

*MODUL KULIAH*

# **SPEKTROSKOPI**



**Fakultas Farmasi  
Universitas Sanata Dharma  
Yogyakarta  
2007**

# KATA PENGANTAR

Puji syukur kami haturkan kepada Tuhan YME atas berkat dan anugrahNya kami dapat menyelesaikan penyusunan modul spektroskopi.

Modul ini disusun untuk membantu mahasiswa dalam pembelajaran Spektroskopi di Fakultas Farmasi Universitas Sanata Dharma, Yogyakarta. Sebagian besar isi modul ini merupakan hasil penugasan mahasiswa yang mengambil matakuliah Spektroskopi semester gasal tahun 2007/2008 setelah dikoreksi dan didiskusikan oleh tim penyusun

Penyusun menyadari bahwa penulisan modul ini masih jauh dari sempurna, oleh karena itu kritik dan saran akan selalu diterima dengan hati terbuka untuk bahan masukkan pada perbaikan modul yang akan datang.

Paingan, Akhir November 2007

Tim Penyusun

# DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR.....	ii
DAFTAR ISI .....	iii
BAB I SPEKTROFOTOMETRI UV-VIS .....	4
BAB II SPEKTROFLUOROMETRI .....	20
BAB III SPEKTROFOTOMETRI INFRA RED .....	30
BAB V SPEKTROMETRI RESONANSI MAGNET INTI (RMI).....	42
BAB VI SPEKTROMETRI MASSA.....	58
BAB VII ELUSIDASI STRUKTUR.....	63

# BAB I SPEKTROFOTOMETRI UV-VIS

Tujuan Instruksional Khusus (TIK): Setelah mempelajari bab ini mahasiswa mampu menjelaskan eksitasi dan instrumentasi spektrofotometri UV-Vis.

Spektrofotometri adalah ilmu yang mempelajari tentang penggunaan spektrofotometer. Spektrofotometer adalah alat yang terdiri dari spektrofotometer dan fotometer. Spektrofotometer adalah alat yang digunakan untuk mengukur energi secara relative jika energi tersebut ditransmisikan, direfleksikan, atau diemisikan sebagai fungsi dari panjang gelombang. Spektrofotometer menghasilkan sinar dari spectrum dengan panjang gelombang tertentu, dan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang ditransmisikan atau yang diabsorpsi.

Spektrofotometri UV-Vis adalah anggota teknik analisis spektroskopik yang memakai sumber REM (radiasi elektromagnetik) ultraviolet dekat (190-380 nm) dan sinar tampak (380-780 nm) dengan memakai instrumen spektrofotometer. Spektrofotometri UV-Vis melibatkan energi elektronik yang cukup besar pada molekul yang dianalisis, sehingga spektrofotometri UV-Vis lebih banyak dipakai untuk analisis kuantitatif dibandingkan kualitatif.

Absorpsi cahaya UV-Vis mengakibatkan transisi elektronik, yaitu promosi electron-electron dari orbital keadaan dasar yang berenergi rendah ke orbital keadaan tereksitasi berenergi lebih tinggi. Energi yang terserap kemudian terbuang sebagai cahaya atau tersalurkan dalam reaksi kimia. Absorpsi cahaya tampak dan radiasi ultraviolet meningkatkan energi elektronik sebuah molekul, artinya energi yang disumbangkan oleh foton-foton memungkinkan electron-electron itu mengatasi kekangan inti dan pindah ke luar ke orbital baru yang lebih tinggi energinya. Semua molekul dapat menyerap radiasi dalam daerah UV-tampak karena mereka mengandung electron, baik sekutu maupun menyendiri, yang dapat dieksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi.

Absorpsi untuk transisi electron seharusnya tampak pada panjang gelombang diskrit sebagai suatu spectrum garis atau peak tajam namun ternyata berbeda. Spektrum UV maupun tampak terdiri dari pita absorpsi, lebar pada daerah panjang gelombang yang lebar. Ini disebabkan terbaginya keadaan dasar dan keadaan eksitasi sebuah molekul dalam subtingkat-subtingkat rotasi dan vibrasi. Transisi elektronik dapat terjadi dari subtingkat apa saja dari keadaan dasar ke subtingkat apa saja dari keadaan eksitasi. Karena pelbagai

transisi ini berbeda energi sedikit sekali, maka panjang gelombang absorpsinya juga berbeda sedikit dan menimbulkan pita lebar yang tampak dalam spectrum itu.

Di samping pita-pita spectrum visible disebabkan terjadinya tumpang tindih energi elektronik dengan energi lainnya (translasi, rotasi, vibrasi) juga disebabkan ada faktor lain sebagai faktor lingkungan kimia yang diberikan oleh pelarut yang dipakai. Pelarut akan sangat berpengaruh mengurangi kebebasan transisi elektronik pada molekul yang dikenakan radiasi elektromagnetik. Oleh karena itu, spektrum zat dalam keadaan uap akan memberikan pita spectrum yang sempit.

Panjang gelombang dimana terjadi eksitasi elektronik yang memberikan absorban maksimum disebut sebagai panjang gelombang maksimum ( $\lambda_{maks}$ ). Penentuan panjang gelombang maksimum yang pasti (tetap) dapat dipakai untuk identifikasi molekul yang bersifat karakteristik-karakteristik sebagai data sekunder. Dengan demikian spektrum visibel dapat dipakai untuk tujuan analisis kualitatif (data sekunder) dan kuantitatif.

Molekul-molekul yang memerlukan lebih banyak energi untuk promosi elektron akan menyerap cahaya pada panjang gelombang yang lebih pendek. Molekul yang menyerap energi lebih sedikit akan menyerap cahaya pada panjang gelombang yang lebih panjang. Senyawa yang menyerap cahaya dalam daerah tampak memiliki elektron yang lebih mudah dipromosikan daripada senyawa yang menyerap cahaya pada panjang gelombang UV yang lebih pendek.

Pemisahan tenaga yang paling tinggi diperoleh bila elektron-elektron dalam ikatan tereksitasi yang menimbulkan serapan dalam daerah dari 120-200nm. Daerah ini dikenal sebagai daerah Ultra Violet (UV) vakum dan relative tidak banyak menimbulkan keterangan. Diatas 200 nm eksitasi elektron. Dari orbital-orbital p dan d, dan orbital  $\pi$  terutama sistem konjugasi  $\pi$  segera dapat diukur, dan spektra yang diperoleh memberikan banyak keterangan.

Analisis kualitatif dengan metode spektrofotometri UV-Vis hanya dipakai untuk data sekunder atau data pendukung. Pada analisis kualitatif dengan metode spektrofotometri UV-Vis yang dapat ditentukan ada 2 yaitu :

- Pemeriksaan kemurnian spektrum UV-Vis.
- Penentuan panjang gelombang maximum.

Pada penentuan panjang gelombang maksimum didasarkan atas perhitungan pergeseran panjang gelombang maximum karena adanya penambahan gugus pada sistem kromofor induk.

Kaidah Woodward dan Fieser membahas secara terinci tentang pergeseran panjang gelombang maximum yang disebabkan substitusi berbagai gugus ke dalam, diena terkonjugasi, aromatic karbonil, keton tak jenuh dan poliena. Dengan demikian setiap substitusi kimia akan dapat diperhitungkan terlebih dahulu berapa panjang gelombang maksimumnya dengan memakai tabel yang disusun atas dasar kaidah Woodward dan Fieser. Kemungkinan memang ada perbedaan harga panjang gelombang maximum antara hasil perhitungan dengan tabel Woodward-Fieser terhadap harga panjang gelombang maximum hasil perhitungan dengan panjang gelombang maximum dari hasil pengamatan. Besarnya perbedaan panjang gelombang maximum hasil perhitungan dengan panjang gelombang maximum hasil pengamatan biasanya bergeser antara 0 sampai 4 nm.

Kuantitasnya energi yang diserap oleh suatu senyawa berbanding terbalik dengan panjang gelombang radiasi :

$$\Delta EM = hv / (\text{per}\lambda)$$

Dimana :

$\Delta E$  : Energi yang diabsorpsi

$h$  : tetapan planck ( $6,6 \cdot 10^{-27}$  erg.det)

$v$  : Frekuensi (Hz)

$c$  : tetapan cahaya ( $3 \cdot 10^{10}$  cm/s)

$\lambda$  : panjang gelombang (cm).

#### *Radiasi elektromagnetik (REM)*

Radiasi elektromagnetik adalah energi yang dipancarkan menembus ruang dalam bentuk gelombang-gelombang. Untuk menggambarkan sifat-sifat REM, digunakan 2 teori yang saling melengkapi yaitu teori panjang gelombang dan teori korpuskuler. Teori panjang gelombang digunakan untuk menerangkan beberapa parameter REM yang berupa kecepatan, frekuensi, panjang gelombang, dan amplitude, dan tidak dapat menerangkan fenomena-fenomena yang berkaitan dengan serapan atau emisi dari tenaga radiasi. Untuk proses ini, maka diperlukan teori korpuskuler yang menyatakan bahwa radiasi elektromagnetik sebagai partikel yang bertenaga yang disebut foton. Tenaga foton berbanding langsung dengan frekuensi radiasi.

Ada 2 teori yang digunakan :

## 1. Teori panjang gelombang dan kecepatan

REM juga dicirikan dengan frekuensi (banyaknya daur.lingkar lengkap tiap detik). Radiasi dengan frekuensi lebih tinggi mengandung gelombang lebih banyak per detik. Hubungan antara panjang gelombang dan frekuensi adalah sbb:

$$v = \frac{c}{\lambda}$$

$v$  = frekuensi (Hertz)

$C$  = cepat rambat gelombang ( $3 \times 10^8$  m/s)

$\lambda$  = panjang gelombang (cm)

## 2. Teori partikel atau foton

- Cahaya adalah sumber energi
- REM dipancarkan dalam bentuk paket-paket energi yang menyerupai partikel yang disebut foton atau kuantum. Energi suatu foton memiliki hubungan sebagai berikut :

$$E = hv$$

$E$  = energi foton

$H$  = tetapan *Planck*

Suatu molekul memiliki panjang gelombang sendiri-sendiri. Panjang gelombang suatu molekul memiliki panjang gelombang yang tetap untuk terjadinya absorpsi yang maksimum.

### Kromofor

- Berasal dari kata Chromophorus yang berarti pembawa warna
- Dalam pengertian yang dikembangkan, kromofor merupakan suatu gugus fungsi yang menyerap radiasi elektromagnetik apakah gugus itu berwarna atau tidak
- Digunakan untuk menyatakan gugus tidak jenuh kovalen yang dapat menyerap radiasi dalam daerah-daerah ultraviolet dan terlihat

### Auksokrom

- Suatu substituen pada kromofor yang menghasilkan pergeseran merah
- Ciri auksokrom adalah heteroatom yang langsung terikat pada kromofor, misalnya : -OCH<sub>3</sub>, -Cl, -OH, NH<sub>2</sub>.
- Contoh : pada konjugasi pasangan electron bebas pada atom nitrogen dari enamina akan mengeser serapan maksimum dari harga ikatan ganda terisolasi pada 190nm ke

230nm. Substituen nitrogen adalah auksokrom. Suatu auksokrom akan memperpanjang kromofor dan menghasilkan suatu kromofor baru.

Pergeseran merah atau efek batokromik merupakan pergeseran serapan maksimum ke panjang gelombang lebih panjang. Hal ini dapat disebabkan oleh perubahan pelarut atau adanya suatu auksokrom. Geseran ke panjang gelombang yang lebih panjang mencerminkan fakta bahwa electron dalam suatu system tergabung (terkonjugasi) kurang kuat terikat daripada dalam suatu system tak tergabung.

Pergeseran biru atau efek hipokromik merupakan pergeseran ke panjang gelombang lebih pendek. Hal ini disebabkan oleh perubahan pelarut atau adanya konjugasi dari electron pasangan bebas pada atom nitrogen anilia dengan system ikatan  $\pi$  cincin benzene dihilangkan dengan adanya protonasi. Anilia menyerap pada 230nm ( $\epsilon$  8600) tetapi dalam larutan asam puncak utamanya hamper sama dengan benzene yaitu 203nm ( $\epsilon$  7500), terjadi pergeseran biru.

Efek hiperkromik → kenaikan dalam intensitas serapan

Efek hipokromik → penurunan dalam intensitas serapan

Berkas radiasi dikenakan pada cuplikan dan intensitas radiasi yang ditransmisikan diukur. Radiasi yang diserap oleh cuplikan ditentukan dengan membandingkan intensitas dari berkas radiasi yang ditransmisikan bila spesies penyerap tidak ada dengan intensitas yang ditransmisikan bila spesies penyerap ada. Kekuatan radiasi dari berkas cahaya sebanding dengan jumlah foton per detik yang melalui satu satuan luas penampang. Jika foton yang mengenai cuplikan tenaga yang sama dengan yang dibutuhkan untuk menyebabkan terjadinya perubahan tenaga, maka serapan dapat terjadi.

Tingkat kejadian absorpsi tergantung pada:

- Jarak yang diarungi radiasi melewati larutan itu
- Panjang gelombang radiasi
- Sifat dasar spesies molekul dalam larutan

Analisis kuantitatif dengan metode spektrofotometri UV-Vis dapat digolongkan atas tiga macam pelaksanaan pekerjaan yaitu:

1. Analisis kuantitatif zat tunggal (analisis satu komponen)
2. Analisis kuantitatif campuran 2 macam zat (analisis 2 komponen)
3. Analisis kuantitatif campuran 3 macam zat (analisis multi komponen)

Analisis kuantitatif zat tunggal dilakukan dengan pengukuran harga A pada panjang gelombang maksimum atau dilakukan pengukuran %T pada panjang gelombang minimum. Dilakukan pengukuran pada panjang gelombang maksimum karena perubahan absorban untuk setiap satuan konsentrasi adalah paling besar pada panjang gelombang maksimal, sehingga akan diperoleh kepekaan analisis yang maksimal. Selain itu pita serapan di sekitar panjang gelombang maksimal datar dan pengukuran ulang dengan kesalahan yang kecil dengan demikian akan memenuhi hukum Lambert-Beer.

Ada 4 cara pelaksanaan analisis kuantitatif zat tunggal yaitu:

Pertama dengan membandingkan absorban atau persen transmittan zat yang dianalisis dengan reference standard pada panjang maksimal.

$$A_{(S)} \cdot C_{(S)} = A_{(R.S)} \cdot C_{(R.S)}$$

$A_{(S)}$  = absorban larutan sample

$C_{(S)}$  = konsentrasi larutan sample

$A_{(R.S)}$  = absorban reference standard

$C_{(R.S)}$  = konsentrasi larutan reference standard

Kedua dengan memakai kurva baku dari larutan refence standard dengan pelarut tertentu pada panjang gelombang maksimum. Dibuat grafik system koordinat Cartesian di mana sebagai ordinat adalah absorban dan sebagai absis adalah konsentrasi.

Ketiga dengan cara menghitung harga absorbansi larutan sample ( $E_{1cm}^{1\%} \lambda_{maks}$ ) pada pelarut tertentu dan dibandingkan dengan absorbansi zat yang dianalisis yang tertera pada buku resmi.

Keempat dengan memakai perhitungan nilai ekstingsi molar (absorbansi molar  $\epsilon$ ) sama dengan cara yang ketiga hanya saja pada perhitungan absorbansi molar lebih tepat karena melibatkan massa molekul relative (Mr)

$$\epsilon = E_{1cm}^{1\%} \cdot M_R \cdot 10^{-1}$$

Analisis kuantitatif campuran dua komponen merupakan teknik pengembangan analisis kuantitatif komponen tunggal. Prinsip pelaksanaannya adalah mencari absorban atau beda absorban tiap-tiap kimponen yang memberikan korelasi yang linier terhadap konsentrasi, sehingga akan dapt dihitung masing-masing kadar campuran zat tersebut secara serentak atau salah satu komponen dalam campurannya dengan komponen lainnya.

Beberapa cara yang telah dipakai para ilmuwan untuk analisis kuantitatif campuran dua komponen dengan metode spektrofotometri UV-Vis antara lain dengan cara:

- Serapan individual
- Grafik
- Perbandingan serapan
- Panjang gelombang ganda
- Differensial beda pelarut
- Pengamatan tiga panjang gelombang atau lebih
- Derivative

Untuk analisis kuantitatif dengan cara pengamatan tiga panjang gelombang akan dijabarkan  $\Delta A$  sebagai:

$$\Delta A = \left( -\frac{m}{m+n} \right) A_1 + A_2 + \left( -\frac{n}{m+n} \right) A_3$$

Ada tiga koefisien korelasi yaitu  $K_1$ ,  $K_2$  dan  $K_3$  yang dinyatakan sebagai:

$$K_1 = -\frac{m}{m+n} \quad K_2 = 1 \quad K_3 = -\frac{n}{m+n}$$

Apabila dilakukan pengamatan tiga panjang gelombang untuk analisis kuantitatif dengan metode spektrofotometri UV-Vis mutlak harus ada reference standard dengan cara penghilangan pengaruh komponen pengganggu.

Analisis kuantitatif dengan metode spektrofotometri UV-Vis dengan cara pengamatan tiga panjang gelombang, prinsip kegunaannya hamper sama dengan cara derivative yaitu:

- Untuk analisis kuantitatif campuran dua komponen yang spektrumnya saling tumpang tindih
- Untuk analisis kuantitatif campuran komponen dalam sample yang keruh

Prinsip analisis multi komponen dengan metode Spektrofotometri UV-Vis adalah kalibrasi tiap-tiap komponen dengan memakai larutan standar. Dikenal ada dua macam larutan standar yaitu larutan standar murni dan larutan standar campuran. Larutan standar campuran teknik pembuatan dan dampak kesalahannya sudah jelas lebih rumit.

Selanjutnya cara-cara perhitungan kadar tiap-tiap komponen juga dikenal dua macam yaitu: cara konvensional dan cara modern yang tergantung pada instrument yang dipakai pada Spektrofotometri UV-Vis yang konvensional perhitungan dilakukan pada tiap puncak / panjang gelombang maksimum tiap komponen. Untuk campuran pembacaan absorban adalah hasil jumlah absorban tiap komponen.

Di antara cara-cara analisis tersebut di atas yang umum dan sering dipakai adalah cara derivative dan cara pengamatan tiga panjang gelombang atau lebih. Spectrum derivative pertama didapatkan dengan cara menggambarkan selisih absorban dua panjang gelombang ( $\Delta A = A\lambda_1 - A\lambda_2$ ) terhadap harga rata-rata dua panjang gelombang tersebut yang teratur berderet yaitu:

$$\left( \lambda_m = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} \right)$$

Pada prinsipnya semua spektrum yang dihasilkan oleh semua spekyrofotometri UV-Vis jenis apapun dapat diturunkan spectra derivatifnya secara manual atau otomatis. Analisis kuantitatif spectrum derivative dilakukan dengan jalan membuat kurva baku antara beda absorban puncak atau lembah spectrum dari garis dasar terhadap konsentrasi zat tersebut. Untuk campuran dua komponen yang saling tumpang tindih perlu dicari  $\lambda_m$  panjang gelombang yang bebas (tidak terganggu) untuk tiap-tisp komponen yang akan ditentukan.

Pada spektrofotometer UV-Vis yang modern dapat membuat spectrum derivative sampai tingkat sembilan secara otomatis. Kegunaan spektrofotometer UV-Vis cara derivative adalah:

- Apabila menghadapi campuran dua komponen yang spektrumnya saling tumpang tindih, maka analisis kuantitatif derivative yang akan menjadi metode yang terpilih
- Analisis kuantitatif campuran dua komponen yang keruh
- Analisis kuantitatif campuran dua komponen yang merupakan isomeri (kecuali isomer optis aktif atau arsemik)
- Spectra derivative dapat dipakai untuk maksud kualitatif atau sebagai data pendukung.

Analisis kuantitatif dengan cara pengamatan tiga panjang gelombang sama dengan cara derivative yaitu dengan cara membuat kurva baku beda absorban pada tiga panjang gelombang terhadap konsentrasi.

Cara modern dalam perhitungan analisis muti komponen / 3 komponen adalah cara pembandingan spectra pada setiap interval panjang gelombang yang sempit (2nm) pada

rentang panjang gelombang pengukuran. Perhitungan kadar masing-masing komponen dapat dilakukan dengan dua cara statistic yaitu : dengan cara LSQ (Least Squares Methods) atau dengan MLH (Maximum Likelihood). Kedua metode tersebut tidak memerlukan kurva baku standar murni. Semua perhitungan LSQ dan MLH untuk analisis multikomponen berasal dari persamaan Lambert-Beer yang merupakan hukum dasar spektrofotometri UV-Vis.

Hukum Lambert-Beer menyatakan hubungan antara serapan dan panjang jalan melewati medium yang menyerap, dan hubungan antara konsentrasi spesies penyerap dan tingkat absorpsi. Hukum ini menyatakan absorban zat terlarut adalah proporsional dengan konsentrasi sebagai

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C$$

A = absorban

$\epsilon$  = koefisien absorpsi molar

C = konsentrasi solute ( mol/L<sup>-1</sup>)

b = tebal curvet

### ***Orbital-orbital yang terlihat dalam transisi elektronik***

Bila molekul menyerap sinar ultraviolet/terlihat pada tenaga tertentu, maka pertama bahwa hanya satu electron dipromosikan ke tingkat tenaga yang lebih tinggi, dan bahwa electron-electron lain tidak terpengaruh. Keadaan tereksitasi yang dihasilkan ini mempunyai waktu hidup pendek (sekitar 10<sup>-6</sup> hingga 10<sup>-9</sup> det) dan sebagai akibat adalah bahwa selama eksitasi elektronik atom-atom dari molekul tidak bergerak (dasar Franck-Condon).

Kebolehjadian transisi  $\Delta E$  yang paling mungkin akan timbul dari promosi 1 elektron dari orbital molekul terisi yang paling tinggi ke orbital tak terisi yang ada yang terendah. Tidak semua transisi dari orbital terisi ke orbital tak terisi terjadi. Di mana transisi adalah “forbidden”, maka kebolehjadian terjadinya transisi adalah rendah dan intensitas jalur serapnyapun rendah.

Karena elektron dalam molekul memiliki tenaga yang tak sama, maka tenaga yang diserap dalam proses eksitasi dapat menyebabkan terjadinya 1 atau lebih transisi tergantung pada jenis electron yang terlihat. Transisi-transisi tersebut diklasifikasikan sbb:

1) Transisi  $\pi \rightarrow \sigma \rightarrow \text{ionisasi}$

Transisi ini terjadi dalam ultraviolet jauh yaitu 180 nm dan untuk mempelajarinya membutuhkan alat khusus. Daerah ini dikenal daerah Schuman atau ultraviolet vakum.

## 2) Transisi $\pi \rightarrow \pi^*$

Klas ini paling berguna dan merupakan serapan-serapan karakteristik dari senyawa-senyawa organik dan biasanya dihubungkan dengan “tingkat tereksitasi polar”

Dalam system-sistem yang sederhana transisi ini terjadi dalam ultraviolet jauh, misal etilena,  $\lambda$  maks kira-kira 160 nm, meskipun demikian substitusi oleh gugus alkil akan menggeser ke batokromik (merah).

## 3) Transisi $n \rightarrow \pi^*$

Transisi dari jenis meliputi transisi electron-elektron hetero atom tak berikatan ke orbital anti ikatan  $\pi^*$ . Serapan ini terjadi pada panjang gelombang yang panjang dan intensitasnya rendah.

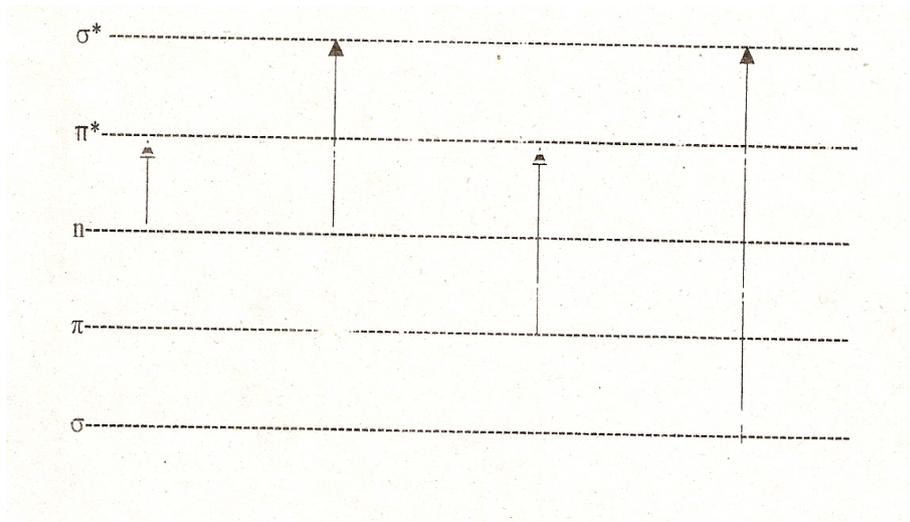
Transisi  $n \rightarrow \pi^*$  menunjukkan pergeseran hipsokromik (biru) dalam pelarut-pelarut yang lebih polar dan dengan sutituen-subtituen yang bersifat pemberi electron.

## 4) Transisi $n \rightarrow \sigma^*$

Senyawa-senyawa jenuh yang mengandung hetero atom seperti nitrogen, oksigen, belerang, atau halogen memiliki electron-elektron tak berikatan (electron-elektron n atau p) di samping electron-elektron  $-\sigma$ . Senyawa-senyawa hetero atom menunjukkan jalur serapan yang kemungkinan disebabkan oleh transisi electron-elektron dari orbital tak berikatan atom-atom hetero ke orbital anti ikatan  $\sigma^*$ . Transisi  $n \rightarrow \sigma^*$  membutuhkan tenaga yang lebih sedikit daripada transisi  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . Namun demikian kebanyakan senyawa-senyawa dalam klas ini tidak menunjukkan serapan dalam daerah ultraviolet dekat.

Panjang gelombang cahaya UV atau tampak tergantung pada mudahnya eksitasi electron. Molekul-molekul yang memerlukan lebih banyak energi untuk bertransisi, akan menyerap pada panjang gelombang yang lebih pendek. Molekul yang memerlukan energi yang lebih kecil akan menyerap panjang gelombang yang lebih besar. Sehingga senyawa yang menyerap cahaya dalam daerah tampak (senyawa berwarna) memiliki electron yang lebih mudah bertransisi daripada senyawa yang menyerap pada panjang gelombang UV yang lebih pendek.

Suatu orbital yang mengandung n electron tidak mempunyai suatu orbital antibonding karena orbital itu tidak terbentuk dari dua orbital. Transisi electron mencakup naiknya (promosi) salah satu dari tiga tipe keadaan dasar ( $\sigma$ ,  $\pi$ , atau n) ke salah satu dari 2 keadaan tereksitasi ( $\sigma^*$  atau  $\pi^*$ ). Transisi yang paling lazim terjadi



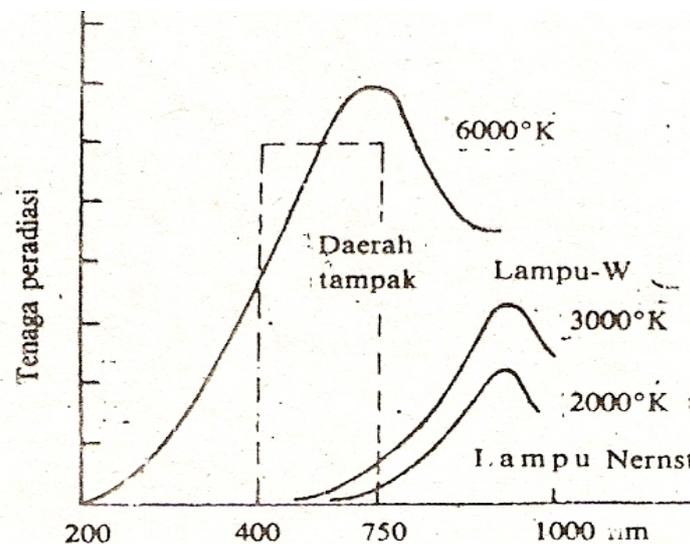
Faktor yang mempengaruhi besarnya energi untuk bereksitasi yaitu stabilitas resonansi

### Instrumentasi

Instrument yang digunakan untuk mempelajari serapan atau emisi radiasi elektromagnetik sebagai fungsi dari panjang gelombang disebut “spectrometer” atau spektrofotometer. Spektrofotometer sesuai dengan namanya adalah alat yang terdiri dari spectrometer dan fotometer. Spektrofotometer menghasilkan sinar dari spectrum dengan panjang gelombang tertentu dan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang ditransmisikan atau yang diabsorpsi. Jadi spektrofotometer digunakan untuk mengukur energi secara relatif jika energi tersebut ditransmisikan, direfleksikan atau diemisikan sebagai fungsi dari panjang gelombang. Kelebihan spektrofotometer dibandingkan dengan fotometer adalah panjang gelombang dari sinar putih dapat lebih terseleksi dan ini diperoleh dengan alat pengurai seperti prisma, grating ataupun celah optis. Pada fotometer filter, sinar dengan panjang gelombang yang diinginkan diperoleh dengan berbagai filter dengan berbagai warna yang mempunyai spesifikasi melewatkan trayek panjang gelombang tertentu. Pada fotometer filter, tidak mungkin diperoleh panjang gelombang yang benar-benar monokromatis, melainkan suatu trayek panjang gelombang 30-40 nm. Sedangkan pada spektrofotometer, panjang gelombang yang benar-benar terseleksi dapat diperoleh dengan bantuan alat pengurai cahaya seperti prisma. Suatu spektrofotometer tersusun dari sumber spectrum tampak yang kontinyu, monokromator, sel pengabsorpsi untuk larutan sample dan blangko ataupun pembanding.

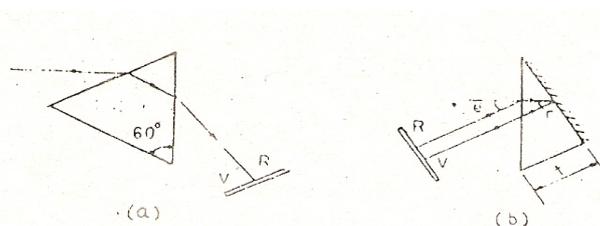
## 1. Sumber

Sumber yang biasa digunakan pada spektroskopi absorpsi adalah lampu wolfram. Arus cahaya tergantung pada tegangan lampu,  $i = KV^n$ ,  $i$  = arus cahaya,  $V$  = tegangan,  $n$  = eksponen (3-4 pada lampu wolfram), variasi tegangan masih dapat diterima 0,2% pada suatu sumber DC, misalkan : baterai. Lampu hydrogen atau lampu deuterium digunakan untuk sumber pada daerah UV. Kebaikan lampu wolfram adalah energi radiasi yang dibebaskan tidak bervariasi pada berbagai panjang gelombang. Untuk memperoleh tegangan yang stabil dapat digunakan transformator. Jika potensial tidak stabil, kita akan mendapatkan energi yang bervariasi. Untuk mengkompensasi hal ini maka dilakukan pengukuran transmittansi larutan sample selalu disertai larutan pembanding.



## 2. Monokromator

Digunakan untuk memperoleh sumber sinar yang monokromatis. Alatnya dapat berupa prisma ataupun grating. Untuk mengarahkan sinar monokromatis yang diinginkan dari hasil penguraian ini dapat digunakan celah. Jika celah posisinya tetap, maka prisma atau gratingsnya yang dirotasikan untuk mendapatkan  $\lambda$  yang diinginkan. Ada dua tipe prisma seperti ditunjukkan di bawah ini, yaitu susunan Cornu dan susunan Littrow.



Secara umum tipe Cornu menggunakan sudut 60°, sedangkan tipe Littrow menggunakan prisma di mana pada sisinya tegak lurus dengan arah sinar yang berlapis aluminium serta mempunyai sudut optik 30°. Kekuatan disperse dinyatakan dengan persamaan :

Rumus:

$$\frac{dn}{d\lambda} = \text{kekua tan pengurai} \quad R = \frac{\lambda}{d\lambda} = t \left( \frac{dn}{d\lambda} \right) = \text{kekua tan pemisahan}$$

### 3. Sel absorpsi

Pada pengukuran di daerah tampak kurvet kaca atau kurvet kaca corex dapat digunakan, tetapi untuk pengukuran pada daerah UV kita harus menggunakan sel kuarasa karena gelas tidak tembus daerah cahaya pada daerah ini. Umumnya tebal kurvetnya adalah 10 mm, tetapi yang lebih kecil ataupun yang lebih besar dapat digunakan. Sel yang digunakan biasanya berbentuk persegi , tetapi bentuk silinder dapat juga digunakan. Kita harus dapat menggunakan kurvet yang tertutup untuk pelarut organic. Sel yang baik adalah kuarsa atau gelas hasil leburan serta seragam keseluruhannya.

### **Cara kerja spektrofotometer**

Cara kerja spektrofotometer secara singkat adalah sebagai berikut. Tempatkan larutan pembanding, misalnya blangko dalam sel pertama sedangkan larutan yang akan dianalisis pada sel kedua. Kemudian pilih foto sel yang cocok 200nm-650nm (650nm-1100nm) agar daerah  $\lambda$  yang diperlukan dapat terliputi. Dengan ruang foto sel dalam keadaan tertutup “no1” galvanometer didapat dengan menggunakan tombol *dark-current*. Pilih h yang diinginkan, buka fotosel dan lewatkan berkas cahaya pada blangko dan “no1” galvanometer didapat dengan memutar tombol sensitivitas. Dengan menggunakan tombol transmitansi, kemudian atur besarnya pada 100%. Lewatkan berkas cahaya pada larutan sampel yang akan dianalisis. Skala absorbansi menunjukkan absorbansi larutan sampel.

Komponen-komponen pokok dari spektrofotometer meliputi:

1. Sumber tenaga radiasi yang stabil
2. Sistem yang terdiri dari lensa-lensa, cermin, celah-celah, dan lain-lain
3. Monokromator untuk mengubah radiasi menjadi komponen-komponen panjang gelombang tunggal

4. Tempat culikan yang transparan
5. Detektor radiasi yang dihubungkan dengan system meter atau pencatat

Diagram sederhana dari spektrofotometer adalah sebagai berikut

#### (1) Sumber Tenaga Radiasi

Sumber tenaga radiasi terdiri dari benda yang tereksitasi hingga ke tingkat tenaga yang tinggi oleh sumber listrik bertegangan tinggi atau oleh pemanasan listrik. Benda atau materi yang kembali ke tingkat tenaga yang lebih rendah atau ke tingkat dasarnya, melepaskan foton dengan tenaga-tenaga yang karakteristik yang sesuai dengan  $\Delta E$ , yaitu perbedaan tenaga antara tingkat tereksitasi dan tingkat dasar rendah.

Sumber radiasi yang ideal untuk pengukuran serapan harus menghasilkan spektrum kotinu dengan intensitas yang seragam pada keseluruhan kisaran panjang gelombang yang sedang dipelajari.

##### a. Sumber Radiasi Ultraviolet

Sumber-sumber radiasi ultraviolet yang kebanyakan digunakan adalah lampu hydrogen dan lampu deuterium. Mereka terdiri dari sepasang elektroda yang tersambung dalam tabung gelas dan diisi dengan gas hidrogen atau deuterium pada tekanan yang rendah. Bila tegangan yang tinggi dikenakan pada elektroda-elektroda, maka akan dihasilkan electron-elektron yang mengeksitasikan electron-elektron lain dalam molekul gas ke tingkatan tenaga yang tinggi. Bila electron-elektron kembali ke tingkat dasar mereka melepaskan radiasi dalam daerah sekitar 180 dan 350 nm. Sumber radiasi UV yang lain adalah lampu xenon, tetapi dia tidak seestabil lampu hydrogen.

##### b. Sumber Radiasi Terlihat

Sumber radiasi terlihat dan radiasi infra merah dekat yang biasa digunakan adalah lampu filament tungsten. Filament dipanaskan oleh sumber arus searah (DC), atau oleh baterai. Filament tungsten menghasilkan radiasi kotinu dalam daerah antara 350 dan 2500 nm.

#### (2). Monokromator

Seperti kita ketahui bahwa sumber radiasi yang umum digunakan menghasilkan radiasi kotinu dalam kisaran panjang gelombang yang lebar. Dalam spektrofotometer, radiasi yang polikromatik ini harus diubah menjadi radiasi monokromatik. Ada 2 jenis alat

yang digunakan untuk mengurai radiasi polikromatik menjadi radiasi monokromatik yaitu penyaring dan monokromator. Penyaring dibuat dari benda khusus yang hanya meneruskan radiasi pada daerah panjang gelombang tertentu dan menyerap radiasi dari panjang gelombang yang lain. Monokromator merupakan serangkaian alat optik yang menguraikan radiasi polikromatik menjadi jalur-jalur yang efektif/panjang gelombang-gelombang tunggalnya dan memisahkan panjang gelombang-gelombang tersebut menjadi jalur-jalur yang sangat sempit.

### (3). Tempat cuplikan

Cuplikan yang akan dipelajari pada daerah ultraviolet atau terlihat yang biasanya berupa gas atau larutan ditempatkan dalam sel atau cuvet. Untuk daerah ultraviolet biasanya digunakan Quartz atau sel dari silika yang dilebur, sedangkan untuk daerah terlihat digunakan gelas biasa atau Quartz. Sel yang digunakan untuk cuplikan yang berupa gas mempunyai panjang dari 0,1 hingga 100 nm, sedang sel untuk larutan mempunyai panjang lintasan tertentu dari 1 hingga 10 cm. Sebelum sel dipakai harus dibersihkan dengan air, atau jika dikehendaki dapat dicuci dengan larutan deterjen atau asam nitrat panas.

### **\*Pelarut**

Pelarut-pelarut yang digunakan spektrofotometri harus:

1. Melarutkan cuplikan
2. Meneruskan radiasi dalam daerah panjang gelombang yang sedang dipelajari.
3. Pelarut yang dipakai tidak mengandung sistem ikatan rangkap terkonjugasi pada struktur molekulnya dan tidak berwarna
4. Tidak terjadi interaksi dengan molekul senyawa yang dianalisis.
5. Kemurniannya harus tinggi, atau derajat untuk analisis tinggi.

Hal lain yang perlu diperhatikan dalam pemilihan pelarut adalah polaritas pelarut, karena akan sangat mempengaruhi pergeseran spectrum yang dianalisis. Beberapa pelarut yang bisa digunakan dalam daerah-daerah ultraviolet dan terlihat adalah seperti : aseton, benzena, karbon tetraklorida, kloroform, dioksan, sikloheksan, isopropanol, diklorometan, 95% etanol, etil eter, methanol, air, dan sebagainya.

### ***Pembuatan Larutan***

Larutan selalu dibuat dengan cermat : larutan standar dibuat dalam labu ukur, konsentrasi biasanya sekitar 0,1%. Untuk pekerjaan yang memerlukan ketelitian semua gelas-gelas standard an sebagainya harus mempunyai kualitas analitis yang tinggi, dan jika pengenceran dilakukan harus dikerjakan dalam volume yang dapat diukur dengan teliti; karena perbedaan volume yang sangat kecil akan dapat menyebabkan kesalahan.

#### **(4). Detektor**

Peranan detector penerima adalah memberikan respon terhadap cahaya pada berbagai panjang gelombang. Pada spektrofotometer, tabung pengganda electron yang digunakan prinsip kerjanya telah diuraikan.

Setiap detector menyerap tenaga foton yang mengennainya dan mengubah tenaga tersebut untuk dapat diukur secara kuantitatif seperti sebagai arus listrik atau perubahan-perubahan panas. Kebanyakan detector menghasilkan sinyal listrik yang dapat mengaktifkan meter atau pencatat. Setiap pencatat harus menghasilkan sinyal yang secara kuantitatif berkaitan dengan tenaga cahaya yang mengenainya.

Persyaratan-persyaratn penting untuk detector meliputi :

1. Sensitivitas tinggi hingga dapat mendeteksi tenaga cahaya yang mempunyai tingkatan rendah sekalipun
2. Waktu respon pendek
3. Stabilitas yang panjang/lama untuk menjamin respoon secara kuantitatif
4. Sinyal elektronik yang mudah diperjelas.

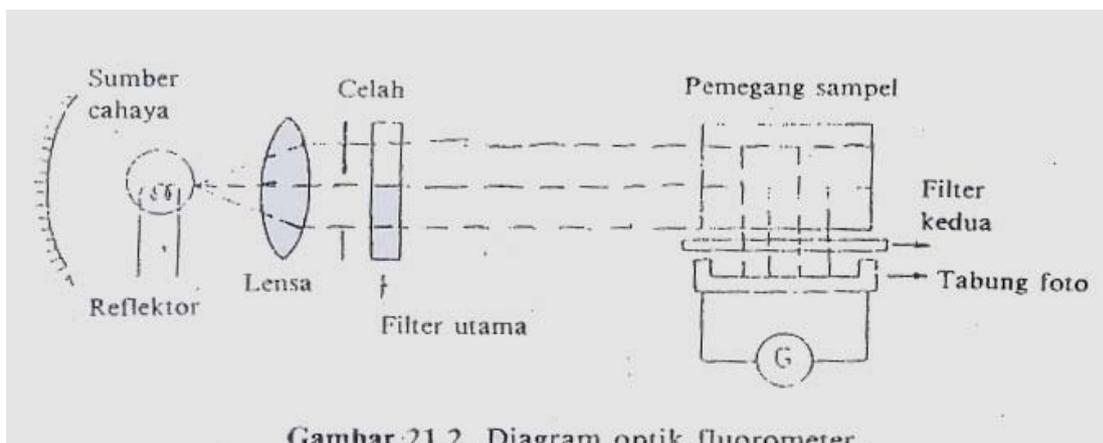
## BAB II SPEKTROFLUOROMETRI

TIK: Setelah mempelajari bab ini mahasiswa mampu menjelaskan spektroskopi fluorometri dan fosforimetri.

Spektrofotometri fluoresensi merupakan suatu prosedur yang menggunakan pengukuran intensitas cahaya fluoresensi yang dipancarkan oleh zat uji dibandingkan dengan yang dipancarkan oleh suatu baku tertentu. Pada umumnya cahaya yang diemisikan oleh larutan berfluoresensi mempunyai intensitas maksimum pada panjang gelombang yang biasanya 20 nm hingga 30 nm lebih panjang dari panjang gelombang radiasi eksitasi (gelombang pita penyerapan sinar yang membangkitkannya).

### Instrumentasi

Pengukuran intensitas fluoresensi dapat dilakukan dengan suatu fluorometer filter sederhana. Instrument yang dipergunakan bermacam-macam mulai dari yang paling sederhana (filter fluorometer) sampai ke yang sangat kompleks yaitu spektrofotometer. Komponen-komponen utama dari masing-masing instrument ini yaitu :



#### 1. Sumber energi eksitasi

Banyak terdapat sumber radiasi. Lampu merkuri relatif stabil dan memancarkan energi terutama pada panjang gelombang diskret. Lampu tungsten memberikan energi kontinyu di daerah tampak. Lampu pancar xenon bertekanan tinggi seringkali digunakan pada spektrofotometer karena alat tersebut merupakan sebuah sumber

dengan intensitas tinggi yang menghasilkan energi kontinu dengan intensitas tinggi dari ultraviolet sampai inframerah.

Pada filter fluorometer ( fluorimeter ) digunakan lampu uap raksa sebagai sumber cahaya dan energi eksitasi diseleksi dengan filter. Pada spektrofluorimeter biasanya digunakan lampu Xenon ( 150 W ) yang memancarkan spectrum kontinu dengan panjang gelombang 200-800nm. Energi eksitasi diseleksi dengan monokromator eksitasi ( grating ).

## 2. Kuvet untuk sample

Sel spesimen yang digunakan dalam pengukuran fluoresensi dapat berupa tabung bulat atau sel empat persegi panjang (kuvet), sama seperti yang digunakan pada spektrofotometri resapan, terkecuali keempat sisi vertikalnya dipoles. Ukuran spesimen uji yang sesuai adalah 2 ml sampai 3 ml, tetapi beberapa instrumen dapat disesuaikan dengan sel-sel kecil yang memuat 100  $\mu$ l hingga 300  $\mu$ l atau dengan pipa kapiler yang hanya memerlukan jumlah spesimen yang kecil. Spektrofotometer harus dioperasikan sesuai dengan petunjuk pabrik pembuat.

Bila panjang gelombang untuk eksitasi di atas 320nm dapat digunakan kuvet dari gelas, akan tetapi untuk eksitasi pada panjang gelombang yang lebih pendek digunakan kuvet dari silika. Kuvet tidak boleh berfluoresensi dan tidak boleh tergores karena dapat menghamburkan.

## 3. Detektor

Pada umumnya fluorometer menggunakan tabung-tabung fotomultiplier sebagai detektor, banyak tipe dari jenis tersebut yang tersedia dan masing-masing mempunyai ciri khusus yang berkenaan dengan daerah spektral dengan kepekaan maksimum, menguntungkan dan derau secara elektrik. Arus foto diperbesar dan dibaca pada sebuah meter atau perekam.

Seperti pada spektrofotometri, detektor yang biasa digunakan adalah 'fotomultiplier tube' atau 'thermocouple'. Pada umumnya, detektor ditempatkan di atas sebuah poros yang membuat sudut  $90^0$  dengan berkas eksitasi. Geometri sudut siku ini memungkinkan radiasi eksitasi menembus spesimen uji tanpa mengkontaminasi sinyal luaran yang diterima oleh detektor fluoresensi. Akan tetapi tidak dapat dihindarkan detektor menerima sejumlah radiasi eksitasi sebagai akibat sifat menghamburkan yang

ada pada larutan itu sendiri atau jika adanya debu atau padatan lainnya. Untuk menghindari hamburan ini maka digunakan instrument yang bernama filter.

4. Sepasang filter atau monokromator untuk menyeleksi panjang gelombang eksitasi dan emisi.

- ✘ Fluorometer

Filter pertama hanya meneruskan cahaya ultraviolet dari sumber cahaya yaitu radiasi dengan panjang gelombang yang cocok untuk eksitasi specimen uji.

Filter kedua meloloskan hanya panjang gelombang yang sesuai dengan fluoresensi maksimum dari zat yang diperiksa dan menahan setiap cahaya eksitasi yang terhambur. Jenis filter kedua ini biasanya yang menahan panjang gelombang pendek.

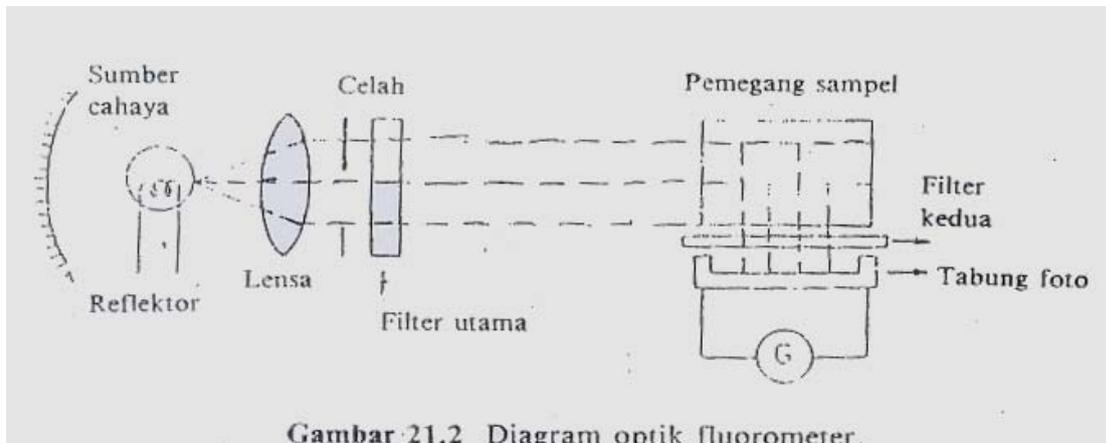
Persoalan yang dihadapi pada pemilihan filter yaitu panjang gelombang yang lebih panjang yang diteruskan oleh filter pertama juga lolos pada daerah panjang gelombang yang lebih pendek dari filter kedua, sehingga menghasilkan blangko yang tinggi. Disamping itu sukar untuk mendapatkan filter dengan panjang gelombang yang cocok dengan radiasi eksitasi karakteristik untuk sample.

- ✘ Spektrofluorimeter

Ini menggunakan sepasang monokromator (grating) untuk menyeleksi radiasi eksitasi dan emisi yang lebih akurat (memberikan kepekaan yang tinggi) sehingga kesulitan-kesulitan tersebut diatas dapat diatasi. Monokromator pertama mendispersikan cahaya dari sumber cahaya sehingga menghasilkan radiasi eksitasi yang monokromatis. Sample yang tereksitasi kemudian berfluoresensi sehingga merupakan sumber cahaya bagi monokromator kedua. Dengan alat ini dapat dibuat spektrum eksitasi maupun emisi.

Perbandingan intensitas fluoresensi specimen uji dengan intensitas fluoresensi zat baku yang diperoleh pada pengaturan instrumen yang sama memberikan ukuran semi kuantitatif bagi kekuatan fluoresensi. Sering kali sebagai baku pembanding digunakan larutan *quinin* dalam *asam sulfat 0,1 N* yang dinyatakan kadarnya atau fluoresein dalam *natrium hidroksida 0,1 N*.

## Cara kerja



Gambar 21.2 Diagram optik fluorometer.

Pada fluorometri larutan zat disinari dengan sinar yang panjang gelombangnya di sekitar panjang gelombang penyerapan maksimum yang berasal dari lampu raksa atau lampu pijar yang telah disekat dengan filter. Intensitas fluoresensi diukur atau dibandingkan dengan intensitas larutan baku. Sinar fluoresensi dibebaskan dari sinar hamburan dengan melewati sinar melalui filter atau monokromator. Cara pengukuran pada dasarnya sama dengan cara spektrofotometri. Karena zat organik yang berfluoresensi mungkin terurai secara fotokimia, penyinaran harus dilakukan sesingkat mungkin. Oleh karena daerah dimana intensitas fluoresensi sebanding dengan kadar umumnya sangat sempit, maka perbandingan  $\frac{(c-d)}{(a-b)}$  tidak boleh kurang dari 0,40 dan tidak boleh lebih dari

2,50

Keterangan :

a = pembacaan intensitas fluoresensi larutan baku

b = pembacaan intensitas fluoresensi larutan blangko untuk zat baku

c = pembacaan intensitas fluoresensi larutan uji

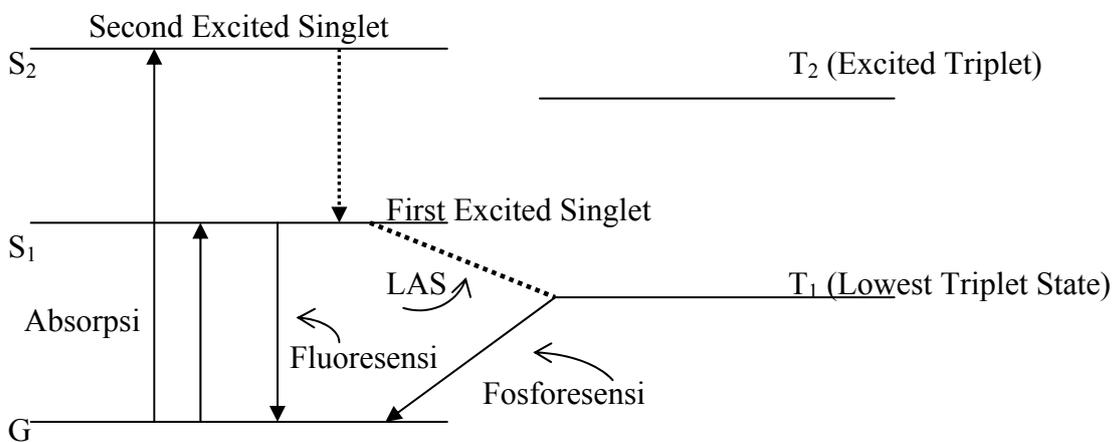
d = pembacaan intensitas fluoresensi larutan blangko untuk zat uji

sebagai zat baku dapat digunakan zat yang sama dengan zat dalam keadaan murni atau zat murni lain yang mempunyai pita penyerapan dan fluoresensi yang sama dengan zat uji. Misalnya larutan *quinin* dalam asam sulfat sering digunakan sebagai zat baku untuk fluoresensi biru dan larutan *natrium fluoroseinat* untuk zat yang berfluoresensi hijau.

## Fluorimetri

Fluorimetri adalah metode analisa yang erat hubungannya dengan spektrofotometri. Energi yang diserap oleh molekul untuk transisi elektronik ke level energi yang lebih tinggi (first excited singlet) harus dilepaskan kembali pada waktu kembali ke level energi terendah (ground singlet). Energi yang dilepaskan ini dapat berupa panas dan untuk beberapa molekul tertentu sebagian dari energi yang diserap dipancarkan kembali berupa cahaya (fluoresensi). Apabila terjadi transisi dari "first excited singlet" ke "lowest triplet state" (intersystem crossing), maka elektronik state disebut fosforesensi. Umur dari fosforesensi (triplet state) lebih lama ( $10^{-4}$  detik sampai beberapa hari). Jika dibandingkan dengan fluoresensi (singlet excited state) yaitu sekitar  $10^{-8}$  detik. Transisi energi yang terjadi pada waktu eksitasi (absorpsi), fluoresensi dan fosforesensi dapat dilihat pada diagram berikut.

Diagram transisi energi dari eksitasi, fluoresensi dan fosforesensi



Ket: G = Ground Singlet

S<sub>1</sub> = First Excited Singlet

S<sub>2</sub> = Second Excited Singlet

T<sub>1</sub> = Lowest Triplet State

T<sub>2</sub> = Excited Triplet

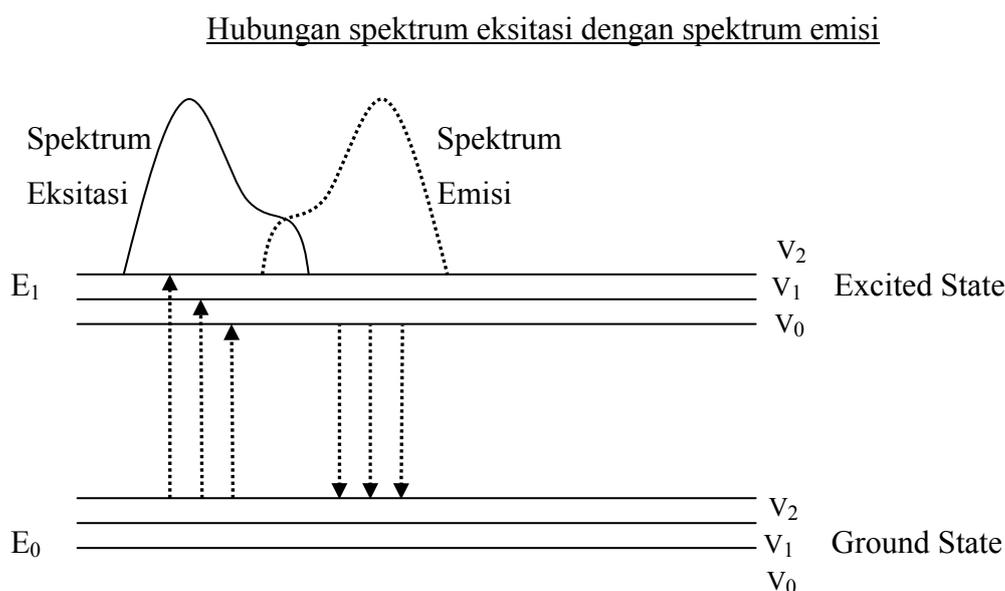
LAS = Lintas Antar Sistem

(Intersystem Crossing)

Istilah umum untuk fosforesensi dan fluoresensi disebut dengan luminesensi

## Spektrum Eksitasi (Peresapan) dan Fluoresensi (Emisi)

Maksimum dari spektrum fluoresensi setelah pada panjang gelombang yang lebih panjang jika dibandingkan dengan maksimum dari spektrum eksitasi. Ini disebabkan karena perbedaan energi dari excited state dan ground state pada waktu absorpsi lebih besar dari proses emisi. Teoritis, secara keseluruhan kedua spektrum tersebut merupakan bayangan cermin seperti terlihat pada diagram berikut:



## Fluoresensi dan Struktur Molekul

Supaya terjadi fluoresensi, harus terjadi peresapan cahaya yang kuat oleh suatu molekul. Hal ini dapat terjadi pada senyawa aromatic, senyawa heterosiklik dan molekul dengan system konjugasi. Senyawa dengan transisi elektronik  $\pi \rightarrow \pi^*$ , mempunyai kemungkinan yang lebih besar untuk berfluoresensi daripada transisi  $n \rightarrow \pi^*$ . Misalnya, benzen dapat berfluoresensi sedangkan piridina tidak. Williams (4), telah menyusun tabel dari beberapa senyawa yang dapat berfluoresensi. Beberapa diantaranya adalah :

Senyawa	pH	Panjang gelombang, nm		Konsentrasi minimum (ppm)
		Eksitasi	Fluoresensi	
Asam p-amino-salisilat	11	300	405	0,004
Sianokobalamin	7	275	305	0,003
Kinina	1	250, 350	450	0,002
Reserpina	1	300	375	0,008
Kloropromazina	11	350	480	0,1

Dengan suatu pereaksi tertentu, senyawa yang tidak berfluoresensi dapat diubah menjadi senyawa yang berfluoresensi. Metode ini penting baik untuk senyawa organik maupun anorganik, dan banyak senyawa anorganik membentuk kompleks yang mudah berfluoresensi dengan pereaksi organik. Misalnya, kepekan pada penetapan  $S_o$  dapat dipertinggi sampai 0,002  $\mu\text{g}$  dengan menggunakan 2,3-diaminonaftalena sebagai pembentuk kompleks. Vitamin B1 dalam sediaan Farmasi atau makanan dapat ditetapkan secara spektrofotometri setelah dioksidasi menjadi tiokrom yang mudah berfluoresensi.

### Analisa Kuantitatif

Pada larutan dengan konsentrasi tinggi, sebagian besar cahaya diserap lapisan larutan yang paling dulu kontak dengan radiasi eksitasi, sehingga fluoresensi hanya terjadi pada bagian yang menyerap cahaya tersebut. Dengan demikian, pada analisis kuantitatif harus digunakan larutan yang encer (serapan tidak lebih dari 0,02) supaya dapat memenuhi persamaan fluoresensi:

$$F = 2,3I_oQabc \quad \text{atau} \quad F = kc$$

Keterangan:

F = fluoresensi

k = konstan =  $2,3I_oabc$

$I_o$  = intensitas sumber cahaya

Q = efisiensi fluoresensi

a = daya serap

b = tebal larutan

c = konsentrasi

Perbedaan fluoresensi dengan spektrofotometri :

1. Kepekaan analisis pada spektrofluorimetri dapat dipertinggi dengan menaikkan intensitas sumber cahaya
2. Analisis spektrofluorimetri lebih selektif dan lebih sensitif

Prosedur analisis, yaitu mula-mula dibuat kurva kalibrasi (grafik hubungan fluoresensi dengan konsentrasi). Tahap selanjutnya adalah mengukur intensitas fluoresensi dari zat yang diperiksa, lalu membaca konsentrasi dari kurva kalibrasi tersebut. Selama pengukuran, kondisi percobaan harus dijaga supaya tetap konstan. Pengotoran dapat menurunkan efisiensi dari fluoresensi sehingga mengurangi sensitifitas (*quenching*). Analisa campuran dilakukan dengan memilih radiasi eksitasi pada panjang gelombang yang berbeda dimana masing-masing komponen campuran tersebut. Bila tidak mungkin, pengukuran dilakukan pada panjang gelombang yang berbeda dimana masing-masing komponen campuran tersebut berfluoresensi.

Hal-hal yang diperhatikan dalam analisa kuantitatif:

1. *Konsentrasi*

Perlu larutan yang 10-100 kali lebih encer daripada analisa spektrofotometri.

2. *Radiasi eksitasi*

Memerlukan cahaya monokromatik. Untuk eksitasi cahaya monokromatik sangat esensial, karena intensitas berubah-ubah sesuai dengan panjang gelombang.

3. *Metoda iluminasi*

a. *right angle method* : mengukur fluoresensi yang tegak lurus radiasi eksitasi. Cara ini lebih umum dipakai karena alat yang dibuat untuk cara ini lebih ekonomis dan memberikan nilai blangko yang lebih kecil untuk cahaya terhambur dan fluoresensi dari dinding kuvet.

b. *frontal-method* : mengukur fluoresensi pada sudut beberapa derajat dari arah radiasi eksitasi. Cara ini dipakai untuk larutan yang kurang transparan (opaque), larutan pekat atau zat padat, kromatografi kertas atau KLT

4. *Oksigen*

Merupakan zat pengganggu karena beroksidasi sehingga intensitas fluoresensi menurun (*quenching*).

### 5. *pH*

Perubahan pH mempunyai efek yang nyata terhadap fluoresensi.

### 6. *Fotodekomposisi*

Diperlukan sumber cahaya dengan intensitas tinggi sehingga penguraian zat yang diperiksa lebih besar.

### 7. *Suhu dan kekentalan*

Perubahan suhu dan kekentalan menyebabkan perubahan frekuensi banturan molekul-molekul.

Beberapa kesalahan sering terjadi pada fluorometer dan fosforimeter:

- Efisiensi kuantum proses pendar-cahaya harus sama dengan reproduibel. Jika efisiensi kuantum berkurang akan menyebabkan fenomena *quenching*.
- Atom-atom berat dan jenis-jenis paramagnetik berpengaruh terhadap ISC.
- Penyilangan antarsistem dan efisiensi kuantum terutama pada fluorometer seperti sifat paramagnetik O<sub>2</sub> dapat menyebabkan *quenching*.
- Suatu pergeseran atau perubahan intensitas sumber cahaya dan posisi sel dapat menyebabkan kesalahan pengukuran, demikian juga efek yang dikenal dengan *inner filter* yang disebabkan oleh perbedaan intensitas pendar-fluor pada sisi kanan dan sisi kiri kuvet, akan mengakibatkan kesalahan pengukuran.

### **Kelebihan fluorometer dan fosforimeter dalam analisis kuantitatif:**

- Metode ini selektif dan tidak terjadi interferensi spektral. Interferensi ini bila timbul dapat diatasi dengan pemilihan panjang gelombang yang tepat baik pada eksitasi maupun pemendarannya.
- Metode ini sensitif. Pada fosforometer, resolusi waktunya cukup besar, karena panjangnya waktu hidup. Hal ini juga mengeliminasi penghamburan sampel. Tidak seperti fluorometer, fosforometer jarang digunakan dalam analisis kimia karena rumitnya peralatan. Untuk memperoleh hasil reproduibel pada analisis fosforimeter, diperlukan pendinginan sampel dengan suatu campuran 5:2:2 dietileter, isopentana dan etanol, EPA.

## DAFTAR PUSTAKA

Anonim, 1995, Farmakope Indonesia edisi IV, 1061, 1062, 1069, Departemen Kesehatan Indonesia, Jakarta

Anonim, 1995, Farmakope Indonesia edisi III, 775,776, Departemen Kesehatan Indonesia, Jakarta

Mulja, 1995, *Analisis Instrumental*, 90, Airlangga Univercity Press, Surabaya

# BAB III SPEKTROFOTOMETRI INFRA RED

TIK: Setelah mempelajari bab ini mahasiswa mampu menjelaskan spektroskopi infra merah (IR).

## I. Pendahuluan

Spektrofotometri Infra Red atau Infra Merah merupakan suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada daerah panjang gelombang 0,75–1.000  $\mu\text{m}$  atau pada bilangan gelombang 13.000–10  $\text{cm}^{-1}$  dengan menggunakan suatu alat yaitu *Spektrofotometer Inframerah*.

Metode ini banyak digunakan pada laboratorium analisis industri dan laboratorium riset karena dapat memberikan informasi yang berguna untuk analisis kualitatif dan kuantitatif, serta membantu penerapan rumus bangun suatu senyawa.

Pada era modern ini, radiasi inframerah digolongkan atas 4 (empat) daerah, yaitu :

No.	Daerah Inframerah	Panjang Gelombang ( $\lambda$ ) dalam $\mu\text{m}$	Bilangan Gelombang dalam $\text{cm}^{-1}$	Frekuensi (Hz)
1.	Dekat	0,78 – 2,5	13.000 – 4.000	3,8 – 1,2 ( $10^{14}$ )
2.	Pertengahan	2,5 – 50	4.000 – 200	1,2 – 0,06 ( $10^{14}$ )
3.	Jauh	50 – 1000	200 – 10	6,0 – 0,3 ( $10^{12}$ )
4.	Untuk analisis instrumen	2,5 – 15	4.000 – 670	1,2 – 0,2 ( $10^{14}$ )

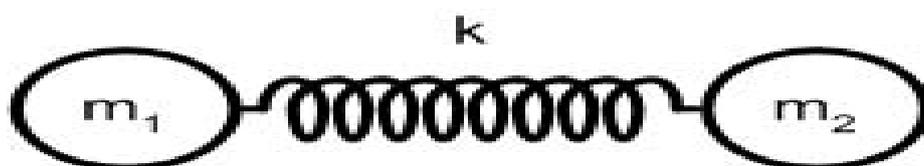
## li. Teori Radiasi Inframerah

Konsep radiasi inframerah pertama kali diajukan oleh **Sir William Herschel** (1800) melalui percobaannya mendispersikan radiasi matahari dengan prisma. Ternyata pada daerah sesudah sinar merah menunjukkan adanya kenaikan temperatur tertinggi yang berarti pada daerah panjang gelombang radiasi tersebut banyak kalori (energi tinggi). Daerah spektrum tersebut yang dikenal sebagai infrared (IR, di seberang atau di luar merah).

Supaya terjadi peresapan radiasi inframerah, maka ada beberapa hal yang perlu dipenuhi, yaitu :

- 1) Absorpsi terhadap radiasi inframerah dapat menyebabkan eksitasi molekul ke tingkat energi vibrasi yang lebih tinggi dan besarnya absorpsi adalah terkuantitasi
- 2) Vibrasi yang normal mempunyai frekuensi sama dengan frekuensi radiasi elektromagnetik yang diserap
- 3) Proses absorpsi (spektra IR) hanya dapat terjadi apabila terdapat perubahan baik nilai maupun arah dari momen dua kutub ikatan

Spektrum peresapan IR merupakan perubahan simultan dari energi vibrasi dan energi rotasi dari suatu molekul. Kebanyakan molekul organik cukup besar sehingga spektrum peresapannya kompleks. Konsep dasar dari spektra vibrasi dapat diterangkan dengan menggunakan molekul sederhana yang terdiri dari dua atom dengan ikatan kovalen. Dengan menggunakan Hukum Hooke, dua atom tersebut dihubungkan dengan sebuah pegas. Persamaan yang diturunkan dari Hukum Hooke menyatakan hubungan antara frekuensi, massa atom, dan tetapan dari kuatnya ikatan (force constant of the bond).



<http://persembahanku.wordpress.com>

$$\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

KETERANGAN :

$\nu$  = frekuensi vibrasi ( $\text{cm}^{-1}$ )

$c$  = kecepatan cahaya ( $\text{cm/sec}$ )

$k$  = force constant of bond ( $\text{dynes/cm}$ )

$m$  = massa atom (g)

$$\mu = \frac{(m_1 \times m_2)}{(m_1 + m_2)}$$

Hal-hal yang dapat mempengaruhi jumlah resapan maksimum secara teoritis adalah :

1. Frekuensi vibrasi fundamental jatuh di luar daerah 2,5–15  $\mu\text{m}$
2. Resapan terlalu lemah untuk diamati
3. Beberapa resapan sangat berdekatan hingga tampak menjadi satu
4. Beberapa resapan dari molekul yang sangat simetris, jatuh pada frekuensi yang sama
5. Vibrasi yang terjadi tidak mengakibatkan terjadinya perubahan dipole moment dari molekul

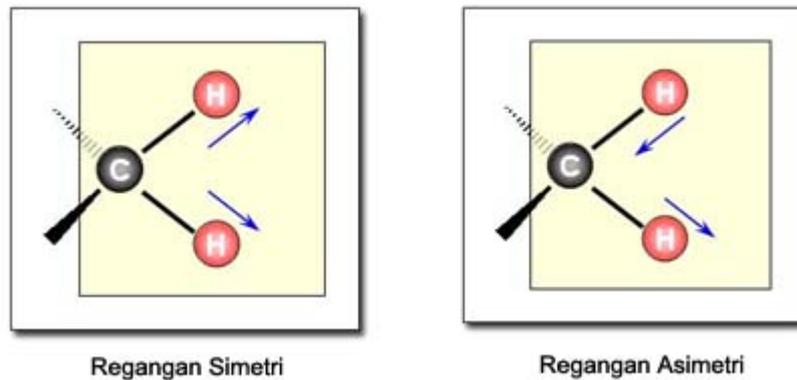
### **iii. Macam – Macam Vibrasi**

#### **1. Vibrasi Regangan (*Stretching*)**

Dalam vibrasi ini, atom bergerak terus sepanjang ikatan yang menghubungkannya sehingga akan terjadi perubahan jarak antara keduanya, walaupun sudut ikatan tidak berubah. Vibrasi regangan ada dua macam, yaitu:

- a. Regangan Simetri, yaitu unit struktur bergerak bersamaan dan searah dalam satu bidang datar.

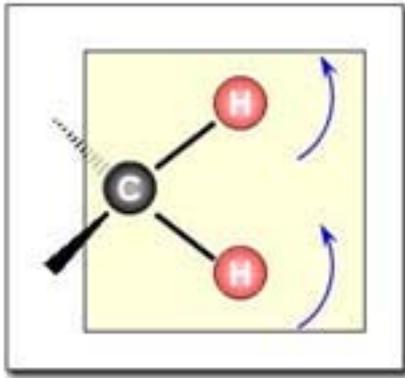
- b. Regangan Asimetri, yaitu unit struktur bergerak bersamaan dan tidak searah tetapi masih dalam satu bidang datar.



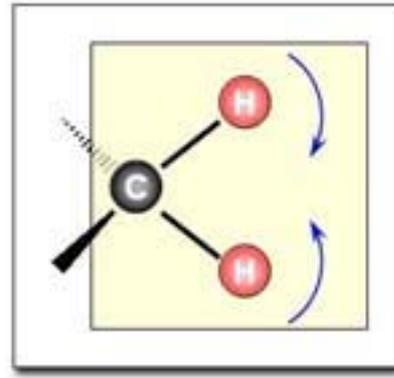
## 2. Vibrasi Bengkokan (*Bending*)

Jika sistem tiga atom merupakan bagian dari sebuah molekul yang lebih besar, maka dapat menimbulkan vibrasi bengkokan atau vibrasi deformasi yang mempengaruhi osilasi atom atau molekul secara keseluruhan. Vibrasi bengkokan ini terbagi menjadi empat jenis, yaitu :

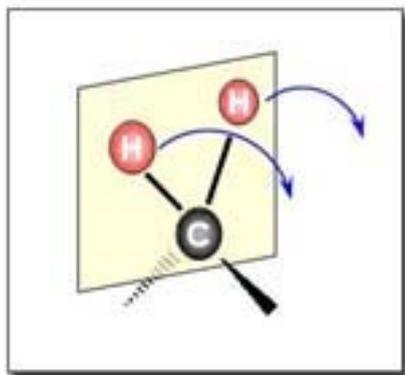
- a. Vibrasi Goyangan (*Rocking*), unit struktur bergerak mengayun asimetri tetapi masih dalam bidang datar
- b. Vibrasi Guntingan (*Scissoring*), unit struktur bergerak mengayun simetri dan masih dalam bidang datar
- c. Vibrasi Kibasan (*Wagging*), unit struktur bergerak mengibas keluar dari bidang datar
- d. Vibrasi Pelintiran (*Twisting*), unit struktur berputar mengelilingi ikatan yang menghubungkan dengan molekul induk dan berada di dalam bidang datar



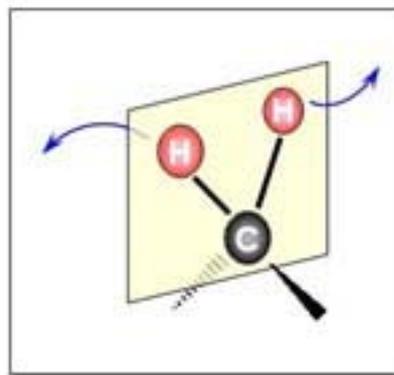
Vibrasi Goyangan



Vibrasi Guntingan



Vibrasi Kibasan



Vibrasi Pelintiran

#### iv. Instrumentasi

Bagian pokok dari spektrometer inframerah adalah sumber cahaya inframerah, monokromator dan detektor. Cahaya dari sumber dilewatkan melalui cuplikan, dipecah menjadi frekuensi-frekuensi individunya dalam monokromator dan intensitas relatif dari ferkuensi individu diukur oleh detektor.

Sumber yang paling umum digunakan adalah merupakan batang yang dipanaskan oleh listrik yang berupa :

- “Nernst glower” (campuran oksida dari Zr, Y, Er, dsb).
- “Globar” (silicon karbida)
- Berbagai bahan keramik

#### **Monokromator**

Prisma dan grating keduanya dapat digunakan. Kebanyakan prisma yang digunakan adalah NaCl, hal ini disebabkan karena NaCl hanya transparan

dibawah  $625\text{ cm}^{-1}$ , sedangkan halida logam lainnya harus digunakan pada pekerjaan dengan frekuensi yang rendah (misal CsI, atau campuran ThBr dan ThI) yang dikenal sebagai KRS-5. Grating dan prisma mempunyai peranan dalam meresolusi spektra dan dapat dibuat dari bermacam-macam bahan. Tabel berikut menyatakan hubungan antara bahan prisma dan daerah jangkauan frekuensi.

Bahan Prisma	Gelas	Quartz	CaF <sub>2</sub>	SiF	NaCl	KBr (CsBr)	CsI
Daerah frekuensi ( $\text{cm}^{-1}$ )	diatas 3500	diatas 2860	5000- 1300	5000- 1700	5000- 650	1,100- 285	1000- 200
Daerah panjang gelombang ( $\mu$ )	dibawah 2,86	dibawah 3,5	2,0-7,7	2,0-5,7	2-15,4	9-35	10-50

Pada umumnya grating memberikan hasil yang lebih baik daripada prisma pada frekuensi yang tinggi. Ketidakuntungan terhadap NaCl adalah sifatnya yang higroskopis hingga cermin-cermin harus dilindungi dari kondensasi uap.

### **Detektor**

Alat-alat yang modern kebanyakan memakai detektor "Thermopile" dasar kerja dari thermopile adalah sebagai berikut : Jika dua kawat logam berbeda dihubungkan antara ujung kepala dan ekor menyebabkan adanya arus yang mengalir dalam kawat. Dalam spektrometer inframerah arus ini akan sebanding dengan intensitas radiasi yang jatuh pada thermopile.

## **V. ANALISIS KUALITATIF**

Secara sederhana, identifikasi suatu zat dilakukan dengan menbandingkan spektrumnya dengan spektrum dari zat standar. Bila zat yang diperiksa sama dengan standar, maka posisi dan intensitas relatif dari puncak-puncak resapan harus sama. Karena perubahan fisika dan kimia yang mungkin terjadi pada proses penyiapan sampel, maka bila spektra yang dibandingkan tidak identik, maka sebelum diambil kesimpulan harus dilakukan test berikut :

*a. Ulangi penetapan dengan melakukan rekristalisasi baik terhadap sampel maupun standar dengan menggunakan pelarut yang sama*

*b. Larutkan sampel dengan pelarut yang cocok, lalu ukur resapan menggunakan pelarut sebagai blanko. Bandingkan dengan standar yang dengan cara yang sama*

Jika identifikasi sampel sama sekali belum diketahui, maka tehnik-tehnik lain seperti ekstraksi, kromatografi, peresapan UV, dan sebagainya dapat dilakukan bersama-sama.

## **Vi. Analisis Kuantitatif**

Disamping untuk analisis kualitatif, spektrofotometri IR dapat juga digunakan untuk analisis kuantitatif. Meskipun tehnik ini kurang akurat jika dibandingkan dengan tehnik kuantitatif yang lain, tetapi dalam hal tertentu, ia malah lebih baik, misalnya untuk penetapan kadar polimetri.

Tehnik yang umum dilakukan untuk pembuatan spektra pada analisis kuantitatif yaitu solution spektra atau KBr disc.

## **Vii. Daerah Spektrum Infra merah**

Spektra yang akan diinterpretasikan harus memenuhi persyaratan berikut :

1. Resapan satu sama lainnya harus terpisah dan mempunyai intensitas yang memadai
2. Spektra harus berasal dari zat murni
3. Spektrofotometer harus dikalibrasi
4. Tehnik preparasi sampel harus nyata, selain itu posisi resapan, bentuk, dan tingkat intensitas sering membantu karna spesifik untuk gugus tertentu

Daerah peresapan infra merah dapat dibagi menjadi 3 bagian :

1.  $4000-1300\text{ cm}^{-1}$  (2,5-7,7  $\mu\text{m}$ ) : Functional group region (OH, NH, C=O)
2.  $1300-909\text{ cm}^{-1}$  (7,7-11,0  $\mu\text{m}$ ) : Finger print region, interaksi, vibrasi pada keseluruhan molekul
3.  $909-650\text{ cm}^{-1}$  (11,0-15,4  $\mu\text{m}$ ) : Aromatic region, out-of-plane C-H and ring bending absorption

- a. Daerah Frekuensi Gugus Fungsional → Terletak pada daerah radiasi  $4000-1400\text{ cm}^{-1}$ . Pita-pita absorpsi pada daerah ini utamanya disebabkan oleh vibrasi dua atom, sedangkan frekuensinya karakteristik terhadap massa atom yang berikatan dan konstanta gaya ikatan.

b. Daerah *Fingerprint* → Daerah yang terletak pada 1400-400  $\text{cm}^{-1}$ . Pita-pita absorpsi pada daerah ini berhubungan dengan vibrasi molekul secara keseluruhan. Setiap atom dalam molekul akan saling mempengaruhi sehingga dihasilkan pita-pita absorpsi yang khas untuk setiap molekul. Oleh karena itu, pita-pita pada daerah ini dapat dijadikan sarana identifikasi molekul yang tak terbantahkan.

**Catatan** : seri senyawa homolog seperti asam lemak rantai panjang biasanya mempunyai pita absorpsi yang hampir identik sehingga susah identifikasinya.

Frekuensi peresapan infra merah yang khas untuk gugusan-gugusan tertentu dapat dilihat dalam tabel dibawah ini.

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

Keterangan :

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

# BAB IV AAS (Atomic Absorption Spectrometri)

TIK: Menjelaskan spektroskopi serapan atom (AAS) dan emisi atom (AES).

Metode AAS berprinsip pada absorpsi cahaya oleh atom. Atom-atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsurnya. Transisi elektronik suatu unsur bersifat spesifik. Dengan absorpsi energi, berarti memperoleh energi yang lebih banyak, suatu atom dinaikkan tingkat energinya dari keadaan dasar ke tingkat eksitasi. Kita dapat memilih di antara panjang gelombang ini yang menghasilkan garis spectrum yang tajam dan dengan intensitas maksimum.

## Prinsip dasar AAS

Prinsip dasar AAS adalah sebagai berikut:

- Pada AAS terjadi penyerapan sumber radiasi (sinar tampak atau ultraviolet) oleh atom-atom netral dalam keadaan gas yang berada dalam nyala.
- Untuk jadi atom netral dalam keadaan gas butuh perlakuan khusus dipanaskan pada suhu tinggi.
- Nyala digunakan untuk membuat atom netral dalam keadaan gas.

Bila dianalogikan dengan spektrofotometri UV-Vis:

kuvet adalah nyala api, sedangkan sampelnya adalah atom-atom netral dalam keadaan gas. Namun AAS tidak dimasukkan dalam spektrofotometri UV-Vis karena ada perbedaan diantara keduanya yaitu dalam:

	UV/Vis	AAS
Instrumentasi	Menggunakan kuvet	Tidak menggunakan kuvet
Penanganan sampel	Sampelnya molekul	Sampelnya atom
Bentuk spektrumnya	Deuterium & wolf	Sesuai yang akan dianalisis

AAS termasuk anggota metode spektrofotometri nyala karena butuh nyala dalam mengubah bentuk molekul menjadi bentuk atom.

Spektrum molekul cenderung merupakan pita serapan karena suatu molekul bila dikenai radiasi elektromagnetik akan terjadi tumpang tindih posisi energi rotasi, vibrasi dan elektronik, sedangkan spektrum pada atom merupakan garis-garis serapan karena yang ada hanya energi elektronik.

Pada AAS tidak didapat garis-garis spektrum, melainkan suatu pelebaran garis-garis spektrum sampai (0,02-0,05 Å) lebih lebar dari garis spektrum alamiah atom 10-4 Å. Ada dua penyebab pelebaran yaitu :

1. Pelebaran Doppler

disebabkan karena atom-atom netral di dalam nyala bergerak dengan kecepatan yang tinggi mendekati atau menjauhi radiasi yang datang. Akibat kedua peristiwa tersebut maka panjang gelombang radiasi yang datang akan diperkecil atau diperbesar. Perbedaan terhadap panjang gelombang puncak serapan akan menyebabkan pelebaran garis puncak serapan, karena puncak serapan masih juga diserap.

2. Pelebaran tekanan

disebabkan peristiwa tumbukan antar atom sendiri dalam nyala. Tumbukan-tumbukan atom akan menyebabkan perubahan tingkat energi dasar atom tersebut. Sedangkan tingkat energi dasar semula kalau tidak terjadi tumbukan antar atom juga masih terhitung. Perbedaan tingkat energi dasar atom-atom tersebut akan menimbulkan perbedaan panjang gelombang, yang akan berakibat pelebaran garis-garis spektrum serapan.

### **Gas Pembakar**

Gas pembakar pada spektrofotometri nyala sangat penting yang berfungsi untuk mengubah fase sampel yang cair dalam bentuk tetesan kabut (s) dan selanjutnya segera berubah menjadi gas.

Pada AAS digunakan 2 macam gas pembakar yaitu :

1. Gas yang bersifat oksidasi: udara, udara (dan  $O_2$ ) dan campuran  $O_2 + N_2O$
2. Gas sebagai bahan bakar: gas alam, propana, butana, asetilen dan  $H_2$ , asetilen

Gas pembakar dalam AAS dapat saja merupakan campuran keduanya: udara dengan propana, udara dengan asetilen (terbanyak dipakai) dan  $N_2O$  dengan asetilen

Perlu diperhatikan disini adalah profil nyala gas pembakar, sebab proses absorpsi radiasi terjadi nyala. Profil nyala tiap unsur berbeda tapi pada umumnya tinggi nyala api gas pembakar dibuat  $\pm 5$  cm.

### **Pemilihan Panjang Gelombang**

Pada penentuan dengan AAS dipilih satu panjang gelombang dengan intensitas yang cukup tinggi dan memberikan kelurusan rentang dinamik pada penentuan kuantitatif. Sebaiknya penentuan dilakukan pada panjang gelombang di atas 220 nm untuk mencegah absorpsi non atomik dan mencegah radiasi sesatan.

### **Absorpsi Garis Resonansi Atom**

- atom-atom netral suatu unsur di dalam nyala api mempunyai sifat yang khas yaitu akan menyerap radiasi yang datang.
- $\lambda$  radiasi yang diserap sesuai dengan energi eksitasi ke salah satu tingkat energi eksitasi
- Setiap unsur memerlukan sumber radiasi yang tertentu dan sesuai agar persyaratan hukum Lambert – Beer terpenuhi.

### Analisis Kuantitatif

Kegunaan AAS adalah untuk analisis kuantitatif logam – logam alkali dan alkali tanah.

Beberapa hal yang diperhatikan adalah:

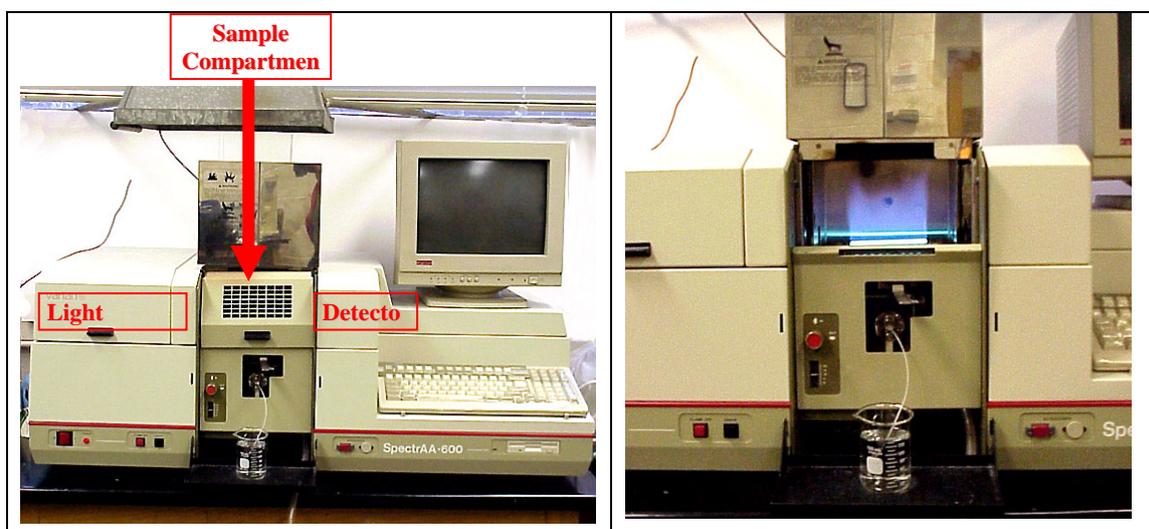
- larutan sampel diusahakan seencer mungkin (kadar unsur yang dianalisis tidak lebih dari 5% dalam pelarut yang sesuai)
- Hindari pemakaian pelarut aromatik atau halogenida. Pelarut organik yang umum : keton, ester, dan etil asetat. Hendaklah dipakai pelarut-pelarut untuk analisis (p.a)
- Dilakukan perhitungan atau kalibrasi dengan zat standar, sama pelaksanaannya dengan spektrofotometri UV-Vis.

### Instrumentasi

Alat AAS terdiri dari 3 komponen yaitu: Unit atomisasi, sumber radiasi dan sistem pengukur fotometrik

Spektrofotometer absorpsi atom dikenal ada 2 macam sistem optik yaitu berkas tunggal dan ganda.

Gambar :



- Sumber radiasi yang terbaik adalah sinambung dengan monokrom resolusi yang baik, serta intensitas radiasi cukup kuat.

Contoh : Lampu katoda berongga dan tabung awan muatan gas (Gas Discharge Tubes)

- Monokromator harus mampu memberikan resolusi yang terbaik. Ada 2 bentuk monokromator yaitu monokromator celah dan kisi difraksi. Monokromator ditempatkan diantara nyala dan detektor.

Radiasi nyala dan radiasi yang diteruskan akan bergabung menuju detektor seperti yang diterangkan pada pernyataan di bawah ini:

$$P_t = P_o - P_a \dots\dots\dots(1)$$

$$P_t = P_o - P_a + P_e \dots\dots(2)$$

$P_o$  = intensitas radiasi sumber radiasi

$P_t$  = intensitas yang diteruskan oleh monokromator

$P_a$  = intensitas yang diserap oleh sampel

$P_e$  = intensitas emisis nyala

Kalau pada Aas terjadi keadaan persamaan (1) maka hukum Beer-Lambert dapat diberlakukan pada kenyataannya pada Aas yang terjadi keadaan persamaan (2), jadi hukum Beer – Lambert tidak dapat diberlakukan (karena gangguan  $P_e$ ). Untuk menghilangkan adanya gangguan  $P_e$  ditempuh modulasi  $P_t$  dengan cara elektronik atau mekanik, sehingga didapat intensitas radiasi yang diteruskan berselang-seling (fluktuasi).

- Alat pembakar untuk mendapatkan nyala api yang dikehendaki juga harus diperhatikan. Nyala api atau teknik tanpa nyala diharapkan untuk memperoleh uap- uap atom netral suatu unsur dalam sampel. Teknik nyala api gas adalah yang terbanyak, sedang yang perlu dikembangkan adalah panjang/ lebar nyala api (karena dianggap sebagai kuvet) sehingga akan memenuhi hukum Beer-Lambert.
- Gas pembakar untuk AAS dapat dikombinasi dengan gas pengoksida untuk tujuan peningkatan temperatur. Untuk unsur yang dianalisis perlu dicari campuran pembakar dan pengoksida yang sesuai.
- Detektor pada AAS berfungsi mengubah intensitas radiasi yang datang menjadi arus listrik, yang umum dipakai sebagai detektor adalah tabung penggandaan foton.

# BAB V SPEKTROMETRI RESONANSI MAGNET INTI (RMI)

TIK: Setelah mempelajari bab ini mahasiswa mampu menjelaskan spektroskopi resonansi magnetik inti (NMR).

Blonch dan Purcell menemukan bahwa inti atom berorientasi terhadap medan magnet. Setiap proton di dalam molekul yang sifat kimianya berbeda akan memberikan garis-garis resonansi orientasi magnet yang berbeda. Ini adalah awal lahirnya *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR).

Inti yang memiliki jumlah proton yang ganjil atau jumlah neutron yang ganjil, tetapi tidak keduanya ganjil, mempunyai bilangan kuantum spin  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{2}$ ,  $\frac{5}{2}$  dan seterusnya, seperti  $H^1$ ,  $B^{11}$ ,  $F^{19}$ ,  $P^{31}$ . Inti tersebut berkelakuan seperti bola berrputar muatan yang bersirkulasi menghasilkan suatu medan magnet seperti arus listrik dalam kumparan kawat. Sepanjang sumbu putarnya terdapat suatu momen magnetik inti yang sesuai. Untuk inti di mana jumlah proton dan neutron keduanya ganjil, maka muatan terdistribusi secara nonsimetris. Inti yang memiliki jumlah proton dan neutron keduanya genap, tidak mempunyai momentum sudut putar yaitu  $I=0$  dan tidak menunjukkan sifat magnetik, misalnya  $C^{12}$  bersifat inert secara magnetik dan tidak terdeteksi dalam NMR. Inti yang bersifat magnetik ( $I>0$ ) pada umumnya berinteraksi dengan medan magnet luar dan menyelaraskan dengan medan magnet luar dan menyelaraskan orientasinya dengan tingkat-tingkat energi yang sesuai. Tingkat-tingkat energinya adalah  $I$ ,  $I - 1$ ,  $I - 2$ ,  $- I$ . Untuk suatu inti tertentu, orientasinya yang mungkin adalah  $(2I + 1)$  untuk suatu proton bila  $I = 1/2$  ; dua orientasi akan terjadi.

Berdasarkan jumlah proton dan neutronnya, inti dapat dibedakan dalam :

1. Inti dengan spin nol; yaitu baik jumlah neutron maupun jumlah protonnya merupakan bilangan bulat. Inti tersebut tidak memberikan signal NMR.
2. Inti dengan spin  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{2}$ ,  $\frac{5}{2}$ , dan seterusnya dengan jumlah proton atau neutronnya ganjil.
3. Inti dengan spin bilangan bulat di mana jumlah neutron atau jumlah protonnya ganjil.

## Pengertian-pengertian dasar

### 1. Kedudukan spin inti

Tidak semua inti mempunyai momen sudut spin, yaitu hanya :

- Inti yang mempunyai nomer massa ganjil : bilangan kuantum spin  $I = (n + \frac{1}{2})$ .  $n =$  bilangan bulat atau nol (bilangan tengahan)
- Inti yang mempunyai nomer atom ganjil, no massa genap :  $I =$  bilangan bulat (1,2,3, dan seterusnya).
- Inti atom yang mempunyai no massa dan no atom ganjil.

Inti atom yang tidak mempunyai momen sudut spin bila nomor massa dan nomor atom genap ( $I = 0$ ). Hanya inti yang mempunyai harga  $I$  lebih besar dari nol saja yang mempunyai momen sudut spin. Inti yang mempunyai momen sudut bila diletakkan di daerah medan magnet dapat mempunyai orientasi sebanyak  $2I + 1$  relatif terhadap medan magnet. Setiap orientasi sesuai dengan suatu tingkat energi tertentu.

### 2. Momen magnet Inti

Inti atom merupakan partikel yang bermuatan sehingga setiap inti yang berputar akan menghasilkan medan magnet. Inti atom mempunyai medan magnet ( $\mu$ ) yang dihasilkan oleh medan dan spinnya.

Contoh :

${}^1_1\text{H}$  (proton) mempunyai  $I = \frac{1}{2}$

Jumlah orientasi dalam medan magnet

$$= 2I + 1$$

$$= 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$$

Yaitu : 1.  $\mu$  yang searah dengan medan magnet luar ( $+\frac{1}{2}$ )

2.  $\mu$  yang berlawanan arah ( $-\frac{1}{2}$ )

Fenomena resonansi magnet inti terjadi bila : inti yang spinnya searah dengan medan akan menyerap energi sehingga orientasi spinnya berubah.

$$E_{\text{yang diserap}} = (E_{\text{spin}-1/2} - E_{\text{spin}+1/2}) = h\nu$$

$$(E_{\text{spin}-1/2} - E_{\text{spin}+1/2}) = \Delta E$$

-  $\Delta E$  merupakan fungsi dari kekuatan medan magnet yang digunakan ( $H_0$ )

$$\Delta E = f(H_0) = h\nu$$

Makin besar medan magnet yang digunakan, makin besar  $\Delta E$  antara kedudukan-kedudukan spin yang ada.

-Besarnya  $\Delta E$  tergantung pada inti atom yang terlibat. Setiap inti atom (H, Cl, dan sebagainya) mempunyai  $\partial$  (perbandingan giro magnet = magnetik ratio) yang harganya tetap untuk setiap inti.

$$\Delta E = f(\partial H_0) = h\nu$$

$\partial$  = perbedaan antara momen magnet inti dengan momentum angular inti karena setiap inti punya perbuatan muatan dan massa.

Satuan dari momen angular inti =  $h/2H$

$$\text{Sehingga } \Delta E = \partial \left( \frac{h}{2H} \right) \cdot H_0 = h\nu$$

$$\nu = \left( \frac{\partial}{2H} \right) \cdot H_0$$

### **Mekanisme serapan / resonansi**

A . Gasing dalam medan gravitasi bumi

B. Presesi dari inti yang berputar disebabkan pengaruh medan magnet yang digunakan.

Keterangan :

A. Gasing mulai bergoyang “wobble” atau “precess” sekitar sumbunya karena pengaruh medan gravitasi bumi.

B. Bila medan magnet diberikan, inti akan mulai presesi sekitar sumbu putarnya sendiri dengan frekuensi angular / sudut  $\omega$

Frekuensi saat mana proton akan presesi adalah berbanding lurus dengan kekuatan  $H_0$ .

Proses resonansi magnet inti : terjadinya serapan. Bila  $\nu = \omega$

Keadaan resonansi terjadi bila frekuensi dari komponen medan listrik dari radiasi yang datang ( $\nu$ ) tepat sama dengan frekuensi dari medan listrik yang dihasilkan oleh inti yang berputar ( $\omega$ ). Dua medan dapat digabung sehingga tenaga dapat dipindahkan dari radiasi yang datang ke inti (tenaga dapat diserap oleh inti) akibatnya orientasi spin berubah dari +1/2 menjadi -1/2).

## **Pengukuran Spektrum Nmr**

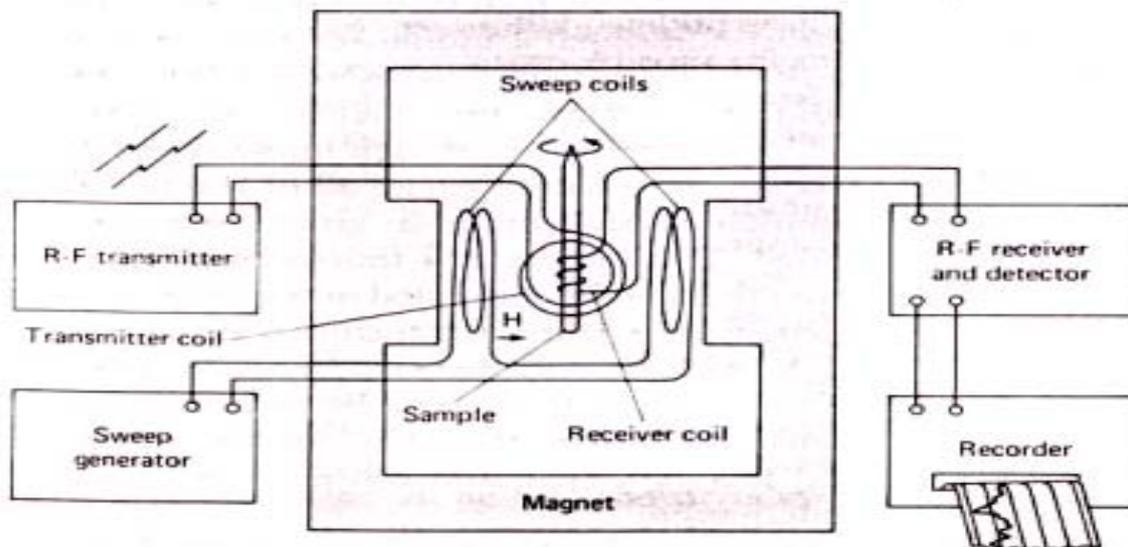
Spektrum NMR dapat dihasilkan dengan dua metode. Metode pertama mirip dengan cara memperoleh spektrum optis, dengan cara ini sinyal absorpsi diukur pada saat frekuensi elektromagnetik divariasikan. Prisma pendispersi atau grating tidaklah diperlukan pada frekuensi radio. Oskilator frekuensi radio menghasilkan frekuensi radio yang bervariasi antara 1 – 10 KHz. Metode kedua adalah dengan menggunakan oskilator frekuensi radio yang konstan dan memvariasikan medan magnet  $H_0$  secara kontinyu. Instrumen lama menggunakan teknik sweeping ini untuk menghasilkan spektrum. Oskilator sweeping linear yang belakangan ini banyak digunakan mempunyai efisiensi yang lebih baik dalam menghasilkan spektrum dekoupling spin.

Instrumen NMR dapat berupa NMR resolusi tinggi atau model puncak lebar. Hanya NMR resolusi tinggilah yang dapat menguraikan struktur halus yang sesuai dengan puncak absorpsi. Instrumen tersebut menggunakan medan magnet 7000 G. Sedang instrumen berpuncak lebar digunakan untuk analisis unsur secara kuantitatif dan menelaah lingkungan fisis suatu inti. Instrumen berpuncak lebar menggunakan magnet dengan kekuatan beberapa ribu gauss adalah lebih sederhana dan lebih murah daripada NMR resolusi tinggi. Untuk spektroskopi NMR resolusi tinggi diperlukan model yang canggih.

## **INSTRUMENTASI DAN TEKNIK NMR**

Instrumen NMR terdiri atas komponen-komponen utama berikut:

- a). Magnet
- b). Generator medan magnet untuk sweeping
- c). Sumber frekuensi radio
- d). Detektor sinyal
- e). Perekaman
- f). Tempat sampel dan kelengkapannya



**Gambar alat NMR**

Cara kerja dari masing-masing komponen peralatannya:

- 1) Magnet: akurasi dan kualitas suatu alat NMR yang tergantung pada kekuatan magnitnya. Resolusi akan bertambah dengan kenaikan kekuatan medannya, bila medan magnitnya homogen elektromagnet dan kumparan superkonduktor (solenoids). Magnet permanen mempunyai kuat medan 7046-14002 G, ini sesuai dengan frekuensi oskilator antara 30-60 MHz. Termostat yang baik diperlukan karena magnet bersifat peka terhadap temperatur. Elektromagnet memerlukan sistem pendingin, elektromagnet yang banyak di pasaran mempunyai frekuensi 60, 90 dan 100 MHz untuk proton. NMR bersolusi tinggi dan bermagnet superkonduktor dengan frekuensi proton beresolusi tinggi dan bermagnet superkonduktor dengan frekuensi proton 470 MHz. Pengaruh fluktuasi medan dapat diatasi dengan sistem pengunci frekuensi, dapat berupa tipe pengunci eksternal atau internal. Pada tipe eksternal wadah senyawa pembanding dengan senyawa sampel berada pada tempat terpisah, sedang pada tipe internal senyawa pembanding larut bersama-sama sampel. Senyawa pembanding biasanya tetrametilsilan (TMS).
- 2) Generator Medan magnet penyapu : suatu pasangan kumparan terletak sejajar terhadap permukaan magnet, digunakan untuk mengubah medan magnet pada suatu range yang sempit. Dengan memvariasikan arus searah melalui kumparan ini, medan efektif dapat diubah-ubah dengan perbedaan sekitar  $10^{-3}$  gauss. Perubahan medan ini disinkronisasikan secara linier dengan perubahan waktu.

Untuk alat 60 MHz (proton), range sapuannya adalah  $235 \cdot 10^{-3}$  gauss. Untuk  $F^{19}$ ,  $C^{13}$ , diperlukan sapuan frekuensi sebesar 10 KHz.

- 3) Sumber frekuensi radio : sinyal frekuensi oskilasi radio (transmitter) disalurkan pada sepasang kumparan yang posisinya  $90^\circ$  terhadap jalar dan magnet. Suatu oskilator yang tetap sebesar 60, 90 atau 100 MHz digunakan dalam NMR beresolusi tinggi.
- 4) Detektor sinyal : sinyal frekuensi radio yang dihasilkan oleh inti yang beresolusi dideteksi dengan kumparan yang mengitari sampel dan tegak lurus terhadap sumber. Sinyal listrik yang dihasilkan lemah dan biasanya dikuatkan dulu sebelum dicatat.
- 5) Rekorder: pencatat sinyal NMR disinkronisasikan dengan sapuan medan, rekorder mengendalikan laju sapuan spektrum. Luas puncak dapat digunakan untuk menentukan jumlah relatif inti yang mengabsorpsi.
- 6) Tempat sampel dan probe: tempat sampel merupakan tabung gelas berdiameter 5mm dan dapat diisi cairan sampai 0,4 ml. Probe sampel terdiri atas tempat kedudukan sampel, sumber frekuensi penyapu dan kumparan detector dengan sel pembanding. Detector dan kumparan penerima diorientasikan pada  $90^\circ$ . Probe sampel mengelilingi tabung sampel pada ratusan rpm dengan sumbu longitudinal.

Untuk NMR beresolusi tinggi, sampel tidak boleh terlalu kental. Biasanya digunakan konsentrasi larutan 2-15%. Pelarut yang baik untuk NMR sebaiknya tidak mengandung proton seperti  $CS_2$ ,  $CCl_4$ . Pelarut – pelarut berdeuterium juga sering digunakan seperti  $CDCl_3$  atau  $C_6D_6$ .

### **Efek Lingkungan Pada Nmr**

Medan yang berbeda pada NMR dapat mengubah spektrum senyawa yang sama. Misalkan spektrum NMR etanol pada model resolusi rendah (60MHz) tidaklah setajam spektrum senyawa yang sama pada NMR 270 MHz. Ini disebabkan ketergantungan terhadap lingkungan suatu inti.

Dengan NMR beresolusi tinggi, dua atau tiga puncak akan terurai menjadi lebih banyak puncak. Efek lingkungan sekunder yang menyebabkan disebut sebagai spin-spin splitting. Baik pergeseran kimia maupun spin-spin plitting, keduanya bermanfaat untuk analisis struktural. Pemisahan puncak akibat pergeseran kimia sebanding dengan kuat medan atau jarak frekuensi oskilasi antara pasangan puncak yang saling berdekatan.

Puncak akan bertambah sebanding dengan kuat Medan. Perubahan dari 60 ke 100 MHz menyebabkan puncak akan terpisah 100/60 kali lebih jauh. Tetapi jarak pemisahan puncak akibat interaksi spin, tidak berubah.

Pergeseran kimia timbul akibat sirkulasi elektron mengelilingi inti di bawah pengaruh medan magnet. Sirkulasi elektron tersebut menimbulkan medan magnet. Penguraian (splitting) puncak terjadi akibat medan lokal yang ditimbulkan oleh inti hidrogen yang terikat pada atom terdekat. Medan lokal ini dapat bersifat memperbesar ataupun memperkecil medan magnet efektif yang diterima suatu inti. Sebagai standar yang digunakan  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  yaitu tetra metil silana (TMS).

### **Pergeseran kimia dan perlindungan**

Setiap inti dikelilingi oleh awan elektron yang selalu bergerak. Adanya pengaruh medan magnet, elektron-elektron ini dipaksa bersirkulasi sedemikian rupa dalam usaha melawan medan magnet ini. Akibatnya, inti seakan-akan mendapat efek perlindungan terhadap medan magnet luar. Dengan kata lain kuat medan atau frekuensi medan magnet harus ditambah agar inti dapat mengalami resonansi. Hal ini dilakukan dengan mengatur medan magnet melalui aliran arus searah yang akan menghasilkan sapuan pada suatu periode yang sempit. Banyaknya medan yang ditambah dapat dikonversikan menjadi frekuensinya yang ekuivalen. Jelas bahwa nilai pergeseran kimia tergantung pada lingkungan kimia suatu proton, sedang lingkungan kimia suatu proton tergantung pada besar kecilnya efek perlindungan oleh elektron-elektron di lingkungan proton tersebut. Pergeseran kimia diukur dalam besaran medan atau frekuensi. Secara praktis adalah perbandingan perubahan frekuensi yang diperlukan terhadap frekuensi suatu standar, dinyatakan dalam  $\sigma$  ppm. Standar yang digunakan adalah zat yang protonnya mempunyai efek perlindungan sebesar mungkin untuk memudahkan perbandingan. Untuk penentuan zat-zat organik, biasanya  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , TMS yang digunakan sebagai standar dalam pelarut  $\text{CCl}_4$ . TMS dipilih tidak hanya keindentikkan lingkungan semua atom hidrogennya, tetapi juga karena atom hidrogen tersebut mengalami efek perlindungan yang sangat kuat dibandingkan umumnya senyawa organik. Posisi TMS dalam pergeseran kimia diberi nilai  $\sigma = 0$ . Ada pula yang memberi nilai  $\sigma = 10$  dan menyatakan pergeseran kimia zat lainnya dengan T, dimana  $T = 10 - \sigma$ , dengan demikian zat-zat lain mempunyai nilai pergeseran kimia yang positif. Makin besar nilai  $\sigma$  makin besar medan yang diperlukan untuk mengkompensasinya agar terjadi resonansi. Harga  $\sigma$  dipengaruhi juga, diantaranya oleh pelarut dan adanya jembatan hidrogen.

Medan magnet yang dirasakan oleh sebuah proton dalam suatu molekul adalah gabungan 2 medan yaitu :

1. Medan magnet luar ( $H_0$ )
2. Medan magnet molekul imbasan

Perlindungan proton oleh elektron

- Proton dalam molekul dikelilingi elektron
- Atom  $^1_1\text{H}$  dalam suatu senyawa organik selalu terikat dengan ikatan sigma.

Contoh : C – H

O - H

Di dalam medan magnet  $H_0$ , elektron – elektron sigma berputar menghasilkan medan magnet molekuler kecil yang melawan  $H_0$ . Hal ini mengakibatkan Proton dalam molekul yang terikat secara sigma akan dilindungi (terperisai) dari medan magnet luar  $H_0$ .

Besarnya perlindungan tergantung pada kerapatan elektron yang mengelilinginya. Makin besar kerapatan elektron maka makin besar medan magnet molekuler yang melawan. Inti / proton akan merasakan adanya pengurangan medan magnet yang mengenainya. Sehingga diperlukan kekuatan medan magnet luar ( $H_0$ ) yang lebih besar untuk mengalahkan efek medan imbasan agar proton dapat beresonansi.

Pengaruhnya dalam spektrum NMR pada kedudukan sinyal yaitu makin besar kerapatan elektron maka kedudukan sinyal dari proton akan menyerap di atas medan (*up field* = lebih ke kanan).

Rapatan elektron ikatan kovalen C – H dipengaruhi oleh elektronegativitas atom-atom lain yang terikat pada atom C. karena adanya atom F yang bersifat elektronegatif maka terjadi penarikan elektron oleh F. Akibatnya kerapatan elektron di sekitar F membesar sedangkan di sekitar atom H / proton rapatan elektronnya mengecil sehingga proton-proton tidak terperisai dan menyerap di bawah medan (*down field*)

### **Coupling**

Interaksi lain yang dapat diamati pada NMR adalah interaksi spin suatu proton dengan spin proton lainnya yang terikat pada atom tetangga. Akibat interaksi ini puncak-puncak yang dihasilkan pergeseran kimia akan pecah menjadi puncak-puncak yang lebih halus secara berganda. Misalkan saja spektrum NMR  $\text{C}_2\text{H}_4$  (1) dalam  $\text{CDCl}_3$  dengan TMS sebagai standar dalamnya. Proton metilen, ( $\text{CH}_2$ ) dan Metil ( $\text{CH}_3$ ) memberikan pergeseran kimia masing-masing  $\delta = 3,2$  dan  $1,8$  dengan perbandingan 2 : 3. Maksimum

pada  $\delta = 0$  adalah puncak TMS. Disini diperkirakan 2 proton metilena karena penguraian ( *splitting* ) resonansi metil dengan perbandingan 1 : 2 : 1. Jarak antara komponen-komponen puncak multiplet sama besar dan disebut tetapan ( *coupling* ) ( J ). J mempunyai harga rentang 1,20 Hz. Kita menyimpulkan pengamatan kita sebagai efek proton lain dalam molekul seperti magnet yang berputar searah atau melawan medan, jadi posisi resonansi proton dipengaruhi oleh spin dari proton didekatnya. Dengan NMR resolusi tinggi kita dapat mengamati penguraian (splitting) garis atau proton coupling yang terjadi melalui ikatan dengan cara sedikit meloloskan elektron ikatnya.

Berikut adalah beberapa aturan mengenai spin-spin coupling :

1. Interaksi spin-spin tidak tergantung pada kekuatan medan. Tetapan coupling nilainya tidak berubah, tetapi pergeseran kimia dapat berubah akibat perubahan kekuatan medan.
2. Inti ( proton ) yang ekuivalen tidak berinteraksi satu sama lain untuk menghasilkan splitting.
3. Keberadaan puncak ditentukan oleh banyaknya proton pada atom terdekat, yaitu  $n + 1$
4. Intensitas sistem puncak berganda ( multiplet ) ini umumnya bersifat simetris, sedangkan intensitas relatifnya mengikuti aturan segitiga pascal (  $a + b$  )<sup>n</sup>, dimana  $n$  = jumlah proton terdekat yang menyebabkan splitting
5. Tetapan coupling makin kecil bila jarak interaksi makin jauh
6. Tetapan coupling nilainya sama dalam sepasang proton yang berinteraksi
7. Tetapan coupling jarang lebih besar dari 20 Hz sedangkan pergeseran kimia dapat mencapai 1000 Hz
8. Pada sistem multiplet, pergeseran kimia dihitung pada pusatnya.

### **Intensitas puncak**

Dalam spektrum NMR, luas area di bawah puncak sebanding dengan banyaknya proton/atom hidrogen yang menghasilkan puncak tersebut.

### **Proton ekuivalen**

Proton ekuivalen secara magnetik adalah proton yang berada dalam lingkungan magnetik yang sama akan mempunyai geseran kimia yang sama dalam spektrum NMR. Proton ekuivalen secara magnetik biasanya juga ekuivalen secara kimia.

## Hukum pemecahan spin-spin (spin-spin splitting)

$N + 1$ , dimana  $N$  adalah jumlah atom H/ proton tetangga yang tidak ekuivalen

Pemecahan spin-spin disebabkan adanya proton bertetangga (proton-proton opada atom C didekatnya) yang tidak ekuivalen dengan proton yang memiliki puncak tersebut.



Proton –proton pada  $\text{CH}_3$  memisah isyarat untuk proton-proton  $\text{CH}_2$

Proton –proton pada  $\text{CH}_2$  memisah isyarat untuk proton-proton  $\text{CH}_3$

Pemisahan isyarat berasal dari kedua keadaan spin (paralel /  $+1/2$  dan antiparalel/  $-1/2$ ) dari proton-proton tetangganya

## Faktor-Faktor Yang Mempengaruhi Pergeseran Kimia Dan Tetapan Penggabungan

### 1. Sumber pergeseran kimia proton

- ☀ Pengaruh kerapatan elektron pada proton

Diamagnetik adalah sifat atom dan pada umumnya penting bila atom mempunyai stuktur elektronik simetri dan tidak ada momen magnet permanen. Distribusi elektron dalam atom hidrogen, ion hibrid, dan proton bebas semuanya adalah simetri sferis, sedangkan untuk proton dalam molekul organik tidak. Medan magnet menginduksi perputaran elektron seputar inti dalam bidang tegak lurus terhadap medan magnet yang digunakan. Perputaran diamagnetik ini menghasilkan medan magnet kecil yang arahnya berlawanan terhadap arah medan yang digunakan.

Karena distribusi elektron disekitar proton dalam molekul organik tidak dapat memiliki bentuk yang simetris sferis, maka pengaruh tambahan terhadap sirkulasi elektron diamagnetik dapat menjadi penting. Untuk molekul yang protonnya dikelilingi oleh distribusi elektron yang hampir sferis, maka sirkulasi diamagnetik merupakan yang paling penting dari setiap sirkulasi elektron terhadap perlindungan.

Derajat perlindungan elektron tergantung pada kerapatan elektron yang mengelilingi proton. Kecepatan elektron yang tinggi di sekitar proton menyebabkan perlindungan yang tinggi dan proton akan menyerap pada medan yang tinggi (harga  $\tau$  tinggi). Jika pengaruh induksi yang terdapat dalam molekul mengurangi kerapatan elektron dalam orbital 1s hidrogen maka terjadi deshielding.

- ☀ Pengaruh kerapatan elektron pada atom karbon tetangga

Proton dalam senyawa organik biasanya tidak langsung terikat pada unsur elektronegatif. Meskipun demikian, pengaruh dapat jauh melalui kerangka karbon senyawa, dan kerapatan muatan pada atom karbon tetangga akan menjadi suatu faktor penentu untuk frekuensi resonansi proton. Jika perlindungan hanya diakibatkan oleh diamagnetik lokal, maka karakteristik perlindungan akan selalu sesuai dengan elektronegativitas atom yang terikat (pengaruh induksi).

#### ☀ Pengaruh anisotropi

Kedudukan pergeseran kimia untuk proton yang terikat pada alkena lebih tinggi daripada yang diakibatkan oleh pengaruh elektronegativitas sendiri. Pengaruh ini sangat kompleks yang dapat mengakibatkan terjadinya pergeseran kimia ke arah downfield atau pergeseran upfield. Sebagai tambahan pengaruh tersebut adalah paramagnetik dalam arah tertentu di sekitar kabut phi dan pengaruh sebaliknya diamagnetik. Sehingga pengaruh tersebut dinyatakan sebagai *anisotrop*, yaitu sebagai kebalikan isotrop (beroperasi melalui ruang dalam keadaan yang sama).

#### ☀ ” Van der Waals deshielding”

Jika proton yang terikat pada atom yang berbeda didekatkan hingga cukup dekat hingga terjadi penolakan Van der Waals. Pada keadaan ini proton akan mengalami saling tindih terlindungi. Sebagai contoh, proton dalam konformasi sistem kursi sikloheksanon akan beresonansi pada magnet yang lebih rendah bila  $R = \text{CH}_3$  bila dibandingkan  $R = \text{H}$ . Pergeseran paramagnetik yang disebabkan oleh penolakan inter molekuler Van der Waals hanya mengakibatkan terlindungi, karena perlindungan efektif inti hidrogen turun pada distorsi asimetri kabut elektron.

#### ☀ Pengaruh pelarut, konsentrasi dan suhu

Spektrum NMR senyawa yang dilarutkan dalam suatu pelarut dapat memberikan sedikit perbedaan bila senyawa tersebut diukur dengan menggunakan pelarut yang lebih polar itulah sebabnya dalam pekerjaan NMR untuk proton yang terikat pada karbon, lazimnya hanya sedikit mengalami pergeseran bila pelarut yang digunakan diganti, kecuali bila terjadi interaksi ikatan atau dipol-dipol yang bermakna.

Untuk proton NH, SH, dan terutama OH, dalam spektrum NMR bergeser cukup nyata pada perubahan pelarut yang polaritasnya berbeda. Pengaruh ini sangat

erat hubungannya dengan ikatan hidrogen, dalam keadaan ini berlangsung meskipun konsentrasi yang digunakan berbeda dalam pelarut yang sama. Pada konsentrasi yang rendah, ikatan hidrogen intermolekul berkurang pada senyawa OH, NH, dan SH yang sederhana. Hal ini diakibatkan karena ikatan hidrogen melibatkan perpindahan kabut elektron dari atom hidrogen ke atom elektronegatif tetangga O, N, atau S, sehingga merasakan pengaruh deshielding bila ikatan hidrogen kuat. Pada konsentrasi yang tinggi (ikatan hidrogen kuat, deshielding kuat) proton-proton OH, NH, dan SH muncul pada  $\delta$  yang lebih tinggi bila dibandingkan dalam larutan encer.

Kenaikan suhu juga menurunkan ikatan hidrogen intermolekul, sehingga kedudukan resonansi proton tergantung pada suhu. ( suhu lebih tinggi berarti harga  $\delta$  lebih rendah ).

Ikatan hidrogen intramolekul tidak berubah oleh pengenceran, dan spektrum NMR sistem tersebut sesungguhnya tidak mengalami perubahan konsentrasi atau suhu.

#### ☀ Pengaruh substituen

Berdasarkan pengaruh substituen pada frekuensi resonansi adalah bersifat aditif, hingga memungkinkan membuat tetapan substituen secara empiris  $S(\delta)$  atau penambahan yang pada umumnya memberikan penentuan frekuensi resonansi yang baik. Substituen tersebut antara lain senyawa alifatik, benzen tersubstitusi, dan sistem olefin.

#### ☀ Hubungan ikatan hidrogen dengan karbon

Proton alifatik, dengan tidak adanya pengaruh dishielding yang disebabkan oleh gugus atau atom tetangga, biasanya merupakan proton yang paling tinggi perlindungannya dari semua tipe senyawa organik pada umumnya. Perlindungan proton pada sistem siklis tergantung pada besarnya cincin.

#### ☀ Hubungan ikatan hidrogen dengan inti lain

Senyawa dengan gugus fungsional yang mengandung unsur oksigen, nitrogen dan belerang yaitu yang tidak terikat pada karbon lazim dinyatakan sebagai hidrogen aktif. Spektrum NMR dari proton tersebut tergantung pada adanya ikatan hidrogen intermolekul dan tergantung pada perubahan kimia. Kedudukan spektrum proton tergantung pada konsentrasi suhu, dan sifat pelarut yang digunakan. Pelarut yang sering digunakan adalah karbon tetraklorida dan deuterium oksida.

Proton yang terikat pada inti lain kadang-kadang dapat diamati dengan spektrofotometer resonansi magnetik proton yang lazim, kedudukan serapan telah dapat dicatat dalam fasa gas adalah ( $\delta$ ): H<sub>2</sub>, 4,33 ; NH<sub>3</sub>, 0,18 ; SiH<sub>4</sub>, 3,23 ; PH<sub>3</sub>, 1,71 ; H<sub>2</sub>S, 0,31 ; HF, 2,37 ; HCl, -0,22 ; HBr, -2,12 ; HI, -13,02. Proton yang terikat pada logam transisi menyerap pada daerah -7 hingga -20  $\delta$ .

## 2. Faktor yang mempengaruhi tetapan penggabungan (J)

Dalam sistem tak jenuh kedudukan inti yang bergabung relatif terhadap ikatan rangkap 2 (cis atau trans) dapat dinyatakan secara simultan. Pada dasarnya tidak ada batas jumlah ikatan dalam mana penggabungan terjadi, meskipun penggabungan jarang efektif lebih dari 5 ikatan, lazimnya, penurunan harga J sesuai dengan besarnya kenaikan n (jumlah ikatan). Perlu diperhatikan bahwa tanda untuk semua harga J dan <sup>5</sup>J adalah positif, sedang harga untuk <sup>2</sup>J dan <sup>4</sup>J dapat positif atau negatif. Pada pembicaraan secara sistemik ketergantungan tetapan penggabungan pada struktur adalah perlu memperhatikan tandanya. Besarnya harga J diukur dalam Hertz.

### ☀ Tetapan penggabungan proton-proton vicinal (<sup>3</sup>J)

Terdapat keterangan adanya hubungan antara tetapan penggabungan vicinal dengan struktur kimia. Berdasarkan penyesuaian dengan hasil perhitungan secara teoritis menunjukkan bahwa besarnya <sup>3</sup>J tanda yang diperoleh selalu positif dan tergantung pada 4 faktor yaitu :

- ☉ Sudut dihidral
- ☉ Panjang ikatan
- ☉ Sudut valensi
- ☉ Elektronegativitas substituen

### ☀ Tetapan penggabungan proton geminal (<sup>2</sup>J)

Tanda tetapan penggabungan geminal ( $J_{gem}$ ) lazimnya negatif, dengan harga antara -23 dan +42 Hz dan berlawanan dengan tetapan penggabungan vicinal yang hampir selalu positif. Yang harus diperhatikan adalah arah perubahan  $J_{gem}$  yang disebabkan oleh berbagai faktor yaitu :

- ☉ Ketergantungan pada hibridisasi karbon
- ☉ Pengaruh elektronegativitas substituen
- ☉ Pengaruh ikatan  $\pi$

### ☀ Tetapan penggabungan jarak jauh (<sup>4</sup>J dan <sup>5</sup>J)

Harga tetapan penggabungan geminal vicinal lazim berkisar antara 5 dan 20 Hz dan dalam spektrum pemecahan garis mudah dikenal, sedangkan penggabungan jarak jauh yang meliputi 4, 5 ikatan atau lebih menghasilkan pemecahan yang kecil, hanya beberapa Hz.

- ☉ Sistem jenuh
- ☉ Sistem tak jenuh : penggabungan alilik
- ☉ Penggabungan  $^5J$  homoalilik

### 3. Penggabungan heterointi dan penggantian dengan deuterium

Adanya inti magnet lain kecuali hidrogen dalam senyawa organik dapat menyebabkan spektrum menjadi bertambah sukar, karena inti tersebut akan mengadakan orientasi spin dengan medan magnet yang digunakan dan dapat menyebabkan pemecahan spin-spin dari sinyal proton seperti yang ditunjukkan terhadap proton yang berdekatan.

### 4. Pereaksi pergeseran kimia

Ion paramagnetik europium mengadakan kompleks dengan kinolin, dan menginduksi pergeseran kimia arah *downfield* yang besar pada resonansi kinolin. Penggunaan europium dan turunan lantid lain sebagai pereaksi pergeseran kimia (*Chemical Shift reagent contact shift reagents*) sekarang digunakan luas, dan dikembangkan untuk mempelajari NMR molekul yang sangat kompleks.

Lazimnya, europium kompleks menghasilkan pergeseran ke arah *downfield*, sedangkan kompleks praeseodimium menghasilkan pergeseran ke arah *upfield*. Mekanisme pergeseran kontak (*contact shifts*) melalui dua langkah. Spin elektron tak berpasangan pada ion paramagnetik, sebagai contoh Eu (III) sebagian ditrasfer melalui ikatan yang berkaitan ke proton-proton substrat organik; ini disebut pergeseran kontak sesungguhnya. Perputaran ion paramagnetik juga menghasilkan vektor magnet yang beroperasi melalui ruang dan menghasilkan medan sekunder disekitar proton; ini dikenal sebagai pergeseran pseudokontak dan keadaan ini dominan pada ion lantanid.

## Langkah-langkah cara menginterpretasi spektra NMR

### 1. Jumlah sinyal

yaitu berapa macam perbedaan dari proton-proton yang terdapat dalam molekul

## 2. Kedudukan sinyal

yaitu bagaimana lingkungan elektronik dari setiap proton

## 3. Intensitas sinyal

yaitu berapa banyak proton dari setiap macam proton yang ada

## 4. Pemecahan (splitting) sinyal menjadi beberapa puncak

bagaimana lingkungan dari proton-proton yang berdekatan/tetangga.

## **APLIKASI NMR**

NMR dapat digunakan dalam analisis kualitatif. Misalkan karakterisasi senyawa organik. Nilai pergeseran kimia, spin-spin splitting dan konstanta *coupling* merupakan nilai-nilai yang dapat saling diperbandingkan. Nilai-nilai tersebut memberi juga petunjuk mengenai perbedaan lingkungan suatu atom hidrogen di dalam molekul. Studi struktur halus yang berupa puncak-puncak berganda, memberikan petunjuk mengenai berbagai tipe H yang saling berdekatan satu sama lainnya.

Umumnya untuk karakterisasi suatu senyawa, NMR digunakan bersama sama dengan IR, UV, analisis elementer dan spektroskopi massa. Di dalam alkohol, pertukaran proton pada gugus OH sedemikian cepat sehingga proton ini tidak melakukan kopel secara spin-spin dengan proton terdekatnya. Akibatnya hanya tampak satu resonansi pada  $\delta = 2,58$  ppm. Proton-proton metilen mengadakan *coupling* dengan proton-proton metil, memberikan triplet pada  $\delta = 1,22$  ppm, proton hidroksil tidak menghasilkan splitting tetapi proton metil menghasilkan splitting pada  $\delta = 3,70$  ppm. Karena OH lebih elektronegatif daripada karbon, kerapatan elektron bergeser dari gugus CH<sub>2</sub>, sehingga akibatnya terjadi efek deshielding diamagnetik ( $\delta$  1,20 sampai 1,35 ppm). Demikian juga proton pada asetil asetat yang berdekatan dengan gugusan karbonil bersifat kurang shielding yang akan memberikan resonansi pada  $\delta = 2,03$ , sedangkan proton metilen muncul sebagai kuartet pada  $\delta = 4,12$  ppm.

Kesebandingan antara luas puncak sinyal dengan banyaknya inti dapat dimanfaatkan dalam analisis kuantitatif. Bila tidak terdapat tumpang tindih antara sinyal, luas puncak dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi suatu senyawa, bila luas sinyal tiap proton diketahui. Luas puncak sinyal dapat distandardisasi dengan standar dalam. Untuk tujuan ini, senyawa senyawa turunan silikon organik paling tepat digunakan. Masalah utama dalam analisis kuantitatif adalah efek saturasi. Efek ini dapat diatasi dengan pengendalian waktu relaksasi; sumber dan laju *scanning*. Dalam analisis kuantitatif, NMR biasanya digunakan untuk menentukan air dalam produk makanan,

bahan baku kertas dan materi-materi hasil pertanian. NMR dapat juga digunakan untuk analisis elemental.

Kadangkala interpretasi spektrum NMR memerlukan reagen penggeser, *shiff reagent*. Reagen ini dapat menguraikan puncak absorpsi dan memisahkan puncak-puncak yang tumpang-tindih, sehingga memudahkan interpretasi. Reagen penggeser ini meliputi kompleks dari Eu atau Pr, misalkan kompleks dipivalometana  $\text{Pr}(\text{PPM})_3$ . Ion Pr dalam kompleks netral ini mampu memperbesar koordinasinya melalui interaksi dengan pasangan elektron sendiri. Pelarut yang digunakan biasanya pelarut non polar seperti  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  memberikan pergeseran pada medan yang lebih lemah.

NMR dapat digunakan dalam analisis kualitatif dan kuantitatif. Dalam analisis kuantitatif, NMR memiliki kelebihan, yaitu tidak diperlukannya zat murni. Tetapi yang diperlukan adalah pembandingan, yaitu standar dalam yang murni. Standar dalam ini dapat setiap senyawa yang mempunyai spektrum karakteristik yang tidak tumpangtindih dengan sampel. Dalam analisis kuantitatif, NMR biasanya digunakan untuk menentukan air dalam produk makanan, bahan baku kertas dan materi-materi hasil pertanian. NMR dapat juga digunakan untuk analisis elemental.

## DAFTAR PUSTAKA

- Khopkar, S.M., 2003, *Konsep Dasar Kimia Analitik*, 296-311, UI-Press, Jakarta.
- Sastrohamidjojo, H., 1994, *Spektroskopi Resonansi Magnetik Inti (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)*, Liberty, Yogyakarta.

# BAB VI SPEKTROMETRI MASSA

TIK: Setelah mempelajari bab ini mahasiswa mampu Menjelaskan spektroskopi massa (MS).

Merupakan suatu metode analisis instrumental yang dipakai untuk identifikasi dan penentuan struktur dari komponen sampel dengan cara menunjukkan massa relatif dari molekul komponen dan massa relatif hasil pecahannya.

Pemakaian spektrometri massa ditujukan untuk:

1. Penentuan struktur molekul
2. Pembuktian isotop-isotop stabil dalam penelitian reaksi-reaksi biologi.
3. Analisis kualitatif dan kuantitatif terhadap komponen yang telah diisolasi dan dimurnikan.

## Dasar/asas spektrometri massa

Adanya penembakkan molekul dengan elektron beneergi tertentu yang cukup untuk mengalahkan potensial ionisasi pertama senyawa tersebut sehingga molekul akan terpecah sesuai dengan aturan, terjamin keterulangannya dan teramalkan.

Potensial ionisasi suatu molekul 7–15 eV. Pada spektrometri massa untuk penembakan molekul dipakai elektron yang berkekuatan 70 eV karena penembakan molekul dengan elektron berkekuatan 7-15 eV tidak menghasilkan pecahan-pecahan molekul yang dapat diidentifikasi. Bila kekuatan elektron lebih dari 70 eV, maka hasil pecahannya sulit diidentifikasi karena massa relatif pecahannya sangat kecil. Jadi elektron yang dipakai untuk menembak molekul berkekuatan 70 eV, yang akan diserap oleh molekul untuk ionisasi dengan melepaskan satu elektron menjadi suatu ion organik (ion molekul: suatu radikal kation ) yang tidak stabil. Hal ini menyebabkan terjadinya fragmentasi menjadi fragmen-fragmen yang lebih kecil dalam bentuk: radikal, ion-ion positif (kation), ion-ion negatif (anion), dan netral. Fragmen bermuatan positiflah yang hanya dapat dideteksi dengan spektrometer massa.

## Proses Ionisasi molekul dengan elektron

Pereaksi yang paling murah untuk maksud ini adalah elektron yang dipancarkan dari filamen panas sebagai sumber elektron menuju anoda.

Molekul sampel dalam bentuk gas masuk melalui inlet. Diantara filamen dan anoda terjadi proses penembakan gas sampel dengan elektron yang berkekuatan 70 eV. Ada 3 kemungkinan proses penembakan molekul sampel oleh elektron:

1. Elektron tersebut lewat saja
2. Elektron tersebut menempel pada molekul
3. Elektron tersebut menyeret sesuatu dari molekul

Kemungkinan ketiga seribu kali lebih mungkin dibanding kemungkinan kedua karena untuk menempelkan sesuatu pada molekul yang stabil jauh lebih sulit daripada menyeret sesuatu dari yang lebih stabil.

### **Spektrum massa**

- a. Suatu spektrum massa dipaparkan sebagai suatu grafik batangan. Tiap peak menyatakan suatu fragmen molekul. Fragmen tersebut disusun mulai dari m/e kecil ke m/e besar.
- b. Intensitas puncak sebanding dengan kelimpahan relatif fragmen-fragmen yang bergantung pada stabilitas relatif fragmen tersebut. Menurut perjanjian, puncak tertinggi dalam suatu spektrum disebut puncak dasar dan diberi nilai intensitas 100 %. Sedangkan puncak-puncak yang lebih kecil, intensitasnya diukur relatif terhadap puncak dasar.

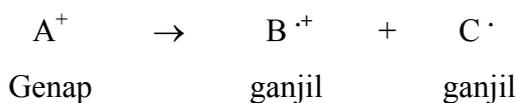
### **Kegunaan spektroskopi massa:**

- a. Struktur dan massa fragmen memberi petunjuk mengenai struktur molekul induk.
- b. Untuk menentukan bobot molekul suatu senyawa

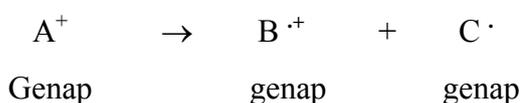
### **Aturan – aturan dalam fragmentasi**

#### **a. Aturan elektron genap**

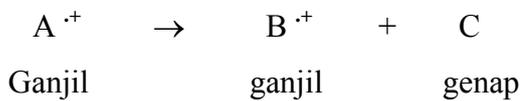
Spesies –spesies elektron genap biasanya tidak akan pecah menjadi 2 spesies yang mengandung elektron ganjil (yaitu, tidak akan pecah menjadi radikal dan ion radikal), karena tenaga total dari hasil campuran ini akan sangat tinggi



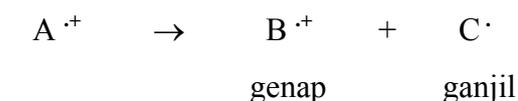
Spesies elektron genap lebih suka pecah menjadi ion lain dan molekul netral.



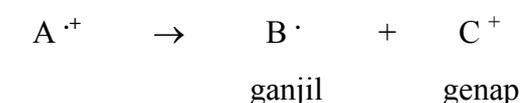
Ion radikal yaitu spesies elektron ganjil, dapat melepaskan molekul netral dan ion radikal sebagai hasil ikutan.



Ion radikal dapat pecah menjadi radikal dan ion



atau



**b. Aturan nitrogen:**

1. Pada harga m/e yang genap mempunyai arti ion tersebut ada dalam atom C, H, dan O
2. Pada harga m/e yang ganjil dengan kapasitas adanya atom nitrogen (N) yaitu dalam molekul C, H, O, dan N ini berarti atom nitrogen ada tapi ganjil. Atau kepastian tersebut salah, artinya atom N memang tidak ada.
3. Pada harga m/e yang ganjil artinya dalam fragmen ion tersebut atom N ada, tapi jumlahnya ganjil.

**c. Aturan-aturan umum untuk meramalkan puncak-puncak utama dari spektrum**

- Ketinggian relatif dari ion molekuler adalah terbesar untuk senyawa rantai lurus dan menurun sesuai dengan derajat kenaikan cabang.
- Ketinggian relatif dari ion molekuler biasanya turun dengan kenaikan BM dalam serangkaian homolog.
- Pemecahan disukai pada atom-atom C yang bercabang lebih mudah dipecah, akibat dari kenaikan stabilitas dari ion karbonium tertier > sekunder > primer
- Ikatan-ikatan rangkap dua, struktur-struktur siklis dan terutama cincin-cincin aromatik menstabilkan ion molekuler, jadi menaikkan kebolehjadian dari munculnya.

## Pola fragmentasi molekul –molekul organik

Dasar: pemecahan molekul menjadi fragmen-fragmennya, molekul beserta fragmen-fragmen dianalisis dan disusun lagi menjadi suatu molekul yang diidentifikasi.

Secara umum proses memecah ikatan kimia ion molekul zat organik adalah:

1. Aturan secara umum: fragmentasi/ pemecahan mengarah kepada pembentukan fragmen-fragmen yang relatif lebih stabil.
2. Dari hasil analisis fragmentasi molekul akan didapat suatu perkiraan struktur molekul analit yang dianalisis.

Interpretasi molekul dengan melihat pola fragmentasi dilakukan dengan:

- a. Meramalkan puncak-puncak utama spektrum massa analit.
- b. Membandingkan spektrum massa analit dengan spektrum massa pustaka data.

## Aturan umum pemecahan atau ikatan kimia:

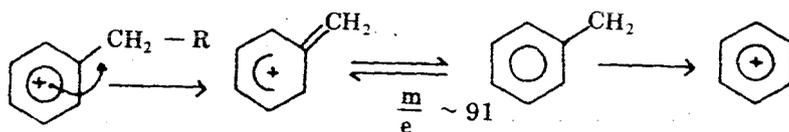
1. Stabilitas ion-ion karbanium

kation-kation stabil sesuai aturan fragmentasi sbb:

benzil, alil, tersier > sekunder >  $\text{CH}_3^+$

fragmentasi ion-ion karbanium:

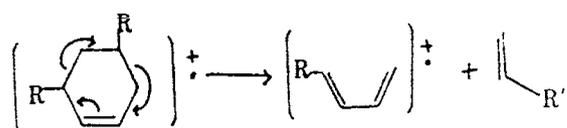
- pemutusan aromatik tersubstitusi akan memberikan kation benzil atau kation tropilium



- pemutusan ikatan trngkap 2 pada molekul cenderung merupakan pemutusan alilat.

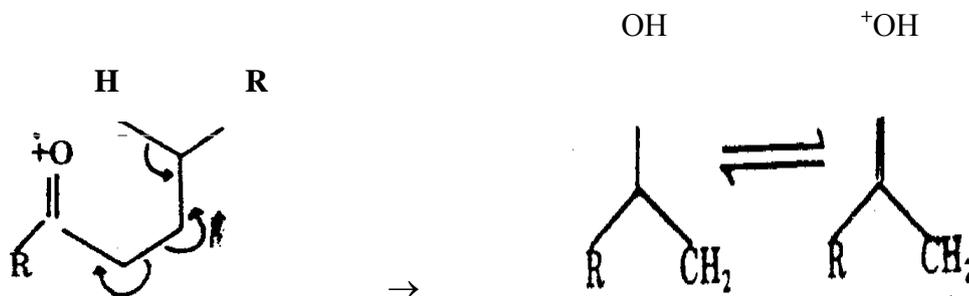


Sedangkan pemutusan olefin siklik memberikan pemutusan Diel Alder retro



- pemutusan ikatan tunggal pada molekul lebih terarah pada atom C tersubstitusi terbanyak

2. fragmentasi menurut pemutusan Mc. Lafferty



3. Pemutusan dengan eliminasi

4. Pemutusan molekul-molekul lingkar

5. Pemutusan rantai C Hetero atom satu gugus karbonil

6. Pengaruh atom-atom berisotop

a. Atom C sendiri mempunyai isotop dan adanya atom-atom berisotop lainnya (Br dan Cl) akan memberikan puncak-puncak tambahan di sekitar puncak dasar dengan intensitas tergantung pada presentase atau angka banding kelimpahan alamiah unsur tersebut.

b. Untuk zat organik tanpa halida atau dengan mono sampai polihalida dipakai rumus penentuan intensitas puncak dan tambahannya sebagai:

$$(a + b)^m, \text{ binomial newton}$$

a = kelimpahan relatif isotop lebih ringan

b = kelimpahan relatif isotop lebih berat

m = jumlah atom dan isotopnya

## BAB VII ELUSIDASI STRUKTUR

TIK: Setelah mempelajari bab ini mahasiswa mampu menjelaskan pengertian elusidasi struktur dan aplikasinya

Elusidasi struktur merupakan suatu proses yang dilakukan untuk menentukan rumus struktur dari suatu senyawa. Dalam mengelusidasi struktur kita memerlukan semua data spektrum dari suatu sampel, baik berupa spektrum UV-Vis, IR, MS, dan NMR.

Setiap ikatan kimia memiliki frekuensi vibrasi dengan satuan yang sering digunakan adalah  $\text{cm}^{-1}$ . Spektrum IR dapat memberikan informasi mengenai gugus fungsi yang terdapat pada suatu molekul. Hal ini disebabkan oleh perbedaan frekuensi vibrasi setiap jenis ikatan kimia. Frekuensi vibrasi juga berbeda pada jenis ikatan yang sama pada molekul yang berlainan akibat dari perbedaan lingkungan yang dimiliki oleh ikatan tersebut. Perbedaan ini menyebabkan spektrum IR disebut sebagai spektrum sidik jari, dengan daerah sidik jari (finger print region) pada frekuensi  $1300\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ . Setiap struktur molekul memiliki spektrum yang spesifik.

Meski spektrum IR spesifik untuk setiap molekul, berbeda gugus fungsi memberikan pita-pita absorpsi di frekuensi yang sangat dekat. Hal ini berakibat pada spektrum IR tidak dapat digunakan sebagai satu-satunya cara indentifikasi struktur molekul. Spektrum IR lebih sering digunakan untuk mengidentifikasi keberadaan gugus fungsi yang memiliki pita spesifik yang menonjol, yaitu :  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{O-H}$ ,  $\text{N-H}$ ,  $\text{C-O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ , dan  $\text{NO}_2$ .

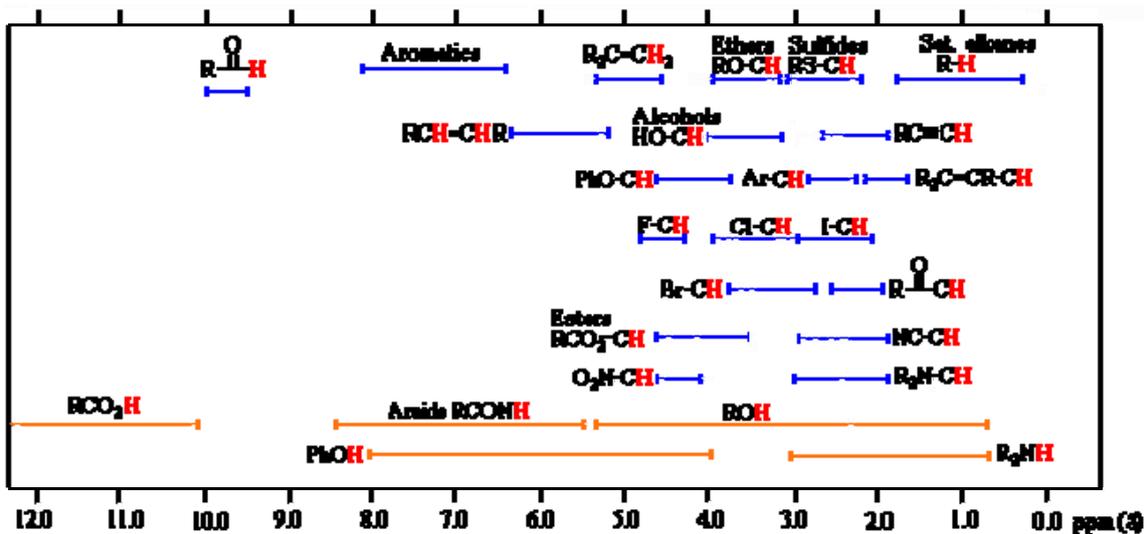
Langkah-langkah dibawah ini dapat dijadikan pedoman untuk melakukan interpretasi spektrum IR..

1. Perhatikan pita-pita absorpsi yang menonjol.  
Abaikan dahulu pita-pita daerah sidik jari ( $1300\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ ) dan pita absorpsi dekat  $300\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C-H}$ ).
2. Apakah ada gugus karbonil  $\text{C}=\text{O}$   
Absorpsi kuat pada daerah  $1850\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ . Biasanya berupa pita dengan intensitas paling kuat dengan lebar cukup.
3. Jika terdapat gugus karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ), cek hal-hal berikut :
  - a) Asam karboksilat : Apakah ada  $\text{O-H}$  ?  
Absorpsi lebar dekat  $3400\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$  sering terganggu dengan absorpsi  $\text{C-H}$ .
  - b) Amida : Apakah ada  $\text{N-H}$ ?  
Absorpsi medium dekat  $3500\text{ cm}^{-1}$  sering berupa puncak rangkap sebesar separuh puncak  $\text{O-H}$ .
  - c) Ester : Apakah juga ada  $\text{C-O}$ ?  
Absorpsi dengan intensitas kuat pada  $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$
  - d) Anhidrida : dua absorpsi  $\text{C}=\text{O}$  dekat  $1810$  dan  $1760\text{ cm}^{-1}$
  - e) Aldehida : Apakah ada  $\text{C-H}$  aldehida?  
Dua absorpsi lemah dekat  $2850$  dan  $2750\text{ cm}^{-1}$ , jadi terdapat disebelah kanan absorpsi  $\text{C-H}$ .
  - f) Keton : jika pilihan a-e kosong semua

4. Jika tidak ada C=O, cek hal-hal berikut:
- a) Alkohol : cek adanya O-H  
Absorpsi lebar dekat 3400-2400 cm<sup>-1</sup>, sering terganggu dengan absorpsi C-H.
  - b) Fenol : cek adanya aromatik (no : 5) dan O-H aromatik ditunjukkan oleh absorpsi lebar dekat 3600-3300 cm<sup>-1</sup>. Pastikan ada C-O, absorpsi dengan intensitas kuat pada 1300-1000 cm<sup>-1</sup>
  - c) Amina : cek untuk N-H  
Absorpsi medium antara 3500-3300 cm<sup>-1</sup>. Amina primer mempunyai 2 pita, amina sekunder 1 pita. Untuk amin alifatik sekunder pita lemah, sedangkan amin aromatik sekunder pita kuat. Amina tersier tidak mempunyai vibrasi N-H. Tentukan amina primer menghasilkan pita lebar pada jangkauan 1640-1360 cm<sup>-1</sup>, amina primer menghasilkan pita lebar pada jangkauan 1640-1360 cm<sup>-1</sup>, amina sekunder mengabsorpsi dekat 1500 cm<sup>-1</sup>.
  - d) Eter : cek C-O (1300-1000 cm<sup>-1</sup>) dan tanpa O-H.  
Vinil dan fenil eter memberikan dua pita kuat pada tepi sebaran. Alifatik hanya 1300 cm<sup>-1</sup>
5. Ikatan rangkap atau cincin aromatik  
Pita -C=C- berupa absorpsi lemah di dekat 1650 cm<sup>-1</sup>. Absorpsi medium sampai kuat di daerah 1630-1450 cm<sup>-1</sup> sering merupakan cincin aromatik. Jika absorpsi C-H merupakan pita dibawah 3000 cm<sup>-1</sup>, maka bukan aromatik, sedangkan jika ada absorpsi C-H menunjukkan pita diatas 3000 cm<sup>-1</sup>, maka merupakan senyawa aromatik
6. Ikatan rangkap tiga
- a) -C≡N, absorpsi tajam yang medium dekat 2250 cm<sup>-1</sup>
  - b) -C≡C, absorpsi tajam yang lemah dekat 2150 cm<sup>-1</sup>. Untuk -C≡CH, cek juga C-H asetilenic dekat 3300 cm<sup>-1</sup>.
7. Gugus nitro (-NO<sub>2</sub>)  
Dua absorpsi kuat dekat 1600-1500 cm<sup>-1</sup> dan 1390-1300 cm<sup>-1</sup>
8. Hidrokarbon  
Jika semua yang disebut diatas tidak ada. Absorpsi yang pokok hanya C-H dekat 3000 cm<sup>-1</sup>. Spektrum sangat sederhana, hanya absorpsi dekat 1450 dan 1375 cm<sup>-1</sup>

Dari spektrum <sup>1</sup>H-NMR dapat diketahui informasi mengenai posisi atom H dalam molekul maupun hubungan dengan atom H tetangganya terdekat. Pada spektrum <sup>1</sup>H-NMR dalam elusidasi struktur perlu diperhatikan :

1. Luas daerah dibawah puncak yang biasanya dinyatakan dengan integrasi. Guna melihat perbandingan jumlah proton pada masing-masing puncak.
2. Terjadinya spin-spin splitting yang mengikuti segitiga pascal. Interaksi antara ikatan elektron yang mempunyai kecenderungan berpasangan spin dari elektron dengan elektron lain pada proton yang berdekatan.
3. Geseran kimia (Chemical Shift), yaitu terdapat kedudukan proton dalam spektrum tersebut. Ini juga menggambarkan letak dan kedudukan proton dalam molekul.



Tabel geseran kimia untuk proton

Setelah didapat data IR dan NMR, maka MS ini dapat digunakan untuk konfirmasi dengan memperhatikan bobot molekul (BM) dan kemungkinan rumus strukturnya. Fragmentasi yang terjadi dapat pula digunakan untuk konfirmasi lebih lanjut berdasarkan stabilitas fragmen ion yang mungkin dihasilkan oleh suatu senyawa. Saat ini MS sering digabungkan dengan kromatografi (baik cair maupun gas) sehingga senyawa yang diidentifikasi merupakan senyawa yang murni secara kromatografi.

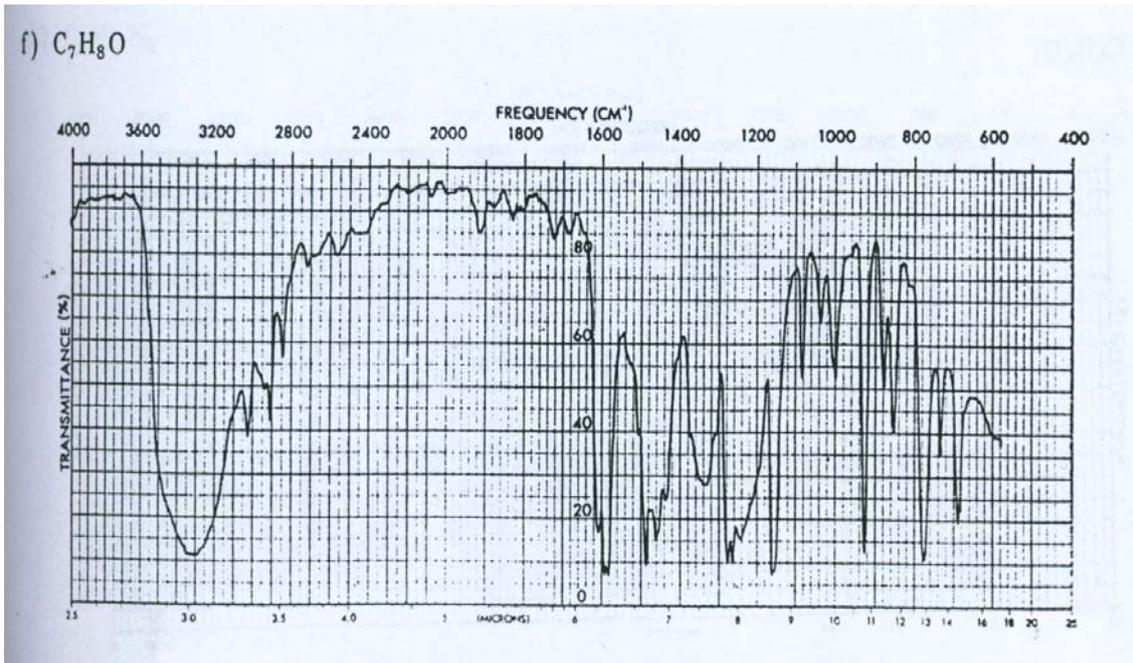
Spektrum UV-Vis yang diperoleh dapat digunakan untuk mengetahui sistem kromofor yang ada pada suatu senyawa.

Berdasarkan ketiga data spektrum diatas maka dapat digunakan untuk menentukan rumus struktur suatu senyawa.

# Contoh-contoh Soal

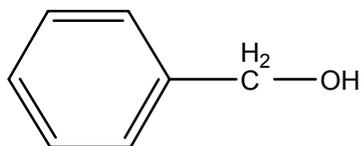
Spektrofotometri Infra Merah (IR)

1. Informasi apakah yang diperoleh dari spektrofotometri infra merah?
2. Tentukan struktur dari spektrum IR dibawah ini!



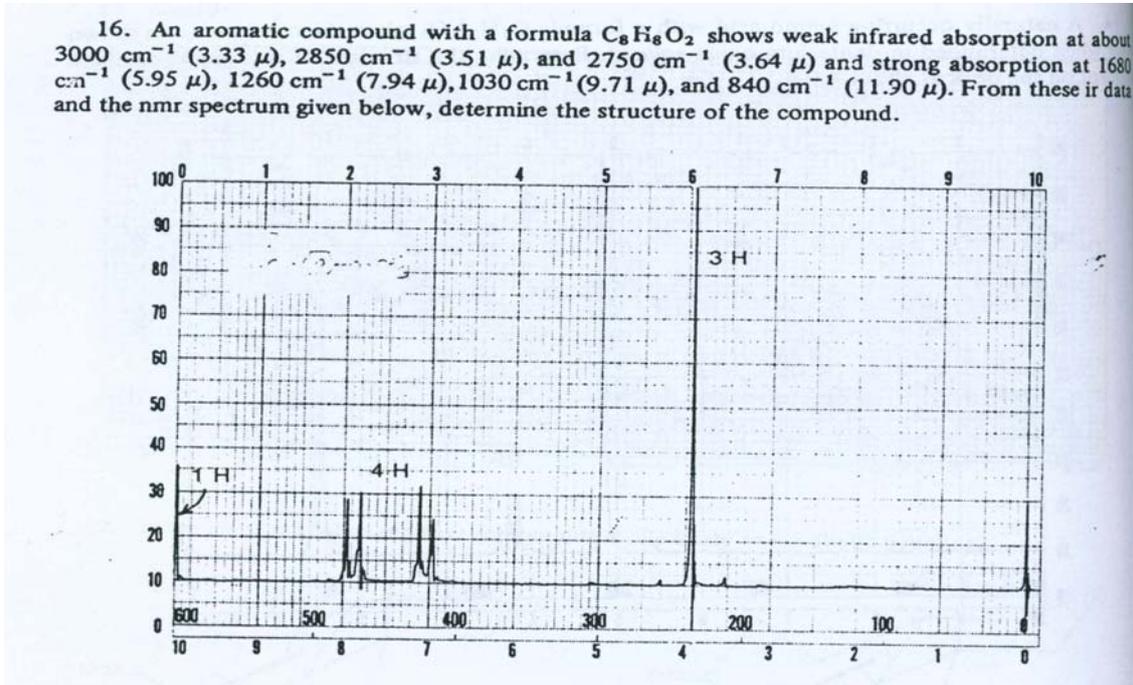
Jawaban

1. Dengan spektrofotometri IR dapat untuk mengetahui ada atau tidaknya gugus fungsional tertentu dalam suatu molekul.
- 2.



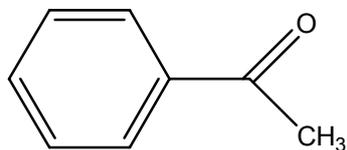
## Spektroskopi Resonansi Magnetik Inti (NMR)

1. Informasi apakah yang diperoleh dari spektroskopi NMR?
2. Tentukan struktur dari spektrum NMR dibawah ini!



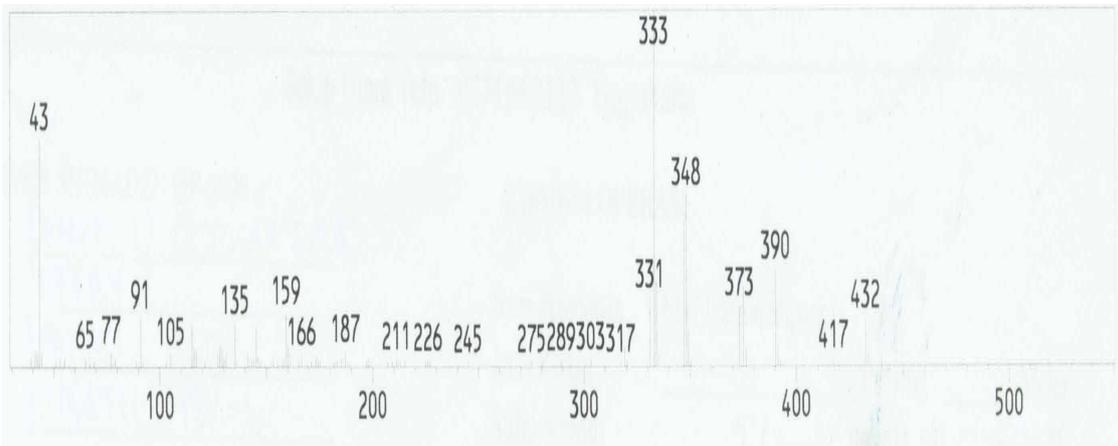
### Jawaban

1. Dari spektrum  $^1\text{H-NMR}$  dapat diketahui: jumlah lingkungan proton yang terdapat dalam satu molekul, jumlah proton yang terdapat pada masing-masing lingkungan proton tersebut, jumlah proton pada atom karbon tetangga. Tinggi garis integrasi yang muncul sebagai deretan anak tangga yang digambar bertumpuk dengan spektrum NMR-nya, hanya memberikan jumlah relatif dari tiap jenis proton dan tidak menunjukkan jumlah absolut dari tiap jenis proton.
- 2.



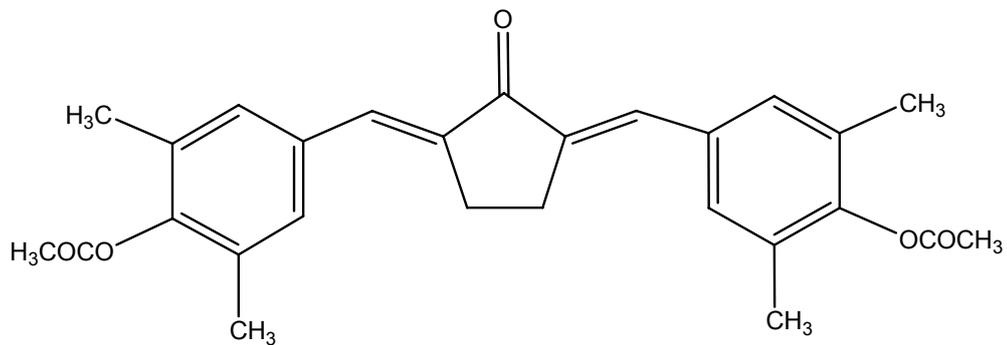
## Spektroskopi Massa (MS)

1. Informasi apakah yang diperoleh dari spektroskopi massa?
2. Tentukan struktur dari spektrum MS dibawah ini!



## Jawaban

1. Dapat memberikan informasi bobot molekul suatu molekul organik berdasarkan pada perbandingan m/z dari ion molekul.
- 2.



Tentukan struktur dari molekul dibawah ini

Suatu senyawa dengan rumus molekul C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O mempunyai data spektrum sbb:

MS : m/z 72 (25 %), 57 (8%), 43 (100%), 29 (18 %)

IR : 1715 (s), 2900 dan 2700 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR : 1,04 (3H, t); 2,09 (3H, s); 2,4 (2H, q)

Jawaban

