

ANALISIS GUGUS FUNGSI PADA SAMPEL UJI, BENSIN DAN SPIRITUS MENGGUNAKAN METODE SPEKTROSKOPI FTIR

Choirul Anam, Sirojudin, K Sofjan Firdausi.

Laboratorium Fisika Atom & Nuklir, Jurusan Fisika Fakultas MIPA UNDIP

Abstract

An analysis of functional groups using FTIR (Fourier Transform Infra Red) spectroscopy in test samples, such as petroleum and spiritus compound has been done. The spectral of the functional groups is observed by comparing of the absorption band which is formed on infra red spectrum with the infra red lines standard and comparing with other known compound. It is expected that functional group identification can be done effectively. Infra red spectrums of petroleum show the group of methyl (CH_3), alkenes and aromatic compound. That results analysis is supported by appearance of bending symmetric vibration of C-H and the presence of stretching vibration of C=C from aromatic ring. The spiritus spectrums show the group of hydroxyl from alcohol compound. That analysis is supported by appearance of wide band on $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ and appearance of band on $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$. While test sample spectrum show the group of hidroksil (O-H) from primary alcohol, group of metil (CH_3), triple bond ($\text{C}\equiv\text{C-H}$), group of nitril ($\text{R-C}\equiv\text{N}$), double bond ($\text{C}=\text{C}$) and C-N.

Keyword: FTIR spectroscopy, vibration, infra red spectrum, absorption, functional group

Intisari

Telah dilakukan penelitian untuk analisis gugus fungsi pada sampel uji (katalis, bensin dan spiritus) dengan menggunakan spektroskopi FTIR.. Analisis gugus fungsi suatu sampel dilakukan dengan membandingkan pita absorpsi yang terbentuk pada spektrum infra merah menggunakan tabel korelasi dan menggunakan spektrum senyawa pembanding (yang sudah diketahui). Dengan demikian diharapkan identifikasi gugus fungsi dapat dilakukan dengan efektif. Spektrogram sampel bensin menunjukkan bahwa terdapat gugus metil (CH_3), gugus alkana, senyawa benzena yang ditunjukkan dengan vibrasi uluran C-H dan cincin aromatik ($\text{C}=\text{C}$). Spektrum sampel spiritus diketahui adanya gugus hidroksil dari senyawa alkohol dengan munculnya pita lebar di atas $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ dan pita pada $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$. Sedangkan dari spektrum sample uji (katalis) menunjukkan bahwa sample uji mengandung gugus hidroksil (O-H) dari jenis alkohol primer, gugus metil (CH_3), ikatan rangkap tiga ($\text{C}\equiv\text{C-H}$), gugus nitril ($\text{R-C}\equiv\text{N}$), ikatan rangkap dua $\text{C}=\text{C}$ dan C-N.

Kata kunci: Spektroskopi FTIR, getaran, spektrum infra merah, serapan, gugus fungsi.

PENDAHULUAN

Jika suatu radiasi gelombang elektromagnetik mengenai suatu materi, maka akan terjadi suatu interaksi, diantaranya berupa penyerapan energi (*absorpsi*) oleh atom-atom atau molekul-molekul dari materi tersebut. Absorpsi sinar ultraviolet dan cahaya tampak akan mengakibatkan tereksitasinya elektron. Sedangkan absorpsi radiasi inframerah, energinya tidak cukup untuk mengeksitasi elektron, namun menyebabkan peningkatan amplitudo getaran (*vibrasi*) atom-atom pada suatu molekul [1]. Hal yang sangat unik pada penyerapan radiasi

gelombang elektromagnetik adalah bahwa suatu senyawa menyerap radiasi dengan panjang gelombang tertentu bergantung pada struktur senyawa tersebut. Absorpsi khas inilah yang mendorong pengembangan metode spektroskopi, baik spektroskopi atomik maupun molekuler yang telah memberikan sumbangan besar bagi dunia ilmu pengetahuan terutama dalam usaha pemahaman mengenai susunan materi dan unsur-unsur penyusunnya. Salah satu metode spektroskopi yang sangat populer adalah metode spektroskopi FTIR (*Fourier Transform Infrared*), yaitu metode

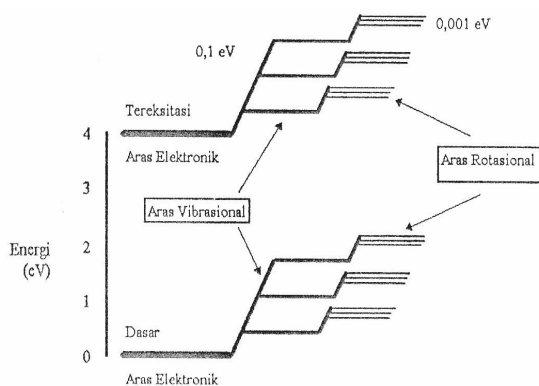
spektroskopi inframerah yang dilengkapi dengan transformasi Fourier untuk analisis hasil spektrumnya. Metode spektroskopi yang digunakan adalah metode absorpsi, yaitu metode spektroskopi yang didasarkan atas perbedaan penyerapan radiasi inframerah. Absorpsi inframerah oleh suatu materi dapat terjadi jika dipenuhi dua syarat, yaitu kesesuaian antara frekuensi radiasi inframerah dengan *frekuensi vibrasional* molekul sampel dan perubahan momen dipol selama bervibrasi [2].

Penelitian ini berusaha meneliti struktur molekul bensin, spiritus dan cairan untuk katalis yang biasa ditambahkan pada mesin untuk efisiensi pembakaran pada kendaraan, dengan menggunakan spektroskopi FTIR.

LANDASAN TEORI

Tingkat-Tingkat Energi Molekul

Diagram tingkat-tingkat energi molekul dijelaskan pada gambar 1. Dari gambar 1. terlihat bahwa molekul memiliki tingkat energi elektronik yang berhubungan dengan susunan elektron, juga memiliki tingkat-tingkat energi vibrasional dan rotasional yang berhubungan dengan gerak vibrasi dan rotasi atom-atom penyusun molekul.



Gambar 1. Skema diagram tingkat energi molekul diatomik.

Setiap tingkat energi elektronik terbagi menjadi beberapa tingkat energi yang lebih halus yang dinamakan tingkat energi vibrasional, kemudian tingkat energi vibrasional ini terbagi lagi menjadi tingkat-tingkat energi yang lebih halus

yang dinamakan tingkat energi rotasional [3].

Tingkat Energi Vibrasional

Ikatan antar atom pada molekul (diatomik) bersifat elastis yang mengakibatkan atom-atom penyusun molekulnya tidak berada dalam posisi yang tetap melainkan bervibrasi di sekitar titik kesetimbangan. Ikatan antar atom pada molekul yang sesungguhnya, meskipun elastis namun untuk tingkat energi vibrasional yang cukup tinggi, pendekatan osilator harmonik tidak dapat digunakan lagi sehingga harus digunakan pendekatan osilator anharmonik. Energi potensial untuk osilator anharmonik dinyatakan secara empiris oleh P.M. Morse menurut persamaan:

$$V(r - r_e) = D_e \left(1 - e^{-a(r-r_e)}\right)^2$$

D_e adalah energi disosiasi, a konstanta yang nilainya berbeda untuk tiap molekul. Dari persamaan tersebut terlihat jika $r \rightarrow \infty$ maka V akan mendekati D_e dan untuk $r = r_e$ maka V memiliki nilai minimum. Sementara tingkat energi vibrasinya dinyatakan dalam persamaan:

$$E(N) = h\nu \left(N + \frac{1}{2}\right) - h\nu\chi_e \left(N + \frac{1}{2}\right)^2$$

dengan $N = 0, 1, 2, 3, \dots$ adalah bilangan kuantum vibrasional [5].

Molekul Poliatomik

Sebuah molekul poliatomik dapat memiliki modus vibrasi yang berbeda-beda yang berhubungan dengan banyaknya derajat kebebasan yang dimiliki oleh molekul. Jumlah derajat kebebasan sama dengan jumlah koordinat yang dibutuhkan untuk menyatakan posisi semua atom molekul tersebut dalam ruang. Setiap atom di dalam koordinat kartesian mempunyai tiga derajat kebebasan untuk menyatakan posisinya, sehingga sebuah molekul dengan n atom mempunyai $3n$ derajat kebebasan. Untuk molekul tidak linear, masing-masing tiga derajat kebebasan menyatakan rotasi dan translasi, sehingga

sisanya $3n-6$ menyatakan derajat kebebasan vibrasi. Molekul linear memiliki $3n-5$ derajat kebebasan vibrasi karena untuk menyatukan rotasi hanya diperlukan dua derajat kebebasan.

Kaidah seleksi untuk transisi antara keadaan vibrasional dalam pendekatan osilator anharmonik memberikan ketentuan bahwa $\Delta N = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ untuk transisi dasar, *overtone* dan pita kombinasi. Transisi vibrasi dalam molekul poliatomik umumnya dinyatakan dalam suatu notasi singkat. Transisi dasar dinotasikan dalam $N_i (0, 0, 0, \dots) \rightarrow N_i (1, 0, 0, \dots)$, pita *overtone* dinotasikan dalam $N_i (0, 0, 0, \dots) \rightarrow N_i (0, 2, 0, \dots)$ dan pita kombinasi dapat dinotasikan dalam bentuk $N_i (0, 0, 0, \dots) \rightarrow N_i (0, 1, 1, \dots)$. Energi vibrasional suatu molekul merupakan hasil penjumlahan transisi masing-masing mode vibrasi.

Dalam molekul poliatomik, kenyataan jumlah mode vibrasi yang terjadi sering tidak sama dengan perhitungan teoritik, hal tersebut disebabkan oleh adanya pelipatan frekuensi (*overtone*) dan penggabungan dari dua buah vibrasi atau lebih yang dapat menambah jumlah mode vibrasi yang terbentuk [6].

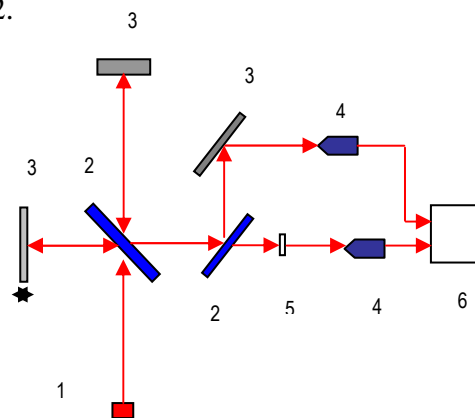
METODE PENELITIAN

Spektroskopi FTIR (*Fourier Transform Infrared*) merupakan spektroskopi inframerah yang dilengkapi dengan transformasi Fourier untuk deteksi dan analisis hasil spektrumnya. Inti spektroskopi FTIR adalah interferometer Michelson yaitu alat untuk menganalisis frekuensi dalam sinyal gabungan.

Spektrum inframerah tersebut dihasilkan dari pentransmisian cahaya yang melewati sampel, pengukuran intensitas cahaya dengan detektor dan dibandingkan dengan intensitas tanpa sampel sebagai fungsi panjang gelombang. Spektrum inframerah yang diperoleh kemudian diplot sebagai intensitas fungsi energi, panjang

gelombang (μm) atau bilangan gelombang (cm^{-1}) [7].

Skema alat spektroskopi FTIR secara sederhana ditunjukkan pada gambar 2.

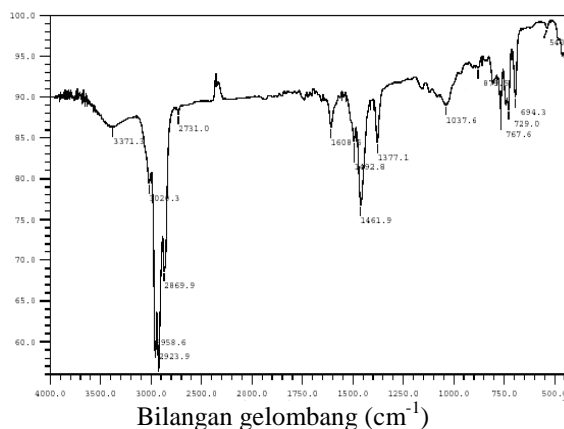


Gambar 2. Skema alat spektroskopi FTIR. (1) Sumber Inframerah (2) Pembagi Berkas (*Beam Splitter*) (3) Kaca Pemantul (4) Sensor Inframerah (5) Sampel (6) Display

Analisis gugus fungsi suatu sampel dilakukan dengan membandingkan pita absorpsi yang terbentuk pada spektrum infra merah menggunakan tabel korelasi dan menggunakan spektrum senyawa pembanding (yang sudah diketahui).

HASIL DAN PEMBAHASAN

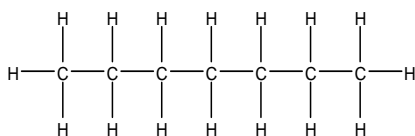
Dari uji spektroskopi FTIR dengan sampel bensin didapatkan spektrum inframerah seperti yang tampak pada gambar 3.



Gambar 3. Spektrum inframerah bensin

Bensin merupakan senyawa yang tersusun dari rantai hidrokarbon mulai dari

C₇ sampai dengan C₁₁ yang dapat mempunyai susunan rantai lurus maupun aromatik. Salah satu rumus kimia bensin dapat dituliskan sebagai berikut:



Gambar 4. Rumus kimia heptana (C₇H₁₆)

Dari rumus tersebut kemungkinan-kemungkinan vibrasi yang dapat terjadi adalah uluran dan tekukan C–H dari gugus alkil atau alkana, sedangkan dari rumus aromatik memberikan kemungkinan uluran C=C cincin aromatik dan vibrasi dari gugus lain yang mungkin timbul.

Dalam menganalisa spektrum inframerah dari sampel bensin, pembahasan yang pertama dilakukan adalah pada kerangka karbon. Karena bensin tersusun atas rantai hidrokarbon sehingga dalam spektrum inframerah bensin akan muncul berbagai macam penyerapan yang ditimbulkan oleh adanya ikatan karbon. Dalam menentukan sifat-sifat dari kerangka karbon dalam molekul organik dengan spektroskopi inframerah perlu diperhatikan bahwa gugus aromatik sangat mudah dideteksi dari serapan C–C str dan C–H def, gugus alkana sangat mudah dideteksi dari serapan C=C str kecuali jika aromatik juga ada. Alkana dapat dideteksi dari serapan-serapan C–H str dan C–H def. Sedangkan alkuna sangat mudah dideteksi dari serapan C≡C str dan C–H str.

Pada spektrum bensin tersebut kerangka karbon dapat langsung dilihat pada daerah bilangan gelombang 3000–2700 cm⁻¹ yang merupakan karakteristik penyerapan untuk gugus alkana dan alkil. Kedua serapan C–H str dan C–H def dalam gugus alifatik jenuh ditandai dengan serapan yang sangat kuat dan jarang menemui kesukaran dalam menentukan serapan-serapan tersebut. Kenampakan yang paling umum dari serapan C–H str adalah munculnya tiga buah pita kuat di bawah 3000 cm⁻¹. Pada spektrum di atas

ketiga pita tersebut adalah pada bilangan gelombang 2923,9, 2958,4 dan 2869,9 cm⁻¹. Pita dengan intensitas penyerapan paling kuat yaitu pada bilangan gelombang 2923,9 cm⁻¹ disebabkan oleh adanya penyerapan dari gugus CH₂, yaitu dari dari jenis uluran taksimetri CH₂ (*Vas* CH₂). Dalam cara tersebut dua buah ikatan C–H saling memanjang tidak bersamaan atau tidak sefase, sehingga mempunyai momen dipol listrik dan aktif dalam spektrum inframerah.

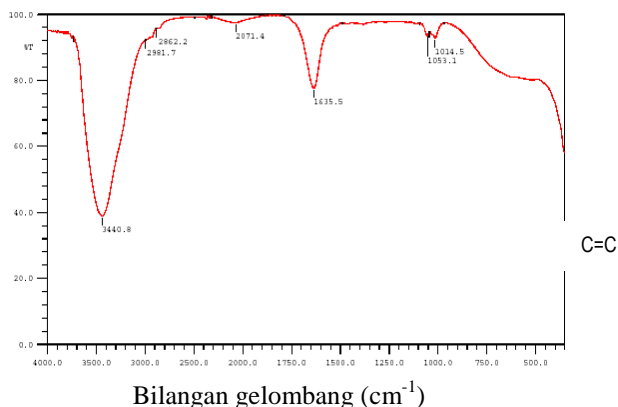
Pita yang muncul pada bilangan gelombang 2958,6 cm⁻¹ kemungkinan disebabkan oleh adanya penyerapan uluran taksimetris dari gugus metil (*Vas* CH₃). Dalam cara tersebut dua buah ikatan C–H dari gugus metil memanjang secara bersamaan sedang yang ketiga memendek atau sebaliknya. Pita yang ketiga yang merupakan bagian dari C–H str muncul pada bilangan gelombang 2869,9 cm⁻¹. Pita tersebut berasal dari penyerapan uluran simetri gugus metil (*Vsim* CH₃). Untuk mendukung kesimpulan-kesimpulan tersebut, dapat ditinjau penyerapan-penyerapan yang disebabkan oleh adanya gugus alkil. Adanya gugus alkil dapat dilihat dengan munculnya pita karakteristik yang sesuai dengan C–H def pada daerah bilangan gelombang 1500–1300 cm⁻¹. Pada spektrum tersebut tampak adanya penyerapan yang tajam pada bilangan gelombang 1377 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus metil dengan vibrasi tekukan simetri dari CH₃ (*δ sim* CH₃) yang terbagi dalam gugus-gugus (CH₃)₂=C dan (CH₃)₃–C. Adanya gugus metilen sebagai pendukung penyerapan pada bilangan gelombang 2923,9 cm⁻¹ dapat dilihat dengan munculnya pita yang sangat tajam pada bilangan gelombang 1461 cm⁻¹. Pita tersebut muncul akibat dari penyerapan gugus CH₂ dengan vibrasi tekukan simetri CH₂ (*δ sim* CH₂). Petunjuk yang lain yang dapat mendukung alasan tersebut adalah munculnya pita pada daerah bilangan gelombang 750–720 cm⁻¹ yaitu tepatnya pada bilangan gelombang 729 cm⁻¹ yang

menunjukkan bahwa gugus alkil kemungkinan mengandung tiga gugus metilen yang berdekatan ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$).

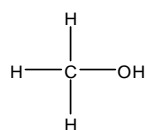
Pita lemah pada bilangan gelombang di atas 3000 cm^{-1} menunjukkan adanya senyawa aromatik. Empat daerah dalam spektrum yang berkaitan dengan vibrasi aromatik yang dapat diketahui adalah C-H str, C-H def, C=C str dan gugus dari pita gabungan. Kedudukan serapan C-H str lemah dan muncul sebagai bagian kecil dari pita C-H str alkana yang lebih kuat. Pada spektrum di atas C-H str aromatik muncul pada bilangan gelombang 3020 cm^{-1} . Kemungkinan vibrasi yang lain sebagai pendukung adanya senyawa aromatik adalah uluran C=C. Pada spektrum di atas pita uluran tersebut muncul pada bilangan gelombang 1608 cm^{-1} dan 1492 cm^{-1} . Perbedaan penyerapan tersebut menunjukkan adanya substitusi pada senyawa aromatik. Substitusi tersebut dapat dilihat pada tabel korelasi penyerapan inframerah pada lampiran B. Substitusi tersebut dapat dilihat dengan munculnya pita pada bilangan gelombang 694 cm^{-1} yang menunjukkan bahwa benzena tersubstitusi mono. Vibrasi yang lain yang dapat mendukung adanya senyawa aromatik adalah C-H def. Pada spektrum tersebut C-H def muncul pada bilangan gelombang 767 cm^{-1} yang berasal dari vibrasi tekukan keluar bidang dari C-H ($\delta\text{ C-H}$).

4.2 Spektrum Vibrasional Spiritus

Dari sampel spiritus didapatkan spektrum inframerah seperti pada gambar 5. Spiritus merupakan senyawa alkohol jenis metanol dengan rumus kimia seperti gambar 6. Dari rumus molekul tersebut kemungkinan-kemungkinan vibrasi yang dapat terjadi adalah uluran dan tekukan gugus O-H dari alkohol, C-H dari gugus



Bilangan gelombang (cm^{-1})
Gambar 5. Spektrum inframerah spiritus

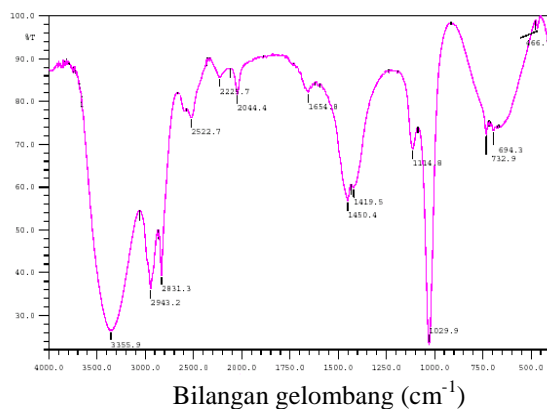


Gambar 6. Rumus kimia metanol (CH_4O)

alkil, C-O dari ikatan gugus hidroksil dengan rantai karbon dan gugus yang lain yang dapat muncul dalam spektrum inframerah spiritus sebagai akibat penambahan zat warna pada spiritus atau ketika melakukan preparasi sampel. Pita lebar dan kuat yang muncul pada daerah $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ hingga menutupi pita uluran C-H di bawah 3000 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus hidroksil (O-H). Kesimpulan tersebut dikuatkan dengan munculnya dua buah pita pada $1014,5$ dan $1053,1\text{ cm}^{-1}$ yang muncul dari uluran gugus C-O. Dua buah pita lemah yang muncul pada bilangan gelombang $2862,2$ dan $2981,7\text{ cm}^{-1}$ kemungkinan muncul dari uluran simetrik dan taksimetrik dari gugus metil (CH_3). Pita medium pada bilangan gelombang $1635,5\text{ cm}^{-1}$ muncul dari uluran ikatan rangkap C=C. Pita tersebut kemungkinan berasal dari zat warna yang ditambahkan ke dalam spiritus.

4.3 Spektrum Vibrasional Sampel Uji (Katalis)

Dari sampel uji (katalis) didapatkan spektrum inframerah seperti pada gambar 7.



Gambar 7. Spektrum inframerah katalis

Dalam menganalisis gugus fungsi dari suatu spektrum tersebut, maka penggunaan spektrum inframerah dari senyawa yang sudah diketahui akan sangat membantu dalam mengidentifikasi gugus fungsi sampel tersebut. Kesamaan daerah penyerapan memberikan informasi kesamaan gugus fungsi dan mode vibrasi, sehingga karakteristik ikatan molekuler dalam sampel lebih mudah dipelajari. Pada penelitian ini digunakan spiritus dan bensin sebagai senyawa pembanding.

Pada spektrum di atas pita lebar dan kuat pada daerah $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ dengan puncak $3355,9\text{ cm}^{-1}$ memiliki kesamaan penyerapan dengan spektrum vibrasional spiritus, namun dengan puncak $3440,8\text{ cm}^{-1}$ yang disebabkan oleh uluran gugus hidroksil (O–H), sehingga pita pada $3355,9\text{ cm}^{-1}$ juga disebabkan oleh uluran gugus hidroksil (O–H). Pita tersebut ditunjang oleh munculnya pita lemah pada bilangan gelombang $1419,5\text{ cm}^{-1}$ yang disebabkan oleh tekukan keluar bidang O–H. Perbedaan antara alkohol primer, sekunder dan tersier dapat ditentukan dengan meninjau kedudukan uluran C–O. Pada spektrum tersebut pita C–O muncul pada bilangan gelombang 1029 cm^{-1} dengan intensitas yang sangat kuat dan menunjukkan bahwa gugus hidroksil (O–H) berasal dari alkohol primer.

Dua buah pita tajam antara $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ juga memiliki kesamaan penyerapan dengan spektrum vibrasional bensin yang disebabkan oleh uluran gugus

alkil dari hidrokarbon dalam bensin, sehingga pita pada $2831,3$ dan $2943,2\text{ cm}^{-1}$ juga disebabkan oleh uluran gugus alkil, yaitu oleh uluran simetrik dan asimetrik gugus metil (CH_3). Hal tersebut ditunjang dengan munculnya pita yang sangat tajam pada $1450,4\text{ cm}^{-1}$ yang disebabkan oleh tekukan ke luar bidang gugus metil (δCH_3).

Pita lemah pada $2225,7\text{ cm}^{-1}$ disebabkan oleh adanya uluran dari gugus nitril ($\text{R-C}\equiv\text{N}$) dan pita pada bilangan gelombang $1114,8\text{ cm}^{-1}$ disebabkan oleh uluran gugus amina (C–N). Uluran N–H yang biasanya muncul di atas $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ kemungkinan tertutup oleh uluran gugus hidroksil (O–H). Pita tajam pada $2044,4\text{ cm}^{-1}$ timbul dari uluran ikatan rangkap tiga dari alkuna ($\text{C}\equiv\text{C-H}$) dan pita lebar pada daerah $500\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi tekukan C–H alkuna. Pita lemah pada bilangan gelombang $694,3\text{ cm}^{-1}$ kemungkinan timbul dari tekukan C–H gugus alkena. Sehingga dapat disimpulkan bahwa senyawa tersebut mengandung gugus hidroksil (O–H) dari jenis alkohol primer, gugus C–O, gugus alkil yang kemungkinan adalah metil (CH_3), ikatan rangkap tiga ($\text{C}\equiv\text{C-H}$), gugus nitril ($\text{R-C}\equiv\text{N}$), ikatan rangkap dua C=C, C–N.

KESIMPULAN

1. Analisis gugus fungsi sampel bensin menunjukkan bahwa terdapat gugus metil (CH_3), gugus alkana, senyawa benzena yang ditunjukkan dengan vibrasi uluran C–H dan cincin aromatik (C=C) dan gugus lain yang tidak dapat diidentifikasi dengan tepat.
2. Analisis gugus fungsi pada sampel spiritus menunjukkan adanya gugus hidroksil dari senyawa alkohol dengan munculnya pita lebar di atas $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ dan pita pada $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$. Pita uluran C–H kemungkinan tertutup oleh uluran gugus hidroksil, sehingga muncul

sebagai pita dengan intensitas yang lemah.

3. Analisis gugus fungsi pada sample uji menunjukkan bahwa sample uji mengandung gugus hidroksil (O-H) dari jenis alkohol primer, gugus alkil

yang kemungkinan adalah metil (CH_3), ikatan rangkap tiga ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), gugus nitril ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$), ikatan rangkap dua $\text{C}=\text{C}$ dan $\text{C}-\text{N}$.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Fessenden, 1997, "Kimia Organik", jilid 1, edisi ketiga Erlangga, Jakarta.
- [2] Chatwal, G., 1985, "Spectroscopy Atomic and Molecule", Himalaya Publishing House, Bombay.
- [3] Svanberg, S., 1992, "Atomic and Moleculer Spectroscopy", Spinger Verlag, Heidelberg
- [4] Banwell, C.N., 1994, "Fundamentals of Moleculer Spectroscopy", Mc. Graw Hill Book Company, New York.
- [5] Bernath, P.F., 1995, "Spectra of Atom and Molecules", Oxford University Press, New York.
- [6] Dogra, S. K., 1990, "Kimia Fisik dan Soal-soal", Universitas Indonesia press, Jakarta.
- [7] Marcott,C., 1986, "Material Characterization Hand Book vol. 10: Infrared Spektroskopy", ASM International, Amerika.