

Pengaruh Perubahan beberapa Parameter terhadap Pemisahan Komponen memakai Kromatografi - Gas

Oleh: Soetandar Soekapradja
Leni Herlina.

SARI

Ada berbagai macam cara untuk memisahkan komponen-komponen suatu contoh, dan teknik kromatografi adalah salah satu di antaranya. Keberhasilan pemisahan dengan teknik ini sangat tergantung kepada parameter-parameter yang dipergunakan dalam operasi itu.

Pemisahan yang baik dari komponen-komponen dalam contoh dapat diperoleh dengan jalan mengubah parameter seperti isi kolom, panjang kolom, laju aliran gas pengangkut atau suhu ruang kolom atau dengan jalan mengubah gabungan dari beberapa parameter itu.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa tebalnya film fasa cair dan suhu ruang kolom sangat berpengaruh terhadap resolusi kolom yang dipergunakan.

ABSTRACT

There are many ways to separate the components of a sample; one of them is the chromatography technique. The success of separation using this technique depends on the parameters used in the operation.

Good separation of sample components can be achieved by altering parameter such as column packing, column length, carrier gas flow rate or column oven temperature or by altering combination of the above parameters.

The results of the study indicated that the resolution of the using column was influenced by liquid film thickness and column oven temperature.

I. PENDAHULUAN

Saat ini peralatan kromatografi-gas sudah merupakan bagian yang cukup penting sebagai alat analisis baik itu di industri maupun di bidang penelitian/pendidikan. Di industri perminyakan penggunaannya telah dimulai puluhan tahun yang lalu. Kegunaannya adalah untuk kontrol kualitas salah satu produk, baik yang langsung berasal dari perut bumi, maupun yang berasal dari hasil pengolahan.

Beberapa kelebihan yang diberikan oleh alat ini sebagai alat analisis adalah kemungkinannya untuk memisahkan suatu campuran menjadi

komponen-komponennya tidak memerlukan jumlah contoh yang besar, serta persiapan contoh sangat minim atau tidak perlu adanya persiapan. Analisis kualitatif dan kuantitatif dapat dilakukan serentak, serta dapat menghasilkan ketelitian yang cukup tinggi.

Dari beberapa percobaan yang telah dilakukan, ternyata bahwa suhu kolom, laju aliran gas pengangkut dan ketebalan fasa diam, cukup berpengaruh terhadap daya pisah komponen-komponen yang terkandung dalam contoh dan waktu analisis.

II. ALAT KROMATOGRAFI GAS

A. Prinsip

Kromatografi adalah suatu metode pemisahan komponen kimia secara fisika, bahwa komponen-komponen yang akan dipisahkan didistribusikan di antara dua fasa. Fasa pertama adalah fasa diam dengan permukaan yang cukup luas, sedangkan fasa kedua adalah fasa yang bergerak yang merembes ke dalam atau melalui fasa diam tadi. Kromatografi-gas merupakan salah satu bagian dari metode kromatografi, di mana fasa yang bergerak adalah gas pengangkut dan contoh yang akan di analisis yang fasanya harus dapat diubah menjadi fasa gas (uap).

B. Parameter yang mempengaruhi analisis

Parameter-parameter yang mempengaruhi operasi analisis dengan mempergunakan peralatan kromatografi-gas antara lain adalah: kolom; laju aliran gas pengangkut; suhu ruang kolom.

(1) Kolom

Kolom yang umum dipergunakan terdiri dari dua jenis, yakni kolom pampatan (*packed column*) dan kolom kapiler (*capillary column*). Kolom kapiler mempunyai diameter dalam 0.1 mm - 0.75 mm, panjang 10 m - 100 m, sedangkan kolom pampatan mempunyai diameter dalam 1.0 mm - 6 mm, panjang mulai dari 0,5 m - 10 m. Yang umum dipakai sebagai bahan pembuat kolom kapiler adalah baja tahan karat, gelas dan yang saat ini sedang populer adalah fused silica. Pada kolom kapiler, fasa diam secara merata dilapiskan berupa film tipis (ketebalan antara 0.1 sampai dengan 5 μm) pada dinding bagian dalam kolom. Pada kolom pampatan, isi kolom adalah fasa diam yang dilapiskan berupa film tipis pada fasa pendukung. Yang umum dipakai sebagai bahan pembuat kolom pampatan adalah baja tahan karat, gelas, tembaga, aluminium atau plastik. Fasa diam inilah yang mempunyai tugas untuk memisah-misahkan campuran contoh yang dianalisis menjadi komponen-komponennya. Tetapi harus dijaga jangan sampai timbul reaksi antara fasa diam dengan komponen contoh. Karena kolom kapiler ini mempunyai jumlah piringan teoritis yang jauh lebih besar dibandingkan dengan kolom pampatan, maka kolom kapiler ini mempunyai kemampuan memisah-misahkan komponen-komponen contoh yang jauh lebih baik.

(2) Gas pengangkut

Fungsi gas pengangkut adalah untuk membawa contoh yang akan dianalisis dari ruang injektor masuk ke dalam ujung hulu kolom, untuk kemudian komponen-komponen contoh yang keluar dari ujung hilir kolom itu dibawanya masuk ke dalam ruang detektor. Beberapa macam gas pengangkut yang umum dipergunakan adalah nitrogen, helium, argon, hidrogen, campuran nitrogen+metana. Pemilihan gas pengangkut mana yang akan dipakai, tergantung kepada jenis detektor yang dioperasikan dan contoh yang akan diperiksa. Kemurnian harus cukup tinggi (99,999%, kandungan oksigen, air dan hidrokarbon harus sangat rendah (<5 ppm). Syarat lain yang harus dipenuhi oleh gas pengangkut adalah tidak terjadinya reaksi antara gas pengangkut dengan komponen contoh yang dianalisis.

(3) Suhu

Suhu di ruang injektor harus cukup tinggi sehingga contoh akan teruapkan secara serentak, tetapi harus dijaga jangan sampai contoh yang akan dianalisis itu sifatnya menjadi berubah (misalnya terjadi perengkahan). Suhu di ruang kolom diatur sedemikian rupa sehingga semua komponen yang ada dalam contoh dapat terpisah dengan baik, hanya harus dijaga supaya fasa diam yang dipakai jangan sampai ikut teruapkan. Suhu di ruang detektor harus lebih tinggi dari suhu maksimum ruang kolom supaya tidak terjadi kondensasi komponen contoh yang akan dideteksi. Untuk menganalisis suatu campuran yang jarak didih komponen-komponennya cukup tinggi, dipergunakan cara yang disebut program suhu linier (*linear temperature programming*). Pada cara ini, suhu ruang kolom dinaikkan untuk tiap selang waktu yang ditentukan.

(4) Detektor

Sebagai pengamat ada tidaknya komponen contoh yang keluar dari ujung hilir kolom. Beberapa detektor yang umum dipakai adalah detektor ionisasi nyala (*Flame Ionisation Detector, FID*), detektor konduktivitas panas (*Thermal Conductivity Detector, TCD*), detektor penangkap elektron (*Electron Capture Detector, ECD*), detektor fotometrik nyala (*Flame Photometric Detector, FPD*). FID dan TCD adalah detektor-detektor yang paling umum dipakai untuk analisis senyawa hidrokarbon, ECD biasanya dipakai untuk analisis contoh yang mengandung senyawa halogen,

sedangkan FPD dipakai untuk menganalisis contoh yang mengandung senyawa sulfur dan/atau fosfor.

C. Cara kerja peralatan

Secara garis besar pemisahan dengan kromatografi-gas dapat dilihat pada bagan di bawah ini.



Dari suatu sumber, fasa gerak (gas pengangkut) dialirkan secara konstan ke dalam alat kromatografi-gas melalui ruang injektor. Pemasukan contoh ke dalam ruang injektor dapat memakai katup pencuplik contoh (*sampling valve*) maupun memakai alat suntik (*syringe*). Gas ini kemudian akan mengangkut contoh yang telah teruapkan masuk ke dalam ujung hulu kolom. Contoh kemudian berinteraksi dengan fasa diam yang ada dalam kolom, sehingga terpisah-pisahkan menjadi komponen-komponennya. Komponen yang telah terpisah-pisahkan tadi, yang keluar dari ujung hilir kolom, kemudian oleh gas pengangkut dibawa masuk ke ruang detektor. Adanya komponen contoh yang dibawa gas pengangkut, maka atmosfer ruang detektor akan berubah, perubahan atmosfer ini akan menyebabkan detektor memberikan sinyal listrik yang akan menggerakkan pencatat untuk kemudian diubah menjadi gambaran puncak-puncak komponen yang disebut kromatogram. Dengan alat integrator elektronik, selain kromatogram juga luas puncak masing-masing komponen akan dicantumkan. Untuk menentukan jenis komponen yang ada di dalam contoh (analisis kualitatif), serta konsentrasi masing-masing komponen itu (analisis kuantitatif), perlu diinjeksikan campuran standar kalibrasi.

III. PERCOBAAN

A. Kondisi operasi

Untuk meneliti pengaruh parameter terhadap pemisahan komponen contoh dan waktu analisis telah dilakukan beberapa percobaan memakai contoh fraksi gasolin ($C_5-100^\circ C$) pada berbagai kondisi operasi sebagai berikut: suhu ruang kolom; kecepatan alir gas pengangkut; ketebalan fasa diam. Yang kondisi operasinya disajikan pada Tabel-1.

Tabel 1. Kondisi operasi kromatografi-gas.

Suhu ruang injektor, $^\circ C$	120
Suhu ruang detektor, $^\circ C$	200
Suhu Awal Ruang Kolom, $^\circ C$	35, 40 dan 45
Sistem pemasukan contoh	Split (split ratio 1 :40)
Contoh diinjeksikan, μl	1
Kecepatan Alir	
Gas Pengangkut, ml/menit	35, 40 dan 45
Kecepatan fasa diam, μm	0.25 dan 1.0

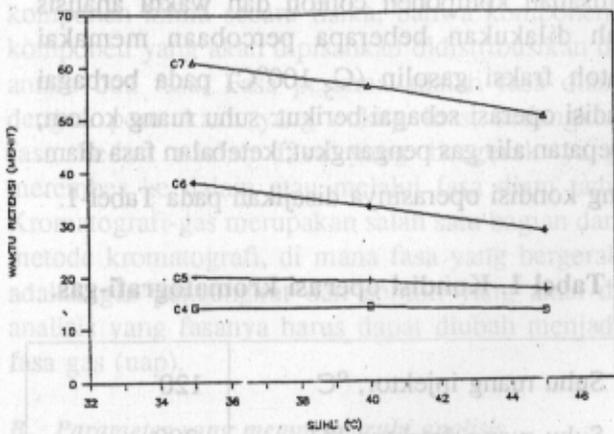
B. Peralatan

Peralatan yang dipakai dalam percobaan ini adalah :

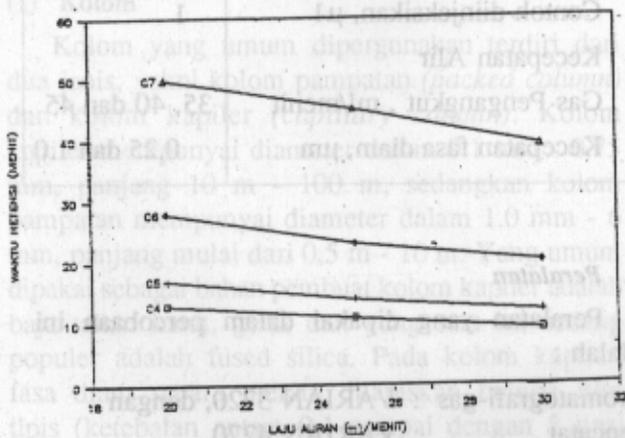
Kromatografi-gas : VARIAN 3720, dengan
 Pencatat : VARIAN 4270,
 Gas pengangkut : Nitrogen,
 Detektor : Detektor ionisasi nyala (*Flame Ionisation Detector, FID*).

Kolom : - kolom-1
 Fused silica 60 m x 0.25 mm
 SPB-1 (ketebalan = 1.0 μm),
 - kolom-2
 Fused silica 60 m x 0.25 mm
 SPB-1 (ketebalan = 0.25 μm)
 (SPB-1 adalah nama dagang dimethylpolysiloxane bonded phase yang diproduksi oleh Supelco),

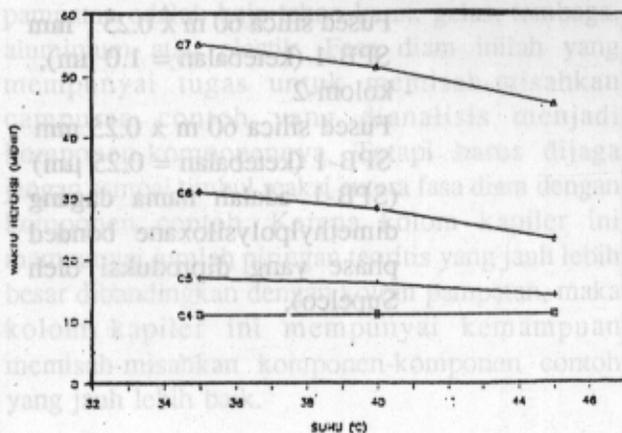
Gambar 1
Hubungan antara suhu dan waktu retensi untuk berbagai jenis hidrokarbon dengan laju aliran gas pengangkut 30 ml/menit



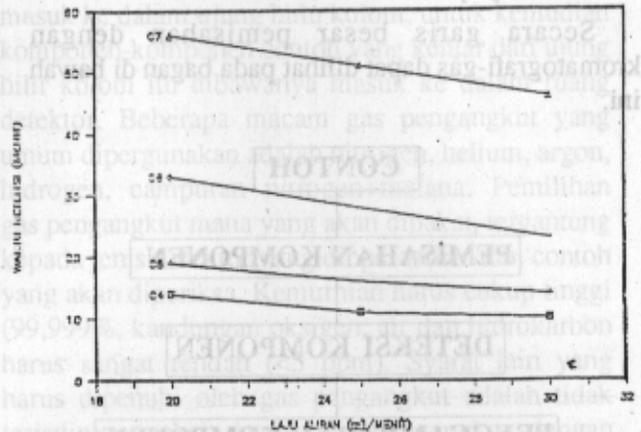
Gambar 2.
Hubungan antara laju aliran gas pengangkut dan waktu retensi untuk berbagai jenis hidrokarbon pada suhu ruang kolom 35°C.



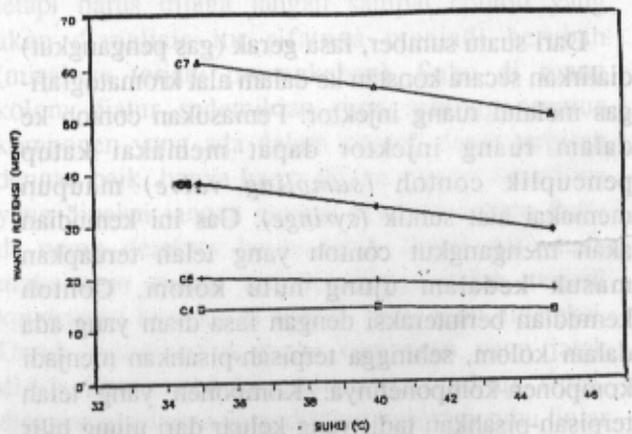
Gambar 3.
Hubungan antara suhu dan waktu retensi untuk berbagai jenis hidrokarbon dengan laju aliran gas pengangkut 25 ml/menit.



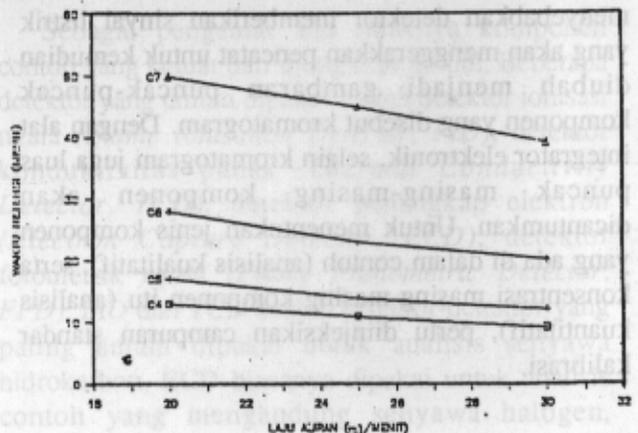
Gambar 4.
Hubungan antara laju aliran gas pengangkut dan waktu retensi untuk berbagai jenis hidrokarbon pada suhu ruang kolom 40°C.



Gambar 5.
Hubungan antara suhu dan waktu retensi untuk berbagai jenis hidrokarbon dengan laju aliran gas pengangkut 20 ml/menit.



Gambar 6.
Hubungan antara laju aliran gas pengangkut dan waktu retensi untuk berbagai jenis hidrokarbon pada suhu ruang kolom 45°C.



- suhu ruang kolom diprogram linier dengan suhu kolom awal ditahan selama 40 menit, kemudian dinaikkan 2°C/menit sampai 120°C.

IV. HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Pengaruh suhu awal ruang kolom pada kromatogram fraksi bensin (C_5 -100°C) ditampilkan pada kromatogram 1, 2 dan 3; kromatogram 4, 5 dan 6; kromatogram 7, 8, dan 9 untuk masing-masing kecepatan alir gas pengangkut 20, 25 dan 30 ml/menit dengan memakai ketebalan fasa diam 1.0 μm (kolom-1). Dan pada kromatogram 10 disajikan kromatogram dengan kondisi operasi suhu awal ruang kolom 35°C, kecepatan alir gas pengangkut 35 cc/menit dengan memakai ketebalan fasa diam 0,25 μm (kolom-2).

Berdasarkan kromatogram faksi gasolin (C_5 -100°C) tersebut dibuat dua jenis grafik berikut: pengaruh suhu pada waktu retensi dari berbagai jenis normal-alkana dengan kecepatan alir gas pengangkut 35, 40, dan 45 ml/menit disajikan pada Grafik 1, 3, dan 5; pengaruh suhu pada waktu retensi dari berbagai jenis normal-alkana dengan kecepatan suhu awal ruang kolom 35°, 40° dan 45°C ditunjukkan pada Grafik 2, 4 dan 6.

Berdasarkan hasil penelitian dari ke 10 percobaan yang telah dilakukan ternyata bahwa pemisahan komponen-komponen contoh sangat dipengaruhi oleh parameter yang dipergunakan pada saat pemisahan itu dilaksanakan.

Makin rendah suhu awal kolom, makin pelan laju aliran gas pengangkut dan makin tebal lapisan fasa diam, resolusi kolom (yakni kemampuan kolom untuk memisahkan dua komponen yang berdekatan) akan makin besar. hal ini terlihat jelas sekali pada pemisahan siklopentana (No. 1) dan 2.3 dimetilbutana (No. 2).

Pengaruh lamanya waktu analisis tidak terlalu memegang peranan penting, karena yang sangat penting dalam analisis ini adalah dapatnya secara

maksimal contoh itu dipisah-pisahkan menjadi komponen-komponennya. Grafik 1, 3, 5, memperlihatkan hubungan antara waktu retensi beberapa normal alkana dengan suhu kolom awal, Grafik 2, 4, 6, memperlihatkan hubungan antara waktu retensi dengan laju aliran gas pengangkut. Dari ke 6 grafik itu terlihat bahwa untuk normal alkana dengan atom C kecil (4 dan 5) pengaruh perubahan suhu dan laju aliran gas pengangkut relatif kecil.

Ketebalan fasa diam mempunyai pengaruh yang cukup nyata baik terhadap lamanya waktu analisis maupun terhadap proses pemisahan komponen-komponen contoh yang disajikan pada kromatogram-1, sampai dengan kromatogram-10.

V. KESIMPULAN

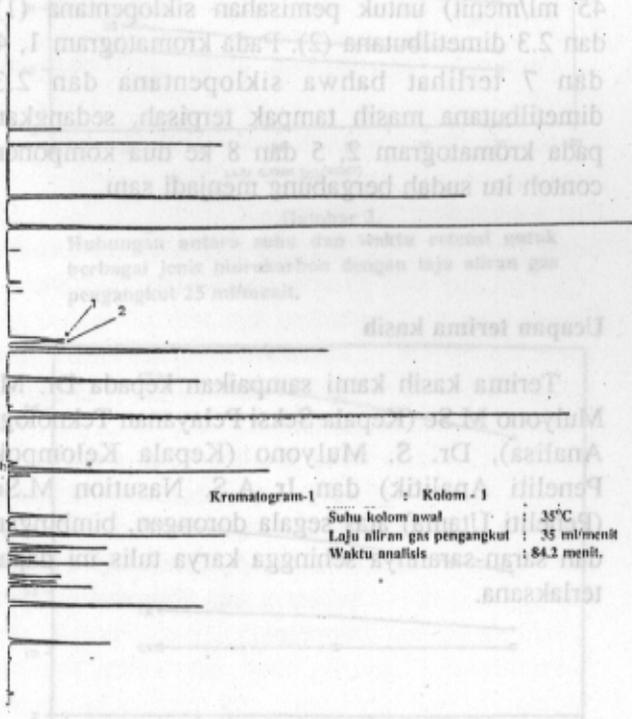
Dari percobaan-percobaan di atas ternyata bahwa perubahan suhu ruang kolom mempunyai pengaruh yang sangat besar terhadap pemisahan komponen-komponen dibandingkan dengan perubahan kecepatan alir gas pengangkut. Hal ini dapat dilihat pada kromatogram 1, 4, dan 7 (suhu ruang kolom 35°C dengan kecepatan alir gas pengangkut 35, 40 dan 45 ml/menit) dan kromatogram 2, 5 dan 8 (suhu ruang kolom 40°C dengan kecepatan alir gas pengangkut 35, 40 dan 45 ml/menit) untuk pemisahan siklopentana (1) dan 2.3 dimetilbutana (2). Pada kromatogram 1, 4 dan 7 terlihat bahwa siklopentana dan 2.3 dimetilbutana masih tampak terpisah, sedangkan pada kromatogram 2, 5 dan 8 ke dua komponen contoh itu sudah bergabung menjadi satu.

Ucapan terima kasih

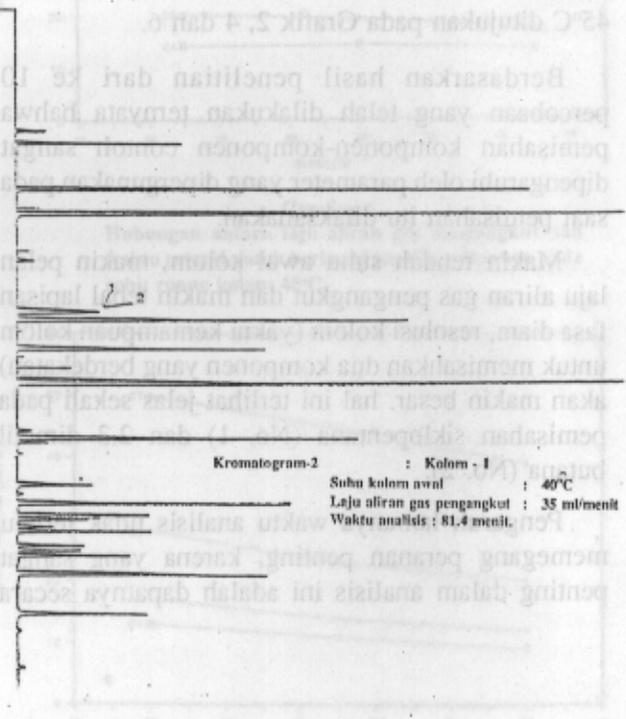
Terima kasih kami sampaikan kepada Dr. M. Mulyono M.Sc (Kepala Seksi Pelayanan Teknologi Analisa), Dr. S. Mulyono (Kepala Kelompok Peneliti Analitik) dan Ir A.S. Nasution M.Sc (Peneliti Utama) atas segala dorongan, bimbingan dan saran-sarannya sehingga karya tulis ini dapat terlaksana.

KEPUSTAKAAN

1. ASTM Standards on Chromatography, Sponsored by ASTM Subcomitee E19.07 on Compilation of Chromatographic Methods, ASTM, 1981.
2. Chapman, N.S., *An Introduction to Gas Chromatography*, Published by Pye Unicam Ltd, Cambridge.
3. Drs. Wisnu Permadi Apt; 1989, *Buku Penuntun Kursus Singkat Analisis Instrumental Secara Spektroskopi dan Kromatografi*, PT Ditek Jaya.
4. Dr. S. Mulyono; 1988, *Diktat Khromatografi-Gas*, Jakarta.
5. Erich Heftman; (editor), 1975, *Chromatography*, (third edition), van Nostrand Reinhold Company, New York, copyright by Litton Educational Publishing Inc.



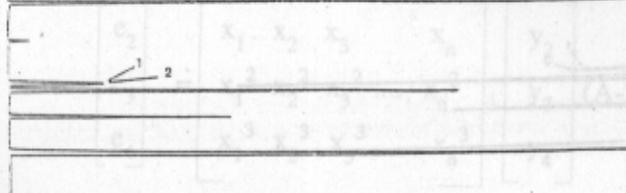
6. Freeman (editor), R.R., 1981, *High Resolution Gas Chromatography*, second edition, Hewlett Packard Company.
7. Keulemans, A.I.M., 1966, *Gas Chromatography*, Reinhold Publishing Corporation, New York.
8. Rudolf Kaiser; 1963, *Gas Phase Chromatography*, Butterworth & Co (Publishers) Ltd., London.
9. Soetandar Soekapradja; 1985, *Diktat "Kromatografi Gas untuk Mahasiswa Akamigas jurusan Laboratorium Pengolahan Tingkat I,"* Jakarta.
10. Walker, J.G., Jackson, Jr, M.T., Maynard, J.B., 1977, *Chromatographic System, maintenance and troubleshooting*, Academic Press Inc, New York.



Sebagai akibat dari perubahan ini matriks $D = CC^T$ yang dalam regresi non linier kuadratis berukuran 3×3 berubah menjadi matriks bujur sangkar dengan ukuran $(m+1) \times (m+1)$. Sedangkan pada jumlah koefisien yang harus dicari, yang semula 3, akan berubah menjadi $m+1$.

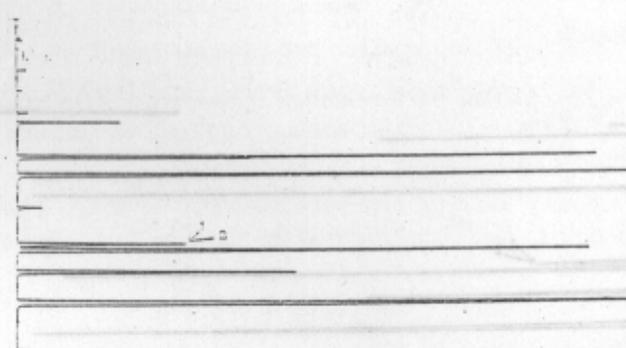
Regresi non linier derajat 3 pada persamaan (12) bernilai menjadi:

Kromatogram-3 : Kolom - 1
 Suhu kolom awal : 45°C
 Laju aliran gas pengangkut : 35 ml/menit
 Waktu analisis : 79,4 menit.

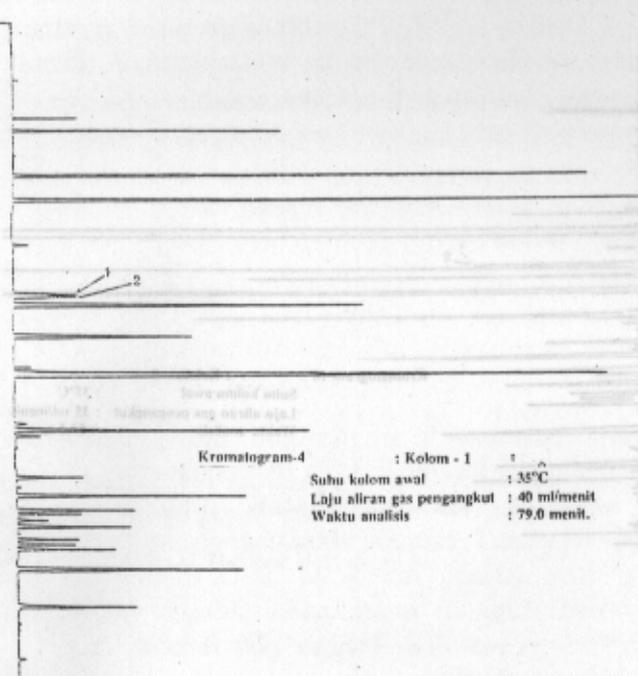


Kromatogram-5 : Kolom - 1
 Suhu kolom awal : 40°C
 Laju aliran gas pengangkut : 40 ml/menit
 Waktu analisis : 75,0 menit.

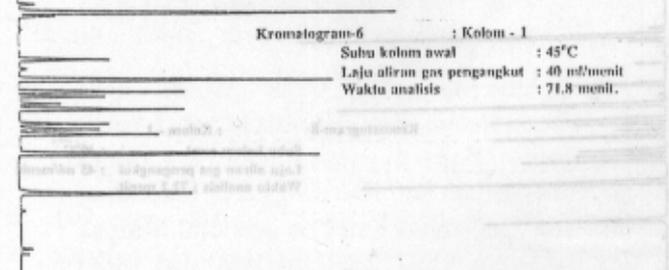
Regresi non linier derajat yang diambil dari 3, ukuran matriks-matriks adalah persamaan (A-1), (A-2) dan (A-3) adalah sama dengan derajat kemulusan ditambah satu. Jadi akhirnya kita hanya berurusan dengan matriks ukuran 3×3 , 4×4 , 3×5 , dst.



Kromatogram-4 : Kolom - 1
 Suhu kolom awal : 35°C
 Laju aliran gas pengangkut : 40 ml/menit
 Waktu analisis : 79,0 menit.



Kromatogram-6 : Kolom - 1
 Suhu kolom awal : 45°C
 Laju aliran gas pengangkut : 40 ml/menit
 Waktu analisis : 71,8 menit.



1. ASTM Standards on Chromatography. Sponsored by ASTM Subcommittee E10.07

ASTM, 1981.

Chapman, N.S., An Introduction to Gas Chromatography. Published by Pye Unicam Ltd, Cambridge.

3. **Kromatogram-7 : Kolom - 1**
 Suhu kolom awal : 35°C
 Laju aliran gas pengangkut : 45 ml/menit
 Waktu analisis : 73.8 menit.

Dr. S. Mulyono; 1989. Buku Instrumental Secara Spektroskopi Kromatografi, PT Ditek Java.

4. Dr. S. Mulyono; 1988. Diktat Kromatografi-Gas, Jakarta.

5. Erich Heftman; (editor). 1975. Chromatography (third edition); van Nostrand Reinhold Company, New York; copyright by Litton Educational Publishing Inc.

Kromatogram-8 : Kolom - 1
 Suhu kolom awal : 40°C
 Laju aliran gas pengangkut : 45 ml/menit
 Waktu analisis : 72.2 menit.

6. Freeman (editor), R.K., 1981. High Resolution Gas Chromatography, second

Kromatografi, A.I. 01, 1986. Gas Chromatography, Reinhold Publishing Corporation, New York.

Kromatogram-9 : Kolom - 1
 Suhu kolom awal : 45°C
 Laju aliran gas pengangkut : 45 ml/menit
 Waktu analisis : 68.6 menit.

Rudolf Kautsky; 1977. Chromatography (Publishers) Ltd, London.

9. Soejandar Soekapradja; 1985. Diktat "Kromatografi Gas untuk Mahasiswa Akamigas jurusan Laboratorium Pengolahan Tingkat I," Jakarta.

10. Walker, J.G., Jackson, Jr, M.T., Maynard, J.B., 1977. Chromatographic System maintenance and troubleshooting, Academic Press Inc, New York.

Kromatogram-10 : Kolom - 2
 Suhu kolom awal : 35°C
 Laju aliran gas pengangkut : 35 ml/menit
 Waktu analisis : 54.2 menit

Kromatografi