

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Konsep Dasar Instrumentasi

Teknik-teknik eksperimen telah mengalami perubahan pesat seiring dengan perkembangan peranti atau peralatan elektronika yang digunakan untuk mengindera besaran dasar dan untuk mengendalikan variabel proses. Dalam banyak hal kita bisa mendapatkan presesi atau ketepatan yang lebih tinggi dalam pengukuran besaran dasar dengan menggunakan berbagai peralatan baru. Teknik instrumen akan terus berkembang dengan pesat karena kebutuhan pengendalian dan pengukuran variabel dalam berbagai penerapan terus meningkat. Agar dapat memenuhi tuntutan ini haruslah menguasai prinsip-prinsip dasar instrumentasi, dan memahami ide-ide yang mempengaruhi perkembangan dan penggunaannya.

Untuk dapat melaksanakan eksperimen dengan berhasil diperlukan pengetahuan secukupnya mengenai berbagai prinsip keteknikan. Justru karena itu pulalah eksperimen itu tidak mudah. Ilmuwan yang merencanakan suatu eksperimen harus mampu menentukan variabel mana yang harus diselidiki, dan apa peranan variabel itu nanti dalam pengolahan analitik. Jadi untuk merencanakan dan mengadakan instrumentasi untuk suatu eksperimen, ilmuwan harus sudah memiliki pengetahuan

tentang prinsip dasar berbagai jenis instrumen yang mungkin diperlukan (Holman J.P., 1984).

2.1.1 Pengamatan Dan Pengukuran

Melakukan setiap eksperimen pada dasarnya bertujuan memperoleh informasi-informasi penting mengenai zat-zat yang diselidiki. Informasi digali melalui serangkaian mekanisme pengamatan dan pengukuran. Informasi dibedakan atas informasi kualitatif dan kuantitatif. Mengamati dan mengukur adalah mengungkapkan dan menilai sifat-sifat obyek. Mengamati adalah menilai secara kualitatif, menghasilkan data-data kualitatif. Mengukur adalah mengamati secara kuantitatif.

Pengamatan dan pengukuran berlangsung menurut urutan-urutan fungsi (mekanisme) :

- Produksi gejala-gejala fisis.
- Transformasi gejala-gejala fisis menjadi informasi yang berguna.
- Pengolahan informasi agar mudah dipahami lewat peragaan.
- Peragaan, penyimpanan transmisi eksternal hasil pengolahan.

2.1.2 Bangun Instrumen

Instrumen adalah alat bantu manusia untuk mengungkapkan dan menilai sifat-sifat obyek. Misalkan : neraca untuk menilai sifat kelembaman, termometer untuk menilai sifat termodinamik,

refraktometer untuk menilai sifat optik. Agar dapat melaksanakan fungsi-fungsi pengamatan, pengukuran, maka setiap instrumen elektronik harus memiliki sekurang-kurangnya empat bagian pokok, yang biasa disebut blok-blok bangunan dasar instrumen yaitu :

- Transduser input.
- Pengolah sinyal.
- Transduser out put.
- Sumber catu daya listrik.

Blok lain yang sangat vital tetapi tidak harus menjadi bagian terpadu dalam sebuah instrumen, adalah generator sinyal. Obyek yang diselidiki termasuk dalam generator sinyal ini.

2.2 Sel Fotokonduktif

2.2.1 Prinsip Kerja

Prinsip kerja sel fotokonduktif adalah, sebuah tegangan diberikan pada bahan semikonduktor, Bila cahaya menimpa bahan semikonduktor, terdapat penurunan tahanan, dan hal ini menyebabkan terjadinya peningkatan arus yang dapat dibaca pada meter pengukur (Holman J.P., 1984).

2.2.2 Struktur Fotokonduktif

Sel-sel fotokonduktif adalah elemen-elemen yang daya hantarnya merupakan fungsi dari radiasi elektromagnetik yang masuk. Banyak bahan bersifat fotokonduktif sampai tingkat tertentu, tetapi

yang terpenting secara komersial adalah Cadmium Sulfida (CdS), Germanium (Ge) dan Silikon (Si). Respon spektra dari sel Cadmium Sulfida hampir sesuai dengan mata manusia (515 nm untuk CdS dan 555 nm untuk mata manusia), dan dengan demikian sel ini sering digunakan dalam pemakaian dimana penglihatan manusia merupakan suatu faktor (Cooper W.D., 1985).

Elemen-elemen dasar dari sebuah sel foto atau fotokonduktif adalah substrat keramik, lapisan bahan fotokonduktif, elektroda metalik untuk menghubungkan alat ke sebuah rangkaian, dan sebuah penutup tahan uap air (Larry, Jones, 1983).

Alat fotokonduktif yang penerapannya paling luas adalah sel Cadmium Sulfida (CdS). Permukaannya yang peka dari alat ini terdiri dari satu lapisan CdS yang mengandung takmurnian Perak, Antimon atau Indium yang diendapkan secara kimiawi. Dalam kegelapan yang mutlak tahanannya mungkin sebesar 2 Mega Ohm, dan bila disinari oleh cahaya yang kuat, tahanannya dapat menjadi kurang dari 10 Ohm.

Keuntungan utama dari fotokonduktif CdS adalah :

- a. Mampu menghilangkan panas yang tinggi.
- b. Kepekaan yang tinggi didaerah sinar tampak
- c. Tahanannya yang sangat rendah bila disinari cahaya yang kuat.

d. Fotokonduktif CdS dapat langsung menjalankan relai, tanpa menggunakan rangkaian penguat (Milman J., 1984).

2.3 Struktur Elektronik Unsur-unsur

Elektron dari kulit dalam, terikat sangat kuat pada atom dan tak mudah untuk dikeluarkan. Untuk elektron yang paling dekat dengan inti adalah terikat paling kuat, dengan demikian ia mempunyai energi yang paling rendah. Disamping itu atom-atom dengan elektron-elektronnya ada dalam kulit-kulit tertutup yang merupakan konfigurasi stabil. Sebagai contoh gas-gas mulia He, Ne, Ar, Kr, Xe mempunyai kulit-kulit penuh atau sekurang-kurangnya sub-sub kulitnya penuh.

Karbon, Silikon, Germanium dan Timah mempunyai elektron seperti tertera pada data. Masing-masing elemen tersebut diatas mempunyai sub-sub kulit yang penuh kecuali kulit p yang paling luar yang hanya mengandung dua dari enam elektron yang mungkin. Walaupun terdapat kesamaan diantara unsur-unsur tersebut, Karbon dalam bentuk kristal (intan) adalah suatu isolator, Silikon dan Germanium padat merupakan semikonduktor dan Timah merupakan suatu logam (Milman J., 1984).

2.3.1 Teori Pita Energi

Penelitian sinar X dan penelitian-penelitian lainnya menunjukkan bahwa kebanyakan logam dan semikonduktor memiliki struktur kristal. Sebuah kristal adalah suatu deretan atom-atom atau

molekul-molekul dalam ruang yang dibangun dengan pengulangan suatu struktur satuan dasar dalam tiga dimensi. Tingkat energi elektron yang dibahas untuk satu atom bebas tidak berlaku untuk atom yang sama dalam kristal. Hal ini disebabkan oleh karena potensial dalam kristal merupakan suatu fungsi periodik dalam ruang dan harga potensial tersebut tiap titik merupakan jumlah dari potensial-potensial yang berasal dari setiap atom dalam kristal. Apabila atom-atom kristal tersebut ternyata tingkat energi dari elektron-elektron yang ada pada kulit dalam tidak banyak terpengaruh oleh atom-atom yang ada disekitarnya. Akan tetapi tingkatan energi dari elektron-elektron dikulit terluar mengalami perubahan besar, oleh karena elektron-elektron tersebut menjadi milik bersama lebih dari satu atom dalam kristal. Tingkat energi elektron-elektron yang baru dapat ditentukan dengan mekanika kuantum dan didapatkan bahwa interaksi-interaksi elektron-elektron luar menghasilkan pita dari keadaan energi yang sangat berdekatan sebagai pengganti jarak tingkat energi yang jarang dalam atom bebas (Milman J., 1984).

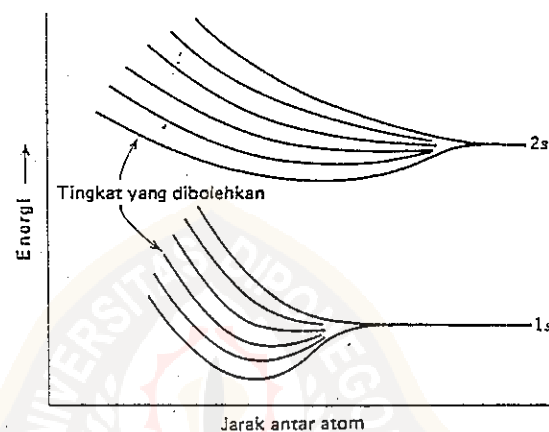
Semua elektron yang bergerak dalam orbit pertama mempunyai level energi yang sedikit berbeda karena tidak ada dua yang benar-benar terlihat mempunyai lingkungan muatan yang sama.

Karena ada bermilyar-milyar elektron dalam orbit pertamanya, level energi yang sedikit berbeda membentuk kelompok atau pita. Sama halnya dengan bermilyar-milyar elektron orbit kedua. Semua dengan level energi yang sedikit berbeda membentuk pita energi kedua dan semua elektron orbit ketiga membentuk pita ketiga.

2.3.2 Konduktivitas

Pada suhu nol mutlak elektron tidak dapat bergerak melalui kristal, semua elektron dipegang kuat oleh atom-atom. Elektron orbit terluar merupakan bagian dari ikatan kovalen dan tidak dapat putus tanpa menerima energi dari luar. Tiga pita pertama terisi dan elektron tidak dapat bergerak dengan mudah dalam pita-pita ini. Tetapi di atas pita valensi terdapat pita konduksi yang mewakili kelompok jari-jari berikutnya yang lebih besar dari sebelumnya. Energi panas yang datang memutuskan beberapa ikatan kovalen. Energi ini memukul elektron valensi ke dalam pita konduksi. Energi panas telah mengangkat beberapa elektron ke dalam pita konduksi dimana mereka bergerak dalam orbit dengan jari-jari yang lebih besar dari sebelumnya. Dalam orbit pita konduksi yang lebih luas, elektron tidak terpegang secara kuat oleh atom dan dapat dengan mudah bergerak dari satu atom ke atom lain/berikutnya. Setiap kali elektron menembus ke dalam pita konduksi,

dihasilkan hole dalam pita valensi. Oleh sebab itu pita valensi tidak lagi terisi. Tiap hole mewakili rotasi orbit yang tersedia. Makin tinggi suhu makin besar jumlah elektron tertendang kedalam pita konduksi dan semakin besar konduktivitasnya (Malvino, 1979).



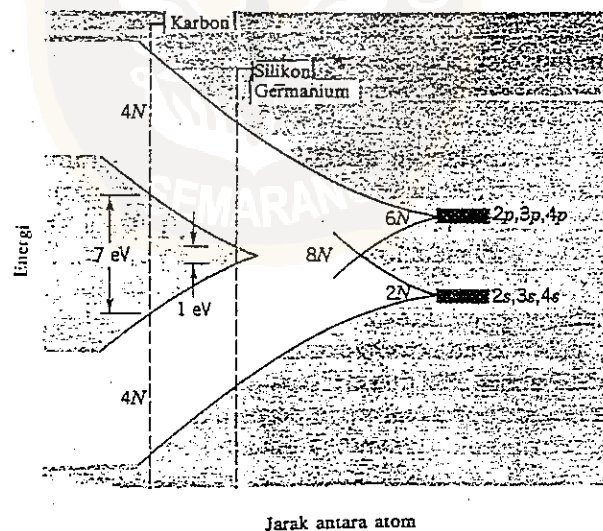
GAMBAR 1 : Pita energi Dalam Kristal
(Kittel C, 1976).

2.3.3 Semikonduktor

Semikonduktor adalah konduktor elektronik dengan hantaran listrik dalam daerah 10^{-7} sampai $10^4 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Hantaran untuk logam - logam C, Si, Ge, Sn terlihat pada tabel. Zat padat ini semuanya mempunyai struktur kristal yang sama, atom terikat secara kovalen dengan empat atom yang berdekatan dalam susunan tetrahedral. Cupro oksida (Cu_2O), Silikon Karbida (SiC), dan kristal

Galium Arsenida (GaAs) adalah juga semikonduktor.

Hantaran listrik suatu kristal semikonduktor murni disebut sebagai hantaran jenis intrinsik. Hantaran intrinsik disebabkan karena adanya pita hantaran yang kosong yang dipisahkan oleh celah energi E_g dari pita valensi yang terisi. Makin kecil celah energinya, makin tinggi konsentrasi elektron dalam pita hantaran pada suhu tertentu. Untuk setiap elektron dalam pita hantaran ada lobang dalam pita valensi. Dua-duanya elektron dan lobang memberi sumbangan terhadap hantaran listrik. Dalam medan listrik atau magnet, suatu lobang berperan seakan-akan ia mempunyai hantaran positif $+e$.



GAMBAR 2 : Pita energi semikonduktor murni
(Alberty R.A., 1984).

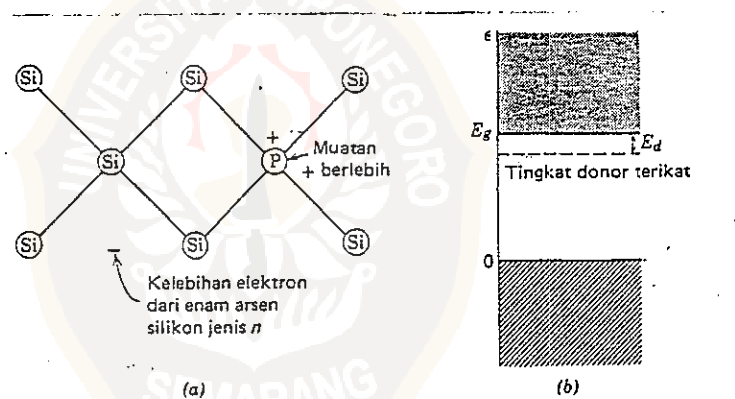
Germanium murni dan Silikon murni merupakan zat padat yang terionisasi lemah, seperti halnya air yang merupakan cairan yang terionisasi lemah. Pada suhu kamar, konsentrasi pengemban intrinsik $[(e^-) = (h^+)]$ dalam Si dan Ge adalah dari orde besaran yang sama seperti konsentrasi ion $[(H^+) = (OH^-)]$ untuk air.

Penambahan ketakmurnian dalam semikonduktor disebut "penyuntikan". Ketakmurnian mempunyai pengaruh yang sangat besar terhadap hantaran listrik, misalnya penambahan satu atom Boron per 10^5 atom Silikon memperbesar hantaran Silikon dengan 10^3 pada suhu kamar. Karena hasil kali konsentrasi elektron dan lobang tak bergantung pada konsentrasi ketakmurnian pada suhu tertentu, pemasukan sejumlah kecil ketakmurnian untuk memperbesar (e^-) harus menurunkan (h^+) . Ketakmurnian disebut sebagai donor bila dapat memberikan elektron kepada pita valensi dan sebagai akseptor bila dapat menerima elektron dari pita valensi, meninggalkan lobang dalam pita.

Fosfor, Arsen dan Antimon merupakan ketakmurnian donor dalam Silikon atau Germanium. Silikon dan Germanium mengkristal dalam bentuk intan dimana setiap atom membentuk empat ikatan kovalen, masing-masing satu dengan tetangga yang sangat berdekatan. Karena P, As dan Sb, mempunyai

lima elektron valensi dari atom ketakmurnian yang tertinggal setelah terbentuk empat ikatan kovalen. Atom fosfor dalam kisi Silikon mempunyai muatan positif dan elektron yang berlebih tinggal dalam kristal.

Untuk Silikon, energi ionisasi donor E_d adalah 0,03 eV. Jadi penambahan sejumlah kecil fosfor pada Silikon menghasilkan tingkat donor terikat E_d dibawah pita hantaran. Bahan demikian disebut jenis-n karena hantaran ditentukan oleh elektron negatif.

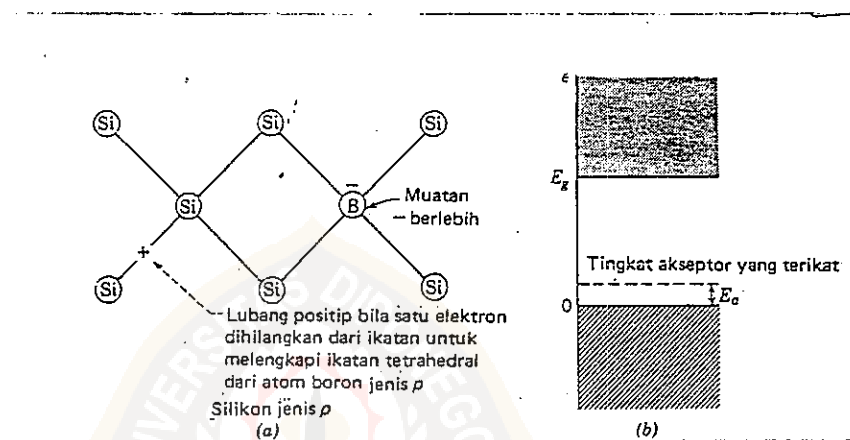


GAMBAR 3 : Pita energi semikonduktor-n.

(Alberty R.A., 1984).

Boron, Aluminium dan Galium merupakan ketakmurnian akseptor dalam Silikon atau Germanium. Karena B, Al dan Ga mempunyai tiga

elektron valensi dari pada empat maka mereka dapat menerima elektron dari pita valensi. Ini menghasilkan lubang positif, yang kemudian tersedia untuk hantaran. Energi ionisasi akseptor E_a diatas pita valensi. Bahan demikian disebut jenis-p karena lobang mempunyai muatan positif.

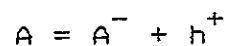
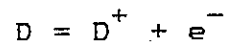


GAMBAR 4 : Pita energi semikonduktor-p.

(Alberty R.A., 1984).

Atom yang ditambahkan tak perlu terionisasi. Bila energi yang diperlukan untuk menghasilkan ionisasi cukup kecil, ionisasi pada dasarnya telah sempurna pada suhu kamar. Namun demikian, bila suhu terus diturunkan, pengembalian muatan akan tetap "terbekukan" pada atom-atom ketakmurnian. Jadi ionisasi atom yang ditambahkan dapat diperlukan sebagai satuan problema dalam

kesetimbangan kimia. Donor D dan akseptor A adalah sebagai berikut :



Konsentrasi dari spesies disebelah kanan bertambah dengan naiknya suhu. Lereng dari denah logaritma konsentrasi e^- atau h^+ terhadap $1/T$ memberikan informasi mengenai energi ionisasi donor atau akseptor (Alberty Robert A., 1984).

2.4 Spektroskopi

Istilah spektroskopi mulanya digunakan untuk menggambarkan suatu cabang ilmu yang didasarkan pada peruraian radiasi sinar tampak menjadi komponen-komponen panjang gelombangnya. Tetapi kemudian diperluas pada keseluruhan spektrum elektromagnetik.

Instrumen spektroskopi yang pertama kali dikembangkan untuk digunakan pada daerah tampak dan disebut instrumen optis. Sekarang diperluas untuk daerah ultraviolet dan inframerah.

Metode spektroskopi didasarkan pada fenomena emisi, absorpsi, fluorescensi atau scattering (hamburan). Alat dasarnya berbeda bentuknya tetapi komponen dasarnya sama.

Alat spektroskopi terdiri atas lima komponen yaitu :

1. Sumber energi radiasi yang stabil.
2. Alat pengatur panjang gelombang (Wave length selector).

3. Wadah transparan untuk tempat sample.
4. Detektor radiasi atau transduser yang dapat mengubah energi radiasi menjadi sinyal yang dapat dibaca.
5. Prosesor sinyal dan readout.

Sumber radiasi yang digunakan harus stabil. Sumber radiasi yang digunakan pada spektroskopi optis bisa sumber energi yang menghasilkan spektrum kontinue ataupun garis (diskontinue). Sumber energi kontinue banyak dipakai dalam metode spektroskopi serapan atom, spektroskopi Raman dan polarimetri.

Sumber radiasi kontinue untuk daerah ultraviolet antara lain digunakan lampu Hidrogen atau Deuterium dengan range panjang gelombang 160 - 375 nm, lampu filamen Tungsten range panjang gelombang 320 - 2500 nm dan lampu busur Xenon range 250 - 600 nm. Untuk daerah inframerah antara lain digunakan sumber radiasi Glower dan Globar dengan range dibawah 5 nm.

Sumber radiasi garis digunakan lampu uap logam, misalnya lampu mercury, lampu katoda cekung (HCL = Hollow Cathode Lamp) dan Laser.

Wave length selector (pemilihan panjang gelombang) yang biasa digunakan adalah monokromator dimana alatnya sama untuk radiasi ultraviolet, tampak dan inframerah. Jenis-jenis alat monokromator bisa menggunakan monokromator grating dan prisma.

Pada fotometer yang menggunakan detektor fotoelektrik tetapi tidak memakai monokromator, sebagai gantinya digunakan filter. Sedangkan spektrometer yaitu

monokromator yang digunakan untuk dispersi unsur-unsur. Dan spektrofotometer adalah spektrometer yang memiliki alat fotoelektrik untuk menetapkan cahaya yang terjadi.

Tempat sampel untuk spektroskopi diperlukan untuk semua jenis spektroskopi kecuali spektroskopi emisi. Sel atau cuvet yang dipakai untuk tempat sampel harus dibuat dari bahan yang melewatkan radiasi pada spektra yang diinginkan. Quartz, Silika (fused Silika) dipakai untuk daerah ultraviolet (kurang dari 350 nm) dan gelas Silikat pada daerah 350 - 2500 nm dan sebagainya.

Deteksi radiasi didasarkan pada respon terhadap foton sedang lainnya berdasarkan respon panas. Detektor foton misalnya sel fotovoltaiik, fototube, fotomultiplier, semikonduktor dan dioda silikon. Detektor respon panas misalnya termokopel dan bolometer.

Signal processor yaitu alat elektronik yang fungsinya meningkatkan sinyal listrik dari detektor dengan mengubah arus DC menjadi AC atau dengan mengubah fasa. Visualisasi bisa dilihat pada VU meter atau dengan monitor.

2.4.1 Spektroskopi Serapan UV-VIS Senyawa Anorganik

Sebagian ion logam transisi menyerap radiasi pada spektrum ultraviolet atau tampak (visible). Untuk golongan lantanida dan aktinida proses absorpsi karena transisi elektronik orbital 4f dan 5f. Untuk unsur-unsur golongan transisi I dan II elektron yang bertanggung jawab terhadap

absorpsi yaitu 3d dan 4d.

Ada dua teori yang menerangkan mengapa logam transisi berwarna. Salah satunya yaitu teori medan kristal.

Kedua teori tersebut didasarkan pada alasan bahwa energi orbital d ion logam transisi dalam larutan tidak sama. Dan absorpsi melibatkan transisi elektron dari orbital energi lebih rendah ke orbital energi yang lebih tinggi pada orbital d. Tanpa adanya medan listrik atau medan magnet luar (seperti pada keadaan gas encer), kelima energi orbital d besarnya sama dan serapan radiasi tidak diperlukan untuk bergerak suatu elektron dari satu orbital ke orbital lain.

Pembentukan kompleks dalam larutan terjadi antara ion logam dengan air atau beberapa ligan lain, selanjutnya dihasilkan pemecahan energi orbital d, disebabkan perbedaan gaya tolak elektrostatis antara pasangan elektron donor dengan elektron-elektron pada orbital d yang berbeda-beda dari ion logam pusat. Pada gambar ditunjukkan energi orbital d naik dengan adanya medan ligan dan orbital d pecah dengan perbedaan tingkat energi sebesar Δ . Besarnya Δ tergantung banyak faktor termasuk keadaan valensi ion logam dan posisi unsur tersebut dalam tabel periodik. Variabel yang penting untuk ligan adalah kekuatan medan kristal, yaitu suatu ukuran tingkat gugus

pengompleks yang akan memecah energi elektron d. Zat pengompleks dengan kekuatan medan ligan tinggi akan menyebabkan Δ besar.

Urutan bertambahnya medan ligan adalah sebagai berikut : $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2H_4^{2-} < H_2O < SCN^- < NH_3 < \text{Etilendiamin} < o\text{-Fenantrolin} < NO_2^- < CN^-$.

Harga semakin besar, maka kekuatan medan semakin besar, sehingga panjang serapan maksimum juga berkurang.

2.4.2 Absorpsi Transfer Muatan

Banyak kompleks Anorganik yang menunjukkan absorpsi transfer muatan dan disebut sebagai kompleks transfer muatan. Contoh yang umum adalah kompleks Thiosianat dan fenolat dari Besi (III), kompleks o-Fenantrolin dari Besi (II), kompleks Iodida dari molekul Iod dan kompleks Ferro Ferrisianida. Agar supaya kompleks menunjukkan spektrum transfer muatan, maka salah satu penyusunnya harus punya sifat donor elektron dan akseptor muatan. Absorpsi radiasi melibatkan transfer salah satu elektron donor ke suatu orbital akseptor, akibatnya, keadaan tereksitasi merupakan hasil proses oksidasi-reduksi internal. Sifat ini berbeda dengan kromofor organik, dimana elektron yang mengalami eksitasi pada orbital molekul yang terbentuk oleh dua atau lebih atom.

Contoh absorpsi transfer muatan diamati pada

kompleks Besi (III)/Thiosianat. Absorpsi satu foton dihasilkan dalam transfer elektron dari ion Thiosianat ke satu orbital yang terikat dengan ion Besi (III). Hasilnya adalah spesies yang tereksitasi yang melibatkan Besi (II) dan radikal Thiosianat netral SCN. Seperti pada jenis eksitasi lain, pada kondisi biasa elektron tersebut kembali pada keadaan semula dalam waktu yang singkat. Kadang-kadang disosiasi kompleks tereksitasi dapat terjadi menghasilkan oksidasi-reduksi fotokimia.

Karena kecenderungan untuk transfer bertambah, maka dibutuhkan sedikit energi radiasi untuk transfer muatan. Sehingga kompleks yang dihasilkan akan menyerap pada panjang gelombang yang lebih panjang. Contohnya ion Thiosianat adalah donor elektron yang lebih baik dari pada ion klorida ; dengan demikian absorpsi kompleks Besi (III)/Thiosianat terjadi pada daerah tampak, sedangkan absorpsi maksimum kompleks klorida kuning dari kompleks yang sama pada daerah ultraviolet. Kompleks Besi (III) Iodida nampaknya akan menyerap pada panjang gelombang yang lebih panjang tetapi puncak serapan tidak teramati, karena proses transfer elektron sempurna menghasilkan Besi (II) dan Iodida.

Pada sebagian besar kompleks-kompleks transfer muatan melibatkan ion logam, logam

tersebut bertindak sebagai akseptor elektron. perkecualian pada kompleks o-Fenantrolin dan Besi (II) atau Tembaga (I), dimana ligan sebagai akseptor dan ion logam sebagai donor.

2.5 Kolorimetri

Kolorimetri adalah salah satu metode analisa kimia yang didasarkan pada perbandingan intensitas warna suatu larutan dengan warna larutan standar. Metode analisa ini merupakan bagian dari analisa kimia fotometri. Metode kolorimetri lebih menguntungkan daripada metode analisa kimia lainnya. Hal ini disebabkan metode kolorimetri memerlukan waktu, bahan-bahan kimia yang relatif sedikit. Metode kolorimetri biasanya digunakan untuk menganalisa (tidak lebih dari 1%) zat atau unsur yang terdapat dalam jumlah kecil dalam cuplikan (Soebandhi, 1984).

2.5.1 Kolorimeter

Kolorimeter digunakan untuk mengukur transmisi atau ekstingsi cahaya melalui larutan dan dari data-data yang diperoleh kita mendapatkan informasi tentang konsentrasi dari pada larutan. Bentuk kolorimeter sebetulnya sangat sederhana. Sebuah lampu wolfram memancarkan berkas cahaya, diafragma, lensa dan kuvet yang berisi larutan. Berkas yang tidak atau diabsorbsikan untuk sebagian kemudian jatuh melalui filter kepada sebuah fotokonduktif. Sebuah stabilisator yang dirakitkan secara intern

menjaga supaya tegangan lampu wolfram tetap konstan sehingga perubahan pada tegangan jaringan tak mempengaruhi pengukuran. Filtor yang dapat diganti-ganti mengatur supaya diperoleh cahaya yang monokromatik dengan panjang gelombang yang sesuai, dengan panjang gelombang absorpsi spesifik dari zat yang dilarutkan (Soebandhi, 1984).

2.5.2 Sumber Cahaya

Untuk fotometri dan juga untuk percobaan lainnya dalam fisika dan kimia seringkali harus digunakan sumber cahaya atau lampu yang kuat agar diperoleh suatu pancaran energi. Ada lampu yang memancarkan spektrum garis dan ada lampu yang memancarkan spektrum kontinue. Lampu wolfram atau lampu pijar biasa ; lampu ini terdiri dari sebuah bola gelas yang divakumkan. Dalam bola ini ada kawat wolfram yang dipanaskan dengan arus elektrik lebih kurang 8 Ampere yang mencapai suhu sekitar 2000 K dan memancarkan spektrum kontinue. Spektrum ini mempunyai intensitas maksimum disekitar inframerah. Tetapi intensitasnya disekitar ultraviolet akan cepat menurun sehingga dibawah 300 nm hampir tidak terdapat lagi pancaran sinar. Spektrum yang terlihat dari sinar yang dipancarkan hanya 15% (Soebandhi, 1984).

2.5.3 Filtor

Merupakan salah satu alat seleksi spektral

yang digunakan pada pengukuran yang hanya memerlukan satu atau satu himpunan jarak gelombang yang sangat terbatas jumlahnya. Karakteristik suatu filter yang penting ialah rentangan harga tengah (L) dan jarak gelombang (λ_0) yang mempunyai transmisi maksimum dan transmisi maksimumnya ialah T_0 . Yang dimaksud rentangan harga tengah ialah kawasan jarak gelombang antara dua titik yang transmisinya bernilai setengah dari T_0 . Jarak gelombang λ_0 disebut garis analitik filter. Pemilihan sebuah filter umumnya merupakan kompromi antara transmisi maksimum dan rentangan harga tengah. Yang pertama harus setinggi mungkin dan yang kedua harus sesempit mungkin (Soebandhi, 1984).

2.6 Hukum Beer

Hubungan hukum Beer dengan absorpsi dapat ditunjukkan sebagai berikut. Zat yang dapat menyerap (absorpsi) radiasi cahaya bisa berupa padatan, cairan atau gas. Radiasi monokromatik, P_0 dilewatkan zat yang diamati, maka cahaya yang keluar akan berkurang sebesar P .

Sekarang kita tinjau irisan balok dengan luas S dengan ketebalan dx , maka pada bagian ini terdapat partikel absorpsi sebanyak dn . Luas permukaan serapan dalam irisan ini dS . Tenaga radiasi yang memasuki irisan, P_x akan sebanding dengan jumlah foton per cm^2 per detik dan dP_x , banyaknya serapan per menit dalam

irisan. Sehingga fraksi serapan = $- dP_x/P_x$. Dan ini sama dengan rata-rata kemungkinan penyerapan. Tanda negatif menunjukkan P mengalami pengurangan.

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S}$$

dS , jumlah luas daerah serapan partikel dalam irisan, sehingga sebanding dengan jumlah partikel. $dS = a \cdot dn$, dimana dn jumlah partikel dan a adalah konstanta yang dapat disebut irisan melintang serapan. Dengan menggabungkan persamaan diatas, pada interval 0 sampai n , diperoleh

$$-\int_{P_0}^P \frac{dP_x}{P_x} = \int_0^n \frac{a \cdot dn}{S}$$

dengan mengintegrasikan diperoleh,

$$-\ln \frac{P}{P_0} = \frac{a \cdot n}{S}$$

diubah ke logaritma dasar 10 menjadi :

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{a \cdot n}{2,303 S} \dots\dots\dots 1)$$

dimana n , jumlah total partikel dalam balok, luas irisan melintang S dapat dinyatakan dalam volume balok V dan panjang b , maka $S = V / b \text{ cm}^2$ disubstitusikan ke persamaan 1 diperoleh :

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{a \cdot n \cdot b}{2,303 V} \dots\dots\dots 2)$$

n / V merupakan satuan konsentrasi (banyaknya partikel per cm^3), sehingga dapat diubah menjadi n / V menjadi mol / liter.

$$c = \frac{n \text{ partikel}}{6,023 \times 10^{23} \text{ partikel / mol}} \times \frac{1000 \text{ cm}^3/\text{l}}{V \text{ cm}^3}$$

$$= \frac{1000 \cdot n}{6,023 \times 10^{23} \times V} \text{ mol/liter}$$

digabungkan dengan persamaan 2 akan diperoleh,

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{6,023 \times 10^{23} \cdot a \cdot b \cdot c}{2,303 \times 1000}$$

$$\epsilon = \frac{6,023 \times 10^{23} \cdot a}{2,303 \times 1000}$$

$$\log \frac{P_0}{P} = \epsilon \cdot b \cdot c = A$$

dan ini disebut Hukum Beer.

2.7 Keterbatasan Hukum Beer

Hukum Beer hanya sesuai pada larutan yang encer. Untuk larutan yang pekat ($> 0,01 \text{ M}$) faktor ϵ harus diperhitungkan. Karena ϵ tergantung pada refraktif indeks larutan. Sehingga jika konsentrasi larutan berubah, maka refraktif indeks akan berubah, sedangkan ϵ pada persamaan Hukum Beer dianggap konstan, akibatnya Hukum Beer menjadi menyimpang. Sebagai koreksi pengaruh ini dapat dibuat dengan mengganti ϵ dengan $\epsilon n (n^2 + 2)^2$ pada persamaan Hukum Beer. Biasanya koreksi ini tidak terlalu besar untuk larutan dengan konsentrasi kurang dari $0,01 \text{ M}$.

Deviasi kurva A versus C dikenal sebagai deviasi kimia dan deviasi instrumental. Deviasi kimia disebabkan karena asosiasi, disosiasi atau reaksi terhadap zat penyerap radiasi dengan pelarut. Deviasi

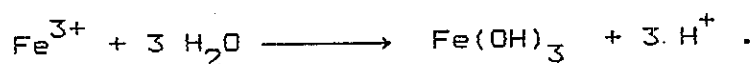
instrumental disebabkan antara lain karena radiasi polikromatik dan adanya radiasi hamburan cahaya (Skoog, 1980).

2.8 Penetapan Besi Dengan Spektrofotometri

2.8.1 Metode Thiosianat

Besi (III) bereaksi dengan thiosianat membentuk deret senyawa yang stabil dan tetap. Sedang besi (II) tidak. Deret kompleks akan diperoleh tergantung pada konsentrasi ion thiosianatnya. Kompleks-kompleks ini berwarna merah dan dirumuskan sebagai $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ dimana $n = 1, \dots, 6$. Pada konsentrasi ion thiosianat yang rendah, zat berwarna yang dominan adalah : $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ { $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \longrightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ }, pada konsentrasi 0,1 M, terbentuk $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ dan pada konsentrasi thiosianat yang lebih tinggi atau maksimum akan terbentuk $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$.

Pada penetapan kolorimetri harus dipakai thiosianat yang berlebihan, karena menambah intensitas dan stabilitas warna yang terbentuk. Asam kuat (HCl atau HNO_3 harus ada untuk mencegah hidrolisis :



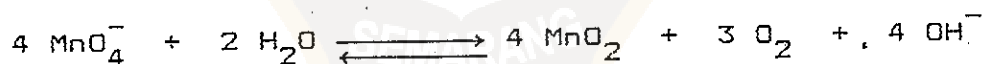
Asam sulfat tidak diperbolehkan karena ion sulfat mempunyai kecenderungan membentuk kompleks dengan ion besi (III). Adanya perak, tembaga, nikel, kobalt, titanium, uranium molibdenum, merkuri (> 1 gram/liter), seng, cadmium dan bismuth akan

mengganggu penetapan besi (III). Garam merkuri (I) dan timah (II) jika ada harus diubah menjadi garam merkuri (II) dan timah (IV), jika tidak akan mengganggu warna yang terjadi. Fosfat, arsenat, fluorida, oksalat dan tartrat mengganggu karena akan membentuk kompleks yang agak stabil dengan ion besi (III). Pengaruh fosfat dan arsenat dikurangi dengan adanya konsentrasi asam yang cukup tinggi.

2.9 Preparasi Reagensia Dan Larutan Standar

Reagensia yang digunakan yang digunakan untuk preparasi harus mempunyai kadar besi rendah. Disamping itu reagensia dan larutan standar harus dibuat dengan penimbangan dan volume tepat.

Kecuali permanganat karena adanya bahan organik akan merubah permanganat menjadi MnO_2 . Adanya MnO_2 menjadi autokatalis dekomposisi larutan permanganat yang disimpan. Dekomposisinya adalah :



(Alexeyev, 1980).