BAB II

DASAR TEORI

2.1. Struktur Atom

Jauh pada masa lalu manusia telah menduga bahwa materi, walaupun kelihatannya kontinyu memiliki struktur tertentu pada tingkat mikroskopik diluar jangkauan indra manusia. Partikel dasar dari atom dan molekul yaitu elektron, proton dan netron.

Setiap atom terdiri dari sebuah inti kecil yaitu proton dan netron dengan sejumlah elektron yang berputar di sekeliling inti. Tetapi teori elektromagnetik klasik menolak kemungkinan terdapatnya orbit elektron yang mantap. Untuk memecahkan kesulitan ini Neils Bohr menerapkan ide kuantum pada struktur atomik.

Pada abad 19 ilmuwan menerima ide bahwa unsur kimia terdiri dari atom-atom. Penemuan elektron dan pengetahuan bahwa semua atom mengandung elektron merupakan hal yang penting mengenai struktur atomik. Elektron mengandung muatan listrik negatip, sedangkan atom muatan listriknya netral. Jadi setiap atom harus mengandung cukup materi bermuatan positip untuk mengimbangi muatan negatip elektron-elektronnya.(Beiser,1991)

Atom-atom itu sendiri mempunyai sifat-sifat yang sangat mendasar, yaitu :

- Atom berukuran mikroskopik

Jari-jarinya sekitar 0,1 nm (0,1 X 10^{-9} meter) dengan jari-jari sekecil itu akan kesulitan untuk melihat dengan mata biasa.

- Semua atom stabil

  Atom tidak membelah diri secara spontan menjadi bagian-bagian yang lebih kecil, semua gaya yang mengikat atom harus berimbang. Ini berarti semua gaya tarik dalam atom saling berlawanan. Karena bila tidak semua atom dalam alam semesta akan berantakan.

- Semua atom mengandung elektron bermuatan negatip, tetapi netral.

  Dari berbagai eksperimen dapat disimpulkan bahwa sebuah atom dengan Z buah elektron yang bermuatan negatip harus mengandung jumlah muatan positip sebesar Ze.

- Atom menyerap dan memancarkan radiasi elektromagnetik.

  Spektrum radiasinya bermacam-macam yaitu cahaya tampak (λ - 500 nm), sinar X (λ - 1 nm), sinar ultraviolet (λ - 10 nm), sinar inframerah (λ - 0,1 μm). Ternyata dari pengamatan terhadap radiasi yang dipancarkan dan diserap telah dipelajari sebagian besar tentang atom. Berbagai panjang gelombang yang dipancarkan sebuah atom dapat diselidiki dengan sebuah kisi difraksi ke dalam cahaya tampak. Dengan demikian teori struktur atom yang berhasil harus mampu menjelaskan spektrum panjang gelombang radiasi yang dipancarkan dan diserap. (Krane,1992)

2.1.1. Model Atom Thomson

Model struktur atom pertama dikemukakan oleh JJ Thomson, yang telah berhasil mencirikan elektron dan mengukur nisbah muatan terhadap massa (e/m) elektron. Model atom Thomson berhasil menerangkan banyak sifat atom yang diketahui seperti : ukuran, massa, jumlah elektron dan kenetralan muatan listrik. Dalam model ini sebuah atom dipandang mengandung Z elektron yang dibenamkan dalam suatu bola bermuatan positip. Muatan positip bola total adalah Ze, massa pada dasarnya adalah massa atom. Model ini sering disebut dengan nama "model kue puding prem" (*plum pudding*), karena elektron-elektron tersebar diseluruh atom seperti halnya kismis yang tersebar dalam kue puding prem. (Krane,1991)

Tetapi model ini terpaksa ditinggalkan karena konsep struktur atomik yang tidak dapat dipahami dari sudut pandang fisika klasik. Cara langsung untuk mengetahui bagian dalam kue berkismis dengan mencelupkan jari ke dalam kue itu, suatu teknik yang tidak jauh beda dari teknik yang dipakai oleh Geiger dan Marsden. Untuk mengetahui bagian dalam sebuah atom Geiger dan Marsden meletakan sebuah sampel yang memancarkan partikel alpha dibelakang layar timbal yang mempunyai lubang kecil. Sehingga menghasilkan berkas partikel alpha yang tajam. Berkas ini diarahkan pada selaput emas tipis (*Gold Foil*). Layar Zink Sulfida yang dapat digerakkan menimbulkan cahaya tampak bila tertumpuk oleh partikel alpha yang ditempatkan pada sisi lain dari selaput emas itu. Dapat diduga

bahwa partikel alpha dapat menembus langsung selaput itu dengan hanya mengalami sedikit defleksi. Jika model atom Thomson benar hanya gaya listrik lemah saja yang beraksi pada partikel alpha yang menembus selaput logam, dan momentum awalnya sudah cukup untuk menembusnya dengan sedikit penyimpangan dari lintasan semula. Tetapi eksperimen dari Geiger dan Marsden didapatkan banyak partikel yang muncul dari selaput itu dengan penyimpangan kurang dari satu derajat. Beberapa terhambur dengan sudut yang sangat besar. Dan sebagian kecil terhambur dalam arah yang berlawanan dengan arah semula.(Beiser, 1991)

2.1.2. Model Atom Rutherford

Rutherford menyatakan bahwa muatan positip dibatasi pada inti yaitu sebuah bola yang sangat kecil yang jari-jarinya kira-kira 10^{-14} m. Elektron-elektron bersirkulasi mengelilingi inti di dalam suatu volume yang besarnya mempunyai orde yang sama seperti bola Thomson. (Holiday, 1996)

Antar model atom Thomson dan Rutherford terdapat perbedaan yang menyolok. Jika mengikuti anggapan Thomson bahwa muatan positip dalam atom emas tersebar merata ke seluruh volume dan mengabaikan elektron sepenuhnya, maka intensitas listrik pada permukaan atom sekitar 10^{13} V/m. Sebaliknya menurut anggapan Rutherford bahwa muatan positip dalam atom emas terkonsentrasi dalam inti kecil pada pusatnya, maka intensitas listrik pada permukaan inti melebihi

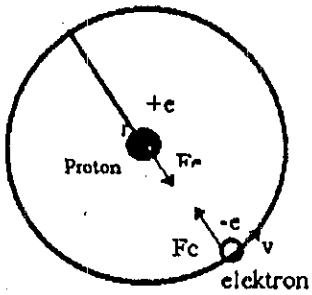
10^{21} V/m. Medan sekuat itu dapat mendefleksi bahkan membalik arah partikel alpha energetik yang datang dekat pada inti, sedangkan medan lemah model Thomson tidak dapat.

Eksperimen Geiger dan Marsden memberikan informasi mengenai inti atom yang membentuk selaput target. Defleksi yang dialami partikel ketika melewati dekat sebuah inti tergantung dari besar muatan inti, sehingga dengan membandingkan hamburan relatip partikel alpha oleh selaput yang berbeda-beda suatu jarak untuk memperkirakan muatan inti dari atom. Ternyata muatan inti selalu merupakan kelipatan dari +e, bilangan yang menyatakan besar suatu muatan positip dalam inti suatu unsur disebut bilangan atomik. Proton yang masing-masing bermuatan +e merupakan penentu dari muatan suatu inti.(Beiser, 1991)

2.1.3. Model Atom Bohr

Pada tahun 1913 Niels Bohr mengemukakan bahwa atom ternyata mempunyai sistem planet mini, dengan elektron-elektron mengelilingi inti atom seperti halnya planet mengelilingi matahari. Atom tidak runtuh karena tarikan elektrostatik Coulomb antara inti atom dan tiap elektron.

Atom Hidrogen dengan elektronnya yang tunggal membuat menjadi atom yang sederhana. Dianggap elektron sebagai orbit lingkaran seperti pada gambar 2-01.



Gambar 2-01. Kesetimbangan gaya dalam atom hidrogen

Dengan gaya sentripetal pada orbit dengan jari-jari r :

$$F_c = \frac{mv^2}{r} \tag{2.01}$$

sedangkan inti menariknya dengan gaya listrik sebesar :

$$F_e = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r^2} \tag{2.02}$$

syarat kemantapan orbit ialah :

$$F_c = F_e$$

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r^2}$$

Sehingga kecepatan elektron V berhubungan dengan jari-jari r dengan rumus :

$$v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\varepsilon_0 m r}} \qquad (2.03)$$

Energi total E elektron dalam atom hidrogen ialah jumlah energi kinetik dengan energi potensial. Atom hidrogen mempunyai energi kinetik :

$$K = \frac{1}{2} mv^2$$

dan energi potensial :

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

(Tanda minus menyatakan bahwa gaya pada elektron berada dalam arah r). Maka energi totalnya :

$$E = K + V$$

$$= \frac{1}{2} mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

dengan mensubstitusikan v dari persamaan 2.03 maka :

$$E = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$= -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \qquad (2.04)$$

Energi total elektron bertanda negatip, hal ini berlaku untuk setiap elektron dan menggambarkan bahwa elektron terikat pada inti. Jika E > 0 , elektronnya tidak akan mengikuti orbit tertutup di sekeliling inti.(Beiser, 1991)

Dengan memeriksa kelakuan elektron dalam orbit sekitar inti hidrogen, panjang gelombang de Broglie untuk elektron ialah :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \qquad (2.05)$$

dengan v menyatakan kecepatan elektron seperti pada persamaan 2.03 :

$$v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\varepsilon_0 mr}}$$

maka :

$$\lambda = \frac{h}{e}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon_0 r}{m}}$$

Dengan mensubstitusikan 5,3 X 10^{-11} m untuk jari-jari r dari orbit elektron didapat panjang gelombang elektron ialah :

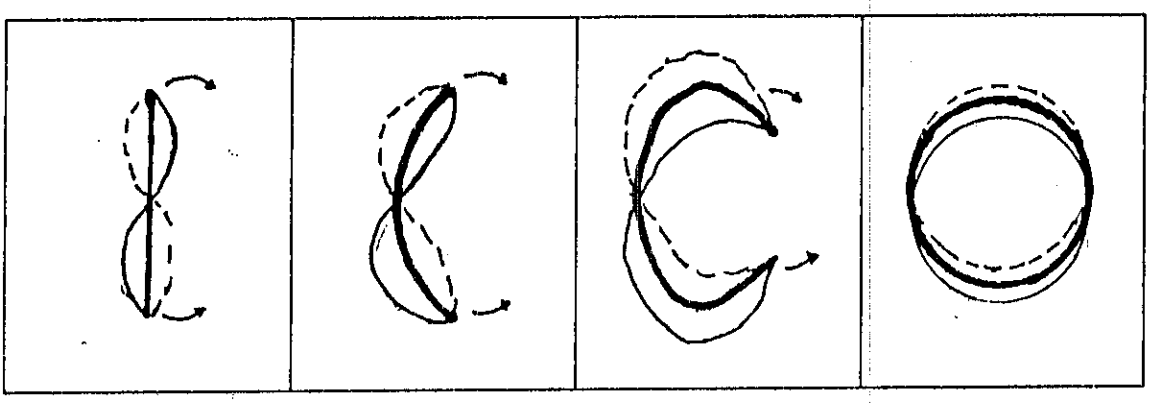
$$\lambda = \frac{6{,}63 \times 10^{-34}}{11{,}6 \times 10^{-19}} \sqrt{\frac{4\pi(8{,}85 \times 10^{-12})\,(5{,}3 \times 10^{-11})}{9{,}1 \times 10^{-31}}}$$

$$= 33 \times 10^{-11}\ \text{m}$$

Panjang gelombang ini tepat dengan keliling orbit elektron

$$2\pi r = 33 \times 10^{-11}\ \text{m}$$

Orbit elektron dalam atom hidrogen sesuai dengan satu gelombang elektron yang titik ujung pangkalnya dihubungkan seperti gambar 2-01.



Gambar 2-02. Orbit elektron dalam atom hidrogen de Broglie.

Dengan menganggap kelakuan gelombang elektron dalam atom hidrogen serupa dengan vibrasi kawat, dapat diambil postulat bahwa sebuah elektron dapat mengelilingi inti hanya dalam orbit yang mengandung bilangan bulat kali panjang

gelombang de Broglie. Keliling orbit lingkaran berjari-jari r adalah $2\pi r$, dapat dituliskan syarat kemantapan orbit adalah :

$$n\lambda = 2\pi r_n \qquad n = 1,2,3 \ldots \qquad (2.07)$$

dengan r_n menyatakan jari-jari orbit yang mengandung n panjang gelombang. Bilangan bulat n disebut bilangan kuantum dari orbit. Dengan mensubstitusikan λ dari persamaan 2.06 maka

$$\frac{nh}{e}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon_o r_n}{m}} = 2\pi r_n$$

Sehingga orbit elektron jari - jarinya menjadi :

$$r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{\pi m e^2} = a_o n^2 \qquad (2.08)$$

di mana didefinisikan jari-jari Bohr adalah a_o :

$$a_o = \frac{\varepsilon_o h^2}{\pi m e^2} = 0{,}5292 \ \text{Å}$$

maka jari-jari yang lain dapat dinyatakan dengan :

$$r_n = n^2 a_o \qquad (2.09)$$

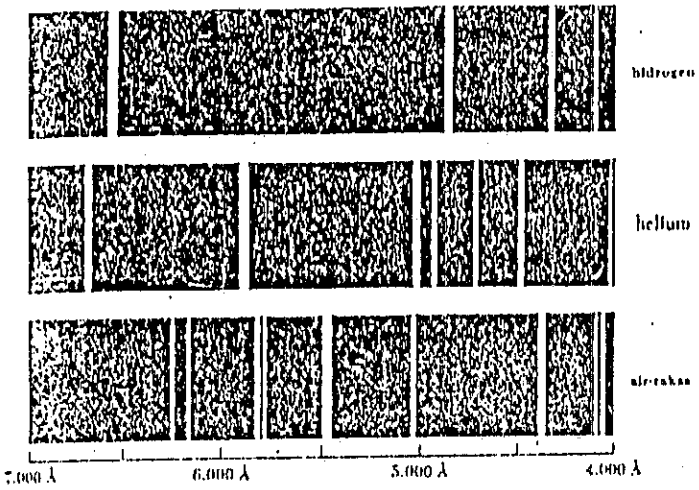
jari-jari orbit elektron hanya dapat bernilai a , 4a , 9a , 16a dan tidak pernah bernilai 3a atau 5,3 a .(Krane, 1992)

2.1.4. Spektrum Atomik

Kemantapan teori atom Bohr untuk menerangkan asal-usul garis spektrum merupakan hasil yang menonjol sehingga bisa diterapkan pada spektrum atomik. Zat

mampat pada setiap temperatur memancarkan radiasi di mana terdapat setiap panjang gelombang, walaupun dalam intensitas yang berbeda. Atom atau molekul pada gas bertekanan rendah berjarak rata-rata cukup jauh sehingga interaksi hanya terjadi pada saat tumbukan. Dalam keadaan seperti ini bahwa radiasi yang dipancarkan merupakan karakteristik dari atom atau molekul secara individual yang terdapat di situ.

Jika gas atomik atau uap atomik yang bertekanan sedikit di bawah tekanan atmosfir dieksitasikan, dengan mengalirkan arus listrik radiasi yang dipancarkan hanya mempunyai spektrum yang berisi panjang gelombang tertentu saja. Sedangkan spektrometer yang sesungguhnya memakai kisi difraksi. Gambar 2-03 menunjukkan spektrum atomik untuk beberapa unsur yang disebut spektrum garis emisi. Setiap unsur memperlihatkan spektrum garis, jadi spektroskopi merupakan alat yang berguna untuk menganalisis komposisi zat yang tidak diketahui. (Beiser , 1991)



Gambar 2-03. Beberapa garis utama dalam spektrum emisi

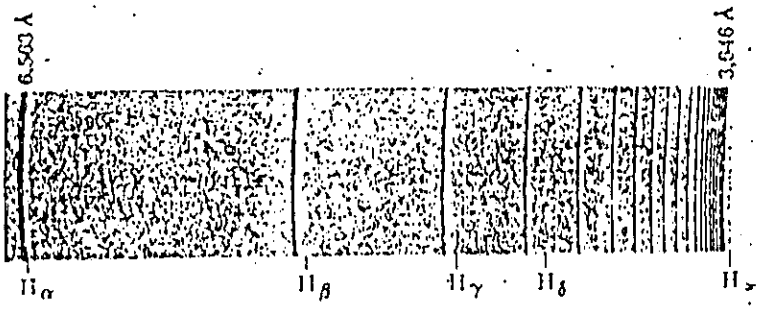
Pada abad ke-19 ditemukan bahwa panjang gelombang yang terdapat pada spektrum atomik jatuh pada kumpulan tertentu yang disebut deret spektral. JJ Balmer pada tahun 1885 mempelajari bagian tampak dari spektrum hidrogen. Gambar 2-04 memperlihatkan deret Balmer ketika panjang gelombangnya bertambah kecil, garisnya bertambah dekat dan intensitasnya lebih lemah sehingga batas deret pada 3,643 Å dicapai di luar batas itu tidak terdapat lagi garis terpisah hanya terdapat spektrum kontinyu yang lemah. Rumus Balmer untuk panjang gelombang dalam deret memenuhi:

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 3, 4, 5, \ldots \qquad (2.10)$$

Harga R disebut tetapan Rydberg.

$$R = 1{,}097 \times 10^7 \ m^{-1}$$

$$= 1{,}097 \times 10^{-3} \ Å^{-1}$$



Gambar 2-04. Deret Balmer hidrogen

Garis Hα sesuai dengan n = 3 , garis Hβ sesuai dengan n = 4 dan seterusnya.

Deret Balmer hanya berisi panjang gelombang pada bagian tampak dari spektrum hidrogen. Garis spektral hidrogen dalam daerah ultra ungu dari infra merah jatuh pada deret lain. Dalam daerah ultra ungu terdapat deret Lyman dengan rumus :

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 2, 3, 4,.... \qquad (2.11)$$

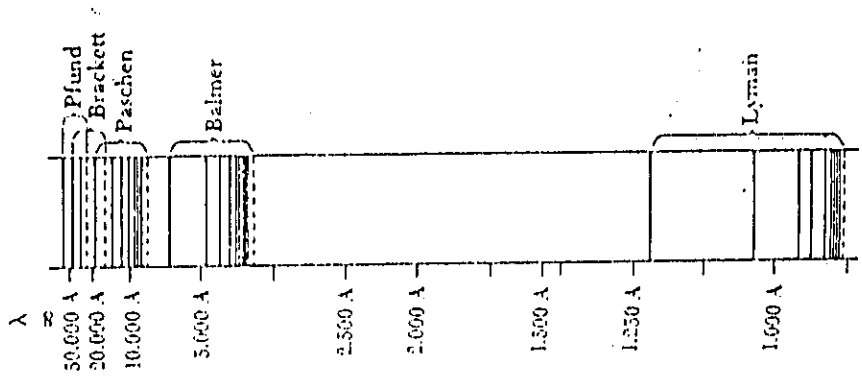
Dalam daerah infra merah telah didapatkan 3 deret spektral yaitu :

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 4, 5, 6,.... \qquad \text{Paschen} \qquad (2.12)$$

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 5, 6, 7,.... \qquad \text{Brackett} \qquad (2.13)$$

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 6, 7, 8,.... \qquad \text{Pfund} \qquad (2.14)$$

Deret Spektral untuk hidrogen diplot dalam gambar 2-05.



Gambar 2-05. Deret spektral hidrogen

2.1.5. Tingkat Energi dan Spektrum

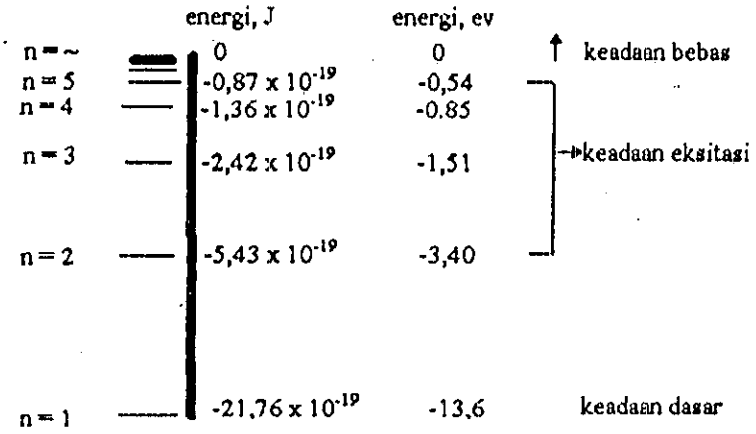
Energi elektron E_n yang dinyatakan dalam jari-jari orbit r_n yang diberikan oleh persamaan 2.04 adalah :

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_o r_n}$$

Dengan mensubstitusikan r_n dari persamaan 2.08 maka :

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_o h^2}\left(\frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 1, 2, 3, \ldots\ldots \qquad (2.15)$$

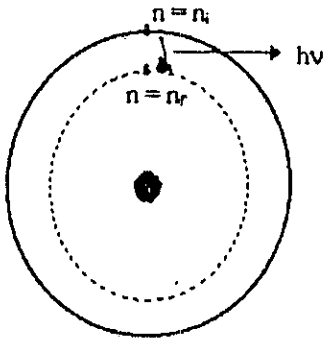
Energi yang ditentukan oleh persamaan 2.15 disebut tingkat energi dari atom hidrogen seperti dalam gambar 2-06. Tingkat energi semuanya negatip ini menyatakan bahwa elektron tidak memiliki energi yang cukup untuk melepaskan diri dari atom. Tingkat energi yang terendah E_1 disebut keadaan dasar dari atom itu dan tingkat energi yang lebih tinggi E_2 , E_3 , E_4 ... disebut keadaan eksitasi. Ketika bilangan kuantum n bertambah, energi E_n mendekati 0 dalam limit n = ~, E_2 = 0 dan elektronnya tidak terikat lagi pada inti untuk membentuk atom.(Beiser, 1991)



Gambar 2-06 Tingkat Energi atom Hidrogen

Deret tingkat energi merupakan karakteristik semua atom, bukan hanya atom hidrogen. Dalam dunia atom materi terdiri dari partikel elementer yang memiliki massa diam tertentu. Muatan selalu merupakan kelipatan bilangan bulat dari +e atau -e, gelombang elektromagnetik dengan frekuensi u muncul sebagai arus foton dengan energi hu.

Tingkat energi diskrit tertentu dalam atom hidrogen menyatakan adanya hubungan dengan spektrum. Jika sebuah elektron pada tingkat eksitasi jatuh ke tingkat lebih rendah, kehilangan energi dan dipancarkan sebagai foton cahaya tunggal. ,Loncatan sebuah elektron dari suatu tingkat ke tingkat lain, dengan perbedaan energi antara tingkat itu dilepas sekaligus sebagai sebuah foton yang gradual. Jika bilangan kuantum keadaan awal (energi lebih tinggi) ialah n_i dan bilangan kuantum keadaan akhir (energi lebih rendah) ialah n_f seperti gambar 2-07 dinyatakan :



Gambar 2-07. Sebuah elektron melompat dari keadaan nf

Energi awal - energi akhir = energi foton

$$E_i - E_f = h\nu \tag{2.16}$$

ν menyatakan frekuensi foton yang dipancarkan.

Keadaan awal dan akhir atom hidrogen menurut persamaan 2.15 berharga :

$$\text{Energi awal} = E_i = -\frac{me^4}{8\varepsilon_o^2 h^2}\left(\frac{1}{n_i^2}\right)$$

$$\text{Energi awal} = E_f = -\frac{me^4}{8\varepsilon_o^2 h^2}\left(\frac{1}{n_f^2}\right)$$

Maka perbedaan energi antara keduanya ialah :

$$E_i - E_f = \frac{me^4}{8\varepsilon_o^2 h^2}\left[-\frac{1}{n_i^2} - \left(-\frac{1}{n_f^2}\right)\right]$$

Frekuensi foton yang dipancarkan dalam transisi ialah :

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$$

$$= \frac{me^4}{8\varepsilon_o^2 h^3}\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \tag{2.17}$$

Dinyatakan dengan panjang gelombang λ, dengan $\lambda = c / \nu$, maka didapatkan :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_o^2 ch^3}\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \tag{2.18}$$

Persamaan 2.18 menyatakan bahwa radiasi yang dipancarkan atom hidrogen tereksitasi hanya mengandung panjang gelombang tertentu saja. Panjang gelombang ini jatuh pada deret tertentu yang tergantung pada bilangan kuantum n_f dari tingkat energi elektron. Karena bilangan kuantum awal n_i harus selalu lebih

besar dari bilangan kuantum akhir n_f. sedangkan rumus perhitungan untuk 5 deret pertama adalah :

- Lyman :

$$n_f = 1 \qquad \frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_o^2 ch^3}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 2, 3, 4$$

- Balmer

$$n_f = 2 \qquad \frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_o^2 ch^3}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 3, 4, 5$$

- Paschen

$$n_f = 3 \qquad \frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_o^2 ch^3}\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 4, 5, 6$$

- Brackett

$$n_f = 4 \qquad \frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_o^2 ch^3}\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 5, 6, 7$$

-Pfund

$$n_f = 5 \qquad \frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_o^2 ch^3}\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 6, 7, 8$$

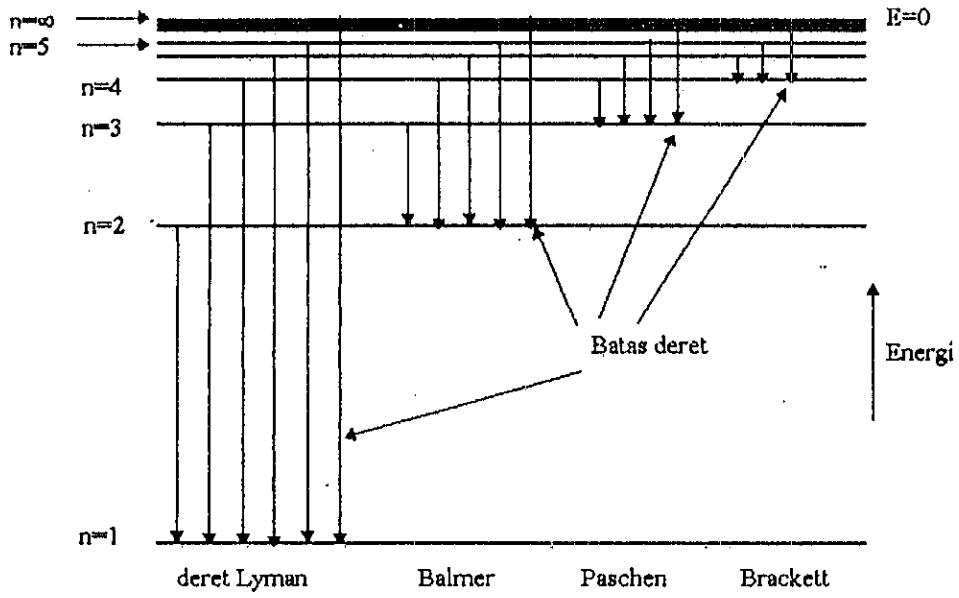
Deret ini bentuknya sama dengan deret spektral empiris, deret Lyman sesuai dengan $n_f = 1$, deret Balmer dengan $n_f = 2$ deret Paschen $n_f = 3$, deret Brackett $n_f = 4$, deret Pfund $n_f = 5$.

Spektrum hidrogen berasal dari transisi elektron dari tingkat energi yang tinggi ke tingkat energi yang rendah. Dengan membandingkan harga dalam tetapan di atas dengan tetapan Rydberg R dari persamaan empiris 2.10 - 2.14 adalah :

$$\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 ch^3} = \frac{(9{,}1 \times 10^{-31})\,(1{,}6 \times 10^{-19})^4}{8(8{,}85 \times 10^{-12})^2(3 \times 10^8)\,(6{,}63 \times 10^{-34})^3}$$

$$= 1{,}097 \times 10^7\ m^{-1}$$

Ternyata tetapan ini berharga sama dengan harga R. Gambar 2-09 menunjukkan skema garis spektral hidrogen berkaitan dengan tingkat energi hidrogen.(Beiser, 1991)



Gambar 2-08. Garis spektral berasal dari transisi

2.2. Spektroskopi Emisi

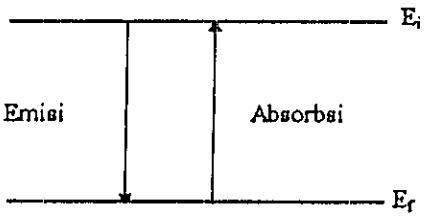
Spektroskopi emisi adalah sebagai metode kualitatif yang memungkinkan penetapan simultan sejumlah besar unsur-unsur. Di bawah kondisi tertentu, ini juga merupakan metode kuantitatif.

Spektroskopi emisi telah dikembangkan sejak penemuan Bunsen dan Kirchoff bahwa garam-garam logam dalam nyala api menghasilkan spektrum. Spektrum ini terjadi akibat transisi elektron dari tingkat energi tinggi (energi eksitasi) ke tingkat energi yang lebih rendah. Setiap atom dari unsur selalu menghasilkan garis-garis spektra yang sama, baik atom dalam keadaan bebas, senyawa ataupun percampuran dengan senyawa-senyawa lain. Garis spektra pada panjang gelombang tertentu, merupakan karakteristik untuk setiap unsur.(Beiser, 1992)

2.2.1. Prinsip Spektroskopi Emisi

Pada keadaan normal atom-atom berada dalam keadaan dasar yaitu keadaan semua elektronnya bergerak mengelilingi atom dalam orbital pada tingkat energi terendah yang mungkin dimiliki. Bila elektron pada keadaan dasar menyerap energi, maka elektron akan berpindah ke tingkat energi yang lebih tinggi. Elektron berpindah ke tingkat energi lebih tinggi disebut atom dalam keadaan tereksitasi. Atom dalam keadaan tereksitasi tidak stabil dan akan kembali pada tingkat dasar sambil memancarkan energi yang diserapnya dalam bentuk radiasi. Radiasi yang dipancarkan disebut radiasi emisi dengan panjang gelombang atau frekuensi tertentu.

Energi radiasi yang dipancarkan sesuai dengan beda energi antara tingkat energi tereksitasi (E_i) dengan tingkat energi dasar (E_f), seperti terlihat pada gambar 2-11.



Gambar 2-09. Absorpsi dan Emisi

Jumlah garis spektral atom unsur tergantung pada konfigurasi elektron atau banyaknya elektron dalam orbital yang terdapat pada suatu sub kulit. Spektra sederhana dihasilkan oleh atom hidrogen, sedangkan spektra yang komplek dihasilkan oleh atom yang mempunyai sub kulit d dan f. Namun sesungguhnya setiap atom menghasilkan jumlah garis yang cukup banyak.

Karakteristik suatu garis spektra ditentukan oleh panjang gelombang dan intensitas garis spektra tersebut. Intensitas garis spektra emisi didefinisikan sebagai energi radiasi persecond.

2.2.2. Sumber Eksitasi

Sumber eksitasi yang digunakan spektrograf emisi mempunyai dua fungsi yaitu mengubah bentuk cuplikan menjadi bentuk uap gas dan selanjutnya mengeksitasi

atom sehingga terjadi transisi elektron di dalam sistem atom tersebut. Tenaga yang digunakan untuk eksitasi atom berasal dari :

1. Nyala api (flame source)

   Temperatur yang dihasilkan antara 1000 - 3000 ° C. Untuk unsur-unsur logam sumber eksitasi ini tidak begitu menguntungkan kecuali untuk eksitasi logam-logam alkali. Biasanya digunakan nyala api dari aseteline udara atau aseteline - nitrosoksid dan sianogen - oksigen (bisa mencapai suhu 5000 ° C).

2. Busur Listrik (electric arc source)

   Temperatur yang dihasilkan antara 3000 - 8000° C. Berdasarkan rangkaian elektronik sumber eksitasi tenaga listrik dibagi menjadi :

   - Direct Current Arc (DC Arc)

     Sumber eksitasi ini paling banyak digunakan karena mempunyai kepekaan yang tinggi dibanding dengan sumber eksitasi lainnya dan dapat digunakan untuk segala bentuk cuplikan. Parameter alat yang biasa diatur : arus listrik, tegangan, suhu yang dihasilkan mencapai 7000° C. Sumber eksitasi ini cocok untuk menentukan unsur-unsur kelumit (trace element), tetapi tidak begitu menguntungkan untuk unsur makro.

     Ini disebabkan adanya absorpsi diri spektra dan bila digunakan elektroda graflit akan dihasilkan spektrum sianogen (CN) di daerah panjang gelombang 3600 - 4200 Å yang sangat mengganggu pada penentuan dan pengukuran

garis spektra unsur yang akan ditentukan pada daerah panjang gelombang tersebut. Gangguan spektrum CN dapat diatasi bila digunakan elektroda tembaga atau perak dalam sistem eksitasi tersebut.

- Alternating Current Arc (AC Arc)

  Sumber eksitasi ini lebih stabil daripada sumber eksitasi lainnya, banyak digunakan unsur kelumit dalam logam atau unsur kelumit dalam larutan. Dengan sumber eksitasi ini dapat diperoleh kepekaan dan ketepatan yang tinggi. Temperatur yang dihasilkan dapat mencapai 8500° C, bergantung pada macam dan bentuk serta rapat arus antara kedua elektroda yang digunakan. Tegangan yang biasa digunakan adalah 220 - 1000 Volt. Dengan mengubah kapasitan dan induktan atau resistan pada sistem elektronik dapat dihasilkan bermacam rapat arus yang dapat disesuaikan dengan kepekaan yang dikehendaki.

- Spark Arc

  Sumber eksitasi ini menghasilkan temperatur yang lebih tinggi dari sumber eksitasi lainnya, biasanya digunakan untuk cuplikan larutan atau cuplikan yang dipekatkan pada permukaan elektroda. Spark dihasilkan dengan menggunakan dua elektroda yang dihubungkan dengan tegangan 10000 - 50000 Volt. Untuk mempertinggi arus maka dipasang suatu kondensator yang dipasang secara paralel dengan celah spark. Suatu induktor dipasang dalam rangkaian untuk mengurangi garis-garis eksitasi dan pita eksitasi

dari molekul-molekul udara. Parameter alat yang biasa diatur adalah tegangan, kapasitan (0,001 - 0,021 μF), induktan (0 - 1500 μH).(Harrison, 1948)

2.2.3. Media Pengurai Sinar

Setiap spektrograf emisi dilengkapi dengan media pengurai sinar. Efisiensi suatu spektrograf antara lain ditentukan oleh macam dan bahan media pengurai sinar yaitu prisma dan kisi difraksi (*grating*). Kedua macam media pengurai sinar berfungsi menguraikan berkas sinar yang dihasilkan oleh sumber eksitasi sehingga diperoleh garis-garis spektrum yang terpisah satu sama lain. Bahan untuk prisma biasanya digunakan gelas, kuarsa, kristal sylvite atau garam batuan (*rock salt*).

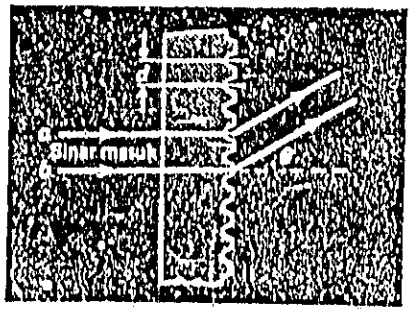
Kisi dibuat dengan menggarisi galur-galur sejajar yang berjarak sama terhadap satu sama lain pada sebuah plat garis atau pada sebuah plat logam yang gerakanya diatur secara otomatis oleh sebuah mesin penggaris yang teliti. Tiruan dari kisi dapat dibentuk dengan menuangkan suatu larutan kolodion (*collodion solution*) pada kisi induk, membiarkannya mengeras dan memisahkan diri dari kisi tersebut. Kolodion yang dipisahkan tersebut, diikatkan kencang pada sekeping gelas yang datar dan akan membentuk sebuah kisi.(Halliday, 1986)

Pada gambar 2-10 adalah kisi tembus cahaya di semua titik sehingga terdapat sedikit perubahan amplitudo yang periodik sewaktu kisi tersebut dilalui oleh cahaya. Efek dari penggarisan adalah untuk mengubah ketebalan optik (*optical thicness*) dari kisi tersebut secara periodik dan sinar yang menembus antara garis tersebut (b)

akan mengandung lebih banyak panjang gelombang daripada sinar yang menembus kisi di pusat garis (a). Dan ini menghasilkan suatu perubahan fasa yang periodik sewaktu sinar menembus kisi dengan arah yang tegak lurus pada garis-garis kisi. Maksimum-maksimum utama untuk kisi fasa, dengan menganggap bahwa cahaya yang datang dengan arah tegak lurus dari kisi tersebut akan dihasilkan oleh rumus yang sama yaitu :

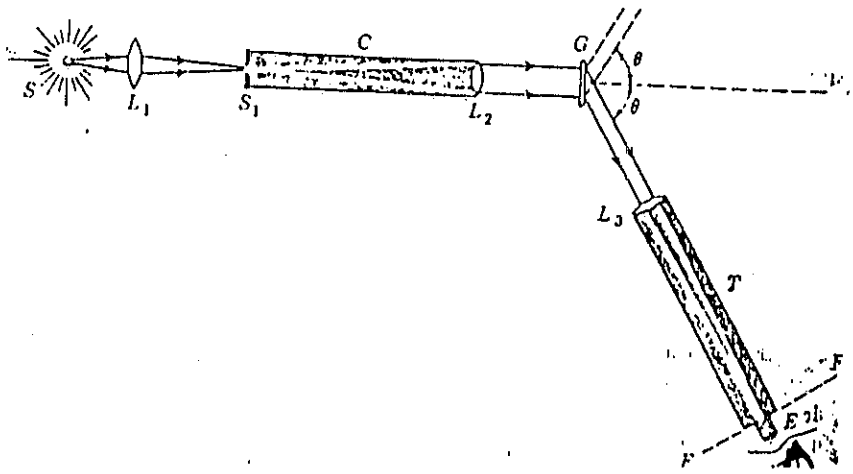
$$d \sin \theta = m\lambda \qquad m = 0,1,2 \ldots$$

di mana d adalah jarak di antara garis-garis dan bilangan bulat m dinamakan orde dari maksimum utama.



Gambar 2-10. Sebuah penampang dari kisi difraksi

Sebuah spektroskopi kisi sederhana ditunjukkan oleh gambar 2-11 yang digunakan untuk melihat spektrum sebuah sumber cahaya yang memancarkan sejumlah panjang gelombang diskrit atau garis-garis spektrum.



Gambar 2-11. Jenis sederhana darispektroskopi kisi cahaya dari sumber S.

Untuk membedakan gelombang-gelombang cahaya yang panjang gelombangnya sangat dekat satu sama lain, maka maksimum-maksimum dari panjang gelombang yang dibentuk oleh kisi harus sesempit mungkin, maka kisi tersebut harus mempunyai daya pisah P yang tinggi didefinisikan dengan :

$$P = \lambda / \Delta\lambda$$

Di sini λ adalah panjang gelombang rata-rata dari dua garis spektrum yang hampir tidak dikenal dan $\Delta\lambda$ adalah perbedaan panjang gelombang di antara dua garis spektrum tersebut. Semakin kecil λ maka semakin dekat garis-garis tersebut dan masih

dapat dipisahkan. Maka daya pisah P dari kisi akan semakin besar. Untuk mencapai daya pisah yang tinggi maka dibuat kisi yang mempunyai banyak garisan.

Daya pisah sebuah kisi biasanya ditentukan oleh kriteria Rayleig yang untuk menentukan daya pisah sebuah lensa. Maka dapat dituliskan :

$$P = N.m$$

di mana N adalah jumlah garisan dalam kisi dan m adalah ordenya. Seperti yang diharapkan maka daya pisah tersebut adalah 0 untuk maksimum utama sentral (m=0). adapun untuk kisi difraksi dispersi sudut diberikan dalam rumus :

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{Nm}{A\cos\theta}$$

dengan N = jumlah garis pada kisi

m = orde yang digunakan

A = lebar kisi.

Kualitas media pengurai sinar ditentukan oleh dispersi dan daya pisah alat optik tersebut. Pemilihan media pengurai sinar disesuaikan dengan daerah panjang gelombang garis spekta yang akan dipisahkan. Sebagai contoh untuk daerah panjang gelombang ultra ungu digunakan sebuah prisma kuarsa sedangkan untuk daerah sinar tampak dan infra merah digunakan kisi difraksi.(Walford,...)

2.2.4. Elektroda

Dalam spektroskopi emisi elektroda yang biasa dan sering digunakan adalah elektroda grafit. Untuk keperluan analisa tertentu digunakan elektroda logam Cu, Al

atau Ag. elektroda yang akan digunakan harus memenuhi persyaratan spektroskopi yaitu kandungan pengotor harus sekecil mungkin baik jumlah maupun jenisnya.

Pemakaian atau pemasangan elektroda pada sumber eksitasi diatur sedemikian rupa, baik bentuk, ukuran maupun jarak antara kedua elektroda tersebut. Elektroda bagian bawah sebagai anoda, tempat untuk cuplikan dan elektroda bagian atas sebagai katoda.

Pemilihan elektroda disesuaikan dengan macam dan kuantitas cuplikan yang akan dibakar. Untuk analisa kualitatif diperlukan hanya beberapa miligram cuplikan. Sedangkan analisa kuantitatif cuplikan yang dibakar adalah 15 - 100 mg.

2.2.5. Media Perekam

Daerah spektrum optik dapat diamati dan diukur dengan beberapa metode yaitu fotografi, termolistrik, fotolistrik dan ketajaman mata (visual). Untuk metode fotografi dipakai emulsi fotografi. Spektrogram pada plat emulsi dapat dilihat secara visual setelah plat emulsi dicuci dengan developer. Suhu serta waktu pencucian disesuaikan dengan jenis emulsi fotografi yang digunakan. Adapun derajat kehitaman dari hasil yang diperoleh diukur dalam bentuk kerapatan atau density optik. Kerapatan ini dapat ditunjukkan dengan memberikan berkas cahaya yang diteruskan ke suatu alat densitometer. Plat emulsi fotografi sangat peka terhadap sinar dan pemakaian plat emulsi selalu di ruang gelap atau disinari oleh lampu merah. Hal ini

dimaksudkan untuk menghindari kerusakan film akibat dari cahaya yang mungkin terdeteksi oleh film tersebut.

Plat emulsi fotografi terdiri dari plat gelas atau plastik yang salah satu bagian permukaannya dilapisi suspensi perak halida dalam gelatin. Plat emulsi fotografi ini sangat peka terhadap sinar. Hal ini disebabkan karena zat-zat dalam emulsi tersebut akan bereaksi apabila terkena cahaya karena cahaya digunakan sebagai pemicu reaksi. Reaksi ini akan menghasilkan warna hitam atau putih. Tabel di bawah ini memberikan gambaran daya resolusi untuk emulsi yang diproduksi oleh Eastman Kodak Company. Emulsi film Kodak ini butirannya dapat terhapus dan emulsinya sangat lambat.(Harrison,1948)

Tabel 2-1. Daya resolusi untuk cahaya putih dari macam tipe emulsi dalam banyaknya garis permilimeter.

MATERI	DAYA RESOLUSI
Kodak 50	70
Kodak 40	65
Kodak 33	80
Kodak Panatomik-x	90
Kodak Process	100
Tipe I-O	60
Tipe 103-E	60
Tipe II-C	75
Tipe III-C	95
Tipe IV-C	120
Tipe V-C	160
Tipe 548	mendekati 500
Tipe 649	mendekati 100

Sumber : Practical Spectroscopy

2.2.6 Analisa Kualitatif

Pada penentuan unsur-unsur yang dipakai satu atau dua garis yang paling sensitif dari unsur tersebut. Jika garis-garis ini tidak ada, maka tidak perlu dicari garis-garis yang lain karena ada interferensi. Penentuan garis-garis sensitif dipengaruhi oleh banyak faktor antara lain kepekaan kertas film oleh perubah panjang gelombang temperatur dan derajat ionisasi.

Garis-garis yang paling sensitif dapat merupakan garis atom atau garis ion. Logam alkali tanah dapat menghasilkan garis sensitif ataom dan garis sensitif ion.

2.2.7. Spektrum Warna

Radiasi elektromagetik dari berbagai atom dapat dikelompokkan dalam spektrum kontinyu dan spektrum diskrit atau garis. Sebuah obyek panas berpijar memancarkan frekuensi spektrum cahaya tampak. Dalam spektroskopi emisi sebagai awal penentuan panjang gelombang banyak berhubungan dengan warna. Hal ini dimaksudkan bahwa kesan warna dihasilkan oleh cahaya banyak berhubungan dengan frekuensi. Satuan yang biasa dipakai untuk panjang gelombang cahaya tampak adalah mikrometer, nanometer dan angstrom.

$1\ \mu m = 10^{-6}\ m = 10^{-4}\ cm$

$1\ nm = 10^{-9}\ m = 10^{-7}\ cm$

$1\ \text{Å} = 10^{-10}\ m = 10^{-8}\ cm$

Gelombang elektromagnetik yang energinya tergantung pada suhu dan sifat permukaan suatu benda disebut radiasi termal. Radiasi ini berupa campuran panjang gelombang yang berbeda-beda. Spektrum elektromagnetik yang dapat terdeteksi dalam alat analisis spektrum khususnya spektroskopi emisi, antara lain : ultra violet (ultra ungu), cahaya tampak dan infra merah. Adapun pembagian deret spektrum berdasarkan panjang gelombangnya adalah sebagai berikut :

Tabel 2-2. Pembagian spektrum berdasarkan panjang gelombang

Panjang Gelombang (Å)	Daerah Spektrum
Kurang dari 1800	Vakum Lembayung Ultra
1800 - 4000	Ultra Ungu
4000 - 7500	Sinar Tampak
7500 - 13000	Infra Merah

Sumber : Fisika

Pada suhu 3000 ° C adalah tinggi suhu permanen lampu pijar, energi yang dipancarkan mengandung cukup panjang gelombang yang dapat terlihat (panjang gelombangnya antara 400 nm - 700 nm), sehingga benda yang memancarkannya tampak hampir pijar putih.

Dalam spektrum sinar tampak pembagian daerah warna spektrum berdasarkan panjang gelombangnya adalah sebagai berikut :

Tabel 2-3 . Pembagian warna berdasarkan panjang gelombang

Warna	Panjang Gelombang (Å)	Frekuensi (Hz)
Ungu	3935 - 4350	(7,59 - 6,89) 10^{14}
Biru	4350 - 4920	(6,89 - 6,10) 10^{14}
Hijau	4920 - 5770	(6,10 - 5,20) 10^{14}
Kuning	5770 - 5970	(5,20 - 5,03) 10^{14}
Jingga	5970 - 6220	(5,03 - 4,82) 10^{14}
Merah	6220 - 7565	(4,82 - 3,95) 10^{14}

Sumber : Modern College Physics