

KHROMATOGRAFI GAS SEBAGAI METODA ANALISA LOGAM-LOGAM RUNUTAN

Oleh : E. Suhandono.

Penggunaan metoda khromatografi gas untuk analisa logam-logam runutan di dalam berbagai matriks sudah lama dikenal orang. Namun kemajuan yang pesat baru tampak pada sekitar sepuluh tahun terakhir ini, setelah diketemukannya beberapa senyawa sepi baru. Tulisan ini sekedar memberikan sedikit informasi mengenai latar belakang metoda tersebut serta beberapa aplikasinya di beberapa bidang, termasuk industri minyak dan gas bumi serta pencemaran lingkungan.

1. PENDAHULUAN

Sejak tahun 1957 banyak sudah tulisan di berbagai media yang membahas tentang analisa logam-logam runutan secara khromatografi gas.

R.W. Moshier dan R.E. Sievers dalam bukunya yang berjudul "Gas Chromatography of Metal Chelates", banyak mengulas tentang metoda ini. Prinsip dasar dari cara tersebut adalah mensintesisakan metal-metal yang akan dianalisa dengan senyawa organik, sehingga membentuk persenyawaan yang mempunyai sifat-sifat sebagai berikut: mudah menguap, stabilitas termalnya tinggi, mudah dibuat serta tidak korosif.

Mula-mula pemakaian metoda kromatografi gas hanya terbatas pada penetapan metal-metal halida, hidrida, karbonil dan metal alkil saja, dimana persenyawaan persenyawaan metal organik tersebut mempunyai sifat-sifat yang kurang sesuai dengan syarat-syarat standar. Tetapi sejak diketemukannya beberapa senyawa

sepi (chelate) seperti β -diketon dan derivat-derivat fluornya, maka kromatografi gas sebagai metoda analisa logam-logam cecahan, telah menjadi bagian ilmu tersendiri yang mulai berkembang dengan pesat seiring dengan berkembangnya metoda-metoda lain seperti spektometri absorpsi atomik tanpa nyala, spektometri fluoresensi atomik dan lain-lainnya.

Diakui bahwa metoda ini memerlukan penanganan yang sedikit rumit, namun karena cara tersebut mempunyai beberapa kelebihan seperti: jumlah contoh yang dibutuhkan hanya sedikit, batas deteksi dapat mencapai ultra runutan, sangat peka, beberapa metal dapat ditentukan bersama-sama dan alatnya sendiri harganya relatif murah serta dapat juga dipakai untuk analisa senyawa-senyawa organik, maka banyak para ahli terutama yang berkecimpung dalam ilmu-ilmu kimia analisa, biologi, kedokteran dan pencemaran lingkungan, ikut ambil bagian pada pengembangan metoda diatas.

Tabel 1
Batas deteksi beberapa metal (dlm grm) dengan berbagai metoda analisa

Metal	Khromatografi gas	Spek Abs Atomik	Aktivasi Netron	Spek Emisi	Spek massa
Be	4×10^{-13}	1×10^{-8}	—	2×10^{-10}	8×10^{-12}
Al	7×10^{-11}	1×10^{-6}	1×10^{-9}	3×10^{-9}	2×10^{-11}
Cr	2×10^{-12}	2×10^{-9}	1×10^{-6}	1×10^{-9}	5×10^{-11}
Rh	2×10^{-12}	2×10^{-8}	5×10^{-11}	2×10^{-6}	9×10^{-11}

2. KOLOM DAN DETEKTOR

Seperti halnya dalam metoda khromatografi gas yang lain, berhasilnya analisa logam-logam runutan dengan cara tersebut, terutama ditentukan oleh macam kolom serta sistim deteksi yang digunakan.

Kolom

Sampai sekarang penetapan metal-metal dan anion-anion dilakukan dengan kolom jejal (packed column). Usaha untuk menggunakan kolom kapiler (capillary column) belum begitu berhasil.

Pemilihan komponen-komponen kolom seperti: bahan kolom, penyangga padat (solid support) dan fasa cair (liquid phase) sangatlah penting terutama untuk analisa metal-metal dengan daerah konsentrasi dibawah mikrogram.

Penggunaan bahan kolom dari metal (baja tahan karat, tembaga, aluminium) tidak menguntungkan, karena dinding kolom tersebut sering bereaksi dengan senyawa-senyawa yang dianalisa. Selain itu dapat juga dinding kolom bersifat sebagai katalisator terhadap dekomposisi senyawa-senyawa yang ditentukan kadarnya. Oleh sebab itu bahan kolom yang lamban (inert) seperti PTFE (teflon) atau gelas borosilikat sangat diperlukan dalam metoda ini. Gelas borosilikat lebih sering dipakai karena selain lamban juga tahan terhadap temperatur tinggi. Panjang kolom biasanya 1m - 3m, sedang diameter dalamnya (ID) sekitar 2 - 4 mm.

Penyangga padat harus tidak mudah bereaksi dengan bahan-bahan kimia. Sifat lamban dari penyangga padat ini dapat ditingkatkan dengan beberapa cara antara lain: silanisasi dengan reagen seperti heksametildisilan atau dimetilsilidikhlorida, penambah asam atau basa kemudian diikuti dengan proses pencucian, cara-cara dengan pemanasan dan sebagainya.

Penyangga padat yang banyak digunakan dalam analisa anorganik adalah tanah diatomea, karena bahan tersebut menghasilkan penyangga yang berkualitas tinggi. Selain itu sering pula digunakan manik kaca (glass microsphere) atau PTFE. sedang silika gel, alumina dan grafit biasanya dipakai untuk menentukan metal-metal halida.

Pada analisa logam-logam runutan fase cair yang dipakai harus mempunyai sifat-sifat seperti tidak mudah menguap, stabilitas termal tinggi dan lamban terhadap reaksi-reaksi kimiawi. Fase cair yang sering dipakai dalam cara ini misalnya Apiezon L, QF-1, SE-30 dan E-350. Sedang untuk senyawa-senyawa yang reaktif seperti metal halida, banyak digunakan hidrokarbon yang terhalogenasi.

Banyaknya fasa cair di dalam kolom sangat bervariasi, tergantung dari jumlah penyangga padat dan senyawa-senyawa yang akan dikhromatografikan.

Sistim deteksi

Pemilihan detektor yang sesuai merupakan masalah yang harus diperhatikan. Karena sistim deteksi ini menentukan kepekaan metoda.

Secara umum ada 3 jenis detektor yang biasa digunakan dalam pengerjaan-pengerjaan khromatografi gas, yaitu thermal conductivity detector (TCD), flame ionization detector (FID) dan electron capture detector (ECD). Ketiga jenis detektor tersebut juga dijumpai pada analisa-analisa metal pecahan.

Thermal conductivity detector tidak destruktif tetapi hanya mempunyai kepekaan sekitar 10^{-4} - 10^{-8} gr metal, tidak selektif serta tidak efektif untuk konsentrasi yang agak tinggi. Detektor ini digunakan bila tidak diperlukan kepekaan yang tinggi dalam pengerjaan-pengerjaan analisa. Untuk penetapan metal-metal halida dibutuhkan alat khusus untuk mencegah terjadinya karat pada bagian-bagian detektor.

Flame ionization detector saat ini merupakan alat deteksi yang paling banyak digunakan dalam khromatografi gas. Kepekaannya sekitar 10^{-7} - 10^{-10} gr metal. FID mempunyai sifat destruktif dan tidak selektif. Sensitifitasnya antara lain tergantung dari macam ion yang ditentukan serta banyaknya substitusi atom-atom karbon dalam molekul reagen oleh atom-atom seperti fluor. Biasanya makin banyak substitusi makin peka.

Electron capture detector mempunyai kepekaan antara 10^{-10} - sampai 10^{-10} gr metal. Detektor ini banyak digunakan untuk menentukan senyawa-senyawa sepi logam yang terfluorinasi. Batas deteksinya sangat rendah yaitu sampai daerah ultra runutan. ECD bersifat

Tabel 2
Pemisahan dan penentuan beberapa metal dengan bermacam-macam kolom.

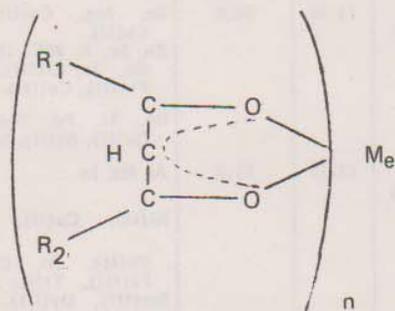
Metal	Kolom	Suhu °C	Waktu Retensi (menit)
Fe (III), Cr (II)	Silikon Resin E-52	90	2 ; 15
Be, Al, Cr (III), Cu(II)	Silikon Resin QF-1	60	
Al, Be, Cr, Fe (III)	Fluorinated Resin H-1200	60	
Cr (III), Ru (III)	Silikon Resin DC-710	30	8 ; 16
Al, Cr (III)	Silikon Resin DC-710	65	
Be, Al, Cr (III)	Silikon Resin E - 30	50	

tidak destruktif, lebih selektif dari pada TCD maupun FID.

Selain ketiga detektor seperti tersebut diatas, ada jenis-jenis detektor lain yang mempunyai kepekaan serta selektifitas cukup tinggi, misalnya flame photometric detector, mass spectrometric detector, microwave emission detector, atomic absorption detector dan lain-lainnya. Detektor-detektor tersebut hanya digunakan pada kasus-kasus tertentu saja. Belum banyak aplikasinya, karena masih dalam taraf pengembangan.

3. BEBERAPA SENYAWA SEPIT DALAM KHROMATOGRAFI GAS

Senyawa sepit yang banyak digunakan dalam metoda khromatografi gas adalah β -diketon. Senyawa sepit ini ($R_1-CO-CH_2-CO-R_2$) dapat membentuk kompleks yang stabil dengan bermacam-macam logam. Kompleks sepit logam yang terbentuk mempunyai formula umum sebagai berikut:



dimana n adalah muatan ion metal.

Jenis kompleks tersebut dapat menyublim tanpa mengalami peruraian meskipun pada tekanan atmosfer.

Senyawa β -diketon yang pertama-tama dicoba adalah asetilaseton ($CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$). Namun hanya kompleks asetilasetonat dari logam-logam aluminium, berilium, kromium dan skandium yang memungkinkan untuk analisa kuantitatif. Percobaan-percobaan selanjutnya yang dianggap berhasil adalah aplikasi terhadap beberapa logam pada kondisi operasi "bertekanan tinggi".

Heksafluoroasetilasetonat (HFA)

Senyawa sepit heksafluoroasetilaseton ($CF_3-CO-CH_2-CO-CF_3$) dengan metal-metal seperti Al(III), Cr(III), Fe(III), Be(II), Rh(III), Ga(III), Cu(II) dan Ru(III) membentuk kompleks logam sepit yang mudah dipisahkan secara khromatografi gas. Umumnya pemisahan senyawa-senyawa kompleks tersebut sangat efektif bila menggunakan kolom silikon (SE-30) pada suhu yang tidak terlalu tinggi. Campuran kompleks heksafluoroasetilasetonat di dalam larutan air (aqueous solution) agak sukar diekstraksi dengan pelarut-pelarut organik. Untuk itu diperlukan penambahan tributil

pospat (TBP) agar koefisien distribusinya menjadi lebih tinggi.

Trifluoroasetilaseton (TFA)

Persenyawaan sepit logam dari trifluoroasetilaseton ($CF_3-CO-CH_2-CO-CH_3$) kurang mudah menguap bila dibandingkan dengan HFA. Tetapi sifat stabilitas termalnya sangat tinggi sehingga cukup akurat bila dipakai dalam metoda khromatografi gas. Selain itu di dalam larutan air mereka mudah diekstrak dengan pelarut organik tak polar. Moshier dan Sievers telah mencoba menganalisa 15 macam metal dengan memakai senyawa trifluoroasetilaseton. Dari penelitian-penelitian mereka diperoleh hasil bahwa kompleks sepit logam dari metal-metal Be(II), Al(III), Ga(III), Sc(III), Cu(II), Cr(III), V(IV), In(III) dan Rh(III) dapat ditentukan secara khromatografi gas tanpa mengalami dekomposisi. Sedang kompleks dari logam-logam Mn(III), Fe(III), Zr(IV), Hf(IV) dan Zn(II) memberikan sedikit residu pada tempat injeksi. Adanya endapan ini (terutama kompleks Fe) disebabkan suhu operasi yang dipakai kurang tinggi ($135^\circ C$) sehingga penguapannya tidak sempurna. Pada suhu sekitar $175^\circ C$ endapan tersebut tidak terjadi. Dari seluruh percobaan Moshier dan Sievers, hanya kompleks neodimium yang sukar dianalisa secara kuantitatif, karena stabilitas termalnya sangat rendah.

Pemisahan kompleks trifluoroasetilasetonat tersebut sangat efektif bila digunakan kolom dari bahan gelas atau teflon, diisi dengan manik kaca yang dilapisi 0,5-2% Apiezon atau silikon. Temperatur operasi diatur antara $85^\circ C$ sampai $160^\circ C$.

Kompleks TFA ini paling sering digunakan. Kepekaannya bila memakai flame-ionization detector untuk logam-logam kromium, aluminium dan tembaga mencapai $10^{-9} - 10^{-10}$ mol, bila menggunakan electron capture detector adalah $10^{-13} - 10^{-15}$ mol untuk metal-metal aluminium dan kromium sedang untuk tembaga mencapai 10^{-10} mol.

Dipivaloilmetan (DPM)

Eisentraut dan Sievers pertama kali menggunakan senyawa dipivaloilmetan ($C(CH_3)_3-CO-CH_2-CO-C(CH_3)_3$) untuk memisahkan logam-logam tanah jarang skandium, ytterbium, holmium dan europium, dimana sebagai penyangga padatnya adalah "Gas Pack F" sedang fase cairnya digunakan Apiezon N 2 %. Suhu operasi diatur sekitar $157^\circ C$. Dalam penelitian lebih lanjut, senyawa sepit ini juga dapat digunakan untuk menentukan logam-logam lain seperti Be, Mg, CO(II), Ni(II), Cu(II) dan sebagainya.

Pada tabel 3 dapat dilihat derivat-derivat dari persenyawaan β -diketon beserta metal-metal yang dapat membentuk kompleks dengan senyawa-senyawa sepit tersebut. Sedang sifat-sifat fisik dari beberapa kompleks β -diketonat ditunjukkan dalam Tabel 4.

Tabel 3

β -Diketone	Formula	bp, °C	pK _{HA}	Enol form content, %	Chelates obtained, *
Acetylacetone (HAA)	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	136 (745mm)	11,61	62,1	Be, Sc, Al, Cr(III), Fe(II), Cu(II), V, Zn, Mn(II), Ga(III), Mn(III), U(IV), Zn(IV), Hf(IV), Co(III), Rh(III), La(III), Ce(III)
Trifluoroacetylacetone (HTFA)	$\text{CF}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	107			Be, Sc, Ac, Zr(IV), Hf(IV), V, Cr, Mn(III), Fe(III), Ru, Co(III), Rh(III), Cu(II), Zn, Al, Ga, In, Ti, Y(III), La(III), Ce(III)
Hexafluoroacetylacetone (HHFA)	$\text{CF}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CF}_3$	63 (70mm)			Be, La, REE, Ac, U(IV), Ti, Th, Nb, Ta, Cr, Zn, Mn(III), Ru, Fe, Co(I), Rh, Ni(II), Cu(II), Al, Ga, In, Zr(IV)
2,6-Dimethylheptanedione-3,5 (diisobutylmethane) (HDIBM)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	49-50 (4,5 mm)			Be, Al, Cr, Fe, Ni, Ga, In
Dipivaloylmethane (2,2,6,6-tetramethylheptanedione-3,5) (HDPM)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	96-98 (27 mm)	14,36	86,0	Be, Mg, Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, Sc, Y, REE, Hg(II), Al, Ga, In, Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(III)
1,1,1,2,2,3,3-Heptafluoro-7,7-dimethyloctanedione-4,6 (HFOD)	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COCH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_2$				Be, Al, Pd, Fe(III), Cr, Cu(II), Ni(II), Sc, Y, REE,
Pivaloylisobutylmethane (HIBM)	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$	77-78 (13 mm)	13,72	81,2	Al, Ga, In
1,1,1,2,2,3,3-Heptafluoro-7-methyloctanedione-4,6	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COCH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$				Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pb(II), Al, Cr(III), Fe(III), Y(III), Nd(III), Sm(III), Dy(III), Tm(III), Yb(III)
Euroyltrifluoroacetone (HFTA)	$\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$				Be, Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Al, Ga, In(III), Fe(III)
Acetylbenzoylmethane (benzoyl acetone) (HBZA)	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$				Be, Co(II), Mn(II), Cu(II), Co(III), Al, Ga, In, Fe(III)
Thenoyltrifluoroacetone (HTTA)	$\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$				Be, Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II); Al, Fe(III), Ga, In
Trifluoroacetylbenzoylmethane (benzoyltrifluoroacetone)	$\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$				Be, Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II); Al, Fe(III), Ga, In
Trifluoroacetylpropionylmethane	$\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$	31-34,5 (26 mm)			Al, Ga, In
Trifluoroacetylisobutylmethane	$\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$	42-43,5 (26 mm)			Al, Ga, In
Trifluoroacetyl-pivaloylmethane	$\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	47-47,5 (18 mm)	8,98	8,5	Al, Ga, In
1,1,1-Trifluoromethyl-5-heptanedione-2,4 (trifluoroacetyl-methylbutylmethane) (FY-IBM)	$\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$	50-51 (22 mm)			Al, Ga, In
Isobutyrylaceton (HIBA)	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$	74-72 (30 mm)			Al
Pivaloylaceton (HPA)	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	74-75 (30 mm)	12,78	75,2	Al, Ga
Trifluoroacetylsovalerylmethane	$\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	57-58 (26 mm)			Al, Ga, In
Dibenzoylmethane (HDBZM)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$		12,25	90,4	Al, Ga, In

Tabel 4

Metal	Acetyl acetone			Trifluoroacetyl acetone			Hexafluoroacetylacetone			Divaloyl methane		
	color	mp, °C	Water	color	mp, °C	water	color	mp, °C	water	color	mp, °C	water
Li	Yellow	Decomp.		White	Decomp.					White	Decomp.	
Be	White	108,3		White	112		White	70,5		White	93-97	
Na		218		White						White	Decomp.	
Mg	White	266		White	117; 121,5		White	73,5		White	94	
Al	White	198								White	134; 264,5	
K	White	262								White	Decomp.	
Ca			H ₂ O							White	224	
Sc	White	189,5;187		White	125	3H ₂ O	White	116,5				
Ti(IV)	Yellow	146,5										
V (III)	Dark	185-										
	Brown	190										
VO	Green-blue	Decomp.										
Cr (III)	Red-violet	214; 216		Dark violet	113; 154,7 (cis-trans)		Green	84,5	Anhyd.	Purple	229	
Mn (II)	Yellow	Sublimes at 200 (2 mm)	2H ₂ O					155,5	2H ₂ O			
Mn (II)	Red-brown	Decomp. at 250	Anhydrous									
Mn (III)	Black	172 with decomp.		Dark green; brown	113,5 (trans)					Black	Sublimes at 165	
Fe (III)	Red-brown	181,3		Dark red	113,5 (trans)		Red	49; subl. at 35		Red	Sublimes at 163	
Fe (II)	Brown red	1450-150 on subliming	1,5 H ₂ O					Decomp.	2H ₂ O			
Co (II)	Pink	Sublimes	H ₂ O					173	2H ₂ O	Purple ruby; red	143	
Co (III)	Dark green	240,5		Green	129,2 (cis); 158,2					Dark green	Sublimes at 245	
Ni (II)	Green	230			(trans)			207,5	2H ₂ O	Pink	Sublimes at 225	
Ni (III)												
Cu (I)	Pink-red											
Cu (II)	Blue	236 with decomp.		Blue-violet	189		Green	126-127	H ₂ O	Dark blue		
Zn	White	137,5	Anhydrous				White	153,5	2H ₂ O	White	Sublimes at 144	
La (III)	White	Sublimes at 140 (10 mm)	Anhydrous	White	129 (trans)							
Y(III)		114; 131	2H ₂ O	White	132; 147	Anhyd.	White	143	Anhyd.	White	220	
Zr (IV)	White	141,5; 194,5	3H ₂ O		129			153				
Mo (VI)	Yellow	175; decomp. at 230.	10H ₂ O									

Sambungan Tabel 4

Metal	Acetyl acetone			Trifluoroacetylacetone			Hexafluoroacetylacetone			Dipivaloylmethane		
	color	mp, °C	water	color	mp, °C	water	color	mp, °C	water	color	mp, °C	water
Mo(II)	Orange-yellow	260; decomp. at 280			148,7 (cis); 189,7 (trans)			114,5				
Ag(I)		Decomp. at room temp.										
Cd(II)	White	177; subl. at 187										
In(III)												
Sn(IV)	Yellow	146,5°C; decomp. on heat.										
Cs		Decomp.										
Ba			2H ₂ O							White	172,2	
Ba	White	151; 142	3H ₂ O	White	143	2H ₂ O	White	144,4		White	242	Anhydrous
Ce(III)	Yellow	149	3H ₂ O	Yellow; dark brown	128	2H ₂ O	Yellow	125,5	2H ₂ O	Red	277	Anhydrous
Pr(III)		143;	Anhyd.;									
		146	2,5 H ₂ O	Blue-green	137	2H ₂ O	Blue-green	149,5	Anhydrous	Blue-green	233	Anhydrous
Sd(III)	Pink	144; 151		Lilac	148	2H ₂ O	Lilac	141,5	Anhydrous	Lilac	218,5	Anhydrous
Sm(III)	White	144; 146,5	3H ₂ O	Colorless	148	2H ₂ O	Colorless	144,5	Anhydrous	White	200,5	Anhydrous
Eu(III)	White	136,5; 144		White	145	2H ₂ O	Blue-yellow	176,5	Anhydrous	Yellow	190,5	Anhydrous
Gd(III)	White	140; does not subl.	H ₂ O	White	134; 146	2H ₂ O	White	171,5	Anhydrous	White	183,5	Anhydrous
Tb				White	155	2H ₂ O	White	171	Anhydrous	White	151	Anhydrous
Dy				White	153	2H ₂ O	Colorless	186,5	Anhydrous	White	182,5	Anhydrous
Ho				Colorless	155	2H ₂ O	Colorless	214,5	Anhydrous	Cream	179	Anhydrous
Er	Black	127	3H ₂ O	Black	149	2H ₂ O	Black	196	Anhydrous	Black	179,5	Anhydrous
Tm	-	Does not sublime	H ₂ O	White	157	2H ₂ O	White	195	Anhydrous	White	171,5	Anhydrous
Yb				White	141; 114	2H ₂ O	White	177,5	Anhydrous	White	166	Anhydrous
Lu				White	189	2H ₂ O	White	229	Anhydrous	White	173,5	Anhydrous
Hf(IV)		194 with decomp.		White	126,5; 128	2H ₂ O	White	48,5	Anhydrous			
Ir(III)	Yellow	269; decomp. at 290										
Hg(II)	White	70 with decomp.										

4. TEKNIK ANALISA

Untuk mencegah gangguan dari metal-metal lain, maka perlu dipilih senyawa sepipt serta pelarut yang sesuai dan karakteristik. Sebagai contoh senyawa sepipt logam dari metal-metal Al, Cu dan Fe dapat diekstraksi dari larutan airnya dengan khloroform pada PH sekitar 4. Dalam kondisi tersebut kompleks Mn, Ni, Zn dan Mg tidak terekstraksi. Kombinasi metoda ekstraksi dan pemisahan dengan khromatografi gas diperlukan dalam metoda ini.

Penambahan senyawa sepipt yang berlebihan, menghindarkan adsorpsi senyawa metal pada permukaan labu gelas. Kelebihan senyawa pengompleks yang mengganggu analisa, dapat dihilangkan dengan mencuci fasa organik tersebut dengan larutan NaOH atau NH_4OH encer.

Adapun prosedur analisa metal-metal dalam larutan air, pada garis besarnya terdiri dari beberapa tahap:

- penambahan larutan senyawa sepipt secara berlebihan, untuk membentuk kompleks sepipt logam (dalam sintesa ini kadang-kadang diperlukan katalisator)
- pengaturan PH yang sesuai
- pengerjaan ekstraksi
- pencucian fasa organik dengan larutan NaOH atau NH_4OH encer
- pemisahan dan penentuan dengan khromatografi gas.

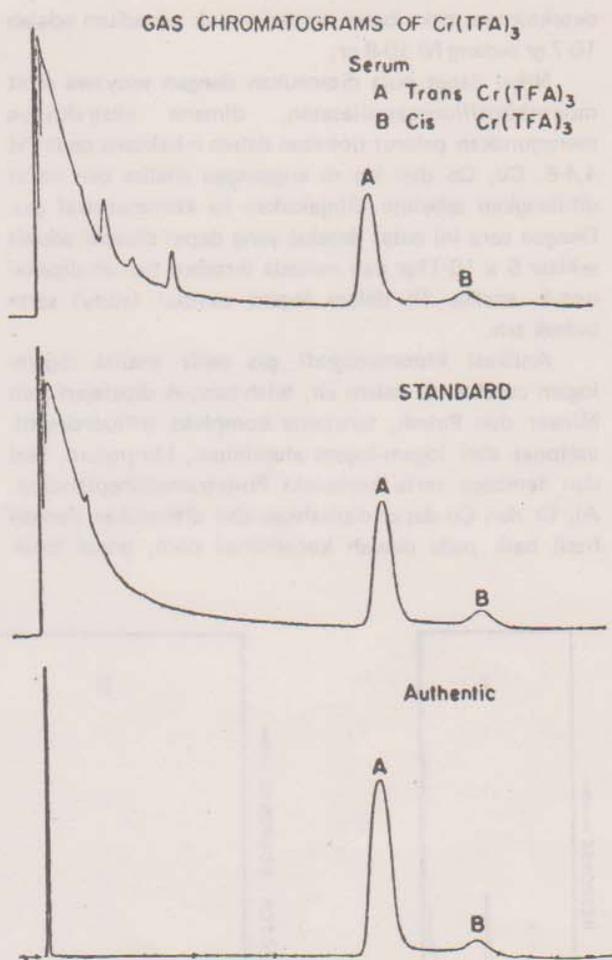
Dengan metoda tersebut memungkinkan logam-logam di dalam berbagai matriks dapat dianalisa secara kwantitatif. Setelah mana terhadap contoh-contoh dilakukan dekomposisi dengan asam-asam kuat.

Perhitungan puncak-puncak pada khromatografi yang diperoleh, sama seperti metoda khromatografi gas yang lain. Untuk mamperoleh akurasi dan presisi yang baik, maka kondisi operasi yang telah ditetapkan dalam prosedur harus dikontrol dengan sungguh-sungguh dan hati-hati. Pada umumnya bagi operatir yang sudah berpengalaman dalam hal penanganan khromatografi gas akan mamperoleh presisi sekitar 1,5 % - 2 %.

5. CONTOH-CONTOH APLIKASINYA DALAM BEBERAPA MATRIKS

John Savory dan koleganya menentukan kadar khromium dalam serum darah dan air seni. Mereka menggunakan senyawa sepipt TFA dan juga ^{68}Ni -ECD sebagai sistim deteksinya. Kolom yang dipakai adalah kolom dari bahan gelas, diisi 5 % QF-1 pada penyangga padat WAW Chromosorb (60-80 mesh). Suhu kolom diatur sekitar 150°C sedang kecepatan gas pembawanya (campuran 95 % argon dan 5 % metana) 80 ml tiap menit. Setelah dekomposisi dengan campuran asam kuat (HNO_3 , HClO_4 dan H_2SO_4), contoh diekstrak dengan larutan trifluoroasetilaseton dalam benzena pada PH

sekitar 5,8-6,2 dan suhu 70°C . Kemudian kira-kira $3\mu\text{l}$ ekstrak benzena yang mengandung $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ diinjeksikan ke Khromatograp gas. Isomer $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ trans muncul setelah waktu retensi 10 menit sedang $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ cis setelah 12 menit (Gambar 1).



Gambar 1

Khromatogram-khromatogram trans dan cis-; Khromatogram-khromatogram trans dan cis- $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ dari contoh serum dan larutan standar khromium (III) (yang telah dilakukan perlakuan dengan asam-asam kuat) serta larutan "authentic" $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ dalam benzena.

Dalam percobaan mereka RSD yang diperoleh untuk serum sekitar 6,7 % (konsentrasi $4-124\mu\text{g}/100\text{ml}$) sedang air seni 7,9 % (konsentrasi $4-196\mu\text{g}/100\text{ml}$). Kepekaan yang didapat mencapai $0,001\mu\text{g}$ khromium per 100 ml larutan benzena (final solution).

Dengan prosedur yang sama Miyazaki dan Kaneko menentukan kadar Al dalam hati pada tingkatan konsentrasi "nanogram", dengan menggunakan detektor electron capture sedang Lee dan Burrel menetapkan kadar Al dalam air laut dengan memakai pelarut toluena. Batas deteksinya mencapai daerah "picogram".

Vanadium dan nikel dalam berbagai matriks dapat dianalisa melalui pembentukan kompleks vanadil-trifluoroasetilasetonat dan nikeltrifluoroasetilasetonat setelah terhadap contoh-contoh tersebut dilakukan pengabuan dengan asam-asam kuat. Menurut Jacquelot dan Thomas bila flame ionization dipakai sebagai detektornya maka batas deteksi untuk vanadium adalah 10-7 gr sedang Ni 10-8 gr.

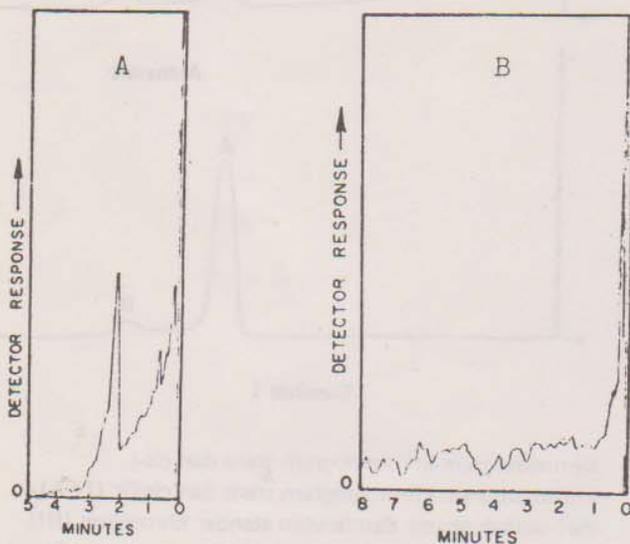
Nikel dapat pula ditentukan dengan senyawa sepi monothiotrifluoroasetilaseton, dimana ekstraksinya menggunakan pelarut tioketon dalam n-heksana pada PH 4,4-5. Cu, Co dan Hg m engganggu analisa dan harus dihilangkan sebelum diinjeksikan ke khromatograf gas. Dengan cara ini batas deteksi yang dapat dicapai adalah sekitar 5×10^{-11} gr dan metoda tersebut pernah dipakai untuk analisa Ni dalam logam campur (alloy) serta bubuk teh.

Aplikasi khromatografi gas pada analisa logam-logam cecahan di dalam air, telah banyak dipelajari oleh Minear dan Palesh, terutama kompleks trifluoroasetilasetonat dari logam-logam aluminium, khromium, besi dan tembaga serta kompleks Pb-tetrametilheptandion. Al, Cr dan Cu dapat dipisahkan dan ditentukan dengan hasil baik pada daerah konsentrasi ppm, tetapi tidak

demikian halnya dengan Pb yang presisi dan akurasinya tidak begitu memuaskan.

Tembaga dan nikel dalam larutan air pada konsentrasi rendah dapat dianalisa secara kuantitatif setelah disintesisakan dengan senyawa sepi bis(trifluoroasetil) aseton-etilendiamin dan diekstraksi dengan khloroform pada PH tertentu. Dalam metoda ini jika digunakan flame ionization detektor, maka batas deteksi yang dapat dicapai adalah sekitar 10-10 gr dan RSD yang diperoleh dibawah 5 %. Sedang bila electron capture dipakai sebagai detector, batas deteksinya dapat diturunkan sampai daerah konsentrasi "picogram".

James W.Young dan Gary D, Christian mencoba menetapkan selentium di dalam serum air seni, dengan m eninjeksikan 1 μ l kompleks selentium -2,3-diaminonaphtalen dalam heksana, ke dalam kolom SE-30 pada suhu 165°C dan detektor electron capture. Kompleks sepi logam tersebut terbentuk pada PH 2 - 2,1, setelah 3 - 10 ml contoh didekomposisi dengan HNO₃ pekat. Pelarut yang cocok untuk ekstraksi kompleks selentium -2,3-diaminonaphtalen adalah heksana. Puncak dari kompleks metal selentium muncul setelah waktu retensi 2,1 menit (Gambar 2 dan Gambar 3).

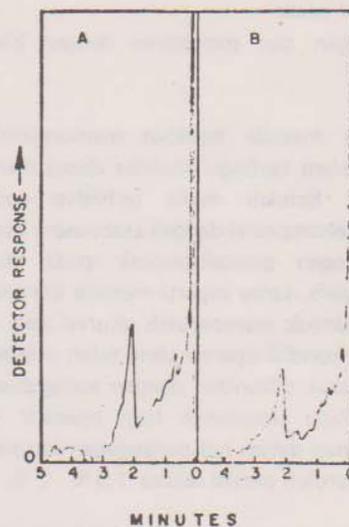


Gambar 2

A) Khromatogram 0,05 μ g Se sebagai kompleks 2,3-diaminonaphtalen.

Gas pembawa: Helium. Kecepatan: 40 ml/menit.

B) Khromatogram dari larutan blangko.



Gambar 3

A. Standar selentium (0,1 μ g Se diekstrak dengan 0,1 ml heksana).

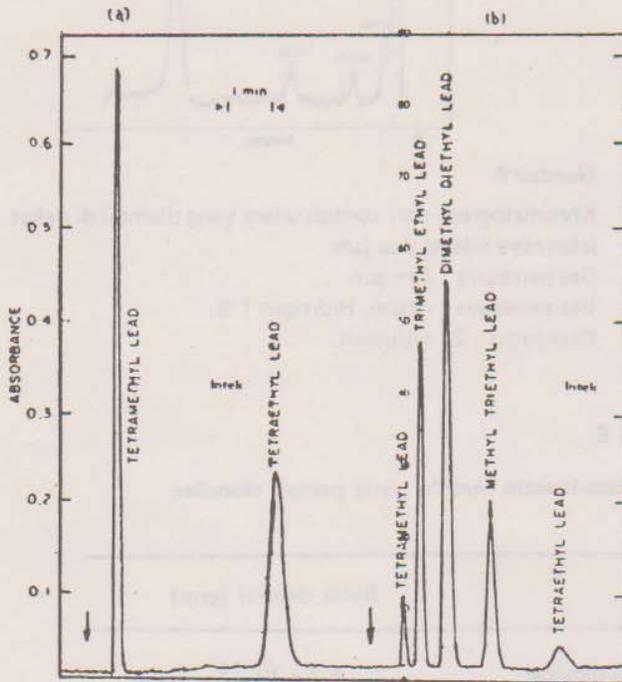
B. Contoh air seni (10 ml air seni yang telah di "treated" dengan asam kuat diekstrak dengan 0,1 ml heksana).

Dengan metoda ini batas deteksi yang didapat adalah $0,01\mu\text{g}$ dan kurva kalibrasinya lurus pada daerah konsentrasi $0,01 - 0,1\mu\text{g}$.

Metal Hg yang berupa merkuri organik dalam jaringan ikan telah dicoba ditentukan kadarnya sebagai alkil merkuri oleh J.F. Uthe dan koleganya. Kolom yang dipakai adalah 7 % Carbowax 20M dilapiskan pada Chromosorb W. Sedang gas pembawanya adalah nitrogen dengan kecepatan aliran 60 ml/menit. Suhu operasi dibuat selitar 170°C .

Manfaat metoda khromatografi gas dalam bidang minyak bumi dan hasil-hasilnya telah banyak diselidiki

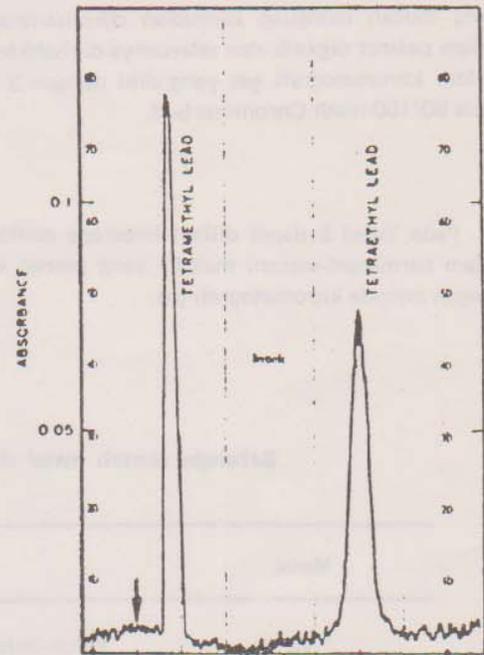
orang, diantaranya D.T. Coker yang mencoba menentukan individu dan total Pb-alkil (TEL, TML dan lain-lainnya) di dalam gasoline secara langsung. Sebagai sistim deteksinya digunakan teknik spektrometri absorpsi atomik (AAS) dan bahan kolom yang dipakai adalah baja bebas karat (stainless steel) diisi dengan 10 % PEG 20M (Carbowax) pada 100/120 mesh Porasil C. Suhu operasi diatur sekitar 130°C dan sebagai gas pembawanya ialah hidrogen pada kecepatan aliran 120 ml/menit. Metoda ini boleh dikata merupakan gabungan antara metoda khromatografi gas dengan spektrometri absorpsi atomik.



Gambar 4

$5\mu\text{l}$ gasoline yang diinjeksikan mengandung

- a) $0,4\text{ gr/l}$ Pb sebagai TML dan TEL,
- b) $0,4\text{ gr/l}$ Pb sebagai campuran alkil dari TML sampai TEL.



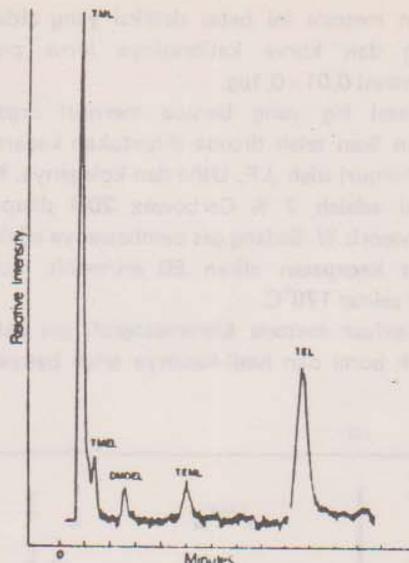
Gambar 5

$100\mu\text{l}$ gasoline yang diinjeksikan mengandung 3 ppm Pb sebagai TML dan 3 ppm sebagai TEL.

Batas deteksi yang dapat diperoleh dengan cara ini adalah sekitar 0,2 ppm Pb, sedang presisi dan akurasi sama dengan cara-cara ASTM atau fluoresensi sinar -x. Waktu yang digunakan untuk analisa tiap contoh gasoline kurang lebih lima menit dan terhadap cuplikan-cuplikan tersebut tidak perlu dilakukan preparasi lebih dahulu, baik preparasi fisik maupun kimiawi.

Teknik yang hampir sama digunakan oleh D.C. Reamer dan kawan-kawannya untuk menentukan kadar Pb-alkil di dalam atmosfer. Sebagai sistim deteksinya dipakai Microwave Plasma Detector. Senyawa-senyawa Pb-alkil dalam contoh, di absorpsi dengan Chromosorb P yang dilapisi dengan SE-52 pada suhu -80°C. Pb-alkil yang mudah menguap kemudian dikonsentrasikan ke dalam pelarut organik dan seterusnya dipisahkan dengan kolom khromatografi gas yang diisi dengan 3 % OV-1 pada 80/100 mesh Chromosorb-W.

Pada Tabel 5 dapat dilihat beberapa contoh metal dalam bermacam-macam matriks yang pernah dianalisa dengan metoda khromatografi gas.



Gambar 6

Khromatogram dari contoh udara yang diambil di dekat jalan raya selama dua jam.

Gas pembawa : Ar= gon

Gas pembawa : Argon, Hidrogen 1 %.

Kecepatan : 22 ml/menit.

Tabel 5

Beberapa contoh metal dalam bermacam-macam matriks yang pernah dianalisa

Metal	Matriks	Batas deteksi (grm)
Al	bahan-bahan biologi (biological materials), media lingkungan, logam campur	$6,7 \times 10^{-12}$
Be	bahan-bahan biologi	1×10^{-14}
Co	bahan-bahan biologi	$4,4 \times 10^{-11}$
Cr	logam campur, bahan-bahan biologi	5×10^{-13}
Cu	air, logam campur	1×10^{-10}
Fe	logam campur	2×10^{-5}
Hg	bahan-bahan biologi, media lingkungan	$1,1 \times 10^{-10}$
Ni	logam campur, bahan-bahan biologi	5×10^{-11}
Pb	petroleum, media lingkungan	6×10^{-10}
Se	bahan-bahan biologi, media lingkungan	1×10^{-8}
V	petroleum	1×10^{-7}

Catatan :

Senyawa sepi yang digunakan adalah β - diketon kecuali Hg (alkil-Hg), Pb (alkil-Pb) dan Se (Se-2, 3 diaminonaptalen).

6. PENUTUP

Seperti metoda-metoda yang lain, cara khromatografi gas ini sampai sekarang masih terus dikembangkan dengan baik pada peralatannya, prosedurnya ataupun pada senyawa sepi yang digunakan. Dalam masa sepuluh tahun terakhir ini banyak senyawa sepi baru ditemukan. Sehingga berbagai logam runutan dalam bermacam-macam matriks seperti dalam bahan-bahan biologi (darah, air seni, jaringan tubuh dll), media lingkungan (udara, air dll), logam campur dan minyak bumi dapat dianalisa dengan teknik ini.

Dalam bidang minyak bumi dan hasil-hasilnya, aplikasi dari metoda tersebut telah dirintis oleh D.T. Coker dan D.A. Segar. Kedua peneliti tersebut mencoba menganalisa persenyawaan Pb-alkil dalam gasoline secara langsung. Sedang kandungannya di udara sebagai akibat pencemaran oleh kendaraan bermotor, telah berhasil ditentukan oleh D.C. Reamer dan koleganya.

Selain Pb-alkil tampaknya masih banyak masalah analisa dalam bidang industri minyak bumi, yang mungkin dapat diselesaikan dengan metoda khromatografi gas. Sebagai contoh V dan Ni di dalam minyak mentah serta Hg sebagai merkuri organik dalam gas alam.

Dengan berkembangnya metoda tersebut secara pesat, dapat diramalkan bahwa metoda khromatografi gas ini nantinya akan menjadi standar seperti halnya metoda spektometri absorpsi atomik dengan nyala ataupun tanpa nyala.

Semoga tulisan ini dapat menambah informasi mengenai multiguna dari alat khromatografi gas, dan bermanfaat pula bagi kepentingan jasa teknik serta penelitian masalah pencemaran lingkungan yang ditangani oleh PPTMGB "LEMIGAS".

DAFTAR PUSTAKA

1. Moshier R.W. and Sievers R.E.
"Gas Chromatography Of Metal Chelates" Pergamon Press, 1965.
2. Sokolov D.N.
"Analytical Gas Chromatography Of Chelates" Translated from Zhurnal Analiticheskoi Khimii 27,5,1972.
3. Komarov V.A.
" β -Diketones and their use in Analytical Chemistry. Gas Chromatographic Determination of Metals" Translated from Zhurnal Analiticheskoi Khimii 31,2,1976.
4. Estis R.H., Roszel N.D., Savory J., Mushak P., Sunderman F.W.Jr.
"Microdetermination of Chromium in Biological Materials by Gas Chromatography" Analytical Chemistry 42,2,1970.
5. Coker D.T.
"Determination of Individual and Total Lead Alkyls in Gasoline by a Simple Rapid Gas Chromatography/Atomic Absorption Spectrometry Technique" Analytical Chemistry 47,3,1975.
6. Rodriguez J.A.
"Quantitative Inorganic Analysis by Gas Chromatography" Analytical Chimica Acta. 73,1974, 1-32.
7. Segar D.A.
"Flameless Atomic Absorption Gas Chromatography" Analytical Letters 7(1), 89-95, 1974.
8. Reamer D.C., Zoller W.H., O'Haver T.C.
"Gas Chromatograph-Microwave Plasma Detector for the Determination of Tetraalkyllead Species in the Atmosphere" Analytical Chemistry 50, 11, 1978.
9. Young J.W., Christian G.D.
"Gas Chromatographic Determination of Selenium" Analytica Chimica Acta 65, 1973, 127-138.
10. Barratt R.S., Belcher R., Stephen W.I., Uden P.C.
"The Determination of Traces of Nickel by Gas-Liquid Chromatography" Analytical Chimica Acta 59, 1972.