amonium pyrrolidine dithiocarbamate dan penggalan dalam $CHCl_3$. Langkah ini berfungsi untuk mengkonsentrasikan Se (IV) dan untuk memisahkan dari Se (VI). Se (IV) kemudian diekstrak kembali ke dalam matriks berair menggunakan HNO_3 . Setelah pengompleksan dengan 2,3-diaminonaphthelene, kompleks diekstraksi menjadi sikloheksana. Fluoresensi diukur pada 520 nm berikut eksitasi tersebut pada 380 nm. Kalibrasi adalah dengan menambahkan jumlah yang telah diketahui Se (IV) untuk sampel air sebelum memulai analisis.

Mengingat hasil sebagai berikut, apa adalah konsentrasi Se (IV) dalam sampel?

Tabel 9.30: Standar adisi Se(IV)

Konsentrasi Se(IV) yang ditambahkan (nM)	Intensitas Fluorescensi
0	323
2.00	597
4.00	862
6.00	1123

42. Fibrinogen adalah protein yang ditemukan dalam plasma manusia yang diproduksi oleh hati. konsentrasinya dalam plasma secara klinis penting untuk pembekuan darah. Banyak metode analisis yang digunakan untuk menentukan konsentrasi fibrinogen dalam plasma didasarkan pada hamburan cahaya berikut curah hujan. da Silva, dan rekan menjelaskan metode seperti yang fibrinogen mengendap di hadapan amonium sulfat dalam hydrochloride guanidin buffer.⁴¹ Cahaya hamburan diukur nephelometrically pada panjang gelombang 340 nm. Analisis seperangkat standar kalibrasi eksternal memberikan persamaan kalibrasi berikut.

$$I = -4.66 + 9907.63C_A$$

dimana I adalah intensitas cahaya yang tersebar, dan C_A adalah konsentrasi fibrinogen dalam gram per liter. Contoh 9.00 mL plasma dikumpulkan dari pasien dan dicampur dengan 1,00 mL agen anticoagulating. Sebuah alikuot 1,00 mL kemudian diencerkan menjadi 250 mL dalam labu volumetrik. Analisis larutan yang dihasilkan memberi intensitas hamburan 44.70. Berapa konsentrasi fibrinogen (dalam gram per liter) dalam sampel plasma?



Daftar Pustaka

- Angel, S. M. *Spectroscopy* 1987, 2(2), 38–48.
- Ball, D. W. *Spectroscopy* 1994, 9(5), 24–25.
- Ball, D. W. *Spectroscopy* 1994, 9(6), 20–21.
- Dawson, J. B. *J. Anal. At. Spectrosc.* **1991**, 6, 93–98.
- DiTusa, M. R.; Schilt, A. A. *J. Chem. Educ.* 1985, 62, 541–542.
- Gilbert, D. D. *J. Chem. Educ.* 1991, 68, A278–A281.
- Gluodenis, Jr., T. J. *Am. Lab.* November **1998**, 245–275.
- Goodney, D. E. *J. Chem. Educ.* **1982**, 59, 875–876.
- Grossman, O.; Turanov, A. N. *Anal. Chim. Acta.* **1992**, 257, 195–202.
- Home, D.; Gribbin, J. *New Scientist* 1991, 2 November, 30–33.
- Hosking, J. W.; Snell, N. B.; Sturman, B. T. *J. Chem. Educ.* **1977**, 54, 128–130.
- Ingle, J. D.; Crouch, S. R. *Spectrochemical Analysis*. Prentice-Hall: Englewood Cliffs, N.J., 1988; p. 275.
- Jiang, S.; Parker, G. A. *Am. Lab.* 1981, October, 38–43.
- Jones, M.; Thatcher, R. L. *Anal. Chem.* **1951**, 23, 957–960.
- Kawakami, T.; Igarashi, S. *Anal. Chim. Acta.* **1996**, 333, 175–180.
- Lin, J.; Brown, C. W. *Spectroscopy* **1995**, 10(5), 48–51.
- Mehra, M. C.; Rioux, J. J. *J. Chem. Educ.* 1982, 59, 688–689.
- Parsons, M. L.; Major, S.; Forster, A. R. *Appl. Spectrosc.* **1983**, 37, 411–418.
- Quigley, M. N.; Vernon, F. J. *J. Chem. Educ.* **1996**, 73, 671–673.

Daftar Pustaka _____

- Ramette, R. W. *Chemical Equilibrium and Analysis*. Addison-Wesley: Reading, MA, 1981, Chapter 13.
- Rothman, L. D.; Crouch, S. R.; Ingle, J. D. Jr. *Anal. Chem.* **1975**, 47, 1226–1233.
- Saito, T. *Anal. Chim. Acta.* **1992**, 268, 351–355.
- Seaholtz, M. B.; Pence, L. E.; Moe, O. A. Jr. *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 820–823.
- Seitz, W. R. *Anal. Chem.* 1984, 56, 16A–34A.
- Strong, F. C., III *Anal. Chem.* 1976, 48, 2155–2161.
- Yan, G.; Shi, G; Liu, Y. *Anal. Chim. Acta.* **1992**, 264, 121–124.
- Zhao, Z.; Malinowski, E. R. *Spectroscopy* **1996**, 11(7), 44–49.