

PENGANTAR ILMU SPEKTROSKOPI untuk PERTANIAN

by Diding Suhandy

Submission date: 10-May-2021 07:03PM (UTC-0400)

Submission ID: 1583106031

File name: BUKU_AJAR_PENGANTAR_ILMU_SPEKTROSKOPI.pdf (1.28M)

Word count: 22510

Character count: 142449

PENGANTAR ILMU SPEKTROSKOPI untuk PERTANIAN

**Dr. ⁸ Agr. Sc. Diding Suhandy, S.TP, M.Agr
Meinilwita Yulia, S.TP, M.Agr.Sc**

BUKU AJAR

PENGANTAR ILMU
SPEKTROSKOPI
untuk PERTANIAN

Dr. ⁸ Agr. Sc. Diding Suhandy, S.TP, M.Agr
Meinilwita Yulia, S.TP, M.Agr.Sc

Kata Pengantar Penulis

14
Buku Pengantar Ilmu Spektroskopi untuk Pertanian ini merupakan salah satu buku wajib yang diperuntukkan bagi mahasiswa program studi Teknik Pertanian (PS TEP) di Fakultas Pertanian Universitas Lampung. Khususnya mahasiswa bidang minat pasca panen yang mengambil mata kuliah (MK) Teknik Evaluasi Non-Destruktif (END). Perkembangan aplikasi teknologi berbasis spektroskopi termasuk di bidang pertanian sangat pesat. Untuk mendukung perkembangan ini maka diperlukan landasan teoritis seputar teknologi spektroskopi. Sayangnya, sebagian besar buku spektroskopi masih ditulis dalam bahasa Inggris dan pembahasannya terpisah dari kemometrika.

62
Buku ini bisa dikatakan sebagai buku pengantar bagi siapa saja yang hendak menggunakan spektroskopi dan kemometrika untuk keperluan riset atau aplikasi khususnya di bidang pertanian. Secara umum materi yang dicakup di dalam buku ini meliputi pengantar ilmu spektroskopi, interaksi cahaya dan materi, spektrometer, spektrum, jenis-jenis spektroskopi, resolusi dan *noise* dan pengantar kemometrika untuk analisis spektroskopi.

2
Kepada semua pihak yang telah membantu terwujudnya buku ini kami mengucapkan terima kasih dan penghargaan yang tinggi.

Kepada pengguna buku ini terutama mahasiswa dan pembaca yang berminat untuk melakukan riset di bidang spektroskopi, semoga buku ini bisa menjadi sarana untuk meraih kesuksesan riset di bidang spektroskopi. Tidak hanya di bidang pertanian, semoga buku ini juga menginspirasi lahirnya riset spektroskopi di bidang lainnya.

14
Terakhir, kritik dan saran untuk perbaikan buku ini ke depan sangat diharapkan.

Bandar Lampung, 11 September 2019

8
Dr. Agr. Sc. Diding Suhandy, S.TP, M.Agr
Meinilwita Yulia, S.TP, M.Agr.Sc

DAFTAR ISI

Bab 1.	PENGANTAR ILMU SPEKTROSKOPI.....	1
Bab 2.	CAHAYA DAN INTERAKSINYA DENGAN MATERI.....	20
Bab 3.	SPEKTROMETER.....	31
Bab 4.	APA ITU SPEKTRUM.....	46
Bab 5.	MENGENAL JENIS-JENIS SPEKTROSKOPI.....	60
Bab 6.	RESOLUSI DAN <i>NOISE</i>	78
Bab 7.	PENGANTAR KEMOMETRIKA UNTUK ANALISIS SPEKTROSKOPI.....	93
	Indeks Istilah.....	111
	Glossary.....	116

Daftar Gambar

Gambar 1.1.	Elemen dasar penyusun materi menurut Empedocles (sumber: Ball, 2010).....	4
Gambar 1.2.	Robert Hooke dan bukunya berjudul <i>Micrographia</i> (sumber: www.google.com)..	6
Gambar 1.3.	Gelombang longitudinal (atas) dan gelombang transversal (bawah). Robert Hooke berpendapat bahwa cahaya merupakan gelombang longitudinal (sumber: Ball, 2001).....	6
Gambar 1.4.	Percobaan Young dengan satu slit (sumber: Ball, 2001).....	8
Gambar 1.5.	Percobaan Young dengan dua slit (sumber: Ball, 2001).....	9
Gambar 1.6.	Plot intensitas cahaya yang diemisikan atau dipancarkan oleh benda hitam versus panjang gelombang. Suhu benda hitam adalah 5000 K. Ilmu sains klasik belum mampu menjelaskan mengapa emisi benda hitam memiliki diagram distribusinya seperti ini.....	11
Gambar 1.7.	Skema sederhana dari alat spektroskop Bunsen dan Kirchhoff. Cahaya dari beberapa sumber melewati celah, sampel, dan prisma sebelum diproyeksikan ke layar.	15
Gambar 1.8.	Spektrum emisi hidrogen di daerah cahaya tampak (<i>visible</i>).....	17
Gambar 2.1.	Presentasi cahaya sebagai gelombang.....	21
Gambar 2.2.	Proses pemantulan cahaya melalui sebuah bidang (sumber: Ball, 2001).....	23
Gambar 2.3.	Proses terjadinya pembiasan cahaya dengan mengikuti hukum Snell (sumber: Ball, 2001).....	24
Gambar 2.4.	Definisi polarisasi tipe s dan tipe p (sumber: Ball, 2001).....	27
Gambar 2.5.	Plot yang menunjukkan cahaya refleksi polarisasi tipe s dan tipe p versus sudut datang cahaya. Cahaya datang dari medium yang jarang ($n=1.00$) menuju medium yang lebih	28

	padat ($n= 1.33$). Terlihat pada sudut Brewster ~ 53.1 derajat, cahaya polarisasi tipe p sepenuhnya diteruskan dan tidak ada fraksi yang direfleksikan (sumber: Ball, 2001).....	
5		
Gambar 3.1.	Susunan optik dari sebuah colorimeter sederhana (sumber: Ball, 2001).....	33
Gambar 3.2.	Susunan optik dari sebuah spektrometer absorpsi sederhana (sumber: Ball, 2001).....	33
Gambar 3.3.	Susunan optik dari sebuah spektrometer emisi sederhana (sumber: Ball, 2001).....	34
Gambar 3.4.	Susunan optik dari sebuah spektrometer emisi dengan dua monokromator (sumber: Ball, 2001).....	35
Gambar 3.5.	Spektrometer absorpsi UV visible Genesys 10S dari Thermo Scientific.....	36
Gambar 3.6.	Spektrometer absorpsi USB4000 dari Ocean Optics.....	37
Gambar 3.7.	Spektrometer emisi FP-8300 dari JASCO.	37
Gambar 3.8.	Prinsip dispersi cahaya oleh sebuah prisma dan kisi difraksi (diadaptasi dari: https://www.shimadzu.com).....	39
Gambar 3.9.	Diagram sederhana untuk spektrometer dispersi menggunakan monokromator (diadaptasi dari: https://www.shimadzu.com).	39
Gambar 3.10.	Prinsip kerja Michelson interferometer (diadaptasi dari: https://www.mpoweruk.com/figs/Michelson-Interferometer.htm).....	40
Gambar 3.11.	Contoh interferensi konstruktif dengan nilai intensitas maksimal.....	42
Gambar 3.12.	Contoh interferensi destruktif dengan nilai intensitas minimal.....	42
Gambar 3.13.	Contoh interferogram hasil pengukuran FT spektrometer (sumber: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:FTIR-interferogram.svg).....	43
Gambar 3.14.	Proses transformasi spektrum dari time domain ke frekuensi domain menggunakan Fourier Transform (FT) (sumber dari: https://community.plm.automation.siemens.com).....	44

7		
Gambar 4.1.	Spektrum gelombang elektromagnetik (sumber: Ball, 2001).....	48
Gambar 4.2.	Definisi proses mendapatkan nilai transmitan (T).....	50
Gambar 4.3.	Plot transmitan dengan satuan mikrometer di sumbu X.....	51
Gambar 4.4.	Plot transmitan dengan satuan nanometer di sumbu X.....	52
Gambar 4.5.	Plot absorbansi dengan mikrometer di sumbu X.....	53
Gambar 4.6.	Plot absorbansi dengan nanometer di sumbu X.....	53
Gambar 4.7.	Spektra kopi biasa dan kopi lanang dengan panjang gelombang dalam nanometer sebagai nilai di sumbu X (Suhandy and Yulia, 2017).	56
Gambar 4.8.	Spektra air dan larutan vitamin C yang diambil menggunakan THz spektrometer dengan nomor gelombang sebagai nilai di sumbu X (Suhandy et al., 2012a).....	57
Gambar 4.9.	Spektra larutan glukosa dengan berbagai level konsentrasi yang diambil menggunakan THz spektrometer dengan nomor gelombang sebagai nilai di sumbu X (Suhandy et al., 2012b).....	57
Gambar 5.1.	Jenis absorbansi panjang gelombang NIR dan lokasinya (diadaptasi dari Osborne, 1993).....	62
Gambar 5.2.	Instrumentasi NIR spektroskopi (diadaptasi dari Blanco dan Villaroya, 2002).....	64
Gambar 5.3.	Aplikasi spektrometer NIR portable untuk penentuan waktu panen buah nenas secara cepat, akurat dan tidak merusak 21	67
Gambar 5.4.	(a) Aksesoris alat MicroNIR: (1) collar; (2) vial support; (3) 5 mL vial holder; dan (4) windowed collar. (b) Proses pengambilan spektra (diadaptasi dari Correia et al., 2018)..	68
Gambar 5.5.	Mode pengukuran yang sering digunakan 17 pengukuran spektra NIR spektroskopi. (a) transmittance; (b) transflectance; (c) diffuse reflectance; (d) interactance, dan (e) transmittance lewat media scattering (diadaptasi dari Pasquini, 2003).....	69
Gambar 5.6.	Spektrum gelombang elektromagnetik UV-visible (diadaptasi dari Davies, 2005).....	70

Gambar 5.7.	Beberapa tipe transisi elektron.....	72
Gambar 5.8.	Gelombang terahertz di dalam spektrum elektromagnetik (adaptasi dari Lee, 2009).....	74
Gambar 5.9.	Pengambilan spektra THz menggunakan metode ATR.....	75
Gambar 5.10.	Spektrometer FARIS di laboratorium Bio-Sensing di Universitas Kyoto.....	76
Gambar 6.1.	Pengertian lebar pita data spektra (sumber: https://www.rp-photonics.com/bandwidth.html).....	81
Gambar 6.2.	Perbedaan kualitas spektrum dengan resolusi 2 cm^{-1} dan 16 cm^{-1} (sumber dari: Christy <i>et al.</i> , 2001).....	83
Gambar 6.3.	Pengukuran spektrum uap air dengan menggunakan resolusi tinggi dan resolusi rendah (sumber: Smith, 2011).....	83
Gambar 6.4.	Spektrum air (cairan) yang diambil dengan resolusi yang berbeda (sumber: Smith, 2011).	86
Gambar 6.5.	Contoh penggunaan kotak hitam untuk meminimalkan noise dari sumber cahaya lain.....	90
Gambar 6.6.	Efek penambahan jumlah scan untuk menghilangkan random noise. Spektra hasil 1 kali scan (kiri) dan hasil 32 scan (kanan).....	91
Gambar 7.1.	Contoh plot nilai skor PCA untuk pemetaan sampel (sumber: Suhandy dan Yulia, 2017a).	100
Gambar 7.2.	Contoh plot nilai x-loadings PCA untuk pemetaan panjang gelombang yang signifikan (sumber: Suhandy dan Yulia, 2017a).....	100
Gambar 7.3.	Hubungan antara proses kalibrasi dan prediksi (diadaptasi dari Mark, 1993).....	103
Gambar 7.4.	Contoh pemilihan jumlah faktor PLS yang optimal dengan nilai RMSECV terkecil (sumber: Suhandy et al., 2013).....	106

Daftar Tabel

Tabel 4.1.	Jenis spektroskopi dan proses molekular yang terlibat (sumber: Ball, 2001).....	49
23 Tabel 4.2.	Hubungan antara nilai transmitansi T dan nilai absorbansi A.....	54
Tabel 4.3.	Pilihan satuan di sumbu X dan Y untuk beberapa tipe spektroskopi (sumber: Ball, 2001).....	58
Tabel 5.1.	Spesifikasi beberapa spektrometer NIR portable yang banyak ditemukan di dalam referensi (Santos <i>et al.</i> , 2013).....	67
Tabel 5.2.	Panjang gelombang dengan absorbansi maksimum untuk beberapa kromofor.....	72
Tabel 6.1.	Hubungan antara resolusi, OPD (optical path difference) dan translasi cermin (Δ) pada sebuah Michelson interferometer (sumber: Smith, 2011).....	84
Tabel 6.2.	Resolusi yang disarankan sesuai sampel yang hendak diukur (Smith, 2011).....	86
Tabel 7.1.	Tahapan penting dalam proses pengembangan model kalibrasi pada analisis spektroskopi secara kuantitatif.....	96
Tabel 7.2.	Beberapa contoh software untuk analisis spektroskopi (regresi PLS).....	101
Tabel 7.3.	Parameter statistika terapan yang digunakan untuk mengevaluasi kualitas model kalibrasi.	104

Bab 1

PENGANTAR ILMU SPEKTROSKOPI

Tujuan Perkuliahan:

Setelah mengikuti perkuliahan di Bab 1 ini, mahasiswa diharapkan dapat:

1. Menentukan definisi ilmu spektroskopi.
2. Menjelaskan sifat cahaya sebagai gelombang.
3. Menjelaskan sifat cahaya sebagai partikel.
4. Menjelaskan prinsip spektroskopi secara sederhana.
5. Menjelaskan pengertian mekanika kuantum dalam bidang spektroskopi.

1.1. Pengantar

Apa yang tergambar di dalam pikiran kita saat pertama kali mendengar istilah spektroskopi? Secara sederhana bisa saja yang dimaksud dengan *ilmu spektroskopi atau spektroskopi adalah ilmu yang mempelajari benda atau materi dengan menggunakan gelombang elektromagnetik*. Sepintas definisi tersebut terlihat benar dan sangat mudah dipahami. Namun lebih jauh, dengan menggunakan definisi di atas maka seseorang dapat berargumen bahwa semua yang kita ketahui tentang alam semesta ini berasal dari ilmu spektroskopi. Ini karena hampir semua yang telah kita ketahui dan kita pelajari berasal dari apa yang kita lihat di sekitar kita dan proses melihat itu sendiri menggunakan gelombang elektromagnetik. Namun demikian tentu saja jika seseorang melihat sebuah lukisan (benda) maka hal itu tidak bisa dikatakan sebagai ilmu spektroskopi meskipun kegiatan melihat lukisan juga adalah bagian dari menggunakan gelombang

elektromagnetik untuk melihat benda (lukisan). Lalu bagaimana definisi yang tepat untuk istilah ilmu spektroskopi? Berikut ini beberapa definisi ilmu spektroskopi yang diadopsi di dalam buku ini.

Ilmu spektroskopi berhubungan dengan proses memproduksi, mengukur dan menginterpretasi spektrum atau spektra yang timbul dari adanya interaksi antara radiasi gelombang elektromagnetik dengan materi (Penner, 2017).

Spektroskopi adalah terminologi umum untuk menyebut ilmu yang mengkaji hubungan atau interaksi radiasi elektromagnetik dan materi (Skoog et al., 2018).

Ilmu spektroskopi adalah studi tentang materi dengan menggunakan radiasi elektromagnetik (Ball, 2001; Ball, 2006).

Spektroskopi pada dasarnya adalah subjek eksperimental (terkait dengan proses eksperimen) dan berkaitan dengan proses penyerapan, emisi atau hamburan radiasi elektromagnetik oleh atom atau molekul (Hollas, 2004).

Ilmu yang dikenal sebagai spektroskopi adalah cabang ilmu fisika yang berkaitan dengan studi radiasi yang diserap, yang dipantulkan, yang dipancarkan, atau yang tersebar oleh suatu zat. Meskipun, Sebenarnya, istilah 'radiasi' hanya berkaitan dengan foton (radiasi elektromagnetik), spektroskopi juga bisa melibatkan interaksi jenis partikel lain, seperti neutron, elektron, dan proton, yang digunakan untuk menyelidiki materi (Sole et al., 2005).

Ada banyak tersedia metode spektroskopi yang berbeda-beda yang dapat digunakan untuk memecahkan berbagai masalah analitis baik itu di bidang pertanian, pangan, kesehatan hingga lingkungan. Metode spektroskopi bisa dibedakan berdasarkan sampel yang sedang dianalisis (seperti spektroskopi molekuler atau atom). Metode spektroskopi juga dibedakan atas dasar jenis interaksi radiasi dan materi yang dimonitor (seperti absorpsi, emisi, atau difraksi). Metode spektroskopi juga dibedakan atas dasar wilayah spektrum elektromagnetik yang digunakan dalam analisis (seperti spektroskopi cahaya tampak, inframerah dan seterusnya).

Metode spektroskopi sangat informatif dan banyak digunakan baik untuk analisis kuantitatif maupun analisis kualitatif. Metode spektroskopi berdasarkan penyerapan atau pancaran radiasi gelombang elektromagnetik di daerah ultraviolet (UV), cahaya tampak (Visible), inframerah/infrared (IR), dan gelombang radio (rentang frekuensi magnetic resonance, NMR) merupakan metode spektroskopi yang paling sering ditemui dalam analisis pangan. Masing-masing metode tersebut berbeda karena memonitor berbagai jenis transisi atom dan molekul yang berbeda.

Karena ilmu spektroskopi tidak bisa dilepaskan dari cahaya dan materi maka di bagian pengantar ini dipaparkan pemahaman terkait apa itu materi dan cahaya. Meskipun secara garis besar saja, mudah-mudahan bisa memberikan pemahaman yang menyeluruh utamanya bagi mahasiswa yang tertarik melakukan riset di bidang spektroskopi.

1.2. Materi

Dalam sebagian besar lintasan sejarah awal manusia, materi dianggap sebagai sesuatu yang bersifat kontinyu. Jika sebuah materi dipotong menjadi beberapa bagian maka bagian-bagian terpotong itu masih bisa dipotong lagi menjadi bagian yang lebih kecil dan seterusnya hingga tak terbatas. Apa yang kita alami sehari-hari bisa jadi mengkonfirmasi fenomena ini. Inilah konsepsi awal manusia terkait materi dan elemen penyusunnya.

Konsepsi awal manusia terkait elemen penyusun materi banyak dipengaruhi oleh pemikiran filsuf Yunani. Lebih jauh, banyak filsuf kuno dari Yunani (dikenal juga sebagai para pemikir saat itu) membagi materi menjadi beberapa bagian atau elemen fundamental yang kemudian bagian-bagian fundamental materi ini dikaitkan dengan kekuatan mistis. Filsuf Yunani bernama Empedocles misalnya di abad ke-5 sebelum masehi (5 SM) membagi penyusun materi menjadi empat elemen dasar. Keempat elemen dasar penyusun materi itu adalah api, udara, air dan tanah (lihat Gambar 1.1). Keempatnya berhubungan dengan sifat panas, dingin, basah dan kering. Mulai abad ke-17 sebelum masehi (17 SM) konsepsi manusia terkait materi dan penyusunnya mulai berubah. Perubahan ini ditandai oleh dua peristiwa penting yang saling berhubungan. Peristiwa pertama adalah dimulainya era penyelidikan ilmu pengetahuan secara lebih teratur

dengan metode yang lebih tersusun yang kita kenal sekarang sebagai metode ilmiah. Adalah Sir Francis Bacon dan René Descartes yang ikut mempromosikan dan mempopulerkan metode ilmiah ini.



Gambar 1.1. Elemen dasar penyusun materi menurut Empedocles (sumber: Ball, 2001).

1.3. Cahaya

Apakah cahaya itu? Sebuah pertanyaan yang terlihat sederhana tapi sesungguhnya sulit dijawab. Sebelumnya, cahaya masih diselimuti misteri dan sulit didefinisikan bahkan hingga abad ke-17 M. Apakah cahaya adalah sekumpulan partikel halus? Apakah cahaya merupakan gelombang? Perdebatan terkait cahaya telah melibatkan banyak ilmuwan dan menjadi salah satu kajian menarik selama bertahun-tahun.

Perilaku dan sifat dasar cahaya — seperti perilaku cahaya memantul, membias dan sebagainya- kemudian dengan sifat itu kita dapat membuat berbagai macam benda optik seperti prisma dan lensa untuk memanipulasi cahaya dan sebagainya untuk memberi manfaat kepada manusia adalah sekumpulan pengetahuan yang sudah sangat dipahami dan diketahui dengan baik oleh manusia.

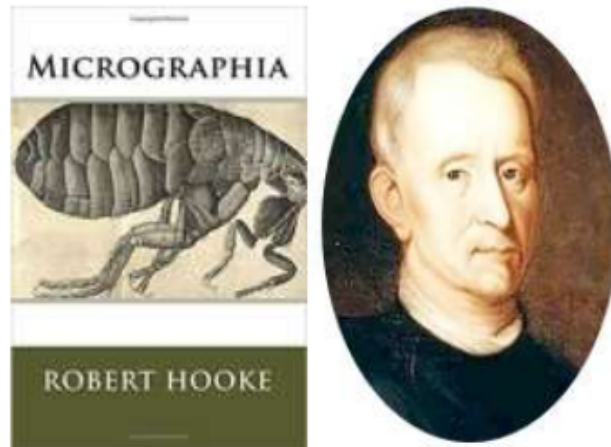
Hanya saja manusia membutuhkan pengetahuan lebih untuk mengenal lebih jauh apa itu cahaya. Dengan pengetahuan yang lebih

komprehensif terhadap cahaya maka manusia dapat memanipulasinya lebih jauh untuk kepentingan manusia yang jauh lebih bermanfaat.

Kita berhutang budi kepada para pendahulu yang telah berusaha untuk mengungkap fakta terkait cahaya dan meningkatkan level pemahaman manusia terhadap cahaya. Claudius Ptolemy (abad pertama SM), Abu Ali al-Hasan ibn al-Haytham (abad ke-10 SM), dan Robert Grosseteste dan muridnya Roger Bacon (abad ke-12 dan ke-13 SM) adalah termasuk yang telah berupaya ikut mengungkap rahasia cahaya. Meskipun perkembangannya masih sangat lambat.

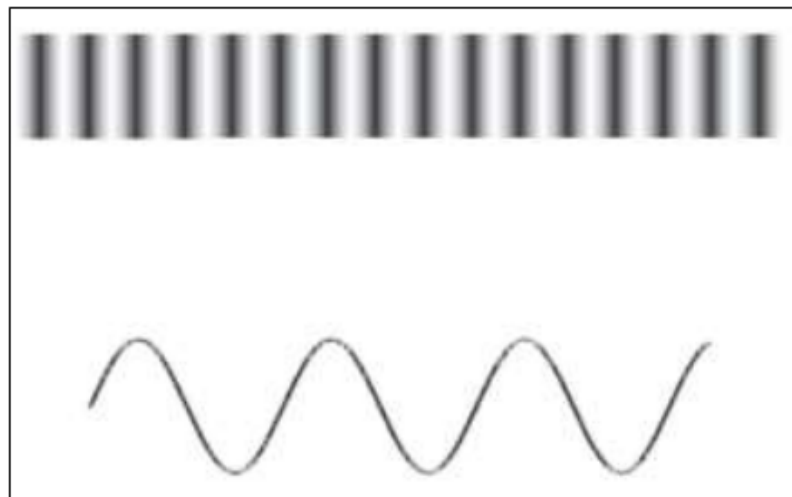
Barulah di abad ke-17 M tepatnya di tahun 1621, seorang ilmuwan bernama Willebrord Snellius (1580-1626) yang dikenal juga dengan Snell menemukan hukum pembiasan yang kemudian baru dipublikasikan di tahun 1703 M. Perkembangan pesat lainnya adalah penemuan prinsip waktu yang paling kecil (*least time*) oleh Pierre de Fermat. Prinsip ini digunakan untuk menjelaskan teori pembiasan Snell. Namun kemajuan pemahaman manusia atas cahaya baru benar-benar tercapai saat Robert Hooke di tahun 1660-an M berhasil menjelaskan fenomena cahaya dengan hukum Hooke.

Robert Hooke (1635-1703) adalah seorang ilmuwan luar biasa yang pernah mengalami kemalangan sejarah karena nama dan penemuan besarnya dibayangi oleh orang-orang sezamannya yang jauh lebih terkenal seperti Robert Boyle (1627-1691), Edmond Halley (1656-1742), dan Isaac Newton (1642-1726). Salah satu karya besar Hooke adalah studi tentang gerak harmonis osilator. Kemudian menerbitkan sebuah buku fenomenal di bidang biologi yang berjudul *Micrographia* yang banyak dibaca khalayak saat itu (lihat Gambar 1.2). Di buku ini, Hooke menyajikan gambar-gambar organisme dan struktur mikroskopis yang ia dilihat melalui mikroskop, dan ini menjadi bukti Hooke seorang eksperimentalis yang sangat ulung. Robert Hooke juga yang membuat pompa vakum yang kemudian digunakan oleh Robert Boyle untuk memvariasikan tekanan gas dalam studi gas yang dia lakukan dan kemudian memungkinkan Robert Boyle memformulasikan hukum Boyle untuk gas.



Gambar 1.2. Robert Hooke dan bukunya berjudul Micrographia (sumber: www.google.com).

Yang tidak boleh dilupakan adalah karya Hooke di bidang optik. Hooke-lah ilmuwan pertama yang dapat dipercaya yang menyatakan bahwa cahaya adalah gelombang yang sangat cepat (dinyatakan di dalam bukunya Micrographia). Hooke juga yang menyarankan bahwa cahaya, seperti halnya suara, adalah gelombang longitudinal; ini terbalik dengan gelombang air, yang merupakan gelombang transversal (lihat Gambar 1.3.). Kemudian di akhir tahun 1670-an, seorang fisikawan Belanda bernama Christiaan Huygens (1629-1695) memberikan argumen tambahan bahwa cahaya itu adalah gelombang. Inilah yang kemudian dikenal sebagai teori gelombang untuk cahaya.



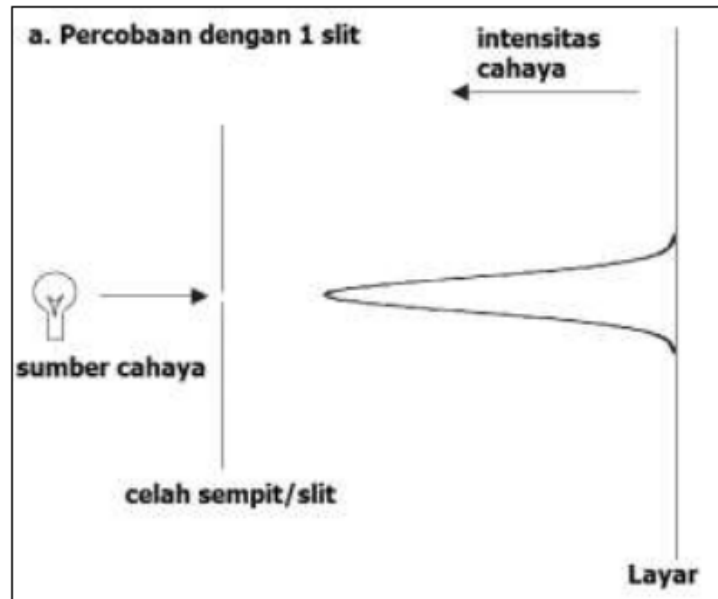
Gambar 1.3. Gelombang longitudinal (atas) dan gelombang transversal (bawah). Robert Hooke berpendapat bahwa cahaya merupakan gelombang longitudinal (sumber: Ball, 2001).

Selain pendapat Hooke, ada pendapat berbeda atau hipotesis lain yang berusaha menjelaskan apa itu cahaya. Ini yang kemudian dikenal sebagai teori partikel untuk cahaya. Isaac Newton adalah yang pertama menunjukkan bahwa cahaya putih sesungguhnya dibuat dengan kombinasi berbagai cahaya berwarna atau cahaya tampak (*visible light*). Newton jugalah yang pertama kali mengusulkan istilah spektrum untuk menyebut kumpulan cahaya warna tak terlihat itu (seperti hantu).

Newton kemudian mengajukan teori bahwa cahaya itu terdiri dari partikel-partikel halus (*corpuscles*), yaitu partikel-partikel kecil yang bergerak dalam garis lurus dan itulah sebabnya menurut teori partikel ini cahaya membuat bayangan tajam dan tidak melengkung di sekitar sudut seperti halnya gelombang suara dan air. Teori cahaya Newton yaitu teori partikel halus ini dengan cepat mendapatkan banyak pengikut dan pendukung dan hal ini juga didukung oleh kepopuleran Newton sebagai ilmuwan hebat saat itu. Salah satu ilmuwan yang mendukung teori partikel Newton untuk cahaya adalah seorang matematikawan asal Perancis bernama P.S. Laplace (1749-1827).

Perdebatan apakah cahaya merupakan partikel atau gelombang sepertinya dapat diselesaikan pada tahun 1801 M ketika ilmuwan Inggris Thomas Young melakukan eksperimen double-slit-nya, seperti diilustrasikan pada Gambar 1.4. Ini yang kemudian dikenal sebagai fenomena interferensi gelombang. Percobaan ini mendemonstrasikan bagaimana sifat dualisme cahaya yaitu cahaya sebagai gelombang dan cahaya sebagai partikel.

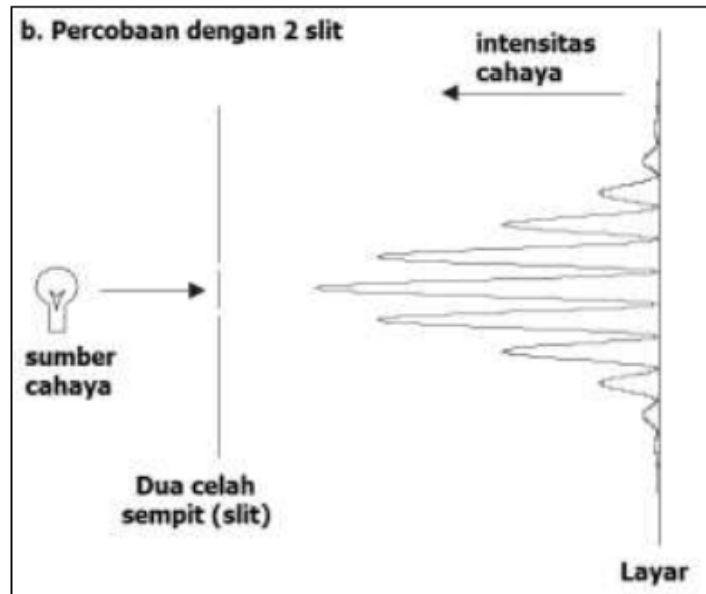
Perhatikan Gambar 1.4. Saat cahaya melewati celah sempit dalam sebuah dinding maka gambar berupa spektrum cahaya diproyeksikan ke sebuah layar. Spektrum yang terbentuk di layar menunjukkan pola intensitas yang diharapkan: Spektrum memiliki pusat vertikal dengan intensitas paling tinggi yaitu sangat terang tepat di seberang celah sempit atau slit tersebut. Intensitas cahaya berkurang saat kita semakin menjauh dari titik celah sempit tersebut dengan kata lain kecerahan menurun saat kita bergerak jauh dari posisi tepat di seberang celah kecil tersebut [seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.4].



Gambar 1.4. Percobaan Young dengan satu slit (sumber: Ball, 2001).

72

Atas dasar ini, maka kita akan berpikir bahwa jika kita memiliki dua celah kecil (bukan satu), maka berdasarkan hasil percobaan dengan satu celah, kita seharusnya mendapatkan spektrum dengan dua titik yang memiliki intensitas tinggi atau dua titik terang. Kemudian intensitas terus berkurang saat kita bergerak menjauh dua titik celah sempit itu. Namun ternyata itu tidak terjadi. Yang kita peroleh saat melewatkan berkas cahaya melewati dua titik celah sempit adalah serangkaian daerah terang dan gelap bergantian, dengan wilayah paling terang di antara dua celah sempit tersebut, dan daerah terang juga semakin menjauh dari titik celah sempit semakin berkurang intensitasnya (lihat Gambar 1.5).



Gambar 1.5. Percobaan Young dengan dua slit (sumber: Ball, 2001).

Young berpendapat bahwa ini menunjukkan fenomena yang dikenal sebagai interferensi atau gangguan gelombang. Dan ini sekaligus membuktikan bahwa cahaya mau tidak mau harus diperlakukan sebagai gelombang.

Sejak percobaan Young, sifat cahaya sebagai sebuah gelombang belum secara serius dipertanyakan. Apakah cahaya adalah gelombang transversal atau gelombang longitudinal masih dipertanyakan, tetapi tidak dapat disangkal bahwa cahaya memiliki sifat gelombang. (Cahaya sebenarnya diperlakukan seolah-olah itu adalah gelombang transversal.)

Namun ternyata, ini bukanlah akhir dari cerita perdebatan seputar cahaya. Investigasi lebih lanjut ke dalam perilaku cahaya memunculkan pertanyaan baru yang tidak kalah menantang. Secara khusus, perilaku benda hitam atau *blackbodies* sangat rumit dan bermasalah. *Blackbody* adalah benda yang mampu memancarkan dan menyerap radiasi panas atau kalor dengan sempurna. Makna sempurna di sini harus diperjelas sebab kenyataannya tidak ada di dunia nyata ini benda yang sempurna.

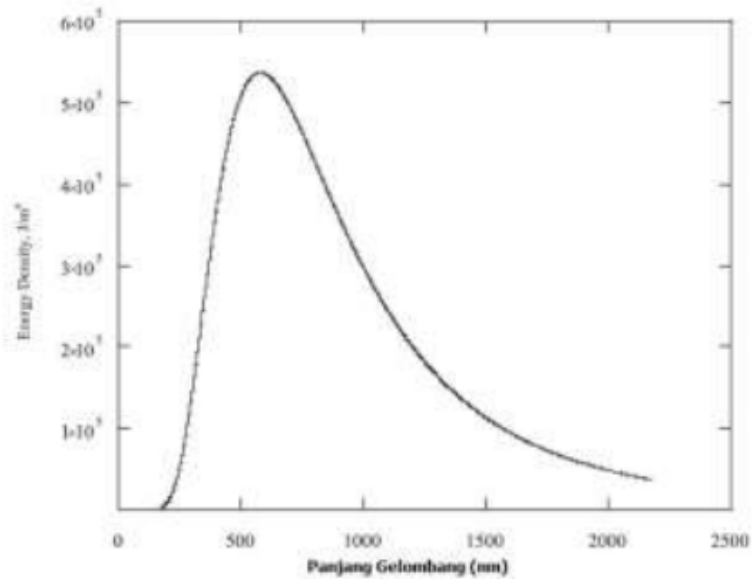
Meskipun demikian cukup mudah untuk membuat benda yang karakteristiknya mendekati benda hitam atau *blackbody*. Misalnya

76) ngan membuat sebuah kotak kecil yang dicat putih kemudian di salah satu dindingnya dibuat lubang kecil. Maka lubang ini berfungsi sebagai jalan masuk radiasi cahaya dan ketika kalor radiasi dari cahaya memasuki lubang kotak tersebut maka kalor radiasi dipantulkan berulang-ulang (beberapa kali oleh dinding kotak dan setelah pemantulan ini hampir dapat dikatakan tidak ada lagi kalor radiasi yang tersisa (semua kalor radiasi telah diserap di dalam kotak). Dengan kata lain, lubang telah berfungsi untuk menyerap semua radiasi kalor yang datang padanya. Akibatnya lubang akan tampak hitam.

Kembali ke pengertian benda hitam. Bisa jadi sebagian dari kita berfikir bahwa benda hitam mampu memancarkan kembali seluruh cahaya (sempurna) yang datang kepadanya pada semua panjang gelombang. Kenyataannya ternyata tidak. Proses pemancaran (emisi) kembali cahaya yang datang kepada benda hitam sepenuhnya tergantung kepada suhu dan panjang gelombang dalam relasi yang sangat rumit dan kompleks. Ini seperti ditunjukkan di Gambar 1.5. Para ilmuwan di akhir abad ke-19 tidak dapat menjelaskan fenomena ini. Namun demikian barangkali, salah satu upaya paling sukses yang pernah dicoba untuk menjelaskan fenomena emisi benda hitam adalah hukum Rayleigh-Jeans, yang memiliki ekspresi sebagai berikut:

$$d\rho = \left(\frac{8\pi kT}{\lambda^4}\right) d\lambda \quad [1.1]$$

Di mana $d\rho$ adalah densitas atau kerapatan energi dari cahaya yang dipancarkan (yang berhubungan dengan Intensitas), k adalah konstanta Boltzmann, T adalah suhu absolut atau suhu mutlak, dan $d\lambda$ adalah interval panjang gelombang. Hanya saja persamaan di atasnya cocok dengan pengukuran eksperimental untuk wilayah panjang gelombang yang panjang, tetapi tidak cocok untuk panjang gelombang yang pendek seperti terlihat di Gambar 1.6.



Gambar 1.6. Plot intensitas cahaya yang diemisikan atau dipancarkan oleh benda hitam versus panjang gelombang. Suhu benda hitam adalah 5000 K. Ilmu sains klasik belum mampu menjelaskan mengapa emisi benda hitam memiliki diagram distribusinya seperti ini.

Pada bulan Desember 1900 M, seorang fisikawan Jerman Max Planck (1858-1947) mengajukan sebuah persamaan yang sesuai dengan keseluruhan plot, tidak hanya satu sisi yaitu sesuai untuk semua panjang gelombang yang panjang dan pendek (kelak Max Planck dikenal sebagai bapak teori kuantum). Planck berteori bahwa karena cahaya berinteraksi dengan materi, materi itu sendiri harus berperilaku seperti osilator kecil. Planck mengusulkan agar osilator ini tidak bisa memiliki nilai energi E yang sembarangan, tetapi sebaliknya memiliki nilai energi E yang spesifik yang terkait dengan frekuensi ν yang ditentukan dari osilasinya dengan persamaan sebagai berikut:

$$E = h\nu \quad [1.2]$$

Di mana h adalah konstanta proporsionalitas yang sekarang dikenal sebagai konstanta Planck. Dengan asumsi ini dan menggunakan beberapa hukum termodinamika, Planck menurunkan persamaan berikut untuk menghitung densitas energi:

$$d\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \right) d\lambda \quad [1.3]$$

Dengan menggunakan persamaan di atas maka bisa dibuat plot densitas energi berdasarkan hasil perhitungan menggunakan persamaan Planck. Plot ini kemudian dibandingkan dengan plot densitas energi hasil eksperimen menggunakan benda hitam. Ternyata hasilnya sangat mirip. Ini menunjukkan persamaan Planck dan asumsi Planck berhasil divalidasi keabsahannya.

Meski demikian beberapa ilmuwan, kemudian, menolak karya Planck dan menganggap apa yang dicapai oleh Planck sebagai permainan matematika belaka tanpa nilai ilmiah yaitu hanya membuat persamaan matematika yang mampu memprediksi kurva plot densitas energi hasil eksperimen benda hitam.

Ada banyak pertanyaan tentang apakah ada makna fisik yang riil untuk persamaan Planck yang membuat relasi antara energi dan frekuensi. Kemudian datanglah bukti yang membuat persamaan Planck terlihat punya relasi dengan hasil eksperimen. Adalah Albert Einstein (1879-1955), pada tahun 1905, menerapkan persamaan Planck $E = h\nu$ untuk cahaya itu sendiri dengan berteori bahwa cahaya dengan frekuensi tertentu akan memiliki energi yang tertentu pula yang sesuai dengan persamaan Planck. Einstein kemudian menggunakan teori ini untuk menjelaskan efek fotoelektrik, di mana logam dapat memancarkan elektron ketika cahaya dengan panjang gelombang tertentu menyinari permukaan metal tersebut.

Dengan demikian, Einstein pada akhirnya sampai pada kesimpulan bahwa cahaya berperilaku seperti partikel energi dan kata "foton" akhirnya diciptakan oleh fisikawan asal Amerika Serikat G. N. Lewis (1875-1946) untuk menggambarkan fenomena "partikel" cahaya.

Kemudian, pada tahun 1923, Arthur Compton (1892-1962) seorang fisikawan asal Amerika Serikat, menunjukkan bahwa hamburan monokromatik sinar X menggunakan grafit menghasilkan beberapa sinar X yang panjang gelombangnya bergeser ke panjang gelombang yang sedikit lebih panjang. Compton menggunakan temuannya ini sebagai bukti untuk menyatakan bahwa foton memiliki momentum selain energi. Jenis material apa yang memiliki energi dan

momentum? Tentu saja jawabannya adalah partikel. Dengan demikian, ada banyak bukti untuk mendukung gagasan bahwa cahaya bertindak seperti partikel.

Akhirnya, jika kita datanya apakah jadi kesimpulannya cahaya itu partikel atau gelombang? Bahkan saat ini untuk mengakomodasi dualisme cahaya sebagai partikel dan sebagai gelombang maka diciptakanlah istilah "*wavicle*" singkatan dari *wave* dan *particle*.

Bisa jadi pertanyaan untuk memilih hitam putih apakah cahaya itu gelombang atau partikel merupakan pertanyaan yang tidak tepat dan kurang bijak. Mungkin lebih bijak jika kita memposisikan cahaya apakah itu sebagai partikel atau gelombang tidak hitam putih atau lebih tepat sebaiknya dilihat dalam konteksnya. Jika kita berbicara sifat cahaya dari sisi bahwa faktanya cahaya memiliki panjang gelombang, frekuensi kemudian sifat interferensi dan sejenisnya (dan itu sudah dibuktikan dalam lintasan kiprah banyak ilmuwan sebelumnya) maka kita dapat mengatakan cahaya sebagai gelombang. Tapi saat kita berbicara bahwa faktanya cahaya juga memiliki energi dan momentum tertentu maka cahaya saat itu diposisikan sebagai partikel.

Lintasan sejarah ilmu pengetahuan masih terus berjalan ke depan dan bisa jadi dengan kontribusi yang masih terus berlangsung dari riset tak kenal lelah para ilmuwan suatu saat nanti kita bisa mendefinisikan secara lebih tepat makhluk seperti apa sebenarnya cahaya itu. Mungkin raihan ilmu pengetahuan di masa depan pada akhirnya bisa juga menjawab keingintahuan mereka yang masih penasaran apakah cahaya itu gelombang atau partikel?

1.4. Mekanika Kuantum dan Spektroskopi

Teori kuantum cahaya, seperti yang dikemukakan oleh Planck dan ditafsirkan oleh Einstein, benar-benar mengubah cara sains memandang molekul, atom, dan sub-atomik alam semesta ini. Perubahan dalam perspektif ini begitu mendalam dan luar biasa dan mampu mengubah sejarah sains sehingga tahun 1900 M, yaitu tahun ketika Planck mengajukan teori untuk menjelaskan radiasi benda hitam, dianggap sebagai garis pemisah antara Sains Klasik dan Sains Modern.

Dalam 25 tahun pertama abad ke-20, ada beberapa kemajuan yang berhasil dicapai. Struktur nuklir atom berhasil diungkap oleh seorang fisikawan bernama Ernest Rutherford (1871-1937), kemudian Niels Bohr (1885-1962) mengusulkan model atom hidrogen di mana sudut momentumnya berhasil terkuantisasi, dan pada tahun 1923 M seorang fisikawan asal Perancis bernama Louis de Broglie (1892-1987) mengusulkan hubungan untuk panjang gelombang partikel materi yang tergantung kepada nilai konstanta Planck dan momentum linear dari partikel tersebut (Jika cahaya bisa memiliki sifat partikel, mengapa partikel tidak dapat memiliki sifat gelombang?):

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad [1.4]$$

42

Di mana h adalah konstanta Planck dan p adalah momentum linear dari partikel. Ini merupakan awal dari perkembangan mekanika kuantum. Sebagai kesimpulan, jika ada sebuah partikel yang sangat kecil maka partikel itu memiliki momentum yang sangat kecil, dan ini berimplikasi bahwa partikel yang sangat kecil haruslah memiliki "panjang gelombang" yang besar. Ini sebagai konsekuensi dari persamaan di atas di mana ukuran partikel sebagai penyebut di persamaan di atas. Maka jika kita ingin memahami bagaimana gerak partikel yang sangat kecil maka kita harus mempertimbangkan faktor panjang gelombang ke dalam kajian partikel tersebut.

2

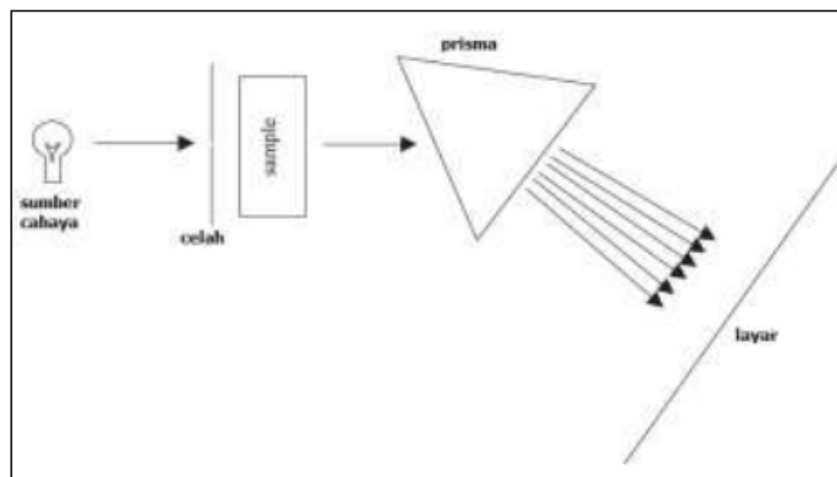
Pada tahun 1925–1926 M, Erwin Schrödinger (1887-1961) dan Werner Heisenberg (1901-1976) secara terpisah mengembangkan model baru untuk menjelaskan perilaku elektron di dalam atom dan molekul. Meskipun kedua model yang mereka kembangkan secara matematis setara namun mayoritas ilmuwan menggunakan model yang dikembangkan oleh Schrödinger. Schrödinger mendalilkan bahwa perilaku sistem terkandung dalam ekspresi yang disebut sebagai sebuah fungsi gelombang. *Wavefunctions* atau fungsi gelombang harus memiliki batasan matematika tertentu dan harus memenuhi persamaan diferensial parsial, yang disebut persamaan Schrödinger persamaan, yang secara alami menghasilkan energi dari sistem.

Untuk sebagian besar sistem fisik yang relevan, energi sistem akhirnya terkuantisasi, yaitu, ia memiliki nilai tertentu. Secara khusus, persamaan Schrödinger bisa digunakan untuk memprediksi spektrum atom hidrogen, dan bisa juga diterapkan untuk memahami spektrum atom dan molekul lain.

Para ilmuwan telah mempelajari spektrum cahaya sejak Newton berhasil menunjukkan keberadaan spektrum ini. Pada tahun 1802, William Wollaston — diikuti pada tahun 1814 oleh Joseph Fraunhofer — mencatat beberapa garis gelap dalam spektrum matahari, dengan demikian tanpa sadar menemukan apa yang kita kenal saat ini sebagai analisis spektroskopi.

47

Sekitar tahun 1859–1860, ilmuwan Jerman Robert Bunsen (1811-1899) dan Gustav Kirchhoff (1824-1887) menemukan spektroskop, alat untuk mempelajari spektrum cahaya secara sistematis. Diagram spektroskop sederhana ditunjukkan pada Gambar 1.7. Cahaya dari sumber dilewatkan melalui sampel dan kemudian melalui prisma (atau, secara bergantian, melalui prisma yang dapat diputar/*rotatable* dan kemudian melalui sampel), dan kemudian diproyeksikan ke layar. Atau dengan cara lain, sebuah sampel dapat dipanaskan sampai mencapai suhu tinggi dan cahaya yang dipancarkan oleh sampel akan dilewatkan melalui prisma dan kemudian diproyeksikan ke layar.



Gambar 1.7. Skema sederhana dari alat spektroskop Bunsen dan Kirchhoff. Cahaya dari beberapa sumber melewati celah, sampel, dan prisma sebelum diproyeksikan ke layar.

Dengan mengamati berbagai sampel dengan spektroskop, Bunsen dan Kirchhoff mampu menunjukkan bahwa setiap elemen menyumbangkan suatu karakteristik serangkaian panjang gelombang cahaya yang diserap (untuk sampel yang menyerap cahaya) atau, ketika cahaya dilepaskan oleh sampel panas, satu set karakteristik panjang gelombang cahaya dilepaskan. Jadi, Bunsen dan Kirchhoff menemukan spektroskopi sebagai sebuah metode untuk menentukan elemen apa yang hadir dalam sebuah sampel.

Singkatnya, Bunsen dan Kirchhoff kemudian berhasil mengidentifikasi dua elemen baru, Rubidium dan Cesium (keduanya nama berasal dari warna garis yang sangat terang dalam spektrum emisi masing-masing saat diproyeksikan menggunakan alat spektroskop (merah untuk Rubidium dan biru untuk Cesium). Unsur Indium juga dinamai sesuai dengan garis indigo yang muncul di spektrum emisi. Thallium ditemukan dan berhasil diidentifikasi berkat spektrum uniknya oleh William Crookes (1832-1919) pada tahun 1861, dan namanya berasal dari kata Yunani Thallos, yang berarti "ranting hijau." Helium juga berhasil terdeteksi secara spektroskopi pada spektrum matahari di tahun 1868 oleh seorang ahli astronomi asal Perancis bernama Pierre Janssen (1824-1907), dan akhirnya senyawa ini benar-benar berhasil ditemukan di bumi oleh seorang ahli kimia asal Skotlandia bernama William Ramsay (1852-1916) pada tahun 1895. Samarium juga ditemukan secara spektroskopi, oleh François Lecoq de Boisbaudran (1838-1912) pada tahun 1879. Kegunaan spektroskopi dengan sangat cepat terlihat hasilnya dan membantu ilmuwan menemukan banyak senyawa baru yang berguna bagi umat manusia.

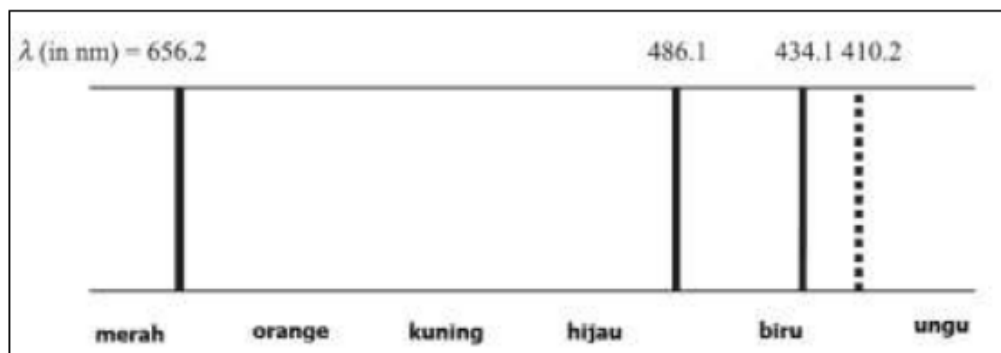
Penggunaan spektroskopi pada akhirnya tidak terbatas pada wilayah gelombang elektromagnetik cahaya tampak, namun dengan cepat menyebar ke daerah lain dari spektrum elektromagnetik. Namun, kemajuan spektroskopi di luar cahaya tampak terkendala sampai berkembangnya fotografi, instrumental, dan alat elektronik yang mampu mendeteksi foton yang tidak terlihat (bukan di wilayah cahaya tampak). Saat ini, spektroskopi modern telah mencakup hampir seluruh spektrum elektromagnetik yang ada dari mulai UV-visible spektroskopi hingga ke *far infrared* atau terahertz (THz) spektroskopi.

Dalam perkembangan berbagai gagasan di bidang optik terkait cahaya 54 sifatnya hingga lahirnya sains modern di bidang spektroskopi seperti yang telah dijelaskan di atas, ada satu isu yang berhubungan dengan spektroskopi yang harus diklarifikasi: Apa sebenarnya yang menyebabkan atom atau molekul menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu saja? Atau dari sisi teori kuantum cahaya, mengapa atom dan molekul hanya menyerap atau memancarkan cahaya pada tingkat energi tertentu saja?

Satu yang sangat menarik dan membuat penasaran adalah fakta seputar spektrum hidrogen. Spektrum hidrogen di panjang gelombang wilayah tampak (*visible*) terdiri dari empat baris, seperti yang ditunjukkan di Gambar 1.8. Pada tahun 1885, seorang ahli matematika asal Swiss bernama J. J. Balmer (1825-1898) menunjukkan bahwa garis-garis spektrum hidrogen ini sesuai dengan persamaan berikut:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \quad [1.5]$$

di mana λ adalah panjang gelombang cahaya yang dipancarkan, R adalah konstanta, dan n adalah sebuah bilangan 3, 4, 5, atau 6.



Gambar 1.8. Spektrum emisi hidrogen di daerah cahaya tampak (*visible*).

Setelah proses penyelidikan di wilayah lain dari spektrum gelombang elektromagnetik, rangkaian garis lainnya dapat terdeteksi, dan pada tahun 1890 Johannes Rydberg memformulasikan rumus umum dari persamaan Balmer sebagai berikut:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad [1.6]$$

Di mana n_1 dan n_2 adalah bilangan bulat yang merupakan ciri dari rangkaian garis cahaya. (Satu yang ditemukan Balmer dikenal sebagai seri Balmer.) Karena konstanta R sekarang berlaku untuk setiap rangkaian garis untuk hidrogen spektrum atom, ia diberi label ulang R_H dan disebut konstanta Rydberg.

Mengapa spektrum atom hidrogen sangat sederhana dan mudah dimodelkan? Ilmu sains klasik tidak bisa menjelaskannya. Sampai kemudian teori atom Bohr tentang atom hidrogen muncul pada tahun 1913. Bohr berteori bahwa spektrum hidrogen dapat dijelaskan atas dasar teoritis (dengan berpendapat bahwa momentum angular, seperti energi, juga bisa dikuantifikasi). Namun demikian, penjelasan Bohr masih sangat terbatas — dan salah dalam beberapa detailnya. Penjelasan lengkap dan memuaskan baru muncul saat teori mekanika kuantum lahir pada tahun 1920-an yang mampu menjelaskan secara memuaskan berbagai aspek yang berhubungan dengan spektroskopi. Bahkan perkembangan spektroskopi itu sendiri tidak bisa dipisahkan dari perkembangan ilmu mekanika kuantum.

Meskipun demikian deskripsi lengkap terkait teori mekanika kuantum berada di luar ruang lingkup buku ini. Memang, beberapa orang mungkin berpendapat bahwa "tutorial tentang mekanika kuantum" adalah mustahil! Tetapi yang paling penting adalah seharusnya disadari sekali lagi bahwa spektroskopi itu pada akhirnya dijelaskan secara memuaskan oleh teori mekanika kuantum. Sebenarnya, apakah Anda menyadarinya atau tidak, ketika Anda mengukur spektrum menggunakan sebuah spektrometer, maka Anda sedang melakukan aplikasi dari teori mekanika kuantum!

Pertanyaan Bab 1

1. Jelaskan pengertian ilmu spektroskopi!
2. Jelaskan pengertian materi menurut Empedocles!
3. Jelaskan konsep cahaya sebagai gelombang!
4. Apa yang dimaksud dengan cahaya sebagai partikel?

Pustaka Bab 1

Bab 2

CAHAYA DAN INTERAKSINYA DENGAN MATERI

Tujuan Perkuliahan:

Setelah mengikuti perkuliahan di Bab 2 ini maka mahasiswa diharapkan dapat:

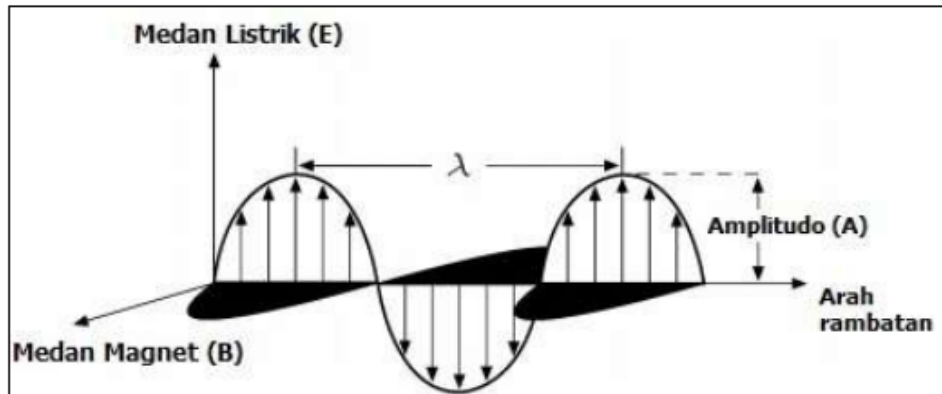
1. Menyebutkan beberapa sifat penting gelombang cahaya.
2. Menyebutkan dan memahami perbedaan absorpsi, transmisi cahaya, refleksi cahaya dan polarisasi cahaya.
3. Menyebutkan definisi polarisasi cahaya tipe s dan tipe p.
4. Memilih bahan sampel holder yang tepat untuk pengambilan spektra sesuai dengan rentang panjang gelombang yang diinginkan.

2.1. Sifat Gelombang Cahaya

Dalam banyak hal, cahaya berperilaku seperti gelombang. Sehingga banyak sifat gelombang yang juga kemudian digunakan untuk memahami perilaku cahaya. Menurut persamaan Maxwell/James Clerk Maxwell (1831 - 1879), cahaya tersusun dari medan listrik dan magnet yang berosilasi melewati ruang hampa pada kecepatan konstan tertentu sebesar c . Medan listrik dan medan magnet tersebut saling tegak lurus, dan keduanya (medan listrik dan medan magnet) tegak lurus terhadap arah rambat cahaya (lihat Gambar 2.1).

Medan listrik dan medan magnet keduanya memiliki properti berupa arah dan nilai tertentu, sehingga keduanya dapat diperlakukan sebagai besaran vektor. Sangat menarik untuk dicatat bahwa cahaya memiliki

2 aspek yang perilakunya mirip dengan sifat partikel: pertama adalah aspek energinya (fakta yang disimpulkan oleh Max Planck) dan kedua adalah aspek momentum (pertama kali diamati oleh Arthur Compton pada tahun 1923).



Gambar 2.1. Presentasi cahaya sebagai gelombang.

Dengan menganggap cahaya sebagai gelombang maka, perilaku cahaya dapat dijelaskan dengan menggunakan pendekatan persamaan matematika. Salah satu cara yang paling sederhana untuk menggambarkan besarnya medan listrik (**E**) dan magnetik (**B**) adalah dengan menggunakan persamaan umum yang melibatkan fungsi sinus:

$$\mathbf{E} = A_e \sin\left(\frac{2\pi z}{\lambda} - 2\pi vt\right) \quad [2.1]$$

$$\mathbf{B} = A_b \sin\left(\frac{2\pi z}{\lambda} - 2\pi vt\right) \quad [2.2]$$

Di mana A_e dan A_b merupakan besar amplitudo dari medan listrik dan medan magnet yang terlibat, λ adalah panjang gelombang cahaya dan v adalah frekuensi cahaya. Variabel z mewakili posisi di sepanjang sumbu rambatan cahaya (Diasumsikan bahwa cahaya bergerak di sepanjang sumbu z), dan t adalah waktu.

Secara teoritis, rasio antara parameter A_e/A_b sama dengan c , jadi medan listrik memiliki amplitudo yang jauh lebih besar daripada medan magnet. Persamaan [2.1] dan [2.2] menghubungkan bagaimana amplitudo medan listrik dan medan magnet nilainya bervariasi

tergantung dengan waktu t dan jarak z . Seperti halnya gelombang apa pun, maka kecepatan cahaya (dengan simbol c) sama dengan frekuensi cahaya (ν) dikalikan dengan panjang gelombangnya (λ):

$$c = \nu \cdot \lambda \quad [2.3]$$

Biasanya, proses absorpsi atau penyerapan cahaya dan proses emisi atau pancaran cahaya di bidang spektroskopi tergantung pada kemampuan dalam mengukur intensitas gelombang cahaya, karena untuk gelombang cahaya, intensitas tersebut terkait dengan amplitudo (Untuk gelombang secara umum, amplitudo terkait dengan energi. Planck menyimpulkan bahwa energi cahaya terkait dengan frekuensi. Semua bentuk atau jenis spektroskopi membutuhkan kemampuan untuk membedakan berbagai energi cahaya yang berbeda-beda).

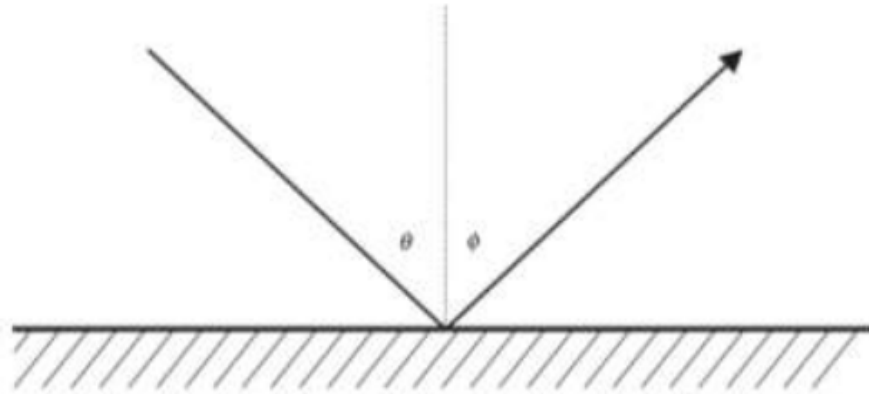
Semua sifat atau properti gelombang cahaya yang sudah dibahas seperti frekuensi, panjang gelombang, fase, amplitudo, intensitas cahaya, energi dan polarisasi cahaya merupakan objek perhatian dari para peneliti di bidang spektroskopi di saat melihat interaksi antara cahaya dengan materi. Seandainya semua sifat tersebut tidak ada satu pun yang berubah saat cahaya berinteraksi dengan materi maka ilmu spektroskopi menjadi sesuatu yang mustahil diwujudkan. Di sinilah pentingnya pemahaman yang tepat dan pemilihan properti gelombang cahaya yang tepat untuk diamati oleh seorang peneliti di bidang spektroskopi sehingga diperoleh informasi yang valid terkait interaksi antara gelombang cahaya dengan sebuah materi atau benda tertentu.

2.2. Interaksi Cahaya dengan Materi atau Benda

Sebagian besar informasi yang kita ketahui terkait dengan alam semesta ini berhasil diperoleh melalui proses interaksi antara cahaya dan materi. Secara garis besar, interaksi antara cahaya (gelombang elektromagnetik) dan materi melalui tiga proses sebagai berikut: saat cahaya mengenai materi maka cahaya itu sebagian akan diserap (*absorbed*), diteruskan (*transmitted*) dan dipantulkan (*reflected*). Hanya itu. Meskipun secara detail, ada sebagian cahaya yang dihamburkan (*scatter*) tapi dalam jumlah yang relatif kecil dan bisa diabaikan. Sehingga secara matematis dapat dituliskan sebagai berikut:

$$I_0 = I_r + I_t + I_a \quad [2.4]$$

Di mana I_0 adalah cahaya datang, I_r adalah cahaya yang dipantulkan (*reflected*), I_t adalah cahaya yang diteruskan (*transmitted*) dan I_a adalah cahaya yang diserap (*absorbed*). Ketiga proses tersebut berlangsung secara bersamaan. Meskipun setelah ini kita akan membahas ketiga proses tersebut secara terpisah.



Gambar 2.2. Proses pemantulan cahaya melalui sebuah bidang (sumber: Ball, 2001).

a. Refleksi Cahaya (Pantulan)

Secara sederhana refleksi atau fenomena pantulan cahaya terjadi ketika seberkas cahaya jatuh mengenai sebuah permukaan. Menurut definisi yang lebih ketat maka yang dimaksud dengan proses pemantulan cahaya adalah sebuah proses di mana sejumlah foton diserap dan kemudian **di**antulkan kembali dengan jumlah foton yang sama dan sudut pantul **sama dengan sudut datang cahaya**. Perhatikan **Gambar 2.2 yang memperlihatkan bagaimana proses pemantulan cahaya terjadi**.

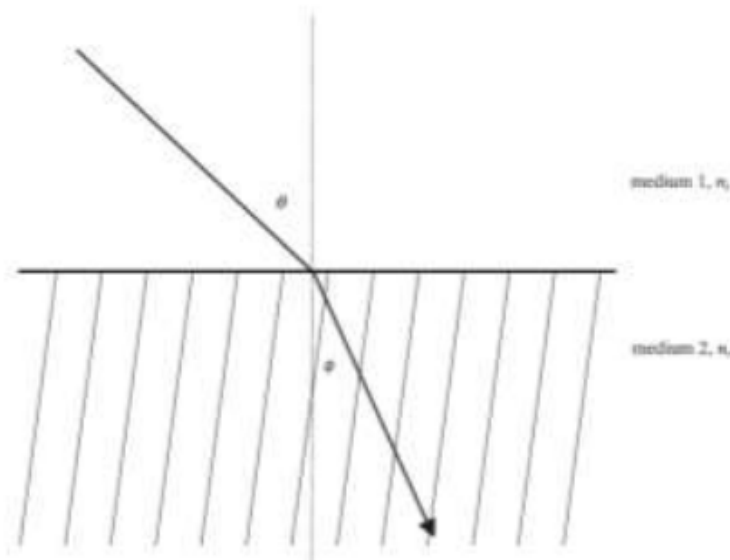
b. Transmisi Cahaya

Semua materi atau benda memiliki karakteristik untuk meneruskan sebagian spektrum elektromagnetik yang melewati benda atau materi tersebut. Sebagai contoh, sebagian besar materi atau benda bahkan bersifat seluruhnya transparan terhadap sinar X yaitu meneruskan semua cahaya atau sinar X yang melewati materi atau benda tersebut. Kemudian sebagian materi yang lain menyerap sebagian cahaya inframerah yang melewatinya dan meneruskan sebagian yang lainnya.

Meskipun proses rambatan cahaya berlangsung pada kecepatan konstan di ruang hampa (dan kecepatan cahaya di ruang hampa dianggap sebagai konstanta fundamental dari alam semesta), maka proses rambatan cahaya berlangsung dengan kecepatan yang berbeda-beda tergantung pada media yang dilalui oleh cahaya tersebut. Sebagai contoh, kecepatan cahaya di media air adalah sekitar 2.25×10^8 m/s sedangkan kecepatan cahaya di media ruang hampa udara sebesar 3.00×10^8 m/s. Sehingga dapat dikatakan kecepatan cahaya lebih lambat di media air dibandingkan dengan ruang hampa udara.

Nah karena kecepatan cahaya berbeda tergantung kepada media yang dilaluinya maka sebagai konsekuensinya, saat cahaya masuk dari media yang satu ke media yang lain yang berbeda dengan sudut datang cahaya tertentu maka cahaya akan sedikit berbelok dan inilah yang kemudian dikenal sebagai fenomena pembiasan cahaya atau refleksi cahaya. Fenomena ini pertama kali diamati dan diukur oleh seorang filsuf Yunani bernama Ptolemy. Lebih jauh fenomena pembiasan cahaya kemudian berhasil dikuantifikasi di tahun 1621 oleh Snell dan dikenal sebagai hukum Snell yang secara matematis digambarkan sebagai berikut:

$$n_i \sin \theta = n_r \sin \phi \quad [2.5]$$



Gambar 2.3. Proses terjadinya pembiasan cahaya dengan mengikuti hukum Snell (sumber: Ball, 2001).

Di mana kedua sudut dapat dilihat di Gambar 2.3. Indeks bias n didefinisikan sebagai hasil bagi kecepatan cahaya di dalam ruang hampa udara dibagi dengan kecepatan cahaya di dalam media (dengan cara ini maka semua indeks bias haruslah bernilai lebih dari 1).

$$n = \frac{c}{v} \quad [2.6]$$

Di mana v adalah kecepatan cahaya di media dan c adalah kecepatan cahaya di ruang hampa udara.

c. Absorpsi Cahaya

Pada panjang gelombang tertentu, sebuah medium yang secara normal dapat mentransmisi atau meneruskan cahaya juga memiliki kemampuan untuk menyerap cahaya. Dalam keadaan seperti itu, foton menjadi “hancur” dan energinya diubah menjadi sebuah proses atomik atau molekul seperti perubahan orbit sebuah elektron, bergetar atau berputarnya sebuah molekul secara berbeda-beda, atau beberapa efek lainnya.

Biasanya, satu atau beberapa panjang gelombang dari cahaya yang diserap menunjukkan karakteristik dari bahan atau materi yang menyerap cahaya itu. Di sinilah letak kekuatan sebenarnya dari ilmu spektroskopi, yaitu kemampuan untuk membedakan berbagai bentuk materi atau bahan karena masing-masing bahan atau materi memiliki spektrum cahaya terserap yang unik yang berbeda untuk setiap bahan atau materi.

Untuk proses spektroskopi yang paling sederhana, dua tingkat energi yang berbeda akan terlibat dan nantinya nilai dari perbedaan antara tingkat energi tersebut yaitu ΔE berkorelasi dengan frekuensi cahaya yang diserap dengan pendekatan rumus *Bohr's Frequency Condition*:

$$\Delta E = h\nu \quad [2.7]$$

Di mana h adalah tetapan konstanta Plank dan ν adalah frekuensi cahaya yang diserap. Untuk kondisi bahan yang mudah menyerap cahaya, nilai dari indeks biasanya sangat kompleks dan ditulis ulang secara matematis sebagai berikut:

$$\hat{n} = n - i\kappa \quad [2.8]$$

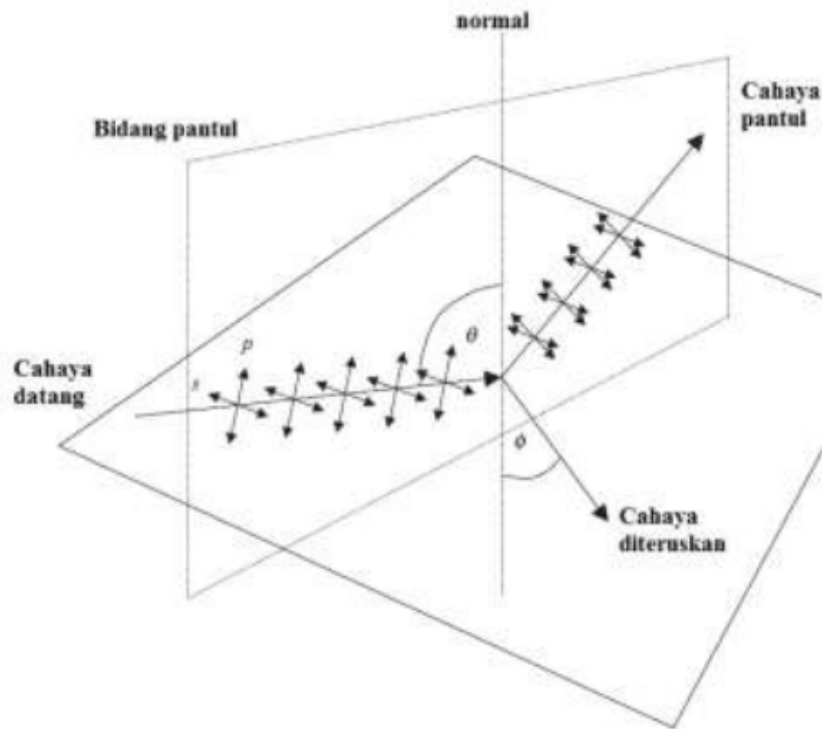
Di mana \hat{n} adalah indeks bias kompleks dan κ adalah faktor penguatan yang berkorelasi dengan koefisien absorptansi α . Koefisien absorptansi adalah inti dari ilmu spektroskopi. Nilai koefisien absorptansi berhubungan dengan nilai seberapa besar cahaya diserap oleh setiap panjang gelombang. Hubungan antara intensitas cahaya yang diserap dan koefisien absorptansi merupakan hubungan yang sangat sederhana dan biasanya diekspresikan dalam bentuk hukum Beer Lamberts.

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha cl \quad [2.9]$$

Di mana I_0 adalah intensitas cahaya datang (awal) dan I merupakan intensitas cahaya akhir setelah cahaya melewati sampel. Kemudian c adalah konsentrasi sampel (jangan tertukar dengan simbol c untuk kecepatan cahaya). Kemudian l adalah panjang sampel. Hukum Beer-Lambert atau disingkat hukum Beer merupakan dasar yang membentuk hampir semua jenis spektroskopi yang ada saat ini.

d. **Polarisasi Cahaya**

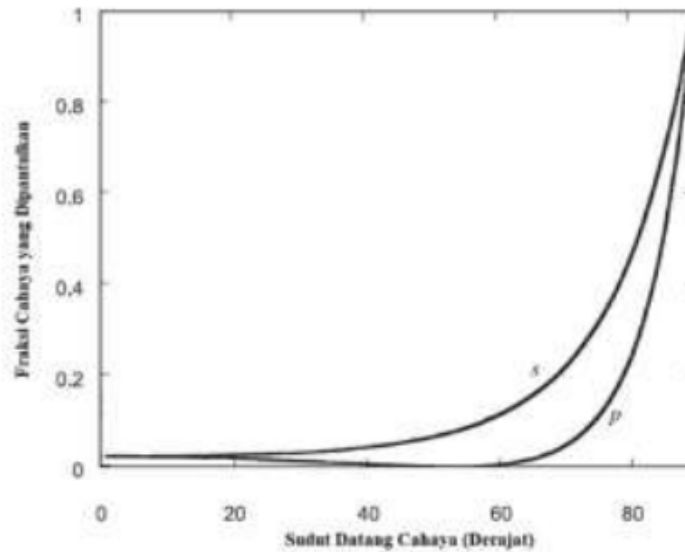
Seperti telah dijelaskan sebelumnya cahaya polarisasi acak yang terjadi pada proses pemantulan cahaya dapat dijelaskan menggunakan dua tipe polarisasi yaitu polarisasi tipe s dan polarisasi tipe p. Perhatikan Gambar 2.4 untuk definisi polarisasi tipe s dan tipe p. Polarisasi tipe s merupakan komponen medan listrik yang tegak lurus dengan bidang pantul sedangkan polarisasi tipe p merupakan komponen medan listrik yang paralel dengan bidang pantul.



Gambar 2.4. Definisi polarisasi tipe s dan tipe p (sumber: Ball, 2001).

Pada kasus di mana bidang pantul tidak hanya memantulkan cahaya tapi juga meneruskan sebagian cahaya maka proses pantulan dan transmisi cahaya terjadi secara bersamaan. Jika tidak ada cahaya yang diserap (*absorbed*) maka kita dapat menghitung berapa jumlah cahaya yang dipantulkan dan berapa jumlah cahaya yang diteruskan.

Gambar 2.5 menunjukkan hubungan antara sudut datang cahaya dengan fraksi cahaya yang dipantulkan baik berupa nilai polarisasi tipe s maupun polarisasi tipe p. Terlihat pada sudut Brewster ~ 53.1 derajat, cahaya polarisasi tipe p sepenuhnya diteruskan dan tidak ada fraksi yang direfleksikan (sumber: Ball, 2001).



Gambar 2.5. Plot yang menunjukkan cahaya refleksi polarisasi tipe s dan tipe p versus sudut datang cahaya. Cahaya datang dari medium yang jarang ($n=1.00$) menuju medium yang lebih padat ($n= 1.33$). Terlihat pada sudut Brewster ~ 53.1 derajat, cahaya polarisasi tipe p sepenuhnya diteruskan dan tidak ada fraksi yang direfleksikan (sumber: Ball, 2001).

e. Beberapa Material yang Transparent di Daerah Spektra Tertentu

Salah satu yang harus dikuasai oleh seorang peneliti ketika mempersiapkan riset di bidang spektroskopi adalah cermat dan tepat dalam memilih bahan dan alat yang sesuai dengan karakteristik jenis spektroskopi yang hendak digunakan. Salah satunya adalah tepat dalam memilih bahan sampel holder seperti kuvet dan sebagainya.

Sebagai contoh. Adalah tidak tepat menggunakan kuvet *UV-visible* untuk digunakan di spektrometer infrared. Mengapa? Meskipun pada prakteknya bisa saja Anda melakukannya, namun jika Anda menginginkan spektrum yang berkualitas di daerah panjang gelombang $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ (mid infrared) maka sebaiknya Anda tidak menggunakan kuvet *UV-visible*. Ini karena bahan yang digunakan untuk membuat kuvet *UV-visible* merupakan bahan yang dapat menyerap panjang gelombang mid infrared antara $3000-150 \text{ cm}^{-1}$. Sehingga saat Anda menggunakan kuvet ini maka sebagian besar gelombang mid infrared akan diserap oleh kuvet bukan oleh sampel.

Sebaliknya bahan seperti KRS-5 merupakan bahan yang transparent di daerah mid infrared. Tapi KRS-5 memiliki warna merah orange yang menarik dan karena itu tidak bisa digunakan sebagai sampel holder untuk pengukuran menggunakan UV-visible spektroskopi. Begitu pula dengan senyawa ZnSe. Senyawa ini meneruskan gelombang infrared sehingga bisa digunakan sebagai sampel holder di infrared spektroskopi tapi karena warna senyawa ini orange maka aplikasi senyawa ini untuk UV-visible spektroskopi menjadi sangat terbatas.

Apa poin penting dari pembahasan ini? Jika Anda membutuhkan sampel holder untuk sampel Anda seperti kuvet misalnya (untuk sampel larutan) maka Anda harus memperhatikan bahan atau material dari sampel holder tersebut. Beberapa bahan bersifat transparent atau meneruskan sebagian besar gelombang elektromagnetik pada panjang gelombang tertentu. Seperti contoh di atas. Sehingga tergantung kepada jenis spektroskopinya maka Anda harus memperhatikan bahan atau material apa saja yang transparent di daerah spektroskopi yang sedang Anda gunakan. Sehingga kadang sebuah kuvet yang dibuat dengan bahan tertentu hanya berguna di daerah spektroskopi tertentu dan tidak berguna atau bahkan direkomendasikan untuk tidak dipakai di daerah spektroskopi yang lain.

Jika Anda menggunakan *UV-Visible* spektroskopi maka Anda bisa saja menggunakan sampel holder atau kuvet yang relatif murah berbahan plastik misalnya. Hanya saja kuvet ini hanya cocok digunakan untuk mengambil spektrum di daerah *visible* saja (400-700 nm) dan tidak bisa mencakup daerah ultraviolet (UV) (190-400 nm). Untuk mengukur spektrum di daerah UV maka Anda harus menggunakan kuvet berbahan kuarsa atau Silika misalnya yang bersifat transparent baik di UV maupun di *visible*. Meskipun harganya relatif lebih mahal dibandingkan kuvet berbahan plastik.

Pemilihan bahan yang tepat tidak hanya berlaku untuk bahan sampel holder tapi bisa juga untuk pemilihan bahan lensa, cermin dan lain sebagainya yang harus disesuaikan dengan daerah panjang gelombang yang sedang dikaji. Prinsipnya adalah memilih bahan yang bersifat transparent di daerah panjang gelombang yang sedang dikaji. Ini untuk memastikan bahwa panjang gelombang yang sedang dikaji tidak

diserap oleh material alat optik seperti oleh sampel holder atau oleh lensa.

32

Pertanyaan Bab 2

1. Jelaskan apa yang dimaksud dengan absorpsi cahaya?
2. Jelaskan perbedaan polarisasi tipe s dan tipe p!
3. Jelaskan apa yang dimaksud dengan hukum Beer Lamberts?
4. Mengapa kuvet plastik tidak tepat digunakan untuk pengukuran absorbansi di panjang gelombang ultraviolet?

Pustaka Bab 2

Bab 3

SPEKTROMETER

Tujuan Perkuliahan:

60

Setelah perkuliahan di Bab 3 ini maka mahasiswa diharapkan dapat:

1. Memahami dan menjelaskan pengertian dan perbedaan antara spektrometer absorpsi dan emisi.
2. Memahami dan menjelaskan pengertian dan perbedaan antara spektrometer dispersif dan Fourier transform (FT).
3. Menjelaskan prinsip kerja monokromator dan interferometer.
4. Menjelaskan prinsip dispersi dan interferensi cahaya.

3.1. Pendahuluan

Untuk menghasilkan sebuah spektrum maka spektrometer merupakan salah satu alat yang harus ada selain sumber cahaya atau lampu (untuk beberapa kasus, spektrometer dibedakan dari sumber cahaya yang dipasang terpisah). Dalam bab ini, kita akan secara khusus membahas seputar spektrometer. Di dalam bab ini kita akan membahas perbedaan antara spektrometer absorpsi dan spektrometer emisi. Selain itu juga dibahas perbedaan antara spektrometer dispersif dan spektrometer Fourier transform (FT).

3.2. Spektrometer absorpsi dan emisi

Dilihat dari sisi arah perubahan energi, maka proses emisi dan absorpsi merupakan dua proses yang saling berlawanan. Dalam kasus absorpsi maka yang terjadi adalah proses penyerapan sejumlah foton oleh atom atau molekul yang kemudian menyebabkan terjadinya

sebuah proses. Sedangkan pada proses emisi yang terjadi adalah akibat berlangsungnya sebuah proses maka sejumlah foton dilepaskan/dipancarkan. Meskipun dalam beberapa kasus seperti di Raman spektroskopi kedua proses tersebut yaitu emisi dan absorpsi bisa berlangsung secara bersamaan.

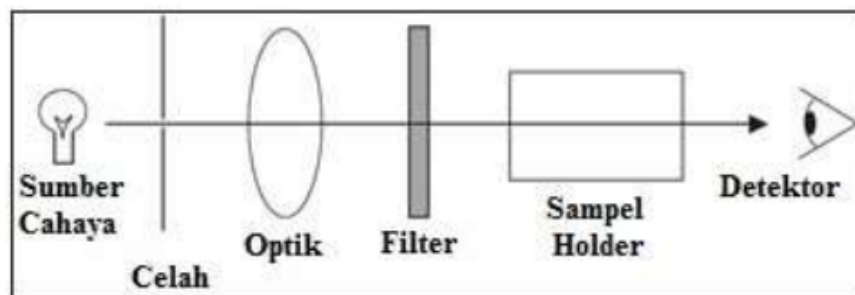
Dalam kedua proses tersebut yaitu emisi dan absorpsi, faktor penting yang harus dipertimbangkan adalah terkait energi foton dan berapa banyak foton dari setiap energi yang terlibat. Ukuran berapa banyak foton dari setiap energi yang terlibat inilah yang dikenal sebagai intensitas cahaya.

Spektrometer emisi dan absorpsi sebagian besar terdiri dari komponen yang serupa, tetapi dalam urutan atau orientasi yang berbeda. Untuk kedua spektrometer baik emisi dan absorpsi, terdiri atas komponen-komponen penting sebagai berikut: sumber energi atau foton (lampu), metode diferensiasi energi, sampel yang bisa menyerap (absorpsi) atau memancarkan (emisi) foton, dan detektor. Sumber cahaya atau lampu yang digunakan bisa berupa lampu bohlam, laser, magnetron, synchrotron, atau batang panas keramik. Untuk detektor bisa menjadi penyerap panas sederhana, film fotografi, atau elektronik peka cahaya. Untuk sampel bisa apa saja dan dalam wujud padatan, cairan atau gas. Tergantung wujud sampel maka kita membutuhkan sampel holder yang berbeda. Misalnya kuvet untuk sampel holder sampel dalam wujud cairan.

Apa yang dimaksud dengan metode diferensiasi energi? Metode ini merupakan kunci dari setiap spektrometer dan membedakan satu spektrometer dengan spektrometer yang lainnya. Untuk spektrometer dispersif maka metode diferensiasi energi ini dilakukan oleh alat yang bernama monokromator. Untuk penjelasan lebih lanjut terkait monokromator dapat dilihat di bahasan berikutnya terkait spektrometer dispersif. Monokromator inilah yang nantinya menjadi kunci spektrometer dispersif yang kemudian mengatur energi mana yang akan diserap atau dipancarkan oleh sampel.

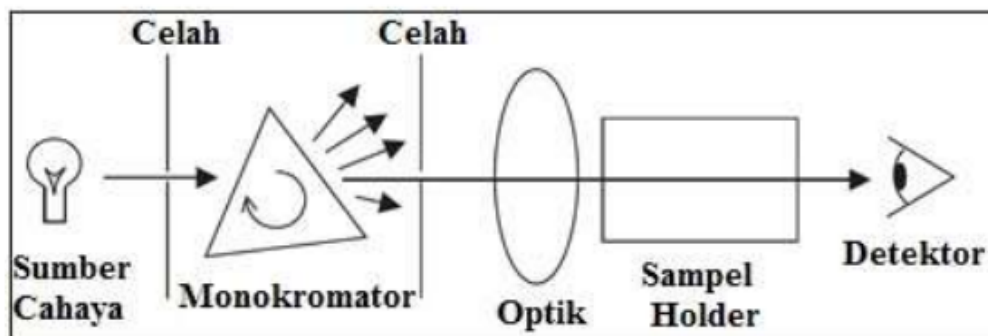
Gambar 3.1 merupakan contoh susunan optik untuk sebuah *colorimeter* sederhana yang terdiri atas sebuah sumber cahaya (lampu), monokromator berupa filter yang mengatur panjang gelombang mana yang boleh lewat dan yang diblok, sampel dan detektor. Detektor pada

colorimeter berfungsi untuk mengukur intensitas cahaya berwarna yang tidak diserap oleh sampel.



Gambar 3.1. Susunan optik dari sebuah *colorimeter* sederhana (sumber: Ball, 2001).

Nah, apa yang membedakan *colorimeter* dengan spektrometer? Sebenarnya spektrometer sederhana sangat mirip dengan *colorimeter*. Bedanya adalah filter pada *colorimeter* kemudian diganti oleh komponen bernama monokromator (biasanya terbuat dari prisma atau kisi difraksi). Sebuah contoh spektrometer sederhana memiliki susunan komponen optik seperti dapat dilihat di Gambar 3.2. Ini merupakan contoh spektrometer absorpsi dan disebut juga spektrometer dispersif karena menggunakan monokromator untuk proses dispersi cahaya.

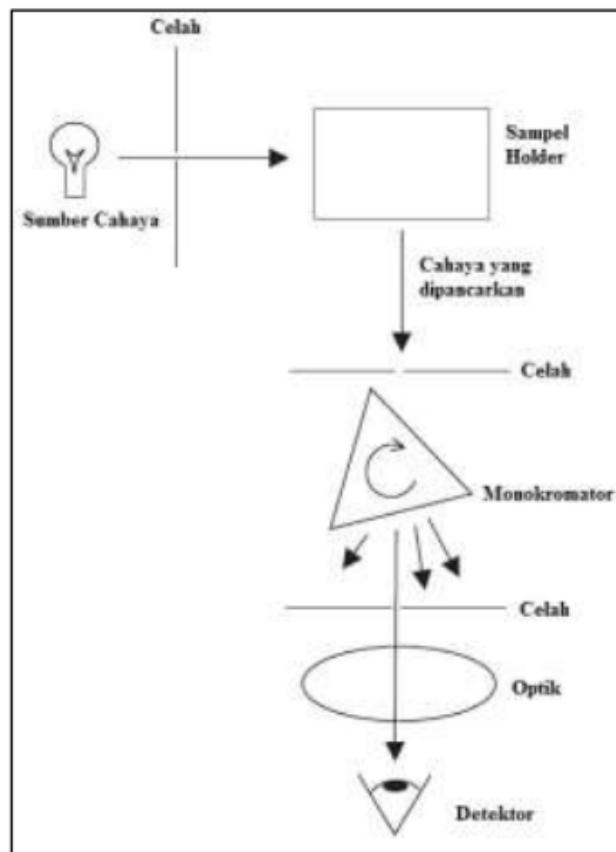


Gambar 3.2. Susunan optik dari sebuah spektrometer absorpsi sederhana (sumber: Ball, 2001).

Detektor dihubungkan dengan monokromator dan menghasilkan sebuah plot yang menunjukkan intensitas cahaya yang sampai di detektor versus posisi monokromator atau panjang gelombang. Inilah yang kemudian dikenal sebagai spektrum atau spektra. Mesin atau alat

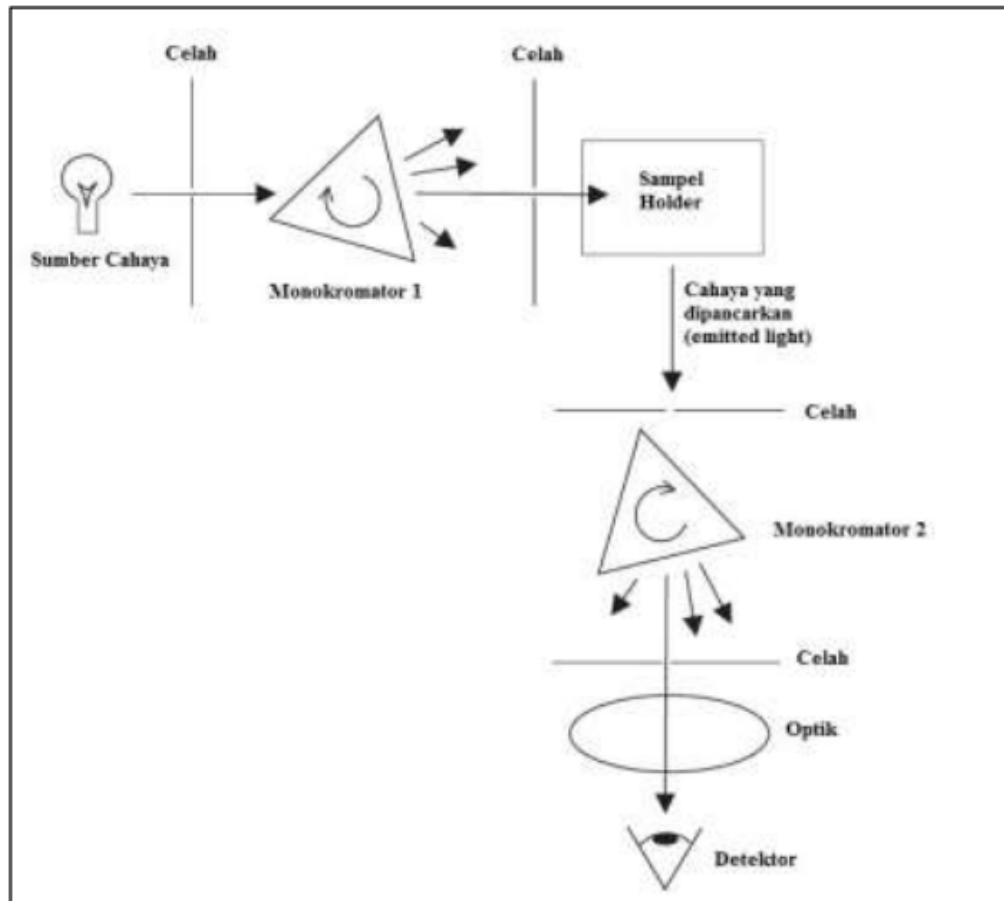
yang mampu menghasilkan spektrum inilah yang dikenal sebagai spektrometer.

Jika spektrometer absorpsi fokus kepada mengukur cahaya yang diserap oleh sampel maka spektrometer emisi fokus kepada cahaya yang datang dari sampel. Dalam banyak kasus, foton berinteraksi dengan sampel kemudian foton tersebut dipancarkan kembali oleh sampel dengan panjang gelombang berbeda (salah satu contohnya adalah *fluorescence* spektroskopi). Nah karena fokus kepada cahaya yang dipancarkan kembali oleh sampel maka monokromator pada spektrometer emisi harus ditempatkan setelah sampel (pada spektrometer absorpsi monokromator diletakkan sebelum sampel) seperti dapat dilihat di Gambar 3.3.



Gambar 3.3. Susunan optik dari sebuah spektrometer emisi sederhana (sumber: Ball, 2001).

Hanya saja dalam banyak kasus juga selain penting untuk menentukan panjang gelombang tertentu yang dipancarkan atau diemisikan oleh sampel maka sangat penting juga untuk menentukan panjang gelombang tertentu yang datang dari sumber cahaya atau lampu. Ide ini melahirkan susunan optik spektrometer emisi dengan dua buah monokromator (double monokromator) seperti tampak di Gambar 3.4.



Gambar 3.4. Susunan optik dari sebuah spektrometer emisi dengan dua monokromator (sumber: Ball, 2001).

Secara komersial baik spektrometer absorpsi maupun spektrometer emisi banyak tersedia dan sangat berguna untuk studi tentang relasi atau hubungan antara cahaya dan materi. Untuk bidang pertanian spektrometer absorpsi yang digunakan oleh Jurusan teknik Pertanian (TEP) Fakultas Pertanian Universitas Lampung (UNILA) di antaranya adalah UV-visible spektrometer (Genesys™ 10S UV-Vis, Thermo Scientific, USA) yang mampu menghasilkan spektra di wilayah UV

dan visible/cahaya tampak (190-700 nm) (lihat Gambar 3.5). Spektrometer ini sudah digunakan untuk studi keaslian kopi bubuk spesialti asal Indonesia, teh dan madu (Suhandy dan Yulia, 2017a; Suhandy dan Yulia 2017b; Yulia dan Suhandy, 2017; Suhandy and Yulia., 2018a; Suhandy dan Yulia, 2018b).



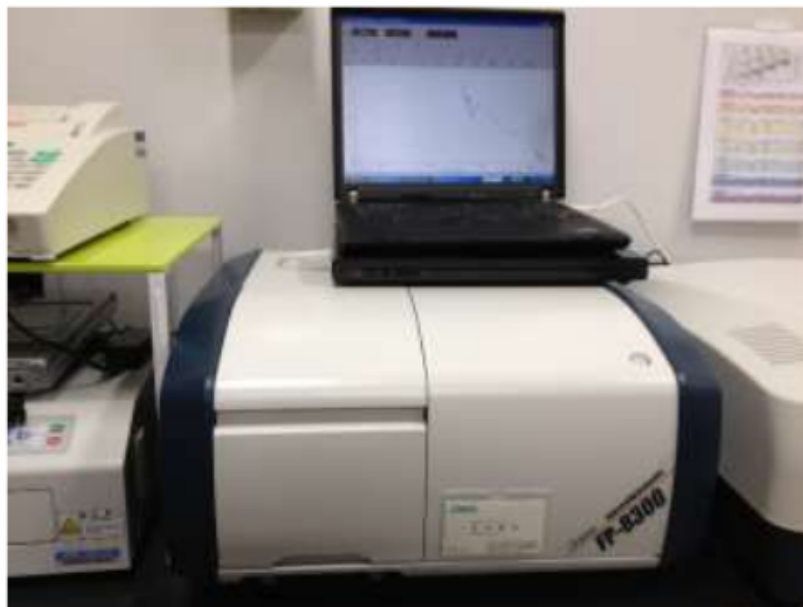
Gambar 3.5. Spektrometer absorpsi UV visible Genesys 10S dari Thermo Scientific.

Jurusan TEP UNILA juga memiliki spektrometer absorpsi USB4000 (Ocean Optics) yang mampu menghasilkan gelombang elektromagnetik di wilayah inframerah dekat (*short wavelength near infrared/SW-NIR*) yaitu 700-1100 nm (lihat Gambar 3.6). Spektrometer ini sangat berguna dan sudah digunakan untuk studi penentuan internal properti dan waktu panen optimal buah mangga, nenas dan sawo (Suhandy, 2009).



Gambar 3.6. Spektrometer absorpsi USB4000 dari Ocean Optics.

Contoh spektrometer emisi adalah spektrometer fluorescence (JASCO model FP-8300, Tokyo, Japan) (lihat Gambar 3.7). Spektrometer ini sudah digunakan di antaranya untuk uji keaslian kopi bubuk luwak dan lanang asal Indonesia (Suhandy and Yulia, 2018c)



Gambar 3.7. Spektrometer emisi FP-8300 dari JASCO.

3.3. Spektrometer Dispersif vs. Fourier transform

3.3.1. Spektrometer Dispersif

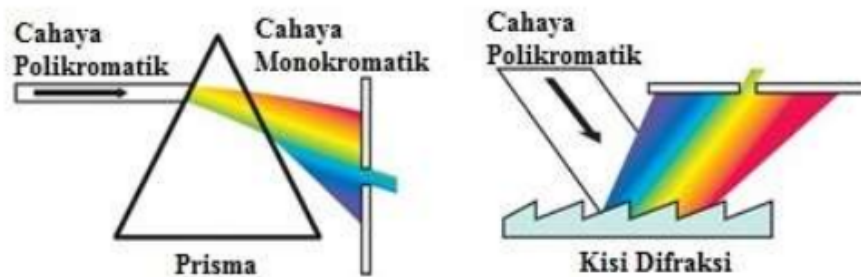
Spektrometer tipe dispersif mulai muncul pada tahun 1940-an. Meskipun desain spektrometernya masih sederhana, kemunculan spektrometer dispersif ikut membantu mempopulerkan penggunaan spektroskopi inframerah sebagai teknik analisis umum untuk karakterisasi senyawa organik di laboratorium. Di tahun 1960-an mulai dikembangkan spektrometer jenis baru yang memiliki mekanisme yang jauh berbeda dengan spektrometer dispersif. Itulah yang kemudian dikenal sebagai spektrometer Fourier Transform (FT). Namun karena harganya yang sangat mahal waktu itu dan membutuhkan komputer yang cukup besar maka penggunaan spektrometer FT sangat terbatas hanya untuk penelitian dan belum populer. Dengan perkembangan instrumentasi yang lebih baik dan kemajuan di bidang komputer sehingga mampu melakukan perhitungan Fourier transform dengan cepat, saat ini spektrometer FT semakin populer dan harganya semakin terjangkau. Saat ini spektrometer FT telah menjadi adalah spektrometer standar untuk analisis dan karakterisasi senyawa organik di banyak laboratorium modern.

10

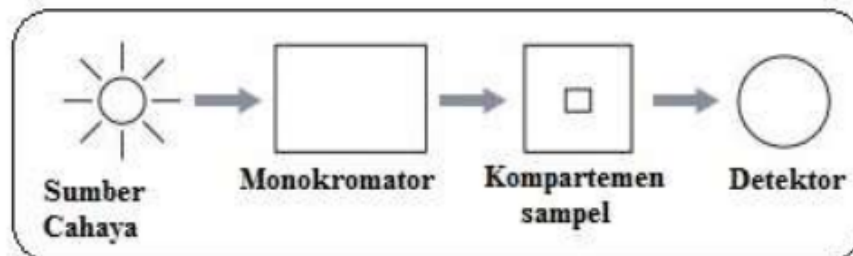
Secara umum dapat dikatakan bahwa spektrometer merupakan alat yang digunakan untuk mengukur spektrum cahaya setelah cahaya tersebut melewati sampel yang sedang diamati. Untuk mendapatkan spektrum cahaya yang diinginkan maka spektrometer bekerja dengan mekanisme tertentu. Salah satunya dengan mekanisme dispersi cahaya atau penguraian cahaya. Ini yang kemudian dikenal sebagai spektrometer dispersif atau *dispersive spectrometer*.

Penguraian cahaya atau dispersi cahaya salah satunya dapat dilakukan oleh sebuah prisma di mana cahaya datang berupa cahaya polikromatik kemudian diuraikan menjadi beberapa komponen cahaya monokromatik seperti dapat dilihat di Gambar 3.8. Tidak hanya prisma, proses dispersi cahaya juga bisa dilakukan menggunakan alat optik bernama *diffraction grating* atau kisi difraksi. Keduanya yaitu prisma dan *diffraction grating* bisa juga disebut sebagai monokromator yaitu alat yang mampu mengubah cahaya polikromatik menjadi beberapa komponen cahaya monokromatik.

Gambar 3.9 merupakan contoh diagram sistem optik untuk spektrometer dispersif yang digunakan untuk spektrometer UV-Vis. Secara umum spektrometer dispersif yang sederhana (simpl) memiliki bagian-bagian sebagai berikut: sumber cahaya (lampu), holder sampel (kuvet), unit pendispersi cahaya atau monokromator (prisma atau grating) dan detektor (diode array dan sebagainya). Dengan adanya komponen pendispersi cahaya ini maka pengukuran nilai intensitas setiap panjang gelombang menjadi sangat mungkin dilakukan.



Gambar 3.8. Prinsip dispersi cahaya oleh sebuah prisma dan kisi difraksi (diadaptasi dari: <https://www.shimadzu.com>).



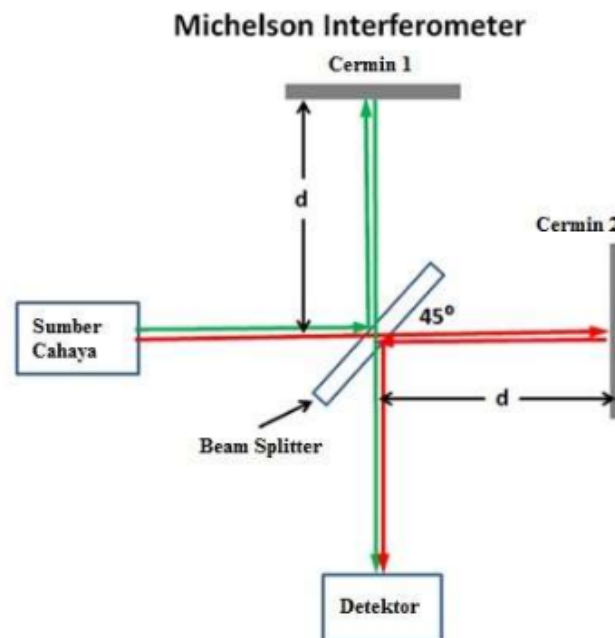
Gambar 3.9. Diagram sederhana untuk spektrometer dispersi menggunakan monokromator (diadaptasi dari: <https://www.shimadzu.com>).

3.3.2. Spektrometer Fourier Transform (FT)

Jika spektrometer dispersif mengandalkan monokromator untuk menghasilkan spektrum maka spektrometer FT bekerja dengan menggunakan mekanisme interferometer untuk menghasilkan sebuah spektrum. Interferometer ditemukan pertama kali oleh seorang

ilmuwan bernama Albert Abraham Michelson (1852-1931) yang di tahun 1907 menjadi peneliti Amerika pertama yang berhasil meraih anugerah Nobel. Bagaimana detail sistem kerja interferometer?

Prinsip kerja interferometer Michelson adalah interferensi cahaya. Interferensi cahaya merupakan perpaduan antara dua gelombang cahaya. Nah, interferensi cahaya atau perpaduan cahaya ini akan menghasilkan pola gelap dan terang. Jika kedua gelombang yang dipadukan itu memiliki fase yang sama maka akan terjadi interferensi konstruktif (saling menguatkan) sehingga nantinya akan terbentuk pola terang, sedangkan jika kedua gelombang yang dipadukan itu tidak mempunyai fase yang sama maka akan terjadi interferensi destruktif (saling melemahkan) sehingga terbentuk pola gelap.



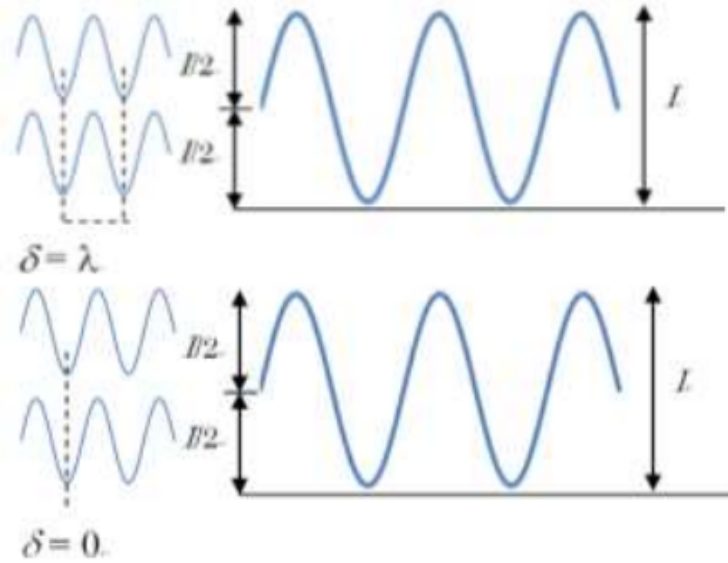
Gambar 3.10. Prinsip kerja Michelson interferometer (diadaptasi dari: <https://www.mpoweruk.com/figs/Michelson-Interferometer.htm>).

Perhatikan Gambar 3.10. Pertama berkas cahaya akan ditembakkan dari sebuah sumber cahaya (lampu), kemudian oleh permukaan *beam splitter* (pembagi berkas) cahaya tersebut akan terbagi menjadi dua (garis merah dan garis hijau). Garis hijau merupakan komponen cahaya yang dipantulkan oleh beam splitter ke cermin 1 (cermin yang

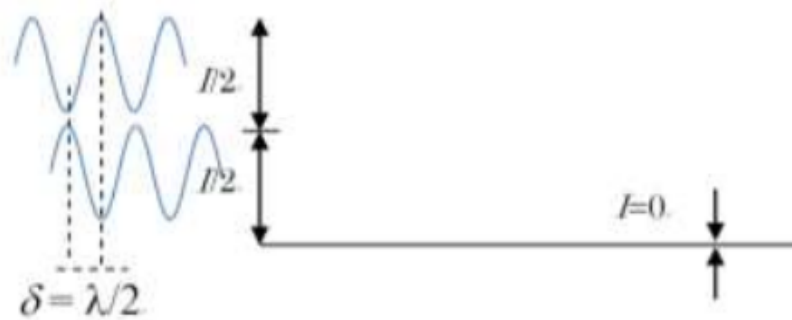
tetap atau fix sehingga jaraknya tetap). Ini yang disebut sebagai *reflected beam*. Garis merah merupakan komponen cahaya yang diteruskan oleh *beam splitter* ke cermin 2 (cermin yang dapat bergerak maju mundur sehingga jaraknya tidak tetap). Ini yang disebut sebagai *transmitted beam*. Kedua komponen cahaya merah dan hijau setelah dipantulkan cermin 1 dan 2 akan kembali bergabung dan sampai ke detektor. Berkas cahaya gabungan itu yang dikenal sebagai sinyal interferogram (bisa konstruktif bisa destruktif).

Dengan adanya gerak maju mundur dari cermin 2 maka jarak yang ditempuh oleh berkas cahaya yang dipantulkan oleh cermin tetap dan cermin bergerak dan berinterferensi di *beam splitter* menjadi berbeda (jarak d tidak sama). Ini yang kemudian dikenal sebagai parameter *optical path difference* (OPD) atau *optical retardation* (δ). Nah jika jarak kedua berkas cahaya yang dipantulkan itu (d) sama maka dikatakan OPD sama dengan 0 dan kondisinya kedua berkas cahaya saling menguatkan dan terjadilah interferensi yang konstruktif. Sebaliknya jika OPD tidak sama dengan 0 maka kedua berkas saling melemahkan dan terjadi interferensi destruktif.

Gambar 3.11 menunjukkan contoh interferensi konstruktif. Untuk interferensi konstruktif maka nilai maksimalnya tercapai jika nilai *optical retardation* (δ) = 0, λ , 2λ , 3λ dan seterusnya. Gambar 3.12 menunjukkan contoh interferensi destruktif. Untuk interferensi destruktif maka nilai minimal diperoleh untuk nilai *optical retardation* (δ) = $1/2\lambda$, $3/2\lambda$, $5/2\lambda$ dan seterusnya.

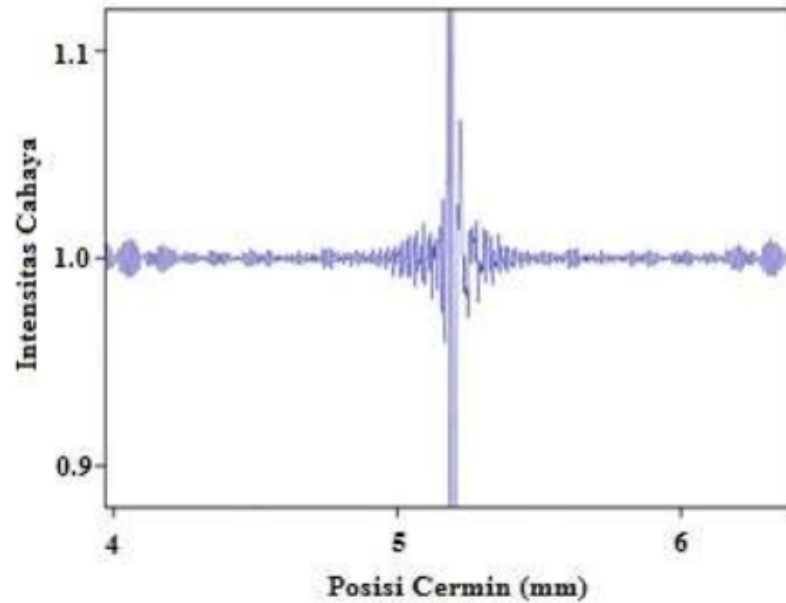


Gambar 3.11. Contoh interferensi konstruktif dengan nilai intensitas maksimal.



Gambar 3.12. Contoh interferensi destruktif dengan nilai intensitas minimal.

Gambar 3.13 merupakan salah satu contoh interferogram hasil pengukuran interferensi cahaya dari sebuah interferometer. Ini merupakan data awal yang menunjukkan bagaimana posisi cermin bergerak maju dan mundur menghasilkan pola interferensi yang berbeda. Pada gambar tersebut, intensitas paling tinggi di tengah diperoleh pada posisi cermin ZPD (*zero path difference*).



Gambar 3.13. Contoh interferogram hasil pengukuran FT spektrometer (sumber: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:FTIR-interferogram.svg>).

Nah data yang masih awal ini harus ditransformasikan menjadi data spektrum yang menghubungkan antara intensitas cahaya dengan panjang gelombang atau frekuensi. Di sinilah peran dari algoritma Fourier transform (FT) yang mengubah data interferogram yang berbasis waktu (*time domain*) menjadi spektrum berbasis frekuensi (*frequency domain*) seperti dapat dilihat di Gambar 3.14. Perkembangan teknik Fourier transform dengan adanya fast Fourier transform (FFT) oleh J.W. Cooley and John Tukey telah mempercepat perhitungan transformasi dari spektra *time domain* ke *frequency domain* dan pada akhirnya mempercepat popularitas penggunaan spektrometer FT.



Gambar 3.14. Proses transformasi spektrum dari time domain ke frekuensi domain menggunakan Fourier Transform (FT) (sumber dari: <https://community.plm.automation.siemens.com>).

79

Pertanyaan Bab 3

1. Jelaskan apa yang dimaksud dengan spektrometer!
2. Apakah perbedaan mendasar antara spektrometer absorpsi dan emisi!
3. Jelaskan prinsip kerja spektrometer dispersif secara umum!
4. Apa perbedaan mendasar antara spektrometer dispersif dan spektrometer Fourier Transform (FT)!

Pustaka Bab 3

Bab 4

APA ITU SPEKTRUM

Tujuan Perkuliahan:

44

Setelah mengikuti perkuliahan di Bab 4 ini maka mahasiswa diharapkan dapat:

1. Memahami dan menjelaskan pengertian spektrum.
2. Memahami bagaimana menampilkan spektrum dengan berbagai variasi sumbu-x dan sumbu-y.
3. Menyebutkan dan menjelaskan beberapa tipe spektroskopi dan representasi spektrumnya.

4.1. Pendahuluan

Spektrum adalah representasi dari radiasi elektromagnetik yang **diserap** atau **dipancarkan** oleh sampel. Kumpulan banyak spektrum disebut sebagai spektra. Representasi ini bisa dalam bentuk berupa plot, diagram di layar komputer, atau dalam bentuk daftar panjang gelombang lengkap dengan nilai intensitasnya (intensitas bisa dalam bentuk nilai absorbansi, nilai transmittansi dan lain sebagainya).

Kata "spektrum" diciptakan oleh ilmuwan **Isaac Newton**, berasal dari bahasa Latin yang memiliki arti "*appearance* atau penampilan." (Kata "**spectre**" yang berarti hantu, berasal dari akar kata yang sama dengan "**spectrum**".) **Isaac Newton** memproyeksikan spektrumnya (atau spektra untuk menyatakan banyak spektrum) di dinding atau layar, dan selama beberapa ratus tahun, sistem proyeksi spektrum ke sebuah permukaan dinding atau layar merupakan sistem representasi spektrum yang terbaik yang bisa dilakukan saat itu.

Dengan perkembangan fotografi dan perkembangan elektronik dan perangkat deteksi listrik, akhirnya spektrum bisa direkam dan disimpan secara permanen. Pada akhirnya, kata "spektrum" saat ini dimaknai sebagai istilah untuk menggambarkan rekaman permanen dari radiasi elektromagnetik yang diserap atau dipancarkan oleh sampel, bukan lagi cahaya putih yang terdispersi seperti yang digambarkan oleh Newton saat pertama kali mengenalkan istilah spektrum.

Dalam bab ini, kita akan memperlakukan spektrum sebagai hasil dari proses pengukuran panjang gelombang / frekuensi / energi cahaya diserap atau dipancarkan oleh sebuah sampel. Dengan pemikiran tersebut, kita akan menemukan bahwa ada beberapa cara yang populer untuk menampilkan spektrum. Meskipun jenis spektroskopi yang berbeda biasanya menampilkan spektrum dalam satu atau dua cara yang umum saja.

4.2. Jenis-Jenis Spektroskopi

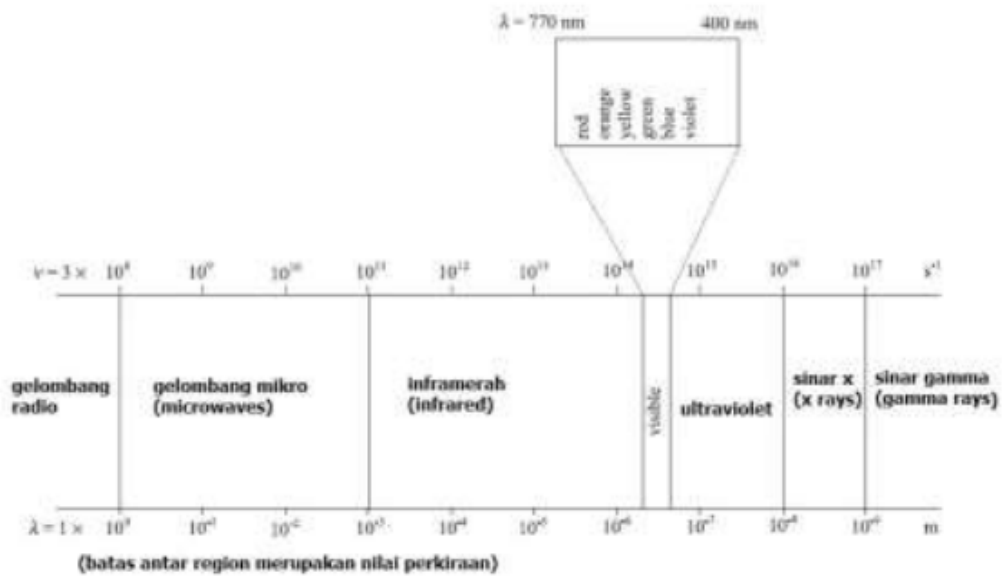
Secara virtual bisa dikatakan bahwa semua spektra pada hakikatnya menunjukkan sebuah plot yang menggambarkan hubungan antara sinyal dan karakteristik cahaya (energi, panjang gelombang, nomor gelombang, frekuensi dan lain sebagainya).

Sinyal tersebut datang dari hasil penyerapan atau emisi foton dari sebuah atom atau molekul, dan disertai dengan adanya perubahan keadaan/posisi atom atau molekul secara bersamaan. Keadaan atau posisi sebuah atom atau molekul ditentukan oleh fungsi gelombang (seperti yang dibahas di bagian mekanika kuantum Bab 1). Secara teknis, sebuah fungsi gelombang tunggal mendefinisikan seluruh keadaan atau posisi sebuah molekul. Namun, sebuah pendekatan yang cukup baik dengan menganggap bahwa perilaku elektron dalam suatu molekul dapat diasumsikan independen dari perilaku inti dalam sebuah molekul, dan perilaku elektron dalam molekul dapat dijelaskan dengan fungsi gelombang mereka sendiri yang terpisah dengan pendekatan rumus sebagai berikut:

$$\psi = \psi_{el} \cdot \psi_{nuc} \quad [4.1]$$

Di mana ψ merupakan fungsi gelombang untuk keseluruhan molekul, ψ_{el} merupakan fungsi gelombang untuk elektron dan ψ_{nuc} merupakan fungsi gelombang untuk inti atom.

Berbagai tipe atau jenis spektroskopi yang berbeda-beda biasanya melibatkan proses molekular yang berbeda dan terpisah satu sama lain. Setiap jenis spektroskopi melibatkan wilayah atau range panjang gelombang tertentu yang spesifik. Dengan kata lain, kita bisa membedakan jenis-jenis spektroskopi dengan menggunakan dua parameter yaitu proses molekular yang terlibat dan range panjang gelombang yang digunakan. Gambar 4.1 menunjukkan pembagian jenis spektroskopi berdasarkan range panjang gelombang yang digunakan. Sebagai contoh, spektroskopi visible atau cahaya tampak melibatkan range panjang gelombang 400-770 nm.



Gambar 4.1. Spektrum gelombang elektromagnetik (sumber: Ball, 2001).

Tabel 4.1 merupakan pembagian jenis spektroskopi berdasarkan proses molekular yang terlibat. Sebagai contoh, jenis spektroskopi *ultraviolet* melibatkan transisi elektronik sedangkan *infrared* merupakan jenis spektroskopi yang melibatkan perubahan vibrasi atau getaran molekular.

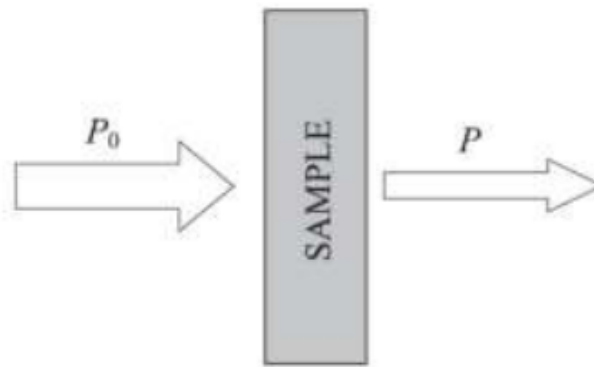
Tabel 4.1 Jenis spektroskopi dan proses molekular yang terlibat (sumber: Ball, 2001).

Region	Tipe spektroskopi	Proses molekular yang terlibat
Gelombang radio (<i>radio waves</i>)	NMR (<i>nuclear magnetic resonance</i>)	Perubahan orientasi spin nuklir (inti atom)
Gelombang mikro (<i>microwave</i>)	ESR (electron spin resonance)	Perubahan orientasi spin elektron
Inframerah atau <i>infrared</i>	Vibrasi/getaran	Perubahan kondisi vibrasi/getaran molekular
Ultraviolet	Transisi elektronik	Perubahan kondisi elektronik dari arom atau molekul
X ray	Transisi elektronik	Perubahan kondisi elektronik

4.3. Plot spektra-Sumbu Y

Seperi dijelaskan sebelumnya bahwa salah satu cara untuk mendeskripsikan hasil pengukuran spektroskopi adalah dengan membuat plot spektra (sumbu X-Y) yang menghubungkan antara panjang gelombang atau satuan yang setara dengannya (nomor gelombang atau frekuensi) di sumbu X dan nilai intensitas transmitan atau absorbansinya di sumbu Y.

Kita mulai contoh yang paling mudah yaitu bagaimana memahami plot spektra dengan sumbu Y berupa nilai transmitan. Perhatikan Gambar 4.2. Sebuah berkas cahaya elektromagnetik P_0 datang dan melewati sampel. Jika berkas cahaya ini sama sekali tidak ada yang diserap oleh sampel maka berkas cahaya yang diteruskan (transmitan) yaitu P sama dengan P_0 ($P_0=P$) dan di sini kita mengabaikan efek hamburan (*reflection*) dan pembiasan (*refraction*) yang mungkin terjadi di permukaan sampel. Jika sampel menyerap sebagian berkas cahaya yang datang maka nilai P lebih kecil dari P_0 ($P<P_0$).



Gambar 4.2. Definisi proses mendapatkan nilai transmitan (T).

Nilai transmitansi atau T didefinisikan sebagai rasio antara P_0 dan P atau secara matematis dinyatakan sebagai:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad [4.2]$$

65

Dari definisi di atas maka dapat disimpulkan bahwa nilai transmitan atau T berkisar antara 0 dan 1. Jika semua cahaya P_0 diserap maka T nilainya 0 dan jika semua cahaya P_0 diteruskan maka T nilainya 1. Biasanya nilai T juga dinyatakan dalam bentuk per seratus (persen) dengan cara nilai T dikali 100 sehingga rumus T menjadi:

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100\% \quad [4.3]$$

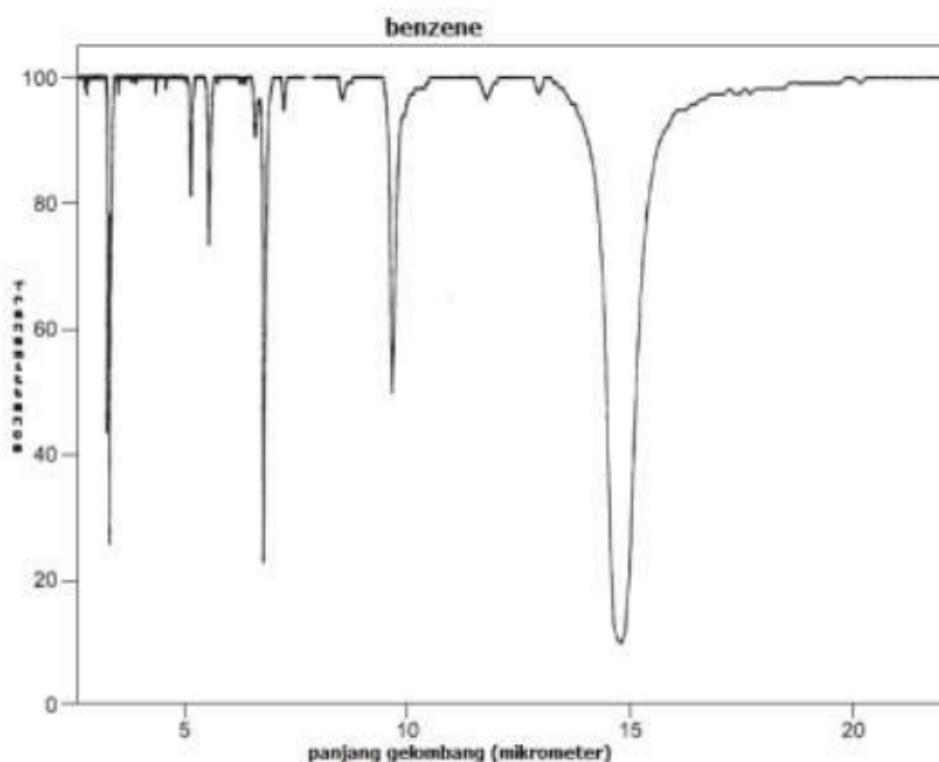
Sehingga dalam bentuk persen maka nilai T berkisar antara 0% dan 100%.

Saat membuat plot spektra dengan sumbu Y sebagai nilai transmitansi maka nilai 100% adalah nilai maksimum dan nilai 0% merupakan nilai minimum. Nilai $T=100\%$ sering dipakai sebagai nilai *baseline* yaitu kondisi di mana berkas cahaya yang melewati sampel seluruhnya diteruskan (tidak ada cahaya yang diserap). Sehingga *baseline* dikenal juga sebagai kondisi tak ada sinyal (sampel).

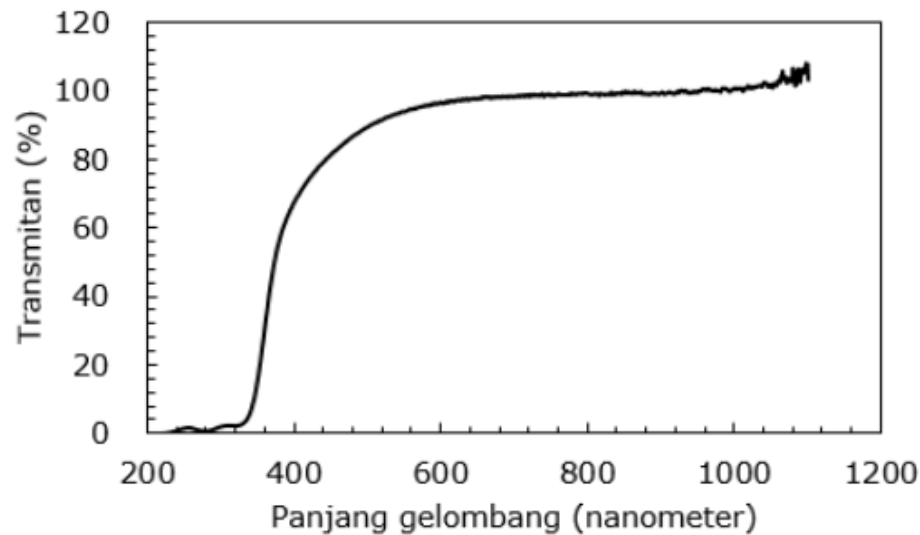
Banyak faktor yang mempengaruhi letak sebenarnya dari sebuah *baseline*. Sehingga sangat mungkin kondisi *baseline* terjadi di mana nilai T tidak sepenuhnya tepat bernilai 100%. Hanya saja, pembahasan

terkait faktor apa saja yang mempengaruhi nilai *baseline* berada di luar jangkauan pembahasan di buku ini.

Gambar 4.3 menunjukkan contoh plot spektrum senyawa benzene dengan nilai transmittan di sumbu Y dan panjang gelombang (dalam mikrometer) di sumbu X. Sedangkan di Gambar 4.4 ditunjukkan juga contoh spektrum kopi luwak (hasil ekstraksi larutan kopi) yang diambil spektrumnya dengan spektrometer UV-Vis (Genesys 10s). Nilai transmittan di sumbu Y dan panjang gelombang (dalam nanometer) di sumbu X.



Gambar 4.3. Plot transmittan dengan satuan mikrometer di sumbu X.



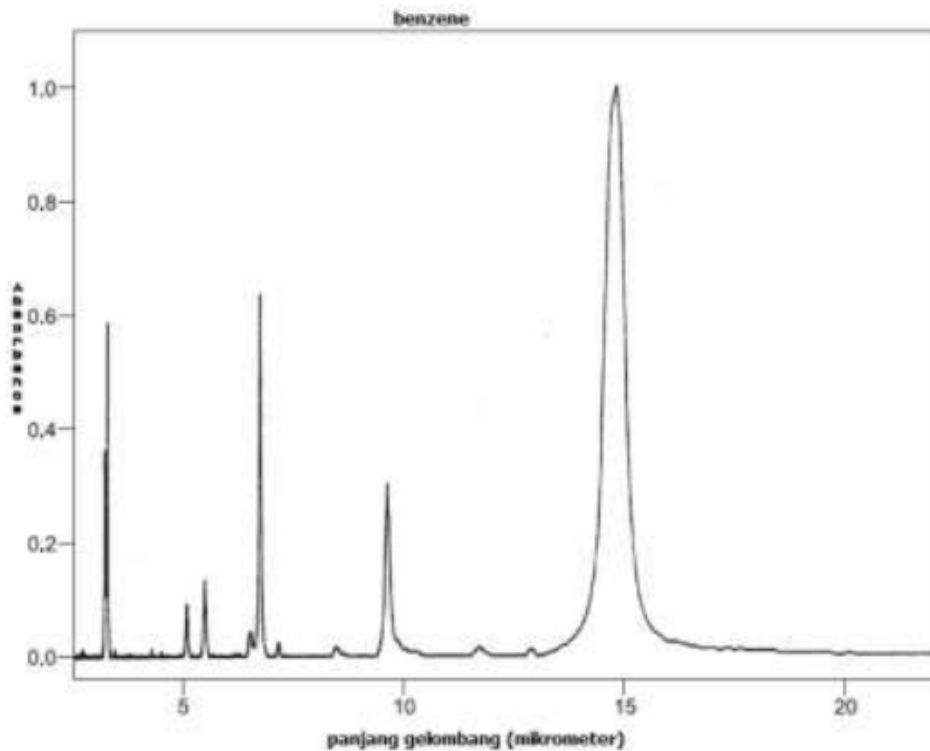
Gambar 4.4. Plot transmitan dengan satuan nanometer di sumbu X.

Sumbu Y dari sebuah plot spektrum selain dapat dinyatakan sebagai nilai transmitan T maka dapat juga dinyatakan sebagai nilai absorbansi A. Absorbansi merupakan nilai negatif dari logaritmik T (P/P_0) atau dapat diekspresikan dalam bentuk persamaan:

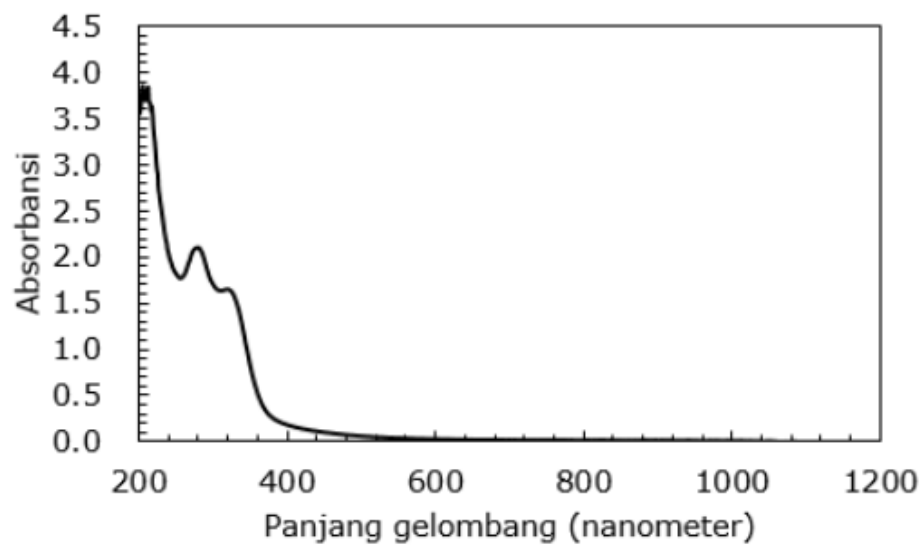
$$A = -\log T = -\log\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad [4.4]$$

Kisaran nilai absorbansi adalah 0 (tak ada berkas cahaya yang diserap oleh sampel) sampai dengan tak hingga (seluruh berkas cahaya diserap oleh sampel).

Di dalam plot absorbansi maka nilai *baseline* terjadi untuk $A=0$. Pada plot spektrum absorbansi, nilai Y paling tinggi biasanya berkisar antara 1, 2 atau 3. Untuk contoh spektrum absorbansi maka dapat dilihat Gambar 4.5 dan 4.6 yang sesungguhnya merupakan spektrum yang sama dengan Gambar 4.3 dan 4.4 dengan mengubah nilai transmitan T menjadi nilai absorbansi A dengan persamaan di atas.



Gambar 4.5. Plot absorbansi dengan mikrometer di sumbu X.



Gambar 4.6. Plot absorbansi dengan nanometer di sumbu X.

Nilai transmittan dan absorbansi berkorelasi secara logaritmik dan bukan secara linear seperti pada persamaan di atas. Tabel 4.2 merangkum relasi beberapa nilai transmitansi dan absorbansinya.

Tabel 4.2 Hubungan antara nilai transmitansi T dan nilai absorbansi A.

Persentase berkas cahaya yang diserap	Nilai transmitansi T	Nilai absorbansi A
0%	1.00	0
90%	0.1	1
99%	0.01	2
99.9%	0.001	3
99.99%	0.0001	4
99.999%	0.00001	5

Tabel 4.2 menunjukkan bahwa jika nilai absorbansi sangat tinggi misalnya A=4 atau A=5 maka hal ini berkorespondensi dengan fakta bahwa sebagai besar atau hampir seluruh cahaya diserap oleh sampel. Biasanya kita harus hati-hati dengan spektrum absorbansi yang sangat tinggi dan ini biasanya berkorelasi dengan sampel yang sangat pekat (jika sampel dalam bentuk larutan). Untuk mengatasinya dapat dilakukan proses pengenceran sampel sebelum dilakukan pengukuran nilai absorbansinya.

Menampilkan plot spektrum dengan nilai absorbansi di sumbu Y memiliki beberapa kelebihan. Nilai absorbansi biasanya berkorelasi secara langsung dengan konsentrasi dari sampel yang sedang diukur spektrumnya. Ini dapat dinyatakan secara matematis dengan persamaan:

$$A = abc \quad [4.5]$$

Nilai *c* adalah konsentrasi dari sampel yang diukur, *b* adalah panjang sampel dan *a* adalah konstanta yang dikenal sebagai absorptivitas (*absorptivity*). Untuk sampel larutan kopi misalnya yang diukur dengan UV-visible spektrometer maka nilai *c* adalah konsentrasi dari larutan kopi, *b* adalah lebar dari sel kuvet dan *a* adalah absorptivitas larutan kopi.

Untuk menyatakan ukuran spektrum yang diserap oleh sebuah sampel maka biasanya dinyatakan dalam bentuk plot transmitansi atau absorbansi yaitu sumbu Y dinyatakan nilainya dengan nilai transmitansi T atau absorbansi A.

Spektra hasil pengukuran NMR (*nuclear magnetic resonance*) biasanya dinyatakan dalam bentuk plot spektra absorbansi (nilai absorbansi di sumbu Y). Hal ini disebabkan medan magnetik dan kondisi resonansi yang terjadi bervariasi nilainya. Spektra hasil pengukuran UV-visible spektroskopi juga dinyatakan dalam bentuk plot absorbansi. Begitu pula hasil pengukuran spektra NIR dan mid infrared spektroskopi.

4.4. Plot spektra-Sumbu X

Hampir sebagian besar teknik spektroskopi baik itu *infrared* atau Raman spektroskopi misalnya, sangat berhubungan dengan bagaimana perhitungan untuk menentukan perbedaan energi antara satu keadaan ke keadaan yang lain dalam sebuah sistem atom atau molekul. Namun demikian, pada kenyataannya, hampir semua teknik spektroskopi yang ada saat ini tidak menggunakan satuan atau unit energi sebagai cara untuk mendeskripsikan perbedaan energi yang terjadi akibat adanya perpindahan atom atau molekul dari satu keadaan ke keadaan yang lainnya. Di dalam sistem internasional (SI) satuan atau unit energi dan perbedaan energi adalah Joule (J). Dan sampai saat ini, pembuatan plot spektrum hasil pengukuran spektroskopi tidak pernah menggunakan satuan energi secara langsung sebagai nilai di sumbu X. Sebagai gantinya, pembuatan plot spektrum untuk nilai di sumbu X menggunakan satuan atau unit yang memiliki hubungan dengan satuan energi ini. Beberapa unit berkorelasi secara proporsional dengan unit energi. Beberapa unit yang lain berkorelasi secara kebalikan dengan unit energi.

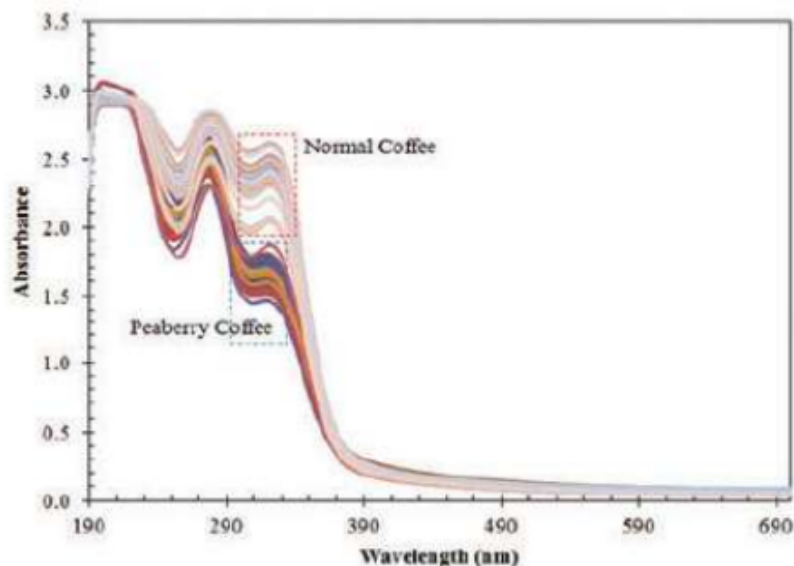
Setiap jenis spektroskopi memiliki cara sendiri dalam penggunaan unit atau satuan di sumbu X dalam pembuatan plot spektrum. Namun yang harus diingat adalah bahwa pemilihan satuan atau unit juga harus memperhatikan aspek kepraktisan dalam penulisan. Misalnya absorbansi molekul CO₂ terjadi pada nomor gelombang 2349 cm⁻¹. Nilai ini setara dengan frekuensi sebesar 7.042 x10¹³/s. Tentu saja walau nilai keduanya sama dilihat dari sisi kepraktisannya penggunaan satuan atau unit nomor gelombang menjadi lebih baik dibanding satuan frekuensi.

Seperti disampaikan oleh Einstein bahwa kecepatan cahaya (c) adalah sebuah bilangan konstan dan merupakan perkalian antara panjang

gelombang (λ) dan frekuensi (ν). Ini dapat dieskpresikan secara matematis sebagai:

$$c = \lambda \nu \quad [4.6]$$

Satuan atau unit panjang gelombang adalah meter. Ini bisa secara mudah kemudian dikonversi menjadi unit turunannya yang lebih mudah dalam aspek penulisan seperti nanometer untuk UV-visible spektroskopi, NIR dan mid infrared spektroskopi. Frekuensi satuan atau unitnya adalah hertz (Hz). Satuan ini sangat umum digunakan di jenis spektroskopi terahertz (THz). Gambar 4.7 menunjukkan contoh penggunaan satuan panjang gelombang (nanometer) sebagai nilai sumbu X sedangkan penggunaan frekuensi/nomor gelombang di sumbu X dapat dilihat di Gambar 4.8 dan 4.9.

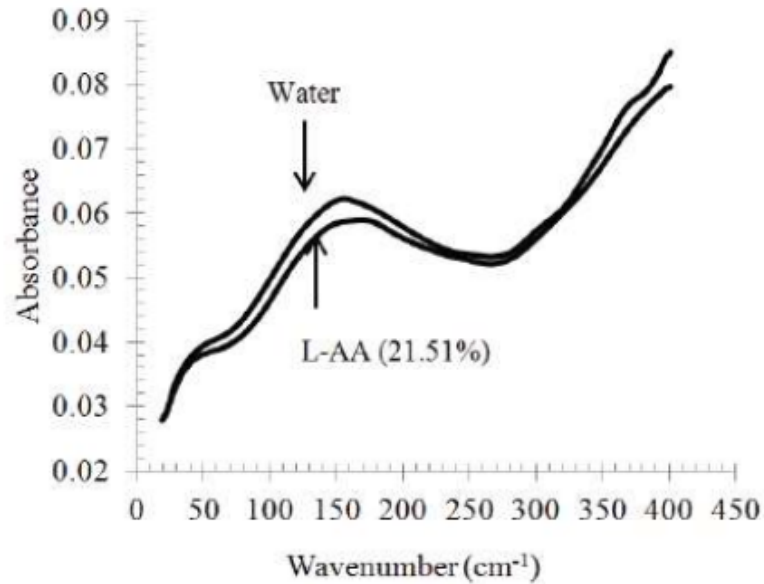


Gambar 4.7. Spektra kopi biasa dan kopi lanang dengan panjang gelombang dalam nanometer sebagai nilai di sumbu X (Suhandy and Yulia, 2017).

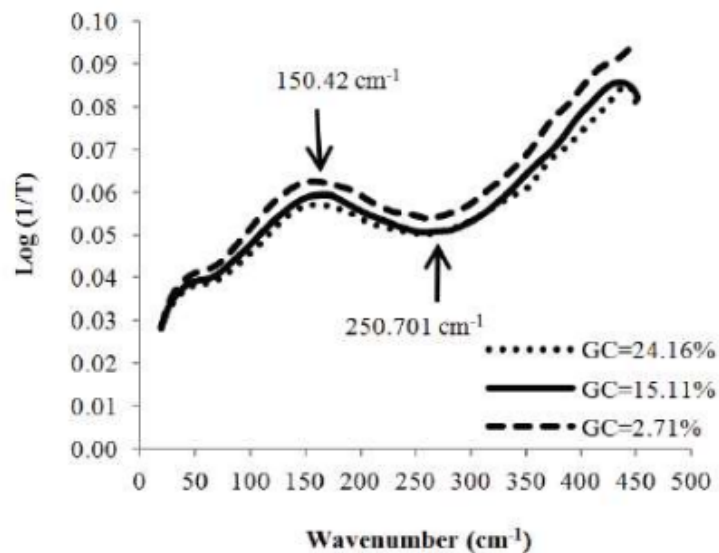
Satuan panjang gelombang merupakan satuan yang memiliki hubungan kebalikan dengan energi. Semakin besar panjang gelombangnya maka energinya semakin kecil. Ada satuan lain yang memiliki sifat proporsional dengan energi yaitu satuan nomor gelombang atau *wavenumber*. Semakin besar nomor gelombang maka energinya semakin besar. Hubungan antara panjang gelombang dan nomor gelombang dinyatakan secara matematis sebagai:

$$\text{Nomor gelombang} = \frac{1}{\lambda} \quad [4.7]$$

Nomor gelombang banyak digunakan sebagai nilai di sumbu X di mid infrared dan terahertz spektroskopi (lihat Gambar 4.8 dan 4.9).



Gambar 4.8. Spektra air dan larutan vitamin C yang diambil menggunakan THz spektrometer dengan nomor gelombang sebagai nilai di sumbu X (Suhandy *et al.*, 2012a).



Gambar 4.9. Spektra larutan glukosa dengan berbagai level konsentrasi yang diambil menggunakan THz spektrometer dengan nomor gelombang sebagai nilai di sumbu X (Suhandy *et al.*, 2012b).

Untuk lebih memudahkan bagaimana pemilihan satuan yang tepat sebagai nilai di sumbu X dan di sumbu Y maka dapat dilihat Tabel 4.3. Tabel ini menjelaskan tipe atau jenis spektroskopi dan satuan atau unit di sumbu X dan sumbu Y yang biasanya digunakan. Meskipun demikian seperti yang telah dijelaskan bahwa nilai di sumbu X dapat dikonversi dari satu satuan ke satuan yang lain dengan nilai yang sama. Yang harus diperhatikan adalah aspek kemudahan dalam penulisan satuan (angkanya tidak terlalu besar sehingga mudah dibaca dan dipahami).

Di sumbu Y, kita bisa menggunakan absorbansi atau transmitansi. Keduanya sangat mudah untuk dipertukarkan. Di sumbu X, kita bisa menggunakan panjang gelombang atau nomor gelombang atau bahkan frekuensi. Ketiganya pun sangat mudah dikonversi satu dengan yang lain.

Tabel 4.3. Pilihan satuan di sumbu X dan Y untuk beberapa tipe spektroskopi (sumber: Ball, 2001).

Region	Tipe spektroskopi	Pilihan satuan di sumbu X	Pilihan satuan di sumbu Y
Gelombang radio (<i>radio waves</i>)	NMR (<i>nuclear magnetic resonance</i>)	ppm, Gauss (perubahan kimia)	Absorbansi
Gelombang mikro (<i>microwave</i>)	ESR	Gauss	Absorbansi (dalam bentuk turunan spektra)
Inframerah atau <i>infrared</i>	Vibrasi/getaran	Mikrometer, cm^{-1}	Absorbansi, transmitansi
Visible (cahaya tampak)	Transisi elektronik	cm^{-1} , nm	Absorbansi
<i>Ultraviolet</i>	Transisi elektronik	cm^{-1} , nm	Absorbansi

Pertanyaan Bab 4

1. Jelaskan parameter apa yang biasanya digunakan untuk membedakan jenis-jenis spektroskopi!
2. Jelaskan hubungan antara absorbansi dan transmitansi!
3. Jelaskan prinsip pemilihan satuan untuk sumbu X dan sumbu Y dalam plot spektrum hasil pengukuran spektroskopi!

Pustaka Bab 4

Bab 5

MENGENAL JENIS-JENIS SPEKTROSKOPI

Tujuan Perkuliahan:

Setelah mengikuti perkuliahan di Bab 5 ini diharapkan mahasiswa dapat:

1. Mengenal beberapa jenis spektroskopi.
2. Memahami prinsip kerja beberapa jenis spektroskopi.
3. Menjelaskan beberapa aplikasi penting dari beberapa jenis spektroskopi.
4. Menjelaskan perbedaan mendasar dari beberapa jenis spektroskopi yang dipelajari.

5.1. Pendahuluan

Seperti telah dijelaskan bahwa studi spektroskopi adalah studi terkait interaksi antara gelombang elektromagnetik dan bahan biologik. Interaksi yang terjadi dan kemudian diamati berbeda-beda satu tergantung kepada bahannya dan panjang gelombang yang digunakan. Lebih jauh di dalam bab 5 ini dieksplorasi lebih jauh terkait dengan spektroskopi dengan panjang gelombang tertentu saja yang menghantarkan kepada pembahasan jenis-jenis spektroskopi yang sudah mapan hingga saat ini.

5.2. Near Infrared (NIR) Spektroskopi

Secara umum yang dikatakan sebagai teknologi *near infrared* spektroskopi (NIRS) pada hakikatnya adalah sebuah teknologi yang menggunakan informasi (baik secara kualitatif ataupun kuantitatif)

hasil dari interaksi antara gelombang elektromagnetik *near infrared* (NIR) dan komponen kimiawi penyusun bahan/materi atau sampel.

Teknologi NIRS merupakan salah satu metode analitik yang memiliki karakteristik sebagai teknologi yang cepat (satu menit atau kurang untuk setiap sampel), tidak merusak (*nondestructive* dan *non-invasive*). Gelombang NIR juga memiliki kemampuan untuk masuk ke dalam sampel dengan cukup dalam (*high penetration*) sehingga memiliki aplikasi yang sangat luas dengan beragam jenis sampel dan bentuk sampel (sampel dengan struktur molekul yang memiliki ikatan kimia C–H, N–H, S–H, atau O–H). Teknologi NIRS juga unggul karena bisa digunakan tanpa harus proses persiapan sampel atau kalau pun diperlukan persiapan sampel yang sangat minimal seperti pengecilan ukuran (tanpa proses ekstraksi, pengenceran dan sebagainya yang sangat memerlukan waktu).

Informasi yang diperoleh dari hasil pengukuran NIRS sangatlah kompleks dengan melibatkan ratusan hingga ribuan panjang gelombang sebagai peubah. Untuk memperoleh informasi yang berguna, maka diperlukan kemometrika yaitu sekumpulan algoritma matematika yang mampu mengekstrak informasi yang kompleks tersebut menjadi informasi yang berguna dan mudah dipahami. Kombinasi NIRS dan kemometrika inilah yang dikenal sebagai teknologi NIRS.

a. Fondasi Near Infrared Spektroskopi

Daerah NIR meliputi panjang gelombang 780-2500 nm (Osborne, 1993; Blanco and Villarroya, 2002; Pasquini, 2003). Di daerah ini absorpsi panjang gelombang utamanya berkorespondensi dengan proses vibrasi atau getaran utama atau getaran fundamental (Gambar 5.1). Getaran molekul dapat dijelaskan dengan menggunakan model pegas harmonik di mana energi getaran molekul dapat dihitung dengan persamaan:

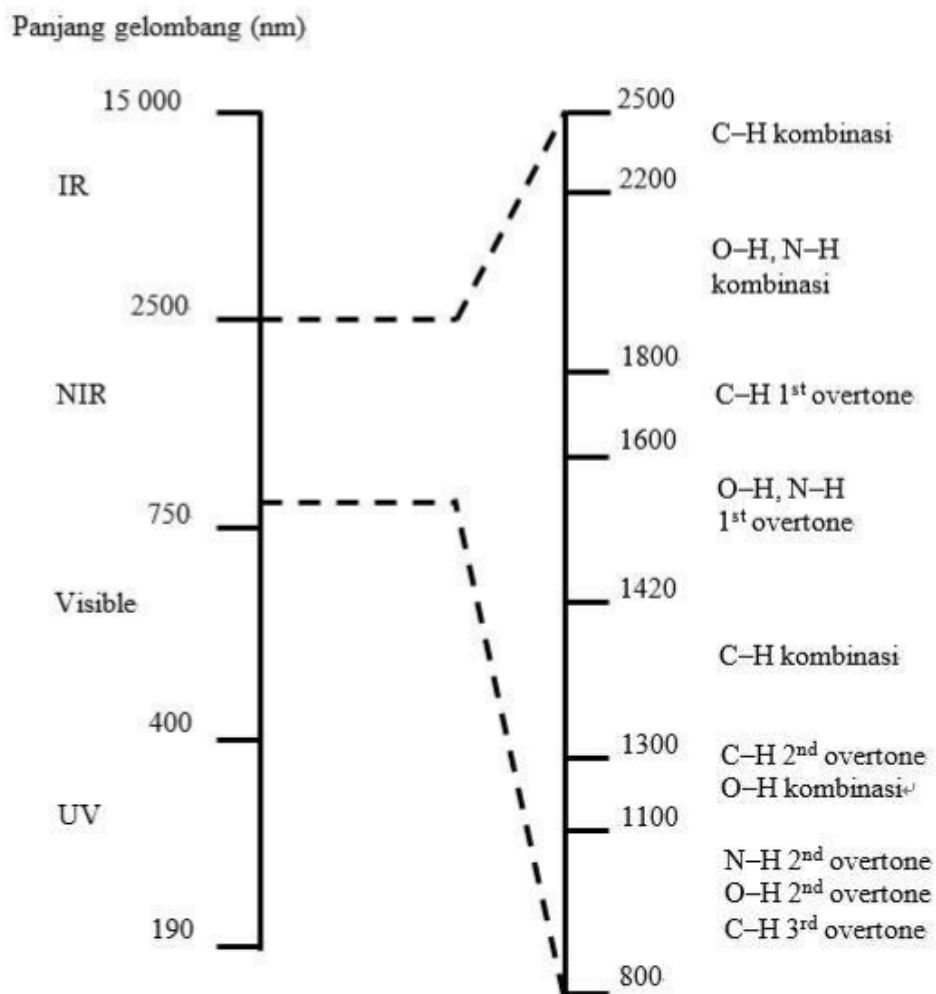
$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [5.1]$$

Di mana v merupakan angka kuantum vibrasi atau getaran (vibrational quantum number), h adalah nilai konstanta atau tetapan Planck ($h = 6.6261 \times 10^{-34}$), k adalah tetapan gaya dan μ adalah massa

yang hilang dari ikatan kimia yang terjadi. Hanya transisi antara tingkat energi berturut-turut ($\Delta = \pm 1$) yang menyebabkan perubahan momen dipol dimungkinkan:

$$\Delta E_{vib} = \Delta E_{rad} = h\nu \quad [5.2]$$

Di mana ν merupakan frekuensi getaran fundamental (*fundamental vibrational frequency*) dari ikatan kimia yang menghasilkan pita absorpsi di daerah infrared.



Gambar 5.1. Jenis absorpsi panjang gelombang NIR dan lokasinya (diadaptasi dari Osborne, 1993).

Namun demikian, model osilator harmonik tidak dapat menjelaskan perilaku molekul yang sebenarnya. Di mana model ini tidak melibatkan aspek tolakan *Coulombic* yang terjadi antara atom-atom atau penyimpangan ikatan kimia. Akibatnya, perilaku molekul lebih mirip dengan model osilator tidak harmonik (anharmonik), di mana tingkat energi tidak sama jaraknya. Dengan demikian, perbedaan energi menurun dengan bertambahnya nilai v :

$$\Delta E_{vib} = hv[1 - (2v + \Delta v; 1)y] \quad [5.3]$$

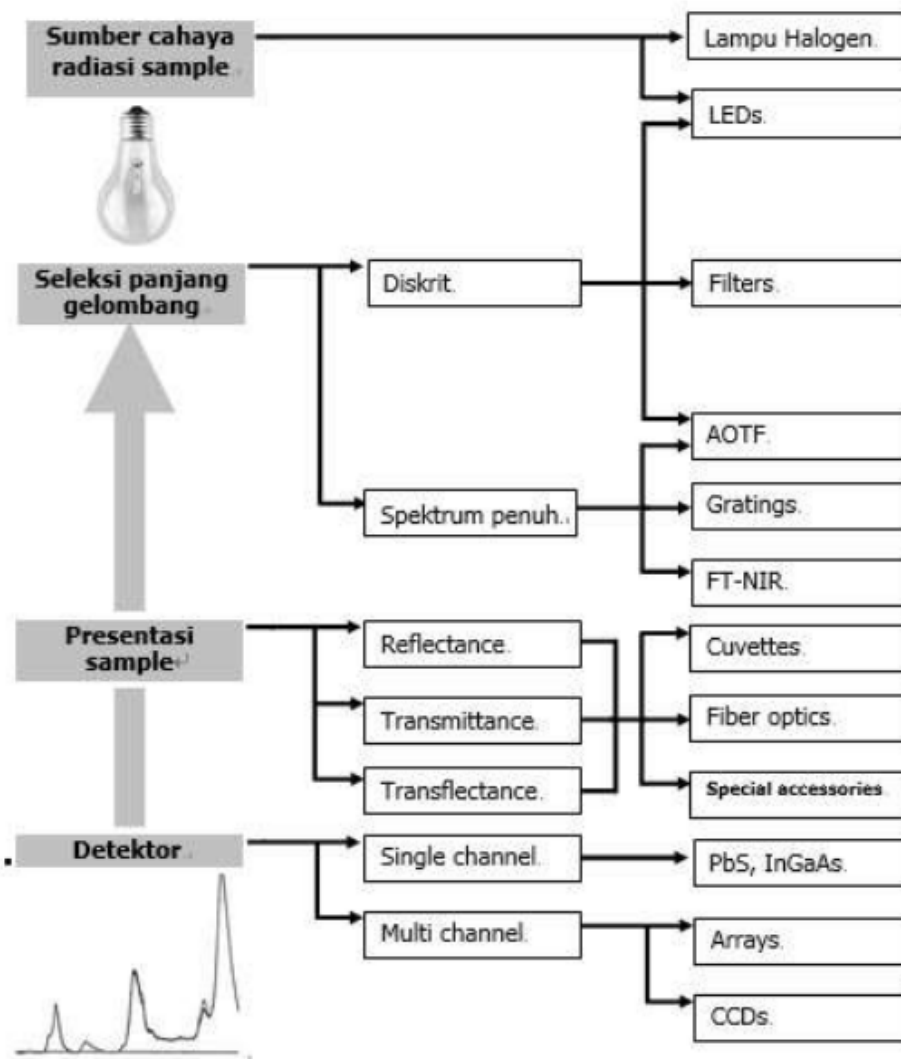
Di mana peubah y merupakan faktor ketidakharmonisan (anharmonicity factor). Ketidakharmonisan ini dapat menghasilkan perpindahan atau transisi antara tingkat energi vibrasi atau getaran (*vibrational energy states*) di mana $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$. Transisi antara keadaan getaran atau vibrasi *non-contiguous* ini menghasilkan pita serapan yang dikenal sebagai *overtone* (*overtone* pertama dan kedua) pada, kira-kira, kelipatan frekuensi getaran fundamental. Selain itu, overtone ini jauh lebih kecil daripada transisi mendasar, jadi pita cahaya yang terjadi jauh lebih lemah (pita untuk overtone pertama adalah 10-100 kali lebih lemah daripada frekuensi fundamental, tergantung pada ikatan tertentu). Pita cahaya ini muncul antara 780 nm dan 2000 nm, tergantung pada urutan *overtone*-nya dan sifat ikatan dan kekuatan ikatan kimia yang dimiliki senyawa.

Intensitas pita cahaya NIR bergantung pada perubahan momen dipol dan ikatan tidak harmonik (*anharmonicity*). Karena atom hidrogen merupakan atom yang paling ringan, dan oleh karena itu atom hidrogen menunjukkan getaran terbesar dan penyimpangan terbesar dari perilaku harmonik, pita cahaya utama yang biasanya diamati di wilayah panjang gelombang NIR sesuai dengan ikatan kimia yang mengandung atom hidrogen ini dan atom lainnya (yaitu C-H, N-H, O-H dan 33). Sebaliknya berkas gelombang yang ikatan kimianya seperti C=O, C-C dan C-Cl sangat lemah terdeteksi di panjang gelombang NIR dan bahkan kadang tidak muncul sama sekali.

b. Instrumentasi NIR

Keberhasilan aplikasi teknologi NIRS sangat tergantung kepada pemilihan yang benar terhadap instrumentasi yang digunakan. Instrumentasi NIR spektroskopi telah mengalami evolusi yang sangat

dramatis dalam rangka merespon kebutuhan akan proses analisis yang cepat dan fleksibel (dapat diterapkan pada berbagai bentuk dan kondisi sampel). Pada dasarnya alat spektrometer yang digunakan di daerah NIR sangat identik dengan peralatan spektrometer yang digunakan di daerah gelombang elektromagnetik yang lainnya seperti *mid infrared* dan *UV-visible*. Namun, alat NIR yang saat ini digunakan dapat dibedakan atas beberapa jenis tergantung kepada karakteristik sampel yang menjadi target ataupun kondisi lainnya seperti kompleksitas sampel, kecepatan analisis dan sebagainya (Gambar 5.2).



Gambar 5.2. Instrumentasi NIR spektroskopi (diadaptasi dari Blanco dan Villaroya, 2002).

Berdasarkan proses seleksi panjang gelombangnya, spektrometer NIR dapat dibedakan menjadi dua jenis yaitu spektrometer NIR dengan panjang gelombang diskrit atau sebagian dan spektrometer NIR dengan panjang gelombang penuh. Spektrometer NIR dengan panjang gelombang diskrit merupakan jenis spektrometer yang sederhana karena spektrometer ini hanya mengambil spektra sampel pada beberapa panjang gelombang tertentu saja. Tentu saja spektrometer jenis ini menjadi terbatas penggunaannya untuk analisis absorbansi sampel pada panjang gelombang yang juga terbatas. Spektrometer NIR dengan panjang gelombang penuh terbagi lagi menjadi dua berdasarkan cara kerjanya yaitu instrumentasi berdasarkan difraksi grating dan instrumentasi berdasarkan Fourier transform (FT).

Proses deteksi di dalam NIR spektroskopi menggunakan alat yang terdiri atas beberapa bahan semikonduktor seperti Silikon (Si), Timbal Sulfida (PbS) dan *indium gallium arsenide* (InGaAs). Untuk bahan Silikon, deteksi bisa menjangkau panjang gelombang 400–1100 nm. Untuk bahan indium gallium arsenide dapat menjangkau panjang gelombang 800–1700 nm sedangkan untuk bahan timbal sulfida daerah deteksi meliputi panjang gelombang 1100–2500 nm (Osborne, 1993).

Saat ini juga tersedia jenis detektor dengan sistem *multi-channel* di mana beberapa jenis detektor disusun dalam sebuah rangkaian seperti tipe detektor *charged coupled devices* (CCD). Ini biasanya dilakukan untuk menjangkau lebih banyak panjang gelombang sehingga proses pengambilan spektra juga bisa lebih cepat (Hanley *et al.*, 1996). Jenis spektrometer yang menggunakan tipe detektor *multi-channel* banyak dikembangkan pada teknik *NIR-imaging spektroskopi*.

Analisis menggunakan teknologi NIRS merupakan analisis yang cepat karena proses pengambilan spektra yang cepat dan juga kemampuan teknologi NIRS untuk mengambil spektra sampel secara langsung tanpa perlu persiapan sampel. Kecepatan analisis juga dibantu dengan kemampuan teknologi NIRS untuk melakukan pengukuran dan pengambilan spektra sampel di lapangan secara langsung tanpa harus membawa sampel tersebut ke laboratorium. Inilah yang kemudian dikenal sebagai spektrometer NIR yang portabel dengan ukuran yang kecil dan bisa dibawa ke mana pun pergi.

Saat ini sudah banyak tersedia berbagai jenis spektrometer NIR yang portabel dari berbagai pabrikan dan digunakan untuk keperluan riset seperti yang ditampilkan di Tabel 5.1. Jurusan Teknik Pertanian Fakultas Pertanian Universitas Lampung sebagai salah satu pionir di dalam pengembangan teknologi tidak merusak menggunakan teknologi NIRS juga memiliki seperangkat alat spektrometer NIRS yang portabel yaitu USB4000 dari Ocean Optics (lihat Gambar 5.3). Salah satu aplikasi yang sudah dilakukan adalah penentuan waktu panen buah nenas secara akurat dan cepat berdasarkan kandungan padatan terlarut (KPT) atau tingkat kemanisan.

Saat ini perkembangan teknologi instrumentasi NIRS terus melaju untuk terus menjawab kebutuhan terhadap alat spektrometer NIR yang semakin baik kinerjanya dan semakin terjangkau harganya. Saat ini perkembangan terbaru telah melahirkan spektrometer NIR yang jauh lebih kecil dan kompak dengan harga yang lebih terjangkau yang dikenal sebagai microNIR. Pada awalnya sumber radiasi untuk peralatan NIR terutama menggunakan lampu tungsten. Saat ini lampu tungsten telah dikombinasikan dengan filter variabel linier (LVF) yang digunakan sebagai sebuah elemen dispersive. LVF sendiri merupakan sebuah dielektrik film tipis yang mampu memperbaiki kinerja spektrometer dengan meningkatnya *rasio signal-to-noise*. Saat ini microNIR merupakan alat spektrometer NIR yang telah terjamin keandalannya dan kecepatan analisis, menjadi kompak, sensitif, dan salah satu teknik analisis tidak merusak. Beberapa riset terbaru menunjukkan kemampuan spektrometer microNIR untuk penilaian mutu produk pertanian seperti kopi (Correia *et al.*, 2018) dan minyak sawit (Basri *et al.*, 2017). Gambar 5.4 menunjukkan contoh spektrometer microNIR dari pabrikan Viavi Solutions Inc.

Tabel 5.1. Spesifikasi beberapa spektrometer NIR portable yang banyak ditemukan di dalam referensi (Santos *et al.*, 2013).

Commercial name	Manufacturer	Models available	Spectral range (nm)	Resolution (nm)	Light source	Signal to noise
AgriSpec	ASD	Not applicable	350-2500	7 at 700; 10 at 1400/2100	Halogen	14,500 S/N at 1400 nm
FieldSpec4	ASD	a. FieldSpec4 Standard-Ret b. FieldSpec4 Hi-Res c. FieldSpec4 Wide-Ret d. FieldSpec Handheld 2	a, b, c, 350-2500 d, 325-1075	a, d, 7 at 700; 10 at 1400/2100 b, 3 at 700; 8 at 1400/2100 c, 3 at 300; 50 at 1400/2100	Halogen	Not specified
LabSpec4	ASD	a. LabSpec4 Standard-Ret f. LabSpec4 Hi-Res	350-2500	a, f at 700; 10 at 1400/2100 f, 3 at 700; 8 at 1400/2100	Halogen	1/σ-NIR 9000:1 at 700 nm SWIR 1 5000:1 at 1400 nm SWIR 2 4000:1 at 2100 nm
AnalSpec	Avantes	Not applicable	200-1100	0.05-20	Not specified	200:1
Luminar 500	Bronson	Not applicable	400-1100, 850-1700, 900-1800, 1100-2100	2-10	Not specified	Not specified
miniPHAZAR	Thermo Scientific	Not applicable	1600-2400	Not specified	Tungsten light bulb	Not specified
Photo	Polychrome	g. DTS-Photo-1016 h. DTS-Photo-1624	g, 1000-1600 h, 1600-2400	Not specified	Tungsten light bulb	g, 8 nm h, 12 nm
USB	Ocean Optics	USB 4000 VIS-NIR	Custom dependent	~1.5	Tungsten light bulb	300:1 (at full signal)

* ACDC, alternating current/direct current; SWIR, short wave infrared; USB, universal serial bus.

Commercial name	Sampling mode	Scanning time (sec)	Communications interface	Power supply	Operating temperature (°C)	Weight (kg)	Size (mm)
AgriSpec	Continuous	100	Ethernet, RS-45, WiFi	ACDC, battery (2 hr)	0-40	5.4	127 × 308 × 292
FieldSpec4	Continuous	a, b, c, 100 d, Not specified	a, b, c, Ethernet, WiFi d, USB	a, b, c, ACDC, battery (6 hr) d, ACDC, battery (1.5-3 hr)	0-40	a, b, c, 5.44 d, 1.2	a, b, c, 127 × 308 × 292 d, 90 × 140 × 233
LabSpec4	Continuous	100	Ethernet, WiFi	ACDC, battery	0-40	5.44	127 × 308 × 292
AnalSpec	Continuous	1.8	USB, RS-232	USB, ACDC	Not specified	0.716	175 × 110 × 44
Luminar 500	Diffuse reflectance 16 000 wavelengths	~1 min	Ethernet	ACDC	Not specified	Not specified	Not specified
miniPHAZAR	Diffuse reflectance	~1 min	USB	Battery (3 hr)	5-50	1.8	266 × 109 × 251
Photo	Diffuse reflectance	1-2 s	USB	Battery (5-8 hr)	5-40	1.7	254 × 262 × 152
USB	Continuous	>3 ms	USB	ACDC	Not specified	0.190	89.1 × 65.3 × 34.3

NIR USB4000 dari Ocean Optics, Inc.

Penentuan tingkat kemanisan buah nenas secara tidak merusak menggunakan teknologi NIR spectroscopy

Penentuan waktu panen buah nenas secara cepat dan tepat

Sistem pengukuran tingkat kemanisan nenas secara on-plant

Gambar 5.3. Aplikasi spektrometer *NIR portable* untuk penentuan waktu panen buah nenas secara cepat, akurat dan tidak merusak.



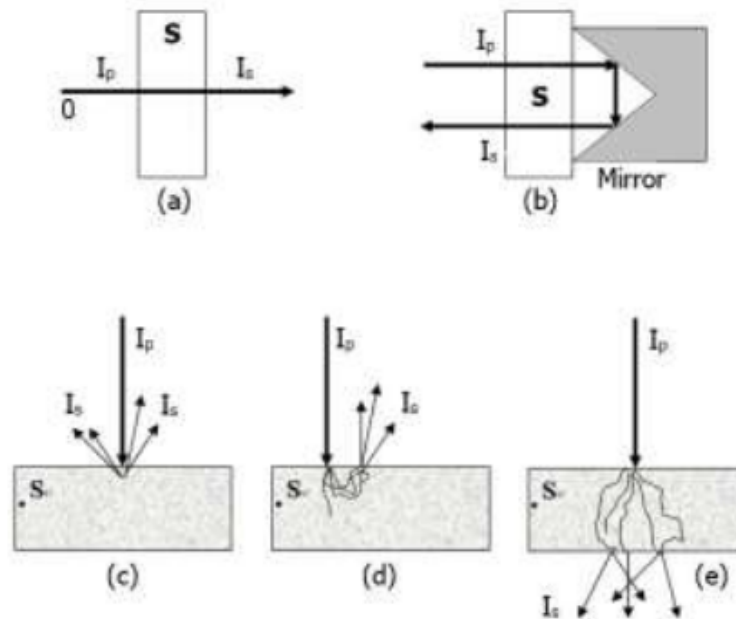
Gambar 5.4. (a) Aksesoris alat MicroNIR: (1) collar; (2) vial support; (3) 5 mL vial holder; dan (4) windowed collar. (b) Proses pengambilan spektra (diadaptasi dari Correia *et al.*, 2018).

c. Beberapa Mode Presentasi Sampel

Kesuksesan aplikasi teknologi NIRS untuk analisis pangan dan produk pertanian pada hakikatnya ditentukan oleh banyak faktor. Salah satu faktor yang paling mempengaruhi kesuksesan teknologi NIRS adalah kemampuannya dalam proses pengambilan spektra secara langsung (*intact*) tanpa harus dilakukan persiapan sampel. Sebagai contoh, saat pengambilan spektra untuk penentuan kadar brix atau tingkat kemanisan buah-buahan maka teknologi NIRS dapat diterapkan secara langsung dengan mengambil spektra buah-buahan secara langsung seperti terlihat di Gambar 5.3. Buah nenas langsung diukur spektranya menggunakan alat NIRS dan segera dengan menggunakan model kalibrasi yang sebelumnya sudah dibangun maka kita bisa mengetahui tingkat kemanisan buah nenas tersebut.

Saat pertama kali teknologi NIRS diperkenalkan oleh ilmuwan USA bernama Karl Norris (yang kemudian dianugerahi sebagai bapak NIR), pengukuran atau pengambilan spektra dapat dilakukan pada sampel solid dengan teknik *diffuse reflectance*. Sebelumnya dengan menggunakan sampel yang sama tetapi dengan teknik pengambilan spektra secara *transmittance*, data spektra yang dihasilkan lebih lemah intensitasnya. Saat ini teknik pengambilan spektra secara *diffuse reflectance* telah banyak digunakan dan menjadi salah satu alternatif cara atau teknik pengambilan spektra yang dapat dilakukan menggunakan teknologi NIRS. Gambar 5.5 menggambarkan teknik

atau mode pengambilan spektra yang banyak dilakukan menggunakan teknologi NIR spektroskopi.



Gambar 5.5. Mode pengukuran ¹⁷ yang sering digunakan di pengukuran spektra NIR spektroskopi. (a) *transmittance*; (b) *transflectance*; (c) *diffuse reflectance*; (d) *interactance*, dan (e) *transmittance* lewat media *scattering* (diadaptasi dari Pasquini, 2003).

5.3. Mid Infrared Spektroskopi

Mid Infrared spektroskopi (mid-IR) adalah metode spektroskopi yang digunakan untuk mengukur penyerapan radiasi elektromagnetik pada kisaran nomor gelombang antara 4000 cm^{-1} hingga 400 cm^{-1} (yang bersesuaian dengan panjang gelombang dari 2500 nm hingga 25000 nm).

Secara umum dapat dikatakan bahwa *near infrared* dan *mid infrared* memiliki karakteristik yang tidak jauh berbeda, instrumentasi yang hampir sama dengan dibedakan terutama pada tipe detektornya. Mode presentasi sampel pun hampir dikatakan tidak jauh berbeda, tetapi beberapa mode presentasi spektra seperti ATR lebih banyak digunakan dan populer di *mid infrared* spektroskopi.

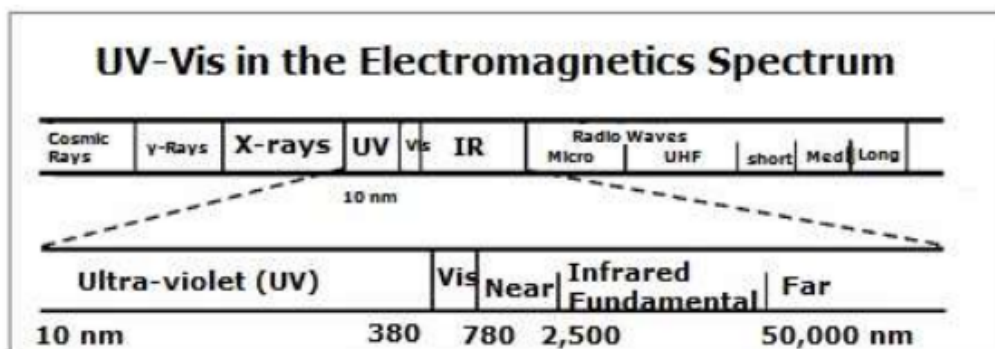
Salah satu perbedaan yang paling mendasar dari *near infrared* spektroskopi dan *mid infrared* spektroskopi adalah pada karakteristik

mode getaran atau vibrasi. Secara umum saat gelombang elektromagnetik di daerah infrared (*near* dan *mid infrared*) mengenai sebuah bahan biologik maka terjadi proses penyerapan sejumlah energi oleh bahan tersebut. Penyerapan sejumlah energi dalam bentuk foton ini menyebabkan terjadinya promosi molekul dari keadaan dasar mode vibrasinya ke mode vibrasi yang kondisinya tereksitasi. Mode vibrasi ini ditentukan oleh gerakan semua atom dalam suatu molekul. Umumnya mode vibrasi utama (fundamental) terjadi di daerah panjang gelombang *mid infrared*. Untuk mode vibrasi *overtone* (berikutnya) terjadi pada panjang gelombang *near infrared* dan biasanya mode vibrasi *overtone* lebih lemah dibandingkan dengan mode vibrasi utama atau fundamental.

Ketika molekul mengandung grup fungsional tertentu, maka penyerapan gelombang elektromagnetik infrared sering terjadi pada rentang spektral tertentu yang sangat sempit.

5.4. UV-Visible Spektroskopi

Gelombang *UV-Visible* terletak pada kisaran panjang gelombang 10-750 nm (Davies, 2005). Spektra UV-Visible berada di antara gelombang elektromagnetik X-ray dan cahaya infrared seperti pada Gambar 5.6.



Gambar 5.6. Spektrum gelombang elektromagnetik UV-visible (diadaptasi dari Davies, 2005).

Sebelumnya teknologi penilaian mutu biji-bijian (sereal) menggunakan teknologi UV-Visible spektroskopi khususnya riset terkait otentifikasi atau uji keaslian produk sereal termasuk biji kopi yang memiliki nilai ekonomi tinggi masih sangat terbatas. Namun

dengan perkembangan spektrometer UV-Visible yang semakin kompak dan portable serta kemajuan di bidang kemometrika telah membuka lebar peluang riset di bidang UV-Visible spektroskopi. Termasuk di Indonesia.

Ketika cahaya datang dan melewati sampel maka bentuk interaksi sampel dan cahaya adalah dalam bentuk sebagian cahaya tersebut diserap (absorbansi), dipantulkan (reflektansi), atau ditransmisikan (transmitansi) oleh sampel. Absorbansi cahaya atau gelombang elektromagnetik di rentang *UV-Visible* menyebabkan terjadinya eksitasi atom, yang mengacu pada transisi molekul dari keadaan dasar berenergi rendah ke keadaan tereksitasi. Sebelum sebuah atom dapat mengubah keadaan eksitasi, ia harus menyerap tingkat radiasi yang cukup bagi elektron untuk bergerak ke orbit molekul yang lebih tinggi.

Interaksi antara radiasi gelombang elektromagnetik *UV-visible* (ultraviolet⁴⁶ dan sinar tampak) dengan materi dapat menyebabkan terjadinya transisi elektronik yaitu promosi elektron dari keadaan dasar ke keadaan energi tinggi. Sehingga ada yang menyebut *UV-Visible spectroscopy* dengan istilah lain yaitu *electronic spectroscopy*. Ada beberapa tipe transisi elektron yang mungkin terjadi yaitu sebagai berikut:

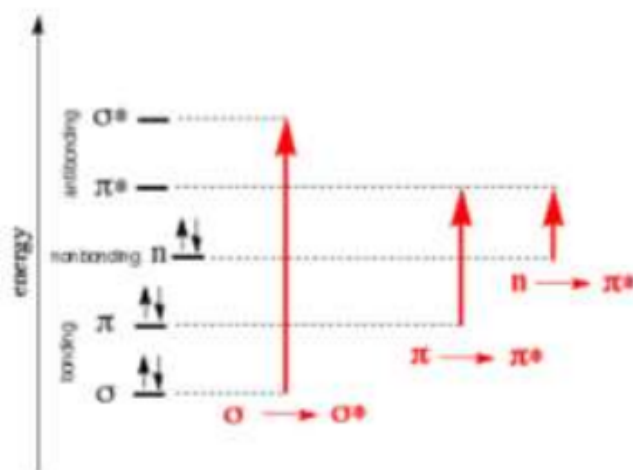
$\pi \rightarrow \pi^*$ (transisi elektronik dari pi ke pi star)

$n \rightarrow \pi^*$ (transisi elektronik dari n ke pi star)

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ (transisi elektronik dari sigma ke sigma star)

$n \rightarrow \sigma^*$ (transisi elektronik dari n ke sigma star)

Keempat transisi elektron tersebut dapat digambarkan seperti di Gambar 5.7. Garis orbital antibonding meliputi π^* dan σ^* sedangkan garis orbital bonding meliputi π dan σ . Sedangkan n merupakan garis atau orbit non-bonding. Untuk daerah *UV-Visible* maka jenis transisi elektron yang mungkin adalah $\pi \rightarrow \pi^*$ dan $n \rightarrow \pi^*$.



Gambar 5.7 Beberapa tipe transisi elektron.

Energi radiasi yang diserap selama proses eksitasi elektron dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasi terutama tergantung pada nukleus yang menyatukan elektron dalam sebuah ikatan kimia. Kelompok atom yang mengandung elektron yang bertanggung jawab untuk proses penyerapan energi radiasi inilah yang disebut sebagai kromofor. Beberapa tipe transisi elektron untuk beberapa kromofor dapat dilihat di Tabel 5.2.

Tabel 5.2 Panjang gelombang dengan absorbansi maksimum untuk beberapa kromofor.

Kromofor	Transisi	ϵ_{\max}	λ_{\max} (nm)
(C-C, C-H etc.)	$\sigma \rightarrow \sigma^*$		~150
-O-, -N-, -S-	$n \rightarrow \sigma^*$	100-1000	~190
C=O, C=N	$n \rightarrow \pi^*$	15	~300
	$\pi \rightarrow \pi^*$	500	~190
R-C=N	$n \rightarrow \pi^*$	5	~170
R-COOH, RCONH ₂ , RCOOR	$n \rightarrow \pi^*$	50	~210
C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	14000	~190
	$\pi \rightarrow \pi^*$	2000	~195
C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$	500	~180

Keterangan:

λ_{\max} (nm): Panjang gelombang dengan absorbansi maksimum.

ϵ_{\max} : Intensitas cahaya maksimum.

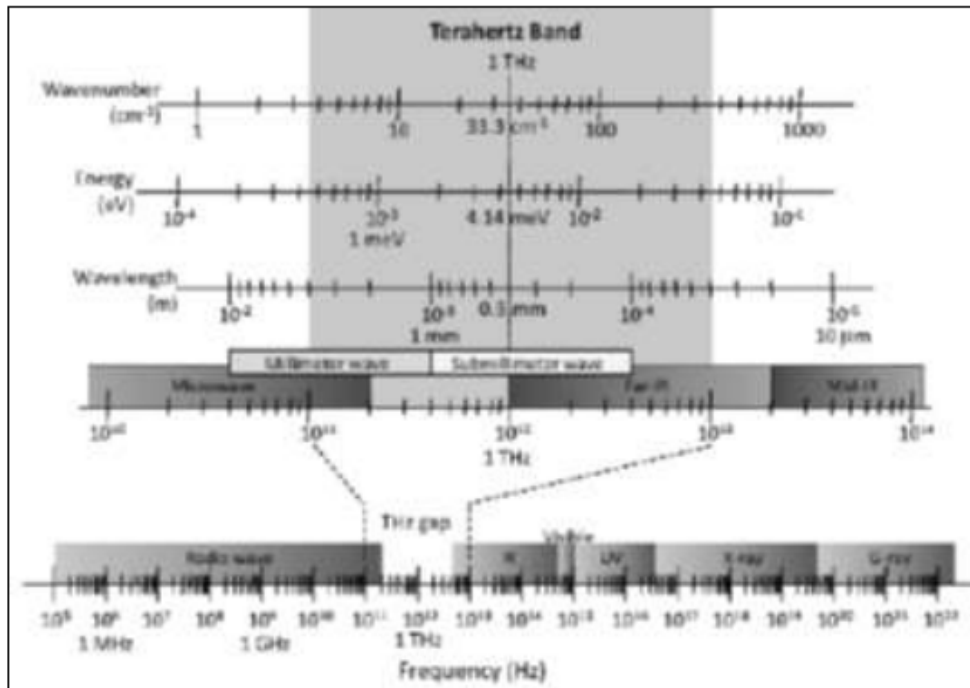
5.5. Terahertz Spektroskopi (THz)

Gelombang THz atau dikenal juga sebagai gelombang inframerah jauh (*far infrared*) merupakan gelombang elektromagnetik yang memiliki frekuensi dari 0.1 THz sampai 20 THz. Meskipun kisaran nilai ini masih jadi bahan perdebatan di sebagian periset. Misalnya beberapa periset mendefinisikan THz di kisaran frekuensi 0.1–4 THz atau di kisaran 0.1–10 THz (Lee, 2009), atau di kisaran 0.1–20 THz (Liu & Zhang, 2006). Di dalam buku ini kita mengadopsi kisaran THz di frekuensi 0.1–10 THz. Di daerah 0.1-10 THz ini gelombang elektromagnetik THz terbentang antara gelombang elektromagnetik *mid infrared* dan gelombang mikro (*microwaves*).

Untuk keperluan konversi maka satuan atau unit THz dapat dipertukarkan ke dalam satuan atau unit lain yang setara. Misalnya: $1 \text{ THz} \leftrightarrow 1 \text{ ps} \leftrightarrow 300 \text{ } \mu\text{m} \leftrightarrow 33.3 \text{ cm}^{-1} \leftrightarrow 4.1 \text{ meV} \leftrightarrow 47.6 \text{ K}$. Gambar 5.8 menunjukkan lokasi panjang gelombang THz di dalam spektrum gelombang elektromagnetik.

Karakteristik spektra hasil interaksi antara sampel biologik dan gelombang THz (dikenal sebagai spektra *fingerprint*) merupakan interaksi yang berhubungan dengan gerakan vibrasi (getaran) dengan amplitudo yang besar dan melibatkan interaksi antar molekul (intermolecular). Dengan karakteristik seperti ini, sejauh ini THz telah digunakan untuk aplikasi deteksi bahan peledak dan deteksi obat atau bahan berbahaya. THz spektroskopi juga digunakan untuk penilaian produk farmasi, investigasi proses pembentukan protein dan sebagainya. Terbaru, grup peneliti di *Kyoto University* mengembangkan aplikasi THz di bidang pertanian untuk pertama kali.

Metode pengambilan spektra di daerah *infrared* biasanya menggunakan metode transmittan dan melibatkan sampel berupa larutan (*aqueous samples*). Hanya saja metode transmittan ini sangat tidak dianjurkan untuk digunakan di daerah THz. Hal ini disebabkan oleh absorbansi air yang sangat kuat di daerah THz (Ogawa *et al.*, 2009; Querry *et al.*, 1991). Jika pengambilan spektra di daerah THz dilakukan dengan menggunakan metode transmittan maka sebagian besar plot spektrumnya didominasi oleh absorbansi air sehingga sulit untuk mendeteksi keberadaan senyawa lain di dalam larutan yang menjadi target pengukuran.

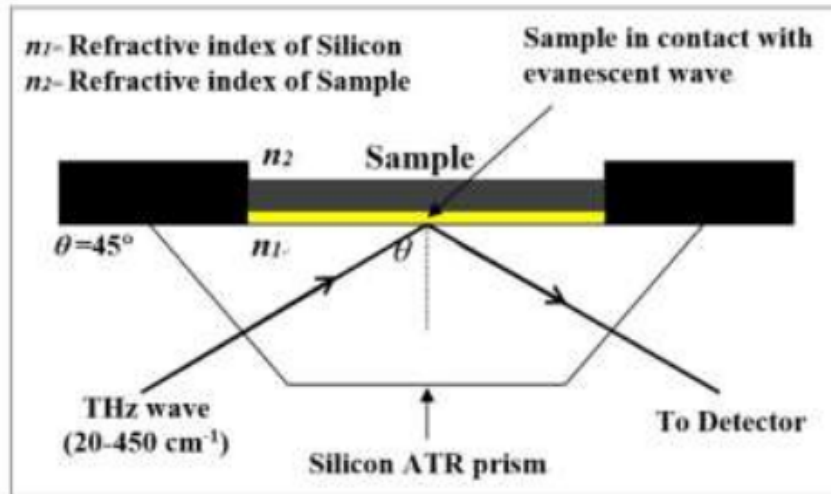


Gambar 5.8. Gelombang terahertz di dalam spektrum elektromagnetik (adaptasi dari Lee, 2009).

Untuk mengatasinya maka di daerah THz, metode pengambilan spektra khususnya untuk sampel berupa larutan digunakan metode *attenuated total reflectance* (ATR) dan bukan metode transmisi. Salah satu alat spektrometer THz yaitu FARIS-1S (JASCO Corp., Japan) juga dilengkapi dengan aksesoris untuk pengambilan spektra menggunakan metode ATR.

Salah satu komponen penting dari metode ATR adalah pemilihan bahan untuk dijadikan sebagai *internal reflection element* (IRE). Di dalam metode ATR yang digunakan di spektrometer THz FARIS-1S (JASCO Corp., Japan) digunakan prisma berbahan silikon sebagai IRE. Silikon (Si) ini memiliki nilai indeks bias (*refractive index*) yang sangat tinggi dan lebih besar dari nilai indeks bias sampel.

Lalu bagaimana proses pengambilan spektra menggunakan metode ATR ini? Perhatikan Gambar 5.9.



Gambar 5.9 Pengambilan spektra THz menggunakan metode ATR.

Gelombang THz yang dihasilkan dari sumber cahaya berbahan lampu merkuri bertekanan tinggi (*high-pressure mercury lamp*) diarahkan ke prisma berbahan Silikon (Si) dan menghasilkan gelombang *evanescent*. Gelombang *evanescent* kemudian masuk ke dalam sampel. Untuk mengukur seberapa jauh gelombang *evanescent* ini masuk ke dalam sampel maka dapat dihitung dengan persamaan kedalaman penetrasi (*penetration depth*) yang dihitung sebagai berikut (Nishikida *et al.*, 1996; Buffeteau *et al.*, 1996).

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \left(\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}} \quad [5.5]$$

Di mana:

dp kedalaman penetrasi (*penetration depth*) (dalam μm).

λ panjang gelombang (dalam μm).

n_1 dan n_2 adalah indeks bias dari prisma Silikon dan sampel.

Sebagai contoh, spektrometer FARIS menggunakan ATR dengan karakteristik sebagai berikut: efektif nomor gelombang adalah 20-450 cm^{-1} atau panjang gelombang 22-500 μm . Dengan karakteristik seperti

ini maka nilai penetrasi ATR yang diperoleh adalah sebesar 1.42 hingga 43.48 μm .

Aplikasi teknologi dan metode analisis berbasis THz spektroskopi memang masih sangat terbatas dan perkembangannya jauh tertinggal dibandingkan dengan jenis spektroskopi lain seperti NIR atau *mid infrared* spektroskopi atau *UV-Visible* spektroskopi. Khususnya di bidang pertanian, aplikasi THz spektroskopi sangat terbatas. Salah satu sebabnya adalah terkait kondisi sampel. Seperti telah dijelaskan sebelumnya bahwa salah satu karakteristik THz spektroskopi adalah absorpsi yang sangat kuat terhadap air. Padahal sebagian besar sampel produk pertanian adalah banyak mengandung air. Untuk mengatasinya maka sebagian besar aplikasi THz spektroskopi menggunakan metode pengambilan sampel dengan metode ATR yang jumlah sampelnya sangat terbatas.

Selain itu tentu saja peralatan THz spektroskopi yang masih sangat mahal menjadi kendala yang membatasi aplikasi THz spektroskopi. Salah satu contoh alat THz spektroskopi seperti ditunjukkan di Gambar 5.10.



Gambar 5.10 Spektrometer FARIS di laboratorium Bio-Sensing di Universitas Kyoto.

Pertanyaan Bab 5

1. Jelaskan apa yang dimaksud dengan spektrometer!
2. Apakah perbedaan mendasar antara spektrometer absorpsi dan emisi!

3. Jelaskan prinsip kerja spektrometer dispersif secara umum!
4. Apa perbedaan mendasar antara spektrometer dispersif dan spektrometer Fourier Transform (FT)!

Pustaka Bab 5

Bab 6

RESOLUSI DAN NOISE

Tujuan Perkuliahan:

68

Setelah mengikuti perkuliahan di Bab 6 ini diharapkan mahasiswa dapat:

1. Menjelaskan pengertian resolusi di dalam pengukuran spektrum.
2. Menjelaskan pengertian *noise* dan sumbernya.
3. Menjelaskan konsep resolusi untuk spektrometer dispersif.
4. Menjelaskan konsep resolusi untuk spektrometer Fourier transform (FT).
5. Menjelaskan pemilihan resolusi yang sesuai.
6. Menjelaskan konsep *spectral bandwidth*.
7. Menjelaskan teknik untuk meminimalkan *noise*.

6.1. Pendahuluan

Di bab sebelumnya sudah dibahas bagaimana cara membuat plot spektrum hasil pengukuran spektroskopi dengan variasi nilai di sumbu Y dan sumbu X. Nah, salah satu isu lain yang juga sangat penting terkait spektrum adalah persoalan ukuran baik buruknya spektrum. Saat seorang peneliti selesai mengambil spektrum sebuah sampel misalnya maka timbul pertanyaan apakah spektrum yang diperoleh sudah cukup baik dan tidak perlu mengulang proses pengambilan spektrum? Jika harus mengulang tentu saja harus jelas alasan mengapa proses pengambilan spektra harus diulang karena hal ini selain terkait masalah waktu juga terkait persoalan biaya. Beberapa alat spektrometer menggunakan lampu yang sangat mahal sehingga

pengulangan proses pengambilan spektra juga berimplikasi terhadap biaya.

Bab ini kita akan membahas dua parameter yang dapat dijadikan sebagai panduan menilai berkualitas baik tidaknya spektrum yang dihasilkan. Dua parameter itu adalah resolusi spektra dan *noise*. Dua parameter ini ada di setiap jenis spektroskopi sehingga pembahasan keduanya dapat diaplikasikan untuk penilaian kualitas spektra di semua jenis spektroskopi (jenis-jenis spektroskopi sudah dibahas di bab sebelumnya).

Salah satu tugas penting seorang peneliti di bidang spektroskopi adalah memastikan bahwa kualitas spektra yang dihasilkannya dapat diterima dengan baik. Spektra yang berkualitas baik ini nantinya dapat dikatakan sebagai data yang dapat diterima secara ilmiah yang nantinya jika diproses lebih lanjut dapat menghasilkan kesimpulan yang dapat diterima. Tidak ada perangkat lunak pengolah data (*software*) yang sangat canggih sekalipun yang dapat memperbaiki data spektra yang berkualitas buruk. Solusi yang dapat dilakukan terhadap spektra yang buruk kualitasnya adalah mengulang proses pengambilan spektra. Dari sini dapat dilihat betapa pentingnya memahami proses evaluasi kualitas spektra sehingga jika ada spektra yang harus diulang maka prosesnya bisa lebih cepat dilakukan.

6.2. Pengertian Resolusi

Pembahasan resolusi spektra dibedakan atas jenis spektrometer yang digunakan yaitu spektrometer dispersif dan spektrometer FTIR (*Fourier transform infrared*).

a. Resolusi pada spektrometer dispersif

Spektrum seperti dijelaskan sebelumnya merupakan gambaran visual atau grafis dari radiasi energi gelombang elektromagnetik yang diserap atau diemisikan versus energi radiasi itu sendiri. Jika kita telah mendapatkan hasil pengukuran data spektra maka salah satu pernyataan kritis yang bisa diajukan adalah seberapa dekat dua buah data spektra dapat dibedakan dan dianggap sebuah dua buah spektra yang berbeda? Pertanyaan ini merupakan ide dasar dari konsep resolusi spektra.

The American Society for Testing and Materials (ASTM) telah memberikan definisi resolusi spektra sebagai berikut:

$$\text{Resolusi} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad [6.1]$$

Di mana λ merupakan panjang gelombang dan $\Delta\lambda$ merupakan *spectral bandwidth* dalam satuan panjang gelombang. Sehingga satuan dari resolusi tidak ada (tidak punya satuan).

Atau dengan ekspresi lain dapat dinyatakan,

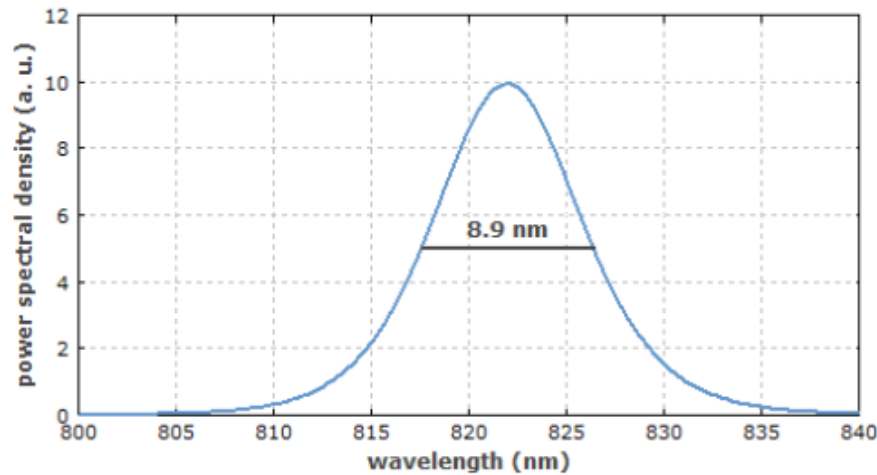
$$\text{Resolusi} = \frac{\nu}{\Delta\nu} \quad [6.2]$$

Di mana ν merupakan frekuensi dan $\Delta\nu$ merupakan *spectral bandwidth* dalam satuan frekuensi juga. Di sini dapat dilihat bahwa resolusi dapat dinyatakan baik dalam terminologi panjang gelombang atau frekuensi. Hubungan antara $\Delta\lambda$ dan $\Delta\nu$ dapat didekati dengan menggunakan relasi matematik sebagai berikut:

$$\Delta\nu = \frac{c}{\lambda^2} \Delta\lambda \quad [6.3]$$

Dengan c merupakan konstanta kecepatan cahaya di ruang hampa sebesar 3.00×10^8 m/s.

Yang dimaksud dengan *spectral bandwidth* secara umum adalah lebar pita spektra pada kisaran panjang gelombang atau frekuensi tertentu. Lalu bagaimana menghitung lebar pita spektra ini? Secara umum dikatakan bahwa lebar pita spektra (*spectral bandwidth*) didefinisikan sebagai lebar penuh dari setengah intensitas maksimal dari sebuah spektrum. Perhatikan Gambar 6.1. Dari Gambar 6.1 kita memperoleh nilai lebar pita spektra sebesar 8.9 nm dan dengan menggunakan relasi pada persamaan 6.3 maka nilai ini setara dengan 3.9 THz.



Gambar 6.1. Pengertian lebar pita data spektra (sumber: <https://www.rp-photonics.com/bandwidth.html>.)

Nah untuk spektrometer dispersif, maka yang dimaksud dengan lebar pita data spektra (*spectral bandwidth*) adalah interval panjang gelombang (atau frekuensi) yang keluar dari celah keluar (*exit slit*). Ahli spektroskopi telah sepakat bahwa tidak ada monokromator yang meneruskan satu frekuensi tunggal pada satu waktu tetapi beberapa frekuensi keluar secara bersamaan melalui celah keluar (*exit slit*). Sehingga pada spektrometer dispersif resolusi sangat ditentukan oleh kemampuan monokromator untuk mendispersikan cahaya dan ukuran dari celah keluar (*exit slit*). Untuk ukuran slit atau celah dapat diatur oleh peneliti dan biasanya diberikan beberapa pilihan ukuran slit sehingga pemilihan bahan monokromator dengan kemampuan dispersi cahaya yang berbeda-beda sangat menentukan resolusi spektrometer yang dibangun. Misal sebuah spektrometer memiliki kemampuan mendispersi cahaya 0.75 nm untuk setiap 1 mm lebar slit maka jika slit kita tambah menjadi 2 mm maka lebar pita spektra (*spectral bandwidth*) spektrometer tersebut bertambah menjadi 1.5 nm.

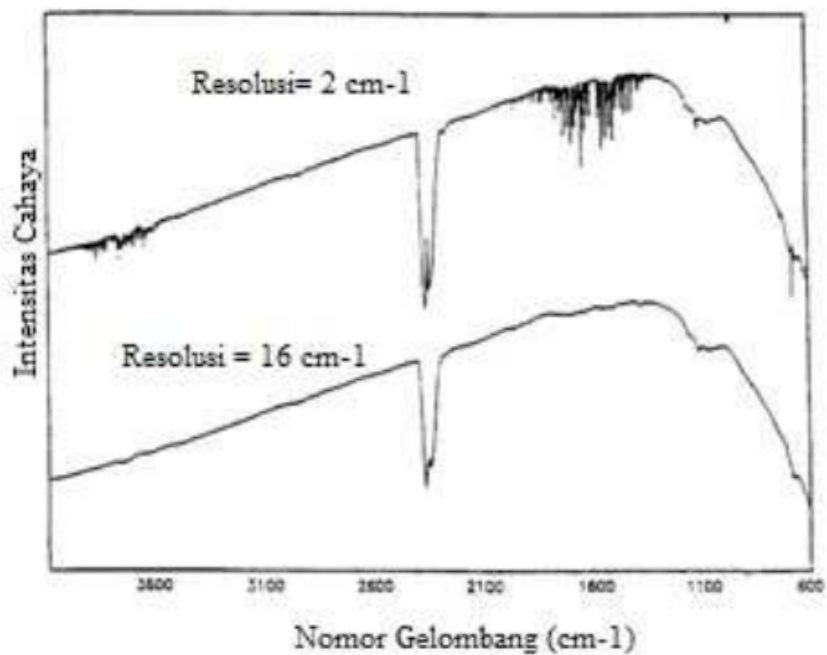
Dari persamaan 6.1 dan 6.2 terlihat bahwa resolusi setiap panjang gelombang berbeda tergantung panjang gelombang tersebut. Misalnya dengan lebar pita spektra sebesar 1.5 nm maka resolusi untuk data spektra di panjang gelombang 700 nm sebesar 467 dan resolusi di panjang gelombang 300 nm sebesar 200. Sehingga pada spektrometer dispersif dapat disimpulkan bahwa resolusi sangat ditentukan oleh pengaturan slit pada monokromator.

b. Resolusi pada spektrometer FTIR

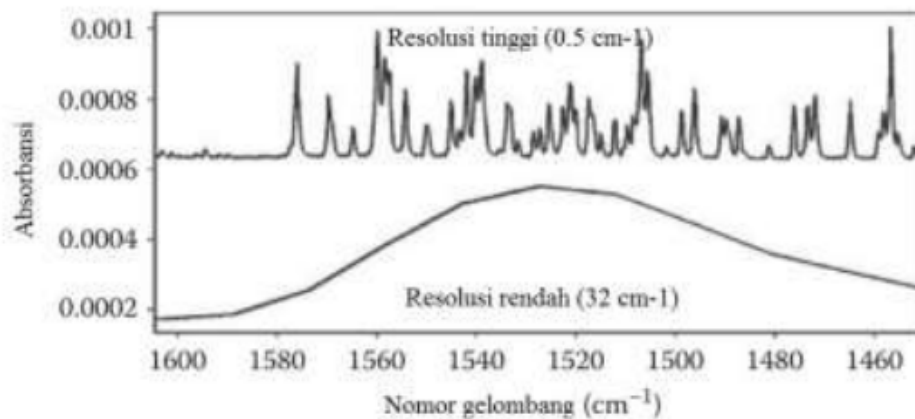
Untuk spektrometer FT, pengertian resolusi spektra sedikit berbeda dengan pengertian resolusi spektra pada spektrometer dispersif. Meskipun sekali lagi konsep resolusi berangkat dari pengertian yang secara umum berlaku baik di spektrometer dispersif maupun spektrometer FT. Resolusi sebuah spektrometer dapat dikatakan sebagai ukuran atau parameter untuk menyatakan seberapa presisinya sebuah instrumen (spektrometer) untuk membedakan puncak-puncak gelombang yang saling berdekatan. Contoh lagi misalnya, sebuah sampel memiliki spektrum dengan puncak di nomor gelombang 2999 cm^{-1} dan 3000 cm^{-1} . Nah jika kedua puncak di kedua nomor gelombang tersebut dapat dibedakan secara jelas maka kita dapat mengatakan bahwa resolusi spektrometer itu adalah sebesar 1 cm^{-1} . Resolusi sebesar 1 cm^{-1} ini bisa disebut sebagai resolusi tinggi. Sebaliknya jika sampel itu puncak satu dengan yang lainnya dapat dibedakan dengan rentang 32 cm^{-1} maka dikatakan resolusi spektrometer itu adalah sebesar 32 cm^{-1} dan ini bisa disebut sebagai resolusi rendah. Perhatikan bahwa 1 cm^{-1} memiliki resolusi lebih tinggi dibandingkan dengan 32 cm^{-1} . Ini kadang cukup membingungkan bahwa nominal besar justru memiliki makna resolusi rendah dan sebaliknya.

Sebelum menjelaskan lebih jauh definisi resolusi untuk spektrometer FT maka kita akan melihat betapa pentingnya persoalan resolusi ini. Perhatikan Gambar 6.2 yang menunjukkan hasil pengukuran spektrum FT dengan dua resolusi yaitu 2 cm^{-1} dan 16 cm^{-1} . Bentuk kedua spektrum kurang lebih sama namun spektrum dengan resolusi 2 cm^{-1} terlihat lebih kaya informasi dengan spektrum lebih detail. Bahkan perbedaan resolusi yang sangat besar bisa menyebabkan perbedaan kualitas spektrum yang sangat dramatis. Perhatikan Gambar 6.3. Kedua spektrum (atas dan bawah) merupakan spektrum uap air yang diambil dengan resolusi sangat tinggi (spektrum atas) yaitu sebesar 0.5 cm^{-1} dan diambil dengan resolusi sangat rendah (spektrum bawah) yaitu sebesar 32 cm^{-1} . Kedua spektrum tampak seperti sangat berbeda padahal diambil dari sampel yang sama hanya berbeda di resolusi pengambilan spektrumnya. Dari dua contoh ini dapat dilihat betapa sangat krusialnya persoalan resolusi spektra di FT dan sangat berpengaruh terhadap kualitas spektra yang dihasilkan. Tentu saja

pada akhirnya ini akan berpengaruh terhadap kualitas model kalibrasi yang dibangun menggunakan data spektra dengan resolusi tertentu.



Gambar 6.2. Perbedaan kualitas spektrum dengan resolusi 2 cm^{-1} dan 16 cm^{-1} (sumber dari: Christy *et al.*, 2001).



Gambar 6.3. Pengukuran spektrum uap air dengan menggunakan resolusi tinggi dan resolusi rendah (sumber: Smith, 2011).

Nah akhirnya bagaimanakah konsep resolusi di spektrometer FT?

Selama proses pengambilan spektrum menggunakan spektrometer FTIR, ketika cermin bergerak diterjemahkan, intensitas interferogram diukur oleh detektor pada nilai interval OPD yang nilainya diskrit.

Karena titik data interferogram diperoleh pada interval yang berjarak sama, pengukuran spektra dengan resolusi tinggi memerlukan lebih banyak titik data dan karenanya membutuhkan nilai OPD yang lebih besar dan sebaliknya OPD yang kecil menghasilkan resolusi yang juga rendah. Dengan demikian ada hubungan antara resolusi dan nilai OPD (δ) sebagai berikut:

$$\text{Resolusi} \propto \frac{1}{\delta} \quad [6.4]$$

Atau,

$$\delta \propto \frac{1}{\text{Resolusi}} \quad [6.5]$$

Sehingga dengan menggunakan relasi di persamaan 6.4 dan 6.5 maka kita dapat menentukan jika resolusi sebesar 4 cm^{-1} membutuhkan OPD sebesar $1/4 \text{ cm}$ atau 0.25 cm . Jika OPD sebesar 0.5 cm maka resolusi yang dihasilkan adalah sebesar $1/0.5 \text{ cm}^{-1}$ atau sebesar 2 cm^{-1} dan seterusnya.

Sedangkan hubungan antara OPD (δ) dan translasi cermin (Δ) adalah sebagai berikut:

$$\delta = 2\Delta \quad [6.6]$$

Tabel 6.1 Hubungan antara resolusi, OPD (*optical path difference*) dan translasi cermin (Δ) pada sebuah Michelson interferometer (sumber: Smith, 2011).

Resolusi (cm^{-1})	OPD (δ) (cm)	Δ (cm)
8	0.125	0.0625
4	0.25	0.125
2	0.5	0.25
1	1.0	0.5
0.5	2.0	1.0

Seperti tampak di Gambar 6.2 dan 6.3 sebelumnya terlihat bahwa spektrum dengan resolusi tinggi tampak lebih detail dan cenderung noisy (memiliki noise lebih banyak). Sehingga dapat dikatakan bahwa SNR atau *signal to noise ratio* atau S/N itu proporsional dengan resolusi atau secara matematik dapat dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut:

$$\text{SNR} \propto \text{Resolusi} \quad [6.7]$$

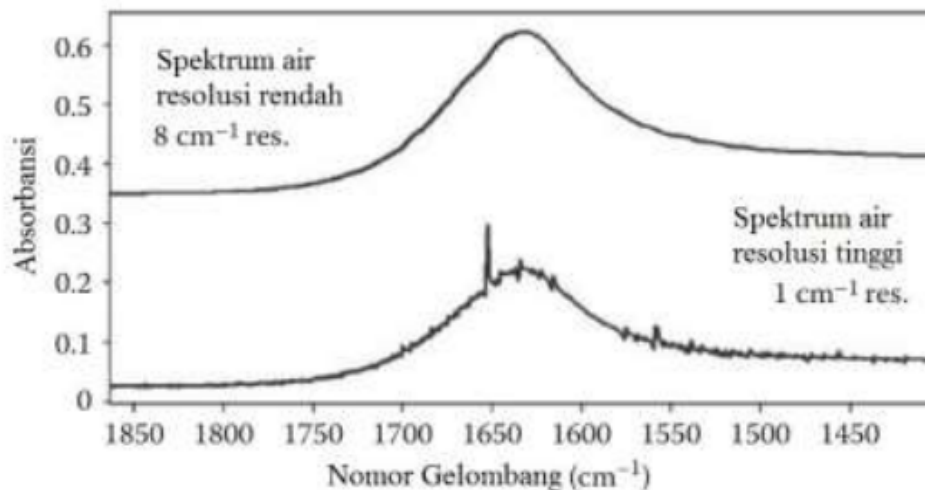
Dari persamaan 6.7 dapat dipahami bahwa spektrum dengan resolusi tinggi sebesar 0.5 cm^{-1} memiliki SNR yang rendah (noise yang tinggi) dibandingkan dengan spektrum dengan resolusi rendah sebesar 32 cm^{-1} memiliki SNR yang tinggi (noise yang rendah).

Lalu apakah ada saran untuk resolusi yang digunakan untuk pengukuran spektrum FT? Karena bisa jadi ini cukup membingungkan saat memilih resolusi tinggi maka banyak informasi yang terekam tapi juga *noise* yang dikandung oleh spektrum juga tinggi (dengan SNR yang rendah). Pengambilan spektrum dengan SNR tinggi tentu memiliki *noise* yang rendah tapi juga resolusi spektra yang rendah dan bisa jadi beberapa informasi sampel terlewatkan. Sekali lagi terus adakah saran berapa nilai resolusi yang harus digunakan? Jawabannya adalah tergantung kepada keadaan sampel yang hendak diukur. Secara umum jika sampelnya dalam bentuk padatan dan larutan (solid dan liquid) maka molekul di dalam padatan dan larutan saling berdekatan satu sama lain dengan jarak pita gelombang sekitar 10 cm^{-1} . Sehingga untuk memperoleh spektrum yang mampu meliputi seluruh informasi *peak* di dalam padatan dan larutan harus menggunakan resolusi yang lebih tinggi dari 10 cm^{-1} . Misalnya menggunakan resolusi sebesar 8 cm^{-1} atau 6 cm^{-1} . Tapi tidak perlu juga mengambil spektrum larutan air dengan resolusi yang sangat tinggi seperti 1 cm^{-1} .

34

Untuk melihat efektivitas pemilihan resolusi yang tepat dapat dilihat di Gambar 6.4 sebagai contoh. Perhatikan Gambar 6.4. Spektrum atas merupakan spektrum air dalam bentuk larutan (liquid) dengan resolusi rendah sebesar 8 cm^{-1} dan spektrum bawah merupakan spektrum larutan air dengan resolusi lebih tinggi yaitu sebesar 1 cm^{-1} . Kedua spektrum memiliki bentuk yang identik dan kedua spektrum yaitu dengan resolusi 8 cm^{-1} dan resolusi 1 cm^{-1} memiliki informasi yang kurang lebih sama (dengan bentuk yang sangat identik). Perbedaannya

adalah spektrum dengan resolusi 1 cm^{-1} memiliki informasi yang lebih dalam bentuk *noise*. Dari contoh ini jelas bahwa tidak perlu mengambil spektrum larutan air menggunakan resolusi 1 cm^{-1} . Selain tidak perlu ternyata justru spektrum dengan resolusi terlalu tinggi malah banyak mengandung *noise*.



Gambar 6.4 Spektrum air (cairan) yang diambil dengan resolusi yang berbeda (sumber: Smith, 2011).

Untuk memandu kisaran resolusi yang tepat maka di Tabel 6.2 diberikan nilai kisaran resolusi sesuai dengan sampel yang hendak diukur.

Tabel 6.2. Resolusi yang disarankan sesuai sampel yang hendak diukur (Smith, 2011).

Kondisi sampel	Resolusi yang disarankan
Padatan (<i>solid</i>) atau larutan (<i>liquid</i>)	8 atau 4 cm^{-1}
Gas	2 cm^{-1} atau lebih tinggi lagi

6.3. Pengertian *Noise* dan Sumbernya

Dalam ilmu spektroskopi dan ilmu pengukuran lainnya sering kali kita dihadapkan pada istilah *noise* pengukuran. Tentu saja idealnya adalah

dalam pengukuran data apa pun termasuk pengukuran data spektra sebuah sampel yang diharapkan adalah *noise* pengukuran seminimal mungkin atau dengan kata lain pengukuran harus dilakukan seakurat mungkin.

Di dalam ilmu spektroskopi, pengukuran intensitas cahaya yang diserap atau diteruskan oleh sebuah sampel diukur dengan menggunakan detektor. Detektor ini sebenarnya didesain untuk mengukur variasi atau perbedaan nilai intensitas energi yang memang berkorelasi dengan perubahan nilai absorbansi atau transmitansi yang diakibatkan oleh adanya perubahan kondisi sampel (konsentrasi dan sebagainya). Hanya saja adakalanya, detektor juga mengukur variasi atau perbedaan nilai intensitas energi yang sebenarnya tidak berkorelasi dengan perbedaan nilai absorban atau tranmitan sebuah sampel. Variasi nilai ini lebih diakibatkan oleh berbagai faktor yang terlibat secara langsung dengan proses pengambilan spektra itu sendiri seperti adanya efek hamburan atau *scatter* pada sampel dan sebagainya. Variasi ini adalah variasi yang tidak berhubungan langsung dengan perubahan properti sampel (konsentrasi dan sebagainya) yang di dalam ilmu spektroskopi dikenal sebagai *noise*.

Di dalam pengukuran spektra, perubahan plot spektrum sebuah benda sesungguhnya merefleksikan perubahan properti bahan atau sampel yang sedang diukur.

Noise bisa timbul dari banyak sebab. Sebagian besar faktor penyebab *noise* itu merupakan pembahasan di bab ini. *Noise* itu sendiri bisa dibagi menjadi dua yaitu *random noise* dan *non random noise*. Yang dimaksud dengan *random noise* adalah *noise* yang tidak bisa diprediksi (*unpredictable*). Salah satu contoh dari sebab munculnya *random noise* adalah adanya kedipan pada sumber cahaya (lampu) yang digunakan pada pengukuran spektra. Sedangkan yang dimaksud dengan *non random noise* adalah *noise* yang ditimbulkan oleh sesuatu yang bersifat temporal atau kadang-kadang saja terjadi. Misalnya saat pengukuran spektra dengan tidak sengaja, meja tempat spektrometer bergetar karena tersenggol maka getaran pada meja spektrometer bisa memicu munculnya *non random noise* pada pengukuran spektra.

Contoh lain untuk *non random noise* adalah timbulnya efek hamburan (*scatter effect*) pada pengukuran sampel larutan kopi menggunakan

kuvet yang diambil spektranya menggunakan *UV-visible* spektrometer. Larutan kopi biasanya didiamkan dulu beberapa saat sebelum diambil spektranya untuk menghindari adanya efek hamburan karena adanya partikel-partikel kecil pada larutan yang dapat menghalangi cahaya. Namun bisa jadi saat hendak diukur, sampel holder atau kuvet yang berisi larutan sampel kopi tersentuh sehingga efek hamburan tidak terhindarkan karena partikel yang tadinya mengendap kembali naik ke permukaan. Efek hamburan ini merupakan salah satu contoh *non random noise*.

6.4. Meminimalkan *Noise*

Berbagai upaya untuk meminimalkan *noise* dalam pengukuran spektroskopi telah menjadi perhatian banyak peneliti. Jika seseorang menggunakan spektrometer komersial maka upaya mengurangi *noise* biasanya tidak terlalu sulit karena desain spektrometer komersial biasanya sudah memperhitungkan upaya untuk meminimalkan *noise*. *Noise* bisa dikurangi lagi dengan memperhatikan kualitas pengukuran spektra itu sendiri atau dengan kata lain tergantung kepada bagaimana keterampilan si pengguna spektrometer. Lain halnya jika Anda membangun spektrometer sendiri maka tantangan utama adalah bagaimana membangun spektrometer dengan *noise* yang minimal yang harus dilakukan dengan dua cara yaitu desain spektrometer dan proses pengukuran spektra itu sendiri.

Mari kita bahas beberapa cara yang dilakukan oleh para peneliti spektroskopi dalam meminimalkan *noise* pada sebuah spektrum. Yang harus diingat adalah bahwa pertama dalam proses meminimalkan *noise*, pendekatan yang berbeda diperlukan untuk jenis spektroskopi berbeda. Tipe spektroskopi yang berbeda membutuhkan penanganan *noise* yang berbeda pula. Yang kedua harus diingat bahwa *noise* akan selalu ada pada sebuah spektrum. *Noise* tidak bisa ditiadakan sama sekali dari spektrum. Pengukuran spektra apa pun dengan spektrometer apa pun pasti mengandung *noise*. Tugas kita adalah mengenali tipe *noise*, perilakunya dan kemudian meminimalkan intensitas *noise* pada data pengukuran spektra.

Para ahli spektroskopi menganggap parameter **rasio signal-to-²⁹noise (S/N)** sebagai salah satu indikasi kualitas spektrum. Parameter **rasio signal to noise (S/N)** dapat didefinisikan sebagai nilai rata-rata sinyal

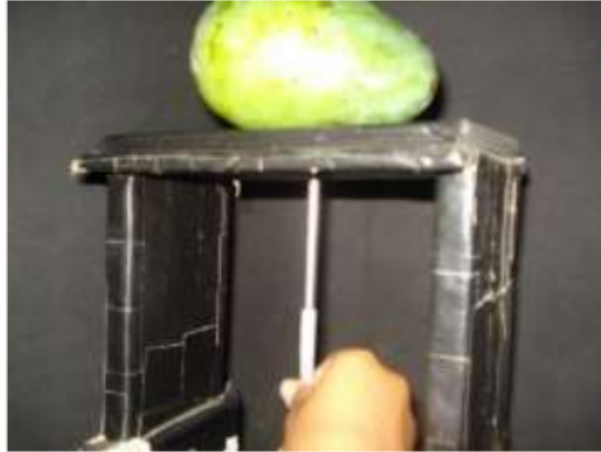
dibandingkan dengan standar deviasinya²⁹ Sebagian besar spektrometer membutuhkan nilai parameter rasio *signal-to-noise* (S/N) minimal tiga (semakin besar semakin bagus).

75

Berikut ini beberapa hal yang dapat dilakukan oleh peneliti di bidang spektroskopi untuk mendapatkan kualitas pengukuran spektra yang baik dengan *noise* minimal.

a. Isolasi sistem Anda.

Noise bisa disebabkan oleh sirkuit listrik, getaran mekanis, atau akibat adanya sinyal yang tidak diinginkan dari sumber cahaya lain atau akibat adanya cahaya refleksi yang tidak diinginkan (disebut juga cahaya nyasar). Nah, jika Anda mampu mengisolasi spektrometer atau sumber cahaya dan detektor dari hal-hal tersebut di atas, maka Anda dapat meminimalkan dampak negatifnya terhadap kualitas spektrum yang sedang Anda ukur. Misalnya, Anda bisa pasang perangkat elektronik ke sirkuit listrik khusus untuk meminimalkan gangguan dari perangkat listrik lain. Anda juga bisa menggunakan kain hitam, pelindung buram, dan bahan lainnya yang dapat digunakan untuk menghalangi sumber cahaya yang tidak diinginkan. Dari sini dapat dipahami bahwa pengukuran spektra secara *on-plant* di lapangan jauh lebih sulit dibandingkan dengan pengukuran spektra di dalam laboratorium yang jauh lebih mudah dikondisikan. *Noise* pada pengukuran spektra di lapangan jauh lebih besar dan ini pada gilirannya berpengaruh kepada kualitas dan kehandalan model kalibrasi yang dibangun menggunakan spektra hasil pengukuran secara *on-plant*. Gambar 6.5 menunjukkan contoh penggunaan kotak hitam pada proses pengukuran spektra buah mangga menggunakan fiber optik untuk meminimalkan *noise* dari adanya sumber cahaya lain.



Gambar 6.5 Contoh penggunaan kotak hitam untuk meminimalkan noise dari sumber cahaya lain.

b. Meningkatkan intensitas sumber cahaya

Secara umum dapat dikatakan bahwa jika sumber cahaya yang digunakan untuk pengukuran spektra memiliki intensitas yang semakin tinggi maka semakin kecil kemungkinan adanya gangguan *noise* yang datang dari sumber cahaya lain. Sebaliknya, semakin lemah intensitas sumber cahaya yang digunakan maka semakin mudah untuk munculnya *noise* berupa pengaruh dari sumber cahaya lain. Beberapa lampu komersial untuk spektroskopi sudah didesain untuk bisa diatur intensitasnya.

c. Menurunkan resolusi spektra

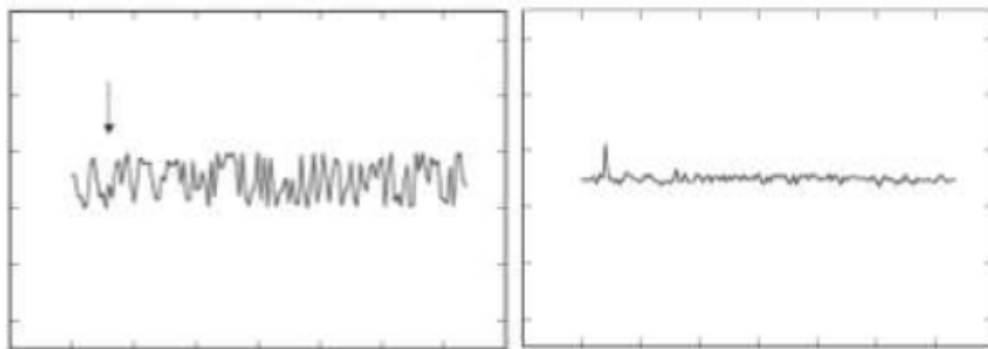
Ini adalah opsi yang tidak terlalu disarankan sebenarnya. Namun jika berbagai upaya telah dicoba dan *noise* masih tinggi maka opsi menurunkan resolusi spektra merupakan pilihan yang tidak bisa dihindari.

d. Menggunakan nilai rata-rata spektra

Dengan perkembangan komputer maka sistem pengukuran spektra menjadi lebih mudah dan cepat. Juga sangat dimungkinkan untuk mengukur spektrum tidak hanya sekali melainkan beberapa kali dan kemudian dibuat nilai rata-ratanya. Nilai rata-rata spektra ini secara teoritis mampu menghilangkan adanya random noise. Semakin banyak spektra diambil dan dibuat nilai rata-ratanya maka nilai rata-rata spektra tersebut semakin kecil nilai *noise*-nya. Hal ini sejalan dengan teori bahwa nilai rasio signal to noise (S/N) meningkat secara proporsional

dengan akar kuadrat dari jumlah pengukuran spektra (scannings). Dari sini bisa dikatakan bahwa spektra hasil rata-rata 16 kali scanning memiliki nilai S/N 4 kali lebih tinggi dibandingkan dengan spektra hasil 1 kali scan.

Gambar 6.6 menunjukkan efek jumlah scanning (jumlah pengukuran spektra) terhadap kualitas spektra yang dihasilkan. Di sebelah kiri, spektra tersebut merupakan hasil satu kali pengukuran (1 scan). Tampak sekali *random noise* yang cukup banyak terlibat dalam spektrum tersebut. Di sebelah kanan, merupakan spektra yang sama hanya saja hasil dari rata-rata dari pengukuran sebanyak 16 kali scan. Tampak bahwa sebagian besar *noise* yang sebelumnya muncul menjadi hilang. Di sini nampak bahwa jumlah scan sangat mempengaruhi intensitas *noise* pada pengukuran spektra.



Gambar 6.6 Efek penambahan jumlah scan untuk menghilangkan random noise. Spektra hasil 1 kali scan (kiri) dan hasil 32 scan (kanan).

Meskipun penambahan jumlah scanning dapat meningkatkan nilai rasio S/N dan pada akhirnya dapat meningkatkan kualitas spektra yang dihasilkan, namun hal ini harus dilakukan dengan bijaksana. Hal ini karena penambahan jumlah scanning saat pengambilan spektra juga berarti penambahan waktu dan tentu saja biaya pengambilan spektra untuk setiap sampelnya.

Seperti dijelaskan sebelumnya bahwa peningkatan nilai rasio S/N adalah berbanding lurus dengan akar kuadrat dari jumlah scanning. Sehingga meskipun jumlah scanning dilipatgandakan maka peningkatan rasio S/N tidak terlalu tinggi. Untuk meningkatkan rasio S/N spektra di sebelah kanan di Gambar 6.6 sebesar 2 kali lipat saja

maka diperlukan jumlah scanning sebesar $32 \times 4 \text{ scans} = 128 \text{ scan}$.
Kemudian membuat nilai rata-rata dari 128 scan.

Pertanyaan Bab 6

1. Jelaskan perbedaan penting konsep resolusi spektra pada spektrometer dispersif dan spektrometer FT!
2. Jelaskan bagaimana konsep *noise* dalam spektra!
3. Apa yang dimaksud dengan *random noise* dan *non random noise*?
4. Mengapa spektrum yang diukur dengan resolusi tinggi memiliki *noise* yang tinggi dan SNR yang rendah?
5. Jelaskan apa saja yang dapat dilakukan untuk meminimalkan *noise* pada pengukuran spektra!
6. Apa yang dimaksud dengan *spectral bandwidth*?

Pustaka Bab 6.

Bab 7

PENGANTAR KEMOMETRIKA UNTUK ANALISIS SPEKTROSKOPI

Tujuan Perkuliahan:

Setelah mengikuti perkuliahan di Bab 7 ini diharapkan mahasiswa dapat:

1. Menjelaskan pengertian kemometrika menurut beberapa pakar.
2. Menjelaskan pengertian metode kuantitatif pada analisis spektroskopi.
3. Menjelaskan tahapan dalam membangun model kalibrasi.
4. Menjelaskan konsep validasi model kalibrasi.
5. Menjelaskan hubungan antara kalibrasi dan prediksi pada analisis spektroskopi.
6. Menyebutkan beberapa contoh perangkat lunak untuk analisis spektroskopi.

7.1. Pendahuluan

Ilmu kemometrika baru muncul di tahun 1970-an. Perkembangannya seiring dengan perkembangan ilmu komputasi dan perangkat komputer itu sendiri. Juga didorong oleh kebutuhan ilmu analisis spektroskopi yang semakin rumit. Sebelum jauh membahas ilmu kemometrika maka penting untuk memberikan definisi apa yang dimaksud dengan kemometrika itu sendiri. Apa yang dimaksud dengan kemometrika? Berikut adalah rangkuman beberapa definisi kemometrika dari beberapa pakar:

Menurut Kurt Varmuza dan Peter Filzmoser (2008):

Kemometrika adalah suatu disiplin kimia yang menggunakan metode statistik dan matematika, untuk merancang atau memilih prosedur dan eksperimen yang optimal, dan untuk memberikan informasi kimia yang maksimal dengan cara menganalisis data kimia. Juga dikatakan bahwa kemometrika berkaitan dengan proses ekstraksi informasi yang relevan dari data kimia dengan alat berupa matematika dan statistik.

Menurut Paul Gemperline (2006):

Kemometrika adalah bidang interdisipliner yang melibatkan statistik multivariat, pemodelan matematika, ilmu komputer, dan kimia analitik. Beberapa bidang aplikasi utama kemometrik meliputi (1) kalibrasi, validasi, dan pengujian signifikansi; (2) optimalisasi pengukuran kimia dan prosedur eksperimental; dan (3) ekstraksi informasi kimia yang maksimal dari proses analisis data.

Menurut Kenneth R Beebe, Randy J Pell dan Mary Beth Seasholtz (1998):

Kemometrika adalah penggunaan teknik statistik dan matematika untuk menganalisis data kimia. Kemometrika melibatkan seluruh proses di mana data (misalnya angka dalam tabel) ditransformasikan menjadi informasi yang dapat digunakan untuk proses pengambilan keputusan.

Menurut Massa D.L., Vandeginste B.G., dan Buydens L.M (1997):
Chemometrics adalah disiplin kimia yang menggunakan metode matematika, statistik dan lainnya yang menggunakan logika formal untuk merancang atau memilih prosedur dan eksperimen pengukuran optimal, dan untuk memberikan informasi kimia maksimum yang relevan dengan menganalisis data kimia.

Menurut Svante Wold dan Michael Sjoström (1998):

Kemometrika menyelesaikan tugas-tugas berikut di bidang kimia: cara mendapatkan informasi yang relevan secara kimiawi dari data kimia yang diukur, cara merepresentasikan dan menampilkan informasi ini, dan cara memasukkan informasi tersebut ke dalam data.

Dari berbagai definisi yang dikemukakan oleh beberapa pakar di atas maka kemometrika sangat berkaitan dengan proses mendapatkan atau memperoleh data pengukuran kimia, kemudian proses untuk

interpretasi data tersebut dengan bantuan ilmu statistik dan matematika, dan terakhir proses untuk menyampaikan hasil analisis itu secara mudah sehingga dapat digunakan untuk proses pengambilan keputusan. Jelas di sini spektroskopi sangat berkait dengan kemometrika. Data spektroskopi adalah data kimia, mengandung informasi yang berhubungan dengan bio-informasi (kandungan internal properti bahan, struktur bahan dan sebagainya). Pengukuran spektroskopi melibatkan data yang sangat melimpah, dengan sebagian besar data saling kolinear sehingga di sinilah dibutuhkan berbagai teknik statistik dan matematika untuk mengekstraks informasi penting yang terkandung pada data hasil pengukuran spektroskopi. Ekstraksi ini kemudian ditampilkan secara visual baik dalam bentuk dua atau tiga dimensi sehingga secara cepat informasi itu bisa digunakan untuk proses pengambilan keputusan.

Perkembangan pesat di bidang kemometrika telah menjadi daya dorong yang kuat untuk perkembangan riset di bidang spektroskopi. Spektroskopi berhasil diterapkan di berbagai bidang. Sebagai contoh spektroskopi FT-IR NIR dan MIR telah digunakan untuk proses kuantifikasi kandungan air dari susu bubuk (Reh *et al.*, 2004), untuk memprediksi beberapa asam amino bebas selama proses pemasakan keju (Skeie *et al.*, 2006), dan penentuan lemak dan padatan pada susu kental manis (Nathier-Dufour *et al.*, 1995). Spektroskopi *mid-infrared* FT-IR berhasil menentukan kandungan karbohidrat dari biji-bijian (Kacurakova & Wilson, 2001). Untuk buah dan sayuran, spektroskopi FT-IR NIR dan MIR digunakan untuk menghitung properti internal buah dan sayuran seperti kandungan likopen pada buah tomat (Halim & Schwartz, 2006), penentuan gula pada buah anggur (Jarén *et al.*, 2001) dan kandungan globulin dari kacang merah (Meng & Ma, 2001). NIR spektroskopi telah digunakan untuk memprediksi kandungan padatan terlarut buah salak pondoh dan nenas (Suhandy *et al.*, 2010; Suhandy, 2009). Terbaru, NIR spektroskopi juga digunakan untuk analisis keaslian kopi spesialti asal Indonesia (Yulia dan Suhandy, 2017; Suhandy and Yulia, 2017a).

Spektroskopi di daerah *UV-visible* telah banyak diaplikasikan untuk studi kualitatif dan kuantitatif pada proses uji keaslian kopi dan teh, khususnya untuk kopi dan teh bubuk. *UV-visible* spektroskopi telah digunakan untuk diskriminasi kopi lanang dan kopi biasa (Suhandy dan Yulia, 2017a; Suhandy *et al.*, 2017b), diskriminasi kopi luwak asli

dan kopi luwak oplosan (Suhandy dan Yulia, 2017b; Suhandy *et al.*, 2017a), diskriminasi beberapa kopi spesialti asal Indonesia (Suhandy and Yulia, 2018a), diskriminasi kopi Gayo wine dan kopi Gayo biasa (Suhandy dan Yulia, 2018b) dan diskriminasi kopi bubuk kalosi dan toraja (Suhandy and Yulia, 2019). Untuk teh, UV-visible spektroskopi telah digunakan untuk membedakan mutu teh hitam (*black tea*) sesuai kelasnya. Spektroskopi di daerah *UV-visible* memiliki prospek hilirisasi yang tinggi salah satunya karena spektrometernya yang tersedia dengan harga terjangkau.

7.2. Metode Kuantitatif Untuk Analisis Spektroskopi

Tujuan utama dari metode kuantitatif pada analisis spektroskopi adalah untuk membangun model kalibrasi yang mampu secara akurat memprediksi karakteristik dan properti dari sampel yang tidak diketahui (sampel target). Proses tersebut melibatkan beberapa tahapan penting seperti ditunjukkan di Tabel 7.1.

Tabel 7.1. Tahapan penting dalam proses pengembangan model kalibrasi pada analisis spektroskopi secara kuantitatif.

No.	Tahapan	Tujuan
1.	Menentukan sampel kalibrasi.	Memilih sampel yang memadai sehingga dapat merepresentasikan keseluruhan populasi sampel tersebut.
2.	Menentukan target apa yang hendak diukur dan diprediksikan menggunakan metode referensi.	Untuk menentukan parameter apa saja yang harus diukur (properti yang diukur) secara akurat dan presisi.
3.	Mengambil data spektra	Untuk memperoleh informasi terkait data fisik dan kimia dengan metode yang bisa diulang
4.	Melakukan proses transformasi spektra menggunakan algoritma yang sesuai	Untuk menghilangkan <i>noise</i> pada data spektra
5.	Membangun model kalibrasi	Untuk mengkonstruksi relasi antara data referensi dan data spektra.
6.	Validasi model kalibrasi	Untuk memastikan akurasi model kalibrasi yang dibangun
7.	Memprediksi sampel baru yang tidak diketahui	Untuk memprediksi data referensi pada sampel prediksi yaitu sampel

Tahap 1. Menentukan sampel kalibrasi.

Di tahap pertama ini harus dipastikan bahwa sampel yang hendak diukur dan diambil sebagai data kalibrasi harus mampu menggambarkan situasi dan karakteristik sampel yang hendak diprediksi di kemudian hari. Sebagai contoh jika kita hendak membuat model kalibrasi untuk prediksi kadar gula buah nenas misalnya maka jika sampel buah nenas yang nantinya diprediksi kadar gulanya memiliki kisaran kadar gula 7-12% Brix maka saat membangun model kalibrasi kita harus menggunakan sampel buah nenas dengan kadar gula di kisaran 7-12% Brix.

Tahap 2. Menentukan parameter target yang diukur menggunakan metode referensi.

Di tahap ini harus dipastikan bahwa data referensi diperoleh melalui proses pengukuran yang presisi dan dapat diterima. Yang dimaksud dengan data referensi di sini adalah parameter yang hendak diprediksi menggunakan analisis spektroskopi. Misalnya kadar gula buah, keasaman, kandungan protein, kandungan air, kekerasan buah, nilai LWP (*leaf water potential*) pada tanaman dan sebagainya. Nah parameter-parameter tersebut haruslah diukur menggunakan metode yang terpercaya. Hal ini karena kualitas pengukuran data referensi memiliki implikasi langsung dengan kualitas model kalibrasi yang hendak dibangun.

Tahap 3. Mengambil data spektra.

Di tahapan ini yang harus diperhatikan adalah pemilihan tipe spektroskopi yang tepat sesuai dengan kebutuhan. Kadang kala juga disesuaikan dengan biaya yang diperlukan. Spektroskopi di wilayah terahertz (THz) misalnya masih tergolong spektroskopi yang sangat mahal, dengan spektrometer yang masih terbatas dan mahal. Berbeda dengan spektroskopi di wilayah *UV-visible* (ultraviolet-cahaya tampak) **19** g cukup mudah diakses dengan spektrometer yang harganya sangat terjangkau dan saat ini banyak tersedia di banyak laboratorium standar.

Selain itu juga harus ditentukan tipe spektrometer yang harus digunakan. Misalnya tipe spektrometer FT memiliki nilai rasio S/R yang lebih baik dibandingkan dengan tipe spektrometer dispersif. Hanya saja spektrometer FT jauh lebih mahal dibandingkan dengan spektrometer dispersif. Sehingga jika data spektra sudah cukup memadai kualitasnya dengan menggunakan spektrometer tipe dispersif tentu saja penggunaan spektrometer tipe FT sebaiknya ditunda dulu.

Selain itu pada saat pengambilan spektra juga harus diperhatikan bentuk sampel apakah larutan atau solid sehingga bisa ditentukan mode presentasi sampel yang cocok apakah transmisi, reflektansi atau ATR (*attenuated total reflectance*). Kekurangtepatan dalam menentukan mode presentasi dapat berakibat data spektra yang diperoleh kurang memadai dan berpengaruh terhadap kualitas model kalibrasi yang dibangun.

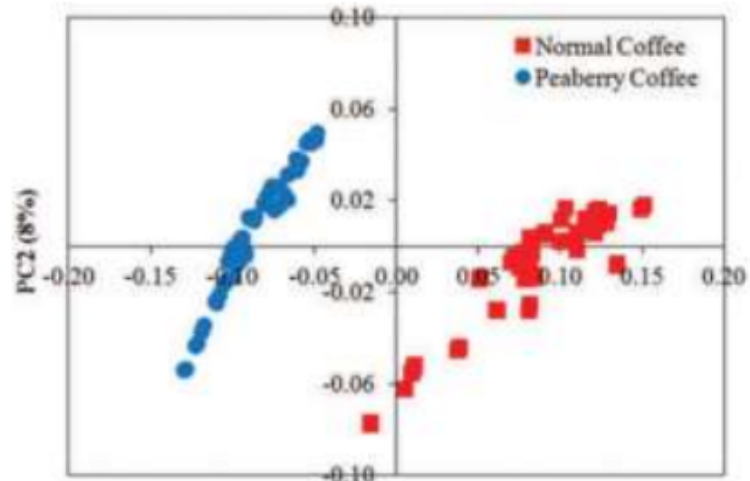
Tahap 4. Melakukan proses transformasi spektra menggunakan algoritma yang sesuai.

Setelah data referensi dan data spektra diperoleh maka tahap berikutnya adalah bagaimana mengkonstruksi relasi atau hubungan antara kedua data tersebut. Hanya saja sebelum itu dilakukan maka yang harus diperhatikan adalah data spektra yang diperoleh selalu mengandung informasi non-spektra yang tidak memiliki relasi langsung dengan data referensi. Ini yang dikenal sebagai *noise*. Nah salah tahapan yang penting di dalam membangun model kalibrasi adalah meminimalkan (tidak bisa sampai menghilangkan sama sekali) intensitas *noise* yang ada pada data spektra. Ini bisa dilakukan dengan menggunakan beberapa algoritma yang sering digunakan untuk memperbaiki spektra dengan *noise* minimal seperti: normalisasi (*normalization*) (Griffiths, 1995); *derivatives* atau turunan²⁸ biasanya melibatkan turunan pertama dan kedua) (McClure, 1993); *multiplicative scatter correction* (MSC) (Geladi *et al.*, 1985); *standard normal variate* (SNV) dan *de-trending* (DT) (Barnes *et al.*, 1989). Algoritma itu bisa digunakan secara terpisah dan ada juga yang dipakai secara bersama-sama (kombinasi) untuk menghasilkan spektra dengan *noise* sangat minimal.

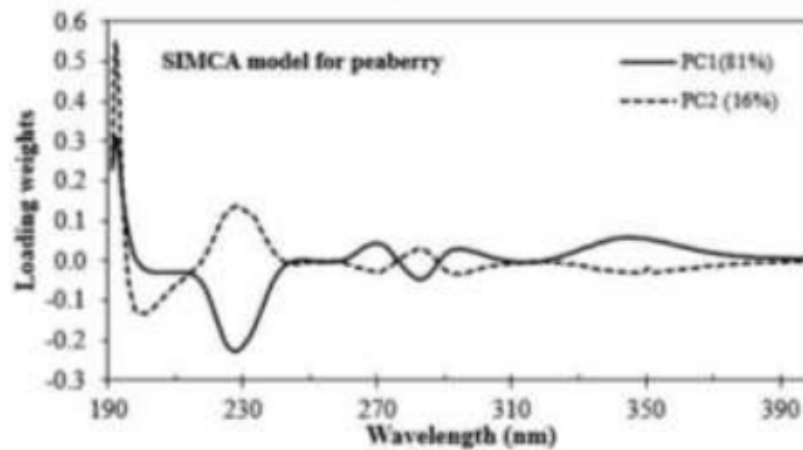
Tahap 5. Membangun model kalibrasi dengan metode linear dan non-linear.

Di tahapan ini, korelasi antara data referensi dan data spektra dibuat dalam bentuk model kalibrasi. Di tahap ini kita banyak berhutang budi kepada para peneliti di bidang kemometri⁷³ yang telah menyediakan berbagai pilihan analisis data multivariat. Salah satunya yang paling populer dan banyak digunakan adalah metode *principal component analysis* (PCA) (Wold *et al.*, 1987) dan *full spectrum partial least-squares* (FS-PLS) regression (Martens & Naes, 1991).

PCA merupakan teknik tidak terbimbing yang biasanya digunakan untuk proses awal melihat data secara keseluruhan. PCA merupakan proses pemetaan data sehingga salah satunya bisa melihat kesamaan atau ketidaksamaan data termasuk melihat apakah ada data yang sangat berbeda dari sebagian besar data yang ada yang dikenal sebagai data pencilan (*outlier*). PCA memiliki dua plot penting yaitu plot skor PCA dan plot nilai *X-loadings*. Dari analisis nilai skor PCA kita harus mampu memisahkan data pencilan dari analisis berikutnya. Data pencilan tidak boleh diikutkan pada proses pengembangan model kalibrasi. Plot *x-loadings* sangat membantu untuk pemetaan panjang gelombang yang signifikan. Dari plot *x-loadings* dapat tergambar panjang gelombang mana saja yang memiliki kontribusi signifikan dalam proses perhitungan model. Dari plot ini kita bisa membatasi pengembangan model kalibrasi hanya melibatkan panjang gelombang tertentu saja (*selected wavelength*) yang punya nilai *x-loadings* tinggi (signifikan). Gambar 7.1 dan 7.2 merupakan contoh plot PCA untuk analisis skor PCA dan *x-loadings*.



Gambar 7.1. Contoh plot nilai skor PCA untuk pemetaan sampel (sumber: Suhandy dan Yulia, 2017a).




Gambar 7.2 Contoh plot nilai x -loadings PCA untuk pemetaan panjang gelombang yang signifikan (sumber: Suhandy dan Yulia, 2017a).

Setelah PCA, maka tahap berikutnya adalah membangun model kalibrasi menggunakan regresi PLS dengan melibatkan seluruh panjang gelombang yang diukur atau dikenal sebagai regresi *full-spectrum* PLS (FS-PLS). Selain menggunakan *full-spectrum* maka saat ini banyak tersedia algoritma untuk menyeleksi panjang gelombang tertentu yang membuat perhitungan menjadi lebih cepat dan tentu saja model kalibrasi yang lebih handal (*robust*). Beberapa contoh algoritma untuk seleksi panjang gelombang di antaranya adalah *uninformative variable elimination by PLS* (UVE-PLS) yang diperkenalkan oleh Centner *et al.* (1996), *iterative predictor weighting*

(IPW) PLS yang diinisiasi oleh Forina *et al.* (1999) dan *competitive adaptive reweighted sampling* (CARS) yang pertama kali digunakan oleh Li *et al.* (2009). *Interval PLS* (iPLS), *moving window PLS* (MWPLS) dan *genetic algorithm PLS* (GA-PLS) juga merupakan contoh algoritma untuk seleksi panjang gelombang (Nørgaard *et al.*, 2000; Leardi & Nørgaard, 2004; Jiang *et al.*, 2002; Chen *et al.*, 2010).

Beberapa perangkat lunak atau *software* pengolahan data multivariat telah tersedia di pasaran dan dijual secara komersial. Salah satu kemampuan yang ditawarkan oleh perangkat lunak itu adalah perhitungan analisis regresi menggunakan algoritma PLS dan sebagainya. Bahkan beberapa perangkat lunak sengaja dikembangkan dan didedikasikan untuk mempermudah analisis spektroskopi seperti proses transformasi spektra dan analisis regresi. Tabel 7.2 menunjukkan contoh beberapa perangkat lunak yang bisa digunakan untuk membantu proses analisis spektroskopi khususnya untuk membangun model kalibrasi berbasis PLS (*partial least squares*).

Tabel 7.2. Beberapa contoh software untuk analisis spektroskopi (regresi PLS).

Nama software	Produsen	Karakteristik
The Unscrambler® 	Perusahaan Norwegia CAMO AS https://www.camo.com/unscrambler/	Berdiri sejak tahun 1984 oleh para ilmuwan Norwegia saat ini The Unscrambler menjadi salah satu software analisis data spektroskopi yang paling lengkap dari mulai desain eksperimen (Design of Experiments/DoE), analisis data eksploratori (exploratory data analysis), regresi PLS (partial least squares regression /PLSR), analisis komponen utama (principal component analysis/PCA) dan soft independent modelling of class analogies (SIMCA)
Visual PLS	Software ini dapat didownload di http://www2.kuas.edu.tw/prof/fred/vpls .	Software VisualPLS dikembangkan oleh Jen-Ruei Fu, Ph.D. dari Department Of Information Management, National Kaohsiung University of Applied Sciences, Taiwan.

SmartPLS



Perusahaan Jerman
SMART PLS

<https://www.smartpls.com>

Bekerja dengan sistem operasi Windows. Software ini merupakan pengembangan dari software Laten Variable Partial Least Square (LVPLS) yang diperkenalkan oleh Lohmoller dan masih under DOS.

SmartPLS diinisiasi oleh Ringle *et al.* (2005) menggunakan bahasa program Java. Outputnya dalam bentuk file berformat HTML, Excel atau Latex format.

Pirouette



Dikembangkan oleh perusahaan Perancis
Infometrix.

<https://infometrix.com/pirouette/>

Software banyak digunakan untuk analisis PCA dan PLS.

TQ Analyst software package (Thermo Nicolet, USA).

Dikembangkan oleh perusahaan Thermo Fisher Scientific
<https://www.thermofisher.com>

Software yang didedikasikan untuk mempermudah proses pengukuran data spektra, klasifikasi (analisis kualitatif) dan analisis kuantitatif

PLS Toolbox, Solo – Eigen Vector Inc.



Software ini dikembangkan oleh Eigen Vector Research Inc's.
<http://www.eigenvector.com>

Salah satu yang menarik adalah bahwa software ini dapat adaptasi dengan bahasa program MATLAB dan memiliki fitur untuk analisis regresi dengan fitur yang bisa disesuaikan dengan kebutuhan dengan basis MATLAB.

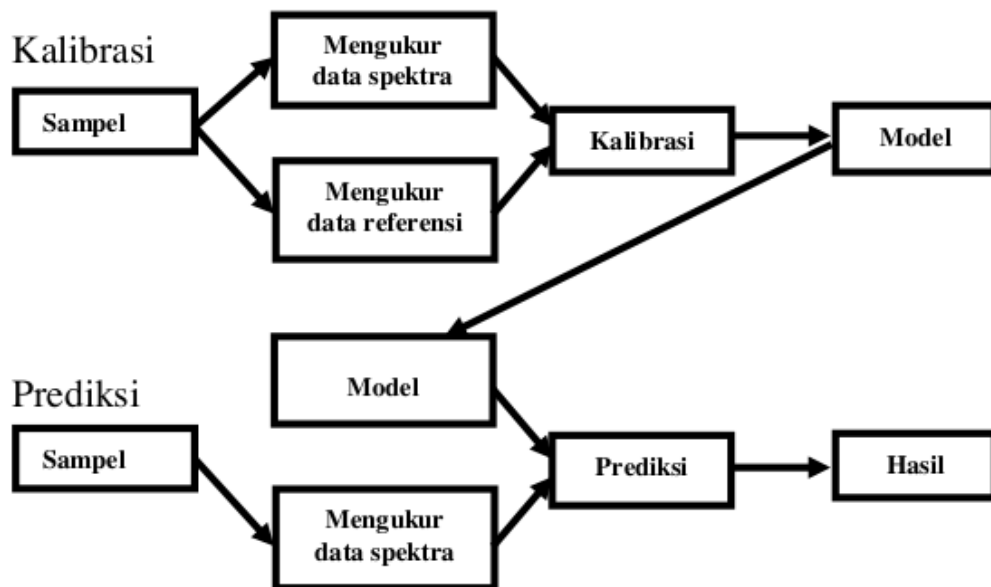
Tahap 6. Validasi model kalibrasi.

Istilah validasi di sini mengacu kepada sebuah proses yang dilakukan untuk menilai performansi sebuah model kalibrasi yaitu mengestimasi akurasi dan kehandalan model kalibrasi saat model tersebut dibangun. Tergantung kepada jenis sampelnya maka terdapat beberapa jenis validasi. Jika sampel kalibrasi sama dengan sampel validasi maka ini yang dikenal sebagai validasi silang (*cross-validation*). Jika sampel validasi berbeda dengan sampel yang digunakan untuk membangun model kalibrasi maka disebut sebagai *t-test validation*. Jika jumlah sampel keseluruhan sedikit (kurang dari 60) maka sebaiknya model kalibrasi divalidasi dengan teknik validasi silang. Jika jumlah sampelnya banyak (lebih dari 60) maka proses validasi bisa dilakukan dengan teknik *t-test validation*.

Tahap 7. Prediksi sampel.

Tujuan utama dari proses pengembangan model kalibrasi adalah agar kita bisa memprediksi data referensi pada sampel baru yang tidak diketahui data referensinya. Data ini tidak dihitung menggunakan metode referensi dan sebagai gantinya dihitung atau lebih tepatnya diprediksi dengan menggunakan model kalibrasi yang sudah dibangun dan divalidasi (lihat Gambar 7.3). Proses ini yang dikenal sebagai *analytical process technology* atau PAT. Proses ini telah menggantikan berbagai proses penentuan data referensi menggunakan metode referensi yang biasanya melelahkan, membutuhkan waktu yang lama dan melibatkan banyak bahan kimia. Dengan adanya model kalibrasi ini maka proses penentuan data referensi menjadi semakin cepat, cukup akurat dan murah serta bebas bahan kimia.

Selain itu prediksi menggunakan metode spektroskopi juga sangat sesuai dengan isu keberlangsungan dan ramah lingkungan karena sebagian besar metode spektroskopi berlangsung dengan tidak merusak sampel (*nondestructive*) atau dengan preparasi sampel yang sangat minimal. Dengan kata lain prediksi data referensi menggunakan metode spektroskopi bebas limbah sampel.



Gambar 7.3 Hubungan antara proses kalibrasi dan prediksi (diadaptasi dari Mark, 1993).

7.3. Evaluasi Model Kalibrasi.

Efisiensi model kalibrasi biasanya dievaluasi menggunakan beberapa parameter yang dikenal sebagai statistika terapan. Parameter penting ditunjukkan di Tabel 7.3 lengkap dengan persamaan untuk menghitung parameter tersebut.

Kriteria untuk model kalibrasi dikatakan berkualitas baik adalah sebagai berikut: Pertama model kalibrasi tersebut memiliki nilai koefisien determinasi (R^2) yang tinggi yaitu mendekati 1. Jika nilai R^2 sama dengan 0 maka model kalibrasi yang dibangun sangat buruk dan tidak ada korelasi antara data spektra dan data referensi. Jika nilai R^2 sama dengan 1 maka model kalibrasi sangat baik dan korelasi antara data referensi dan data spektra sangatlah kuat.

Tabel 7.3. Parameter statistika terapan yang digunakan untuk mengevaluasi kualitas model kalibrasi.

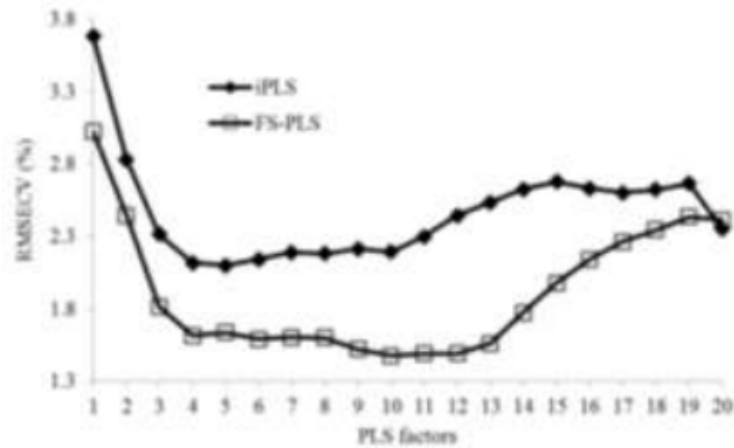
Terms	Persamaan
R^2	$R^2 = \frac{\sum(x \times y) - \left[\left(\frac{\sum x \times \sum y}{N} \right) \right]}{\left\{ \left[\sum x^2 - \left[\frac{(\sum x)^2}{N} \right] \right] \times \left[\sum y^2 - \left[\frac{(\sum y)^2}{N} \right] \right] \right\}^{\frac{1}{2}}}$
SEC	$SEC = \left\{ \sum (x - y)^2 - \left[\frac{[\sum (x - y)]^2}{N} \right] / N - 1 \right\}^{\frac{1}{2}}$
SEP	$SEP = \left\{ \sum (x - y)^2 - \left[\frac{[\sum (x - y)]^2}{N} \right] / N - 1 \right\}^{\frac{1}{2}}$
Bias	$bias = \sum (x - y) / N$
RPD	$RPD = \frac{SD_{valset}}{SEP}$

x : data referensi aktual y : data referensi prediksi N : jumlah data/sampel
 R^2 : Koefisien determinasi.

- SEC : standard error of calibration (standard deviasi (SD) dari selisih antara data referensi aktual dan data referensi hasil prediksi pada sampel kalibrasi).
- SEP : standard error of prediction (standard deviasi (SD) dari selisih antara data referensi aktual dan data referensi hasil prediksi pada sampel prediksi).
- Bias : Rataan dari selisih antara data referensi aktual dan data referensi hasil prediksi.
- RPD : Rasio antara nilai SECV dan nilai standard deviasi sampel validasi.

Parameter lain yang digunakan untuk mengevaluasi diterima tidaknya model kalibrasi adalah nilai *standard error of calibration* (SEC) dan *standard error of cross validation* (SECV). Model kalibrasi yang berkualitas memiliki nilai SEC dan SECV sekecil mungkin dan memiliki nilai selisih antara SC dan SECV yang sekecil mungkin. Kadang diperoleh nilai SEC sangat kecil tapi saat yang bersamaan nilai SECV sangat besar sehingga nilai selisih SEC dan SECV sangat besar pula dan jika ini terjadi maka model tidak bisa diterima dan ini menunjukkan adanya kasus *overfitting*. Pada kasus *overfitting* ditandai dengan terlalu banyak faktor PLS yang terlibat (Gomez *et al.*, 2006).

Di sinilah pentingnya untuk memilih jumlah faktor PLS yang optimal dan bebas kasus *overfitting*. Untuk melihat ada tidaknya kasus *overfitting* bisa juga dengan membuat plot antara nilai *root mean square error of cross validation* (RMSECV) dan jumlah faktor PLS. Nilai RMSECV terkecil bersesuaian dengan jumlah faktor PLS yang optimal. Gambar 7.4 merupakan contoh pemilihan jumlah faktor PLS yang optimal dengan memperhatikan nilai RMSECV yang paling kecil.



Gambar 7.4. Contoh pemilihan jumlah faktor PLS yang optimal dengan nilai RMSECV terkecil (sumber: Suhandy *et al.*, 2013).

Setelah model kalibrasi dibangun dan memilih model kalibrasi yang paling berkualitas dengan memperhatikan parameter R^2 , SEC dan SECV serta jumlah faktor PLS yang optimal, maka tahap berikutnya yang tidak kalah penting adalah evaluasi model kalibrasi saat digunakan untuk prediksi.

Parameter statistika yang digunakan untuk evaluasi hasil prediksi adalah pertama nilai koefisien determinasi R^2 (untuk prediksi), nilai SEP dan nilai *bias*. Model kalibrasi dikatakan baik dan berkualitas jika hasil prediksi menunjukkan R^2 mendekati nilai 1 dan nilai SEP dan *bias* sekecil mungkin. Selain itu model kalibrasi yang berkualitas juga memiliki nilai RPD sebesar mungkin (minimal 3).

Pertanyaan Bab 7

32

1. Jelaskan apa yang dimaksud dengan ilmu kemometrika!
2. Jelaskan tahapan dalam membangun sebuah model kalibrasi hasil pengukuran data spektra!
3. Jelaskan bagaimana proses evaluasi model kalibrasi yang terbaik!
4. Jelaskan metode validasi model kalibrasi yang kamu ketahui!
5. Sebutkan beberapa contoh perangkat lunak untuk analisis spektroskopi!

Pustaka Bab 7

Indeks Istilah

A

Absorbansi
Absorpsi
Absorptivitas
Abu Ali al-hasan ibn al-Haytham
Albert Einstein
Amplitudo Cahaya
Angka Kuantum Vibrasi
Arthur Compton
Attenuated Total Reflectance

B

Baseline
Bias

C

Cahaya
Christiaan Huygens
Claudius Ptolemy

D

Data Referensi
Data Spektra
Diffuse Reflectance
Difraksi Cahaya
Dispersi Cahaya

E

Ekstraksi
Elektron
Emisi
Empedocles
Ernest Rutherford
Erwin Schrödinger

F

Faktor PLS

Foton
Fourier Transform
Francis Bacon
François Lecoq de Boisbaudran
Frekuensi Cahaya
Frequency Domain

G

G. N. Lewis
Gelombang Elektromagnetik
Gelombang Longitudinal
Gelombang Transversal
Getaran Fundamental
Grating
Gustav Kirchhoff

H

Hukum Beer Lamberts
Hukum Newton
Hukum Snell

I

Indeks Bias
Indeks Bias Kompleks
Infrared
Intensitas Cahaya
Interactance
Interferensi
Interferensi Destruktif
Interferensi Konstruktif
Interferogram
Interferometer
Isaac Newton

J

J. J. Balmer
James Clerk Maxwell Grafis
Johannes Rydberg Geometri tiga dimensi
Joseph Fraunhofer

K

Karl Norris
Kecepatan Cahaya
Kedalaman Penetrasi
Kemometrika

Kisi Difraksi
Koefisien Absorbansi
Koefisien Determinasi
Konstanta Boltzmann
Konstanta Planck
Kuvet

L

Lampu
Lensa
Louis de Broglie

M

Max Planck
Medan Listrik
Medan Magnet
Mekanika Kuantum
Metode Kualitatif
Metode Kuantitatif
Metode Referensi
Micrographia
Mid Infrared Spektroskopi
Model Kalibrasi
Monokromatik
Monokromator

N

Nanometer
Near Infrared Spektroskopi
Niels Bohr
Noise
Nomor Gelombang
Non Destructive
Non Random Noise

O

Optical Path Difference
Osilator
Overfitting

P

P.S. Laplace
Panjang Gelombang
Pierre de Fermat
Pierre Janssen
Pirouette
PLS Toolbox
Polarisasi Cahaya
Polikromatik
Portabel Spektrometer
Prediksi
Presentasi Sampel
Principal Component Analysis
Prisma
Proton

R

Radiasi Elektromagnetik
Rene Descartes
Robert Grosseteste
Roger Bacon
Robert Hooke
Robert Boyle
Robert Bunsen
Refleksi Cahaya
Resolusi
Random Noise
Regresi PLS
RPD (Ratio Prediction to Deviation)

S

SEC (Standard Error of Calibration)
SECV (Standard Error of Cross-Validation)
SEP (Standard Error of Prediction)
Signal to Noise Ratio
Silikon

SIMCA
Sinar konvergen
Sinar proyeksi
Smart PLS
Spectral Bandwidth
Spektra
Spektrometer
Spektrometer Absorpsi
Spektrometer Dispersif
Spektrometer Emisi
Spektrometer Fourier Transform
Spektroskopi
Spektrum
Sumber Cahaya

T

Thomas Young
THz spektroskopi
Time Domain
Timbal Sulfida
Transformasi Spektra
The Unscrambler

U

UV-Visible Spektroskopi

V

Validasi
Variabel Laten
Visual PLS

W

Werner Heisenberg
Willebrord Snellius
William Crookes
William Ramsay
William Wollaston

Z

Zero Path Difference

Glossary

Cahaya⁸¹

Cahaya memiliki dua sifat sekaligus yaitu sifat gelombang dan partikel. Sebagai gelombang maka cahaya memiliki sifat gelombang seperti pembiasan, dispersi, interferensi dan sebagainya. Sebagai partikel maka cahaya memiliki energi yang dapat diserap dan dilepaskan dari satu kondisi energi ke kondisi energi lainnya.

Dispersi Cahaya⁵⁷

Dispersi cahaya adalah peristiwa penguraian cahaya polikromatik (cahaya putih) menjadi cahaya-cahaya monokromatik dan biasanya melibatkan komponen optik yang bernama monokromator (bisa menggunakan prisma atau kisi difraksi).

³⁹

Gelombang Elektromagnetik

Gelombang elektromagnetik merupakan gelombang yang tidak membutuhkan medium dalam proses perambatannya. Energi elektromagnetik merambat dalam gelombang melalui beberapa karakter seperti panjang gelombang, amplitudo, frekuensi dan kecepatan. Energi elektromagnetik dipancarkan atau dilepaskan pada level yang berbeda.

2 Gelombang Longitudinal

Gelombang yang memiliki arah getaran yang sama dengan arah rambatannya. Contoh gelombang longitudinal adalah gelombang suara.

Gelombang Transversal

Gelombang yang arah rambatannya tegak lurus dengan arah getarannya. Cahaya adalah contoh dari gelombang transversal.

Interferogram

Hasil pengukuran sebuah alat interferometer. Dua cahaya yang datang dari cermin tetap dan cermin bergerak pada sebuah interferometer membentuk cahaya yang berinterferensi dan dibaca sebagai interferogram. Dengan menggunakan algoritma Fourier Transform interferogram diubah menjadi spektrum.

Interferometer

¹
Prinsip kerja interferometer Michelson adalah interferensi cahaya. Interferensi cahaya merupakan perpaduan antara dua gelombang cahaya. Interferensi cahaya atau perpaduan cahaya ini akan menghasilkan pola gelap dan terang. Jika kedua gelombang yang dipadukan itu memiliki fase yang sama maka akan terjadi interferensi konstruktif (saling menguatkan) sehingga nantinya akan terbentuk pola terang, sedangkan jika kedua gelombang yang dipadukan itu tidak mempunyai fase yang sama maka akan terjadi interferensi destruktif (saling melemahkan) sehingga terbentuk pola gelap.

Kemometrika

Kemometrika³ adalah suatu disiplin kimia yang menggunakan metode statistik dan matematika, untuk merancang atau memilih prosedur dan eksperimen yang optimal, dan untuk memberikan informasi kimia yang maksimal dengan cara men¹⁹alisis data kimia. Juga dikatakan bahwa kemometrika berkaitan dengan proses ekstraksi informasi yang relevan dari data kimia dengan alat berupa matematika dan statistik.

Monokromotor

Merupakan komponen optik yang berfungsi untuk mendispersikan cahaya dan biasanya terdiri atas prisma atau kisi difraksi.

Noise

Noise atau derau pada spektrum merupakan informasi yang berhubungan dengan sesuatu yang tidak dibutuhkan untuk analisis spektroskopi yang ditimbulkan oleh sesuatu yang bersifat *random* dan *non random*. Noise harus diminimalkan untuk menghasilkan kualitas spektra yang lebih baik.

Non Random Noise

Noise yang ditimbulkan oleh sesuatu yang bersifat temporal atau kadang-kadang saja terjadi. Misalnya saat pengukuran spektra dengan tidak sengaja, meja tempat spektrometer bergetar karena tersenggol maka getaran pada meja spektrometer bisa memicu munculnya *non random noise* pada pengukuran spektra.

Random Noise

Noise yang tidak bisa diprediksi (*unpredictable*). Salah satu contoh dari sebab munculnya *random noise* adalah adanya kedipan pada sumber cahaya (lampu) yang digunakan pada pengukuran spektra.

Resolusi Spektrometer Dispersif

Merupakan nilai yang diperoleh melalui pembagian parameter panjang gelombang dan lebar pita spektra (*spectral bandwidth*).

Resolusi Spektrometer Fourier Transform

Resolusi berbanding terbalik dengan nilai OPD atau *optical path difference*.

Spektrome¹⁰

Spektrometer merupakan alat yang digunakan untuk mengukur spektrum cahaya setelah cahaya tersebut melewati sampel yang sedang diamati. Untuk mendapatkan spektrum cahaya yang diinginkan maka spektrometer bekerja dengan mekanisme tertentu.

Spektroskopi

Ilmu spektroskopi atau spektroskopi adalah ilmu yang mempelajari benda atau materi dengan menggunakan gelombang elektromagnetik.

Spektrum

Spektrum adalah representasi dari radiasi elektromagnetik yang diserap atau dipancarkan oleh sampel. Kumpulan banyak spektrum disebut sebagai spektra.

Teknologi Near Infrared Spektroskopi (NIRS)

Sebuah teknologi yang menggunakan informasi (baik secara kualitatif ataupun kuantitatif) hasil dari interaksi antara gelombang elektromagnetik near infrared (NIR) dan komponen kimiawi penyusun bahan/materi atau sampel..

Terahertz Spektroskopi (THz)

Gelombang THz atau dikenal juga sebagai gelombang inframerah jauh (far infrared) merupakan gelombang elektromagnetik yang memiliki frekuensi dari 0.1 THz sampai 20 THz.



Tentang Penulis



Tentang Penulis

Sinopsis Buku

Interaksi materi dan cahaya atau gelombang elektromagnetik telah melahirkan sebuah disiplin ilmu bernama spektroskopi yang saat ini terus berkembang. Didorong oleh perkembangan instrumentasi yang modern, beresolusi tinggi dan portabel, perkembangan algoritma kemometrika yang pesat serta perkembangan komputer yang cepat membuat spektroskopi menjadi salah satu riset yang saat ini paling diminati dengan jumlah publikasi yang melimpah dan diaplikasikan di banyak sektor seperti pertanian, perkebunan, perikanan, farmasi dan industri makanan.

Buku ini memberikan informasi dasar seputar teknologi spektroskopi meliputi pengantar ilmu spektroskopi, interaksi cahaya dan materi, spektrometer, spektrum, jenis-jenis spektroskopi, resolusi dan noise⁵³ an pengantar kemometrika untuk analisis spektroskopi. Buku ini dapat menjadi referensi bagi siapa saja yang ingin memperoleh gambaran seputar ilmu dan teknologi spektroskopi⁸² kaligus menjadi inspirasi bagi pengembangan riset spektroskopi di masa yang akan datang khususnya di Indonesia.

PENGANTAR ILMU SPEKTROSKOPI untuk PERTANIAN

ORIGINALITY REPORT

7%

SIMILARITY INDEX

6%

INTERNET SOURCES

2%

PUBLICATIONS

2%

STUDENT PAPERS

PRIMARY SOURCES

1	www.utakatikotak.com Internet Source	1%
2	www.slideshare.net Internet Source	<1%
3	Submitted to Padjadjaran University Student Paper	<1%
4	Diding Suhandy, Meinilwita Yulia, Yuichi Ogawa, Naoshi Kondo. "Prediction of L-Ascorbic Acid using FTIR-ATR Terahertz Spectroscopy Combined with Interval Partial Least Squares (iPLS) Regression", Engineering in Agriculture, Environment and Food, 2013 Publication	<1%
5	fr.scribd.com Internet Source	<1%
6	ramacristan.blogspot.com Internet Source	<1%
7	issuu.com Internet Source	<1%
8	tirtabuanamedia.co.id Internet Source	

<1 %

9 citeseerx.ist.psu.edu
Internet Source

<1 %

10 es.scribd.com
Internet Source

<1 %

11 jurnal.ugm.ac.id
Internet Source

<1 %

12 duniasfisika-suherman.blogspot.com
Internet Source

<1 %

13 documents.mx
Internet Source

<1 %

14 repository.usd.ac.id
Internet Source

<1 %

15 www.statistikolahdata.com
Internet Source

<1 %

16 idoc.pub
Internet Source

<1 %

17 Submitted to University of Portsmouth
Student Paper

<1 %

18 123dok.com
Internet Source

<1 %

19 digilib.unila.ac.id
Internet Source

<1 %

20 eprints.umm.ac.id
Internet Source

<1 %

21

Radigya M. Correia, Flavia Tosato, Eloilson Domingos, Rayza R.T. Rodrigues et al. "Portable near infrared spectroscopy applied to quality control of Brazilian coffee", Talanta, 2018

Publication

<1 %

22

live-look-no.icu

Internet Source

<1 %

23

doczz.net

Internet Source

<1 %

24

visualpls.simplesite.com

Internet Source

<1 %

25

M Barkah Salim, Nurlaila Rajabiah. "Analisis Kemampuan Panel Surya Monokristalin 150 Watt pada Arus dan Pengisian yang Dihasilkan", JIPFRI (Jurnal Inovasi Pendidikan Fisika dan Riset Ilmiah), 2019

Publication

<1 %

26

look-better.fun

Internet Source

<1 %

27

Eny Supriyanti, Diding Suhandy, Meinilwita Yulia, Sri Waluyo. "Penggunaan Teknologi UV-Vis Spectroscopy untuk Membedakan Jenis Kopi Bubuk Arabika Gayo Wine dan Kopi Bubuk Arabika Gayo Biasa", Jurnal Teknik Pertanian Lampung (Journal of Agricultural Engineering), 2018

Publication

<1 %

28	epdf.pub Internet Source	<1 %
29	journal.eng.unila.ac.id Internet Source	<1 %
30	www.scribd.com Internet Source	<1 %
31	Submitted to Universitas Sebelas Maret Student Paper	<1 %
32	nurarifin0207366.blogspot.com Internet Source	<1 %
33	text-id.123dok.com Internet Source	<1 %
34	docplayer.info Internet Source	<1 %
35	www.sic.rma.ac.be Internet Source	<1 %
36	Submitted to Universitas Pendidikan Indonesia Student Paper	<1 %
37	Galih Pratama, Diding Suhandy, Meinilwita Yulia, Iskandar Zulkarnain. "Studi Kuantifikasi Pencampuran Kopi Dekaf - Non Dekaf Menggunakan Uv-Vis Spectroscopy dan Regresi PLS", Jurnal Teknik Pertanian Lampung (Journal of Agricultural Engineering), 2019 Publication	<1 %

38	hes-gotappointment-newspaper.icu Internet Source	<1 %
39	id.123dok.com Internet Source	<1 %
40	kbbi.web.id Internet Source	<1 %
41	repository.ar-raniry.ac.id Internet Source	<1 %
42	yuiyuz.blogspot.com Internet Source	<1 %
43	Marena Manley, Vincent Baeten. "Spectroscopic Technique: Near Infrared (NIR) Spectroscopy", Elsevier BV, 2018 Publication	<1 %
44	Submitted to STIKOM Surabaya Student Paper	<1 %
45	eprints.uny.ac.id Internet Source	<1 %
46	faulampung-sahabatlabkimia.blogspot.com Internet Source	<1 %
47	stay-control.xyz Internet Source	<1 %
48	id.wikipedia.org Internet Source	<1 %
49	repository.unair.ac.id Internet Source	<1 %

50	ruangbelajarfisika.blogspot.com Internet Source	<1 %
51	stanford.library.sydney.edu.au Internet Source	<1 %
52	tikapda.blogspot.com Internet Source	<1 %
53	www.readbag.com Internet Source	<1 %
54	de.scribd.com Internet Source	<1 %
55	dspace.vutbr.cz Internet Source	<1 %
56	fangrinyin.wordpress.com Internet Source	<1 %
57	fisika-ogiwahyudi.blogspot.com Internet Source	<1 %
58	nindyriyanti.wordpress.com Internet Source	<1 %
59	qdoc.tips Internet Source	<1 %
60	slideum.com Internet Source	<1 %
61	tensixphysics.blogspot.com Internet Source	<1 %
62	www.diafragmarasa.com Internet Source	<1 %

63	abe.fp.unila.ac.id Internet Source	<1 %
64	abidin76.blogspot.com Internet Source	<1 %
65	adoc.pub Internet Source	<1 %
66	apipah.com Internet Source	<1 %
67	boothportablemurah.com Internet Source	<1 %
68	docobook.com Internet Source	<1 %
69	dspace.uii.ac.id Internet Source	<1 %
70	ibnuramadan.wordpress.com Internet Source	<1 %
71	id.scribd.com Internet Source	<1 %
72	kendilimo.blogspot.com Internet Source	<1 %
73	kuotabro.com Internet Source	<1 %
74	lup.lub.lu.se Internet Source	<1 %
75	majalahqalam.wordpress.com Internet Source	<1 %

76	myblogmatludin.blogspot.com Internet Source	<1 %
77	pt.scribd.com Internet Source	<1 %
78	smk.kemdikbud.go.id Internet Source	<1 %
79	statdasamanahfiransilady.blogspot.com Internet Source	<1 %
80	usupress.usu.ac.id Internet Source	<1 %
81	vaskoedo.wordpress.com Internet Source	<1 %
82	www.citeulike.org Internet Source	<1 %
83	www.coursehero.com Internet Source	<1 %
84	www.pelajaran.co.id Internet Source	<1 %
85	www.smkn2-bintan.sch.id Internet Source	<1 %
86	"Vibrational Spectroscopy Methods for Rapid Control of Agro-Food Products", Handbook of Food Analysis Third Edition - Two Volume Set, 2015. Publication	<1 %

87

Yola Nurkamil, Asep Saepul Alam, Siti Nursilah. "PENGARUH KEPERCAYAAN DAN KOMITMEN TERHADAP KEPUASAN SUPPLIER BERAS DI PERUSAHAAN UMUM BADAN URUSAN LOGISTIK (Studi Kasus : Di Perum BULOG Kantor Cabang Cianjur)", AGRITA (AGri), 2020

Publication

<1 %

Exclude quotes On

Exclude matches Off

Exclude bibliography On