

Jenis-jenis KCKT

Jenis retensi solut merupakan dasar dalam KCKT karena pemisahan senyawa tergantung pada **jenis** dan **kekuatan interaksi solut** dalam fasa diam

Mekanisme retensi dapat dikelompokkan menjadi 5 katagori, yaitu :

1. Kromatografi adsorpsi
2. Kromatografi partisi
3. Kromatografi fasa terikat
4. Kromatografi penukar ion
5. Kromatografi eksklusi ukuran

ad.1. Kromatografi adsorpsi

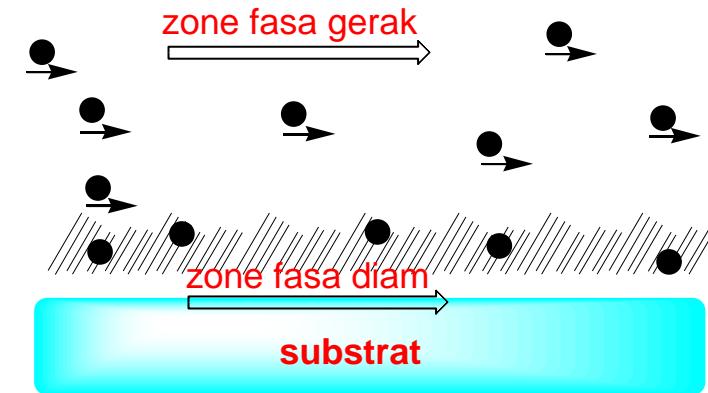
Untuk pemisahan senyawa non-polar ke semi polar.

Silika atau alumina biasanya digunakan sebagai adsorben (fasa diam)

Untuk mengontrol retensi solut, biasanya ditambahkan sedikit senyawa polar ke fasa gerak, mis. propanol sebagai modifier

Modifier ini bersaing dengan molekul solut untuk merebut tempat adsorpsi

Waktu retensi dapat diperpendek dengan menaikkan konsentrasi modifier



Mekanisme kerja kromatografi adsorpsi:

- Interaksi antara molekul zat terlarut dan fase diam pada permukaan fase diam
- Interaksi ini merupakan fenomena kompetitif dimana molekul2 fase gerak dan molekul2 zat terlarut berkompetisi untuk berinteraksi terhadap permukaan fase diam (stationary phase).

Fase diam silika/alumina :

- Interaksi antara gugus fungsional yg cukup polar dengan bagian partikel yang polar dan bersifat mengadsorpsi
- Kekuatan adsopsi dan harga k' meningkat menurut urutan : hidrokarbon jenuh < olefin < aromatik ~ senyawa halogen organik < sulfida < eter < senyawa nitro < ester ~ aldehid

ad.2,3. Kromatografi partisi

Berlaku juga untuk kr. fasa terikat, untuk pemisahan senyawa polar. Pemisahan dengan kromatografi ini didasarkan pada jenis dan jumlah gugus fungsi

Mekanisme kerja :

Dalam kromatografi partisi, molekul zat terlarut mendistribusikan dirinya antara 2 fase cair yang tidak saling campur, yaitu fase gerak dan fase diam, dengan polaritas sangat berbeda.

Fase diam harus merupakan pelarut yang baik bagi sampel tetapi tidak baik bagi fase gerak

ad.4. Kromatografi penukar ion

Untuk pemisahan senyawa yang bermuatan terutama ion anion maupun kation. Detektor konduktivitas sangat baik digunakan untuk kr. penukar ion ini, karena dapat menghilangkan gangguan konduktivitas dari fasa gerak yang digunakan

ad.5. Kromatografi eksklusi ukuran

Untuk pemisahan senyawa yang mempunyai berat molekul tinggi seperti senyawa polimer. Pemisahannya berdasarkan pada ukuran molekul. Molekul besar akan terelusi lebih dulu daripada molekul kecil

Berdasarkan polaritas fasa gerak dan fasa diam, kromatografi ini dibagi dalam 2 kelompok, yaitu :

1. Kromatografi filtrasi gel (untuk pelarut polar)
2. Kromatografi permeasi gel (untuk pelarut non polar)

Kromatografi Eksklusi Ukuran [KEU] (Size exclusion Chr.)

KEU

Kromatografi Filtrasi Gel [KFG] (Filtration Gel Chr.)

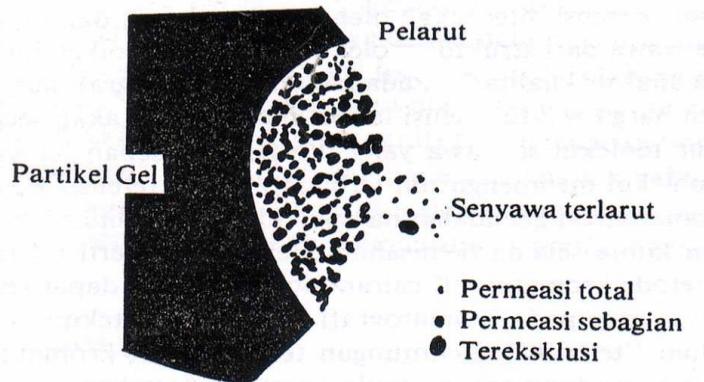
KFG
(biokimia)

Kromatografi Permeasi Gel [KPG] (Gel Permeation Chr.)

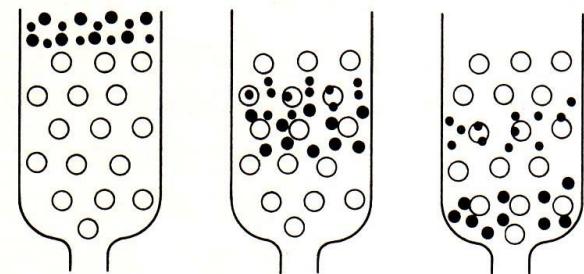
KPG
(kimia polimer)

KEU adalah Teknik pemisahan berdasarkan berat molekul, terutama senyawa kimia yang mempunyai berat molekul besar

Prinsip pemisahan adalah cekungan yang paling besar BM akan keluar lebih dulu dibandingkan dengan yang kecil



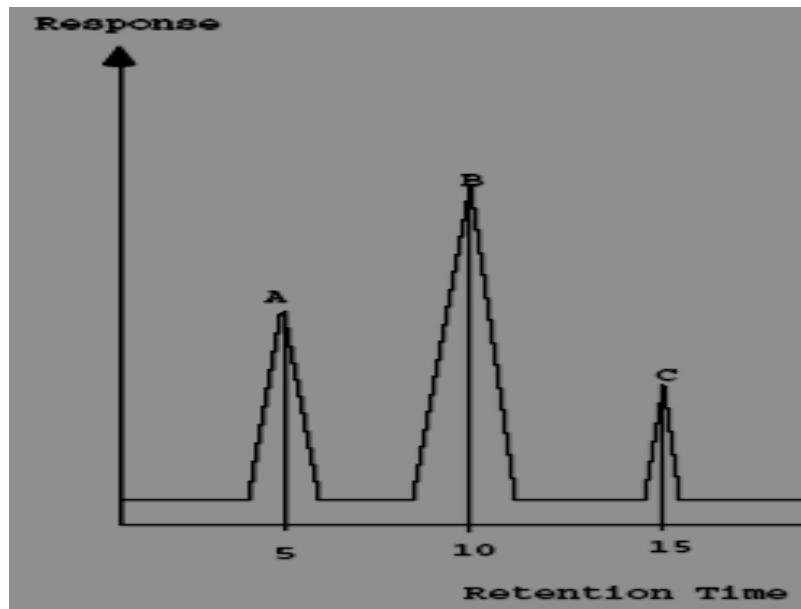
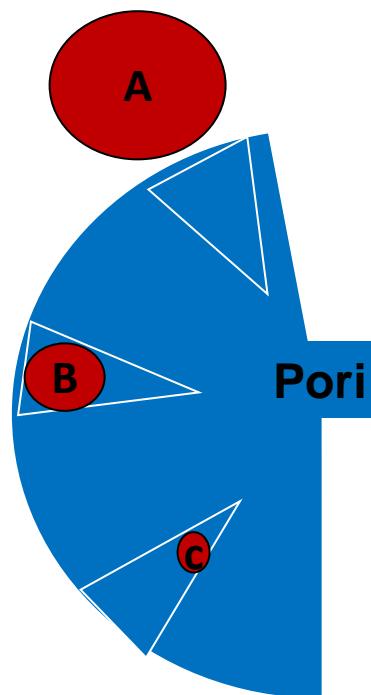
besar
sedang
kecil



SIZE EXCLUSION CHROMATOGRAPH

Fase gerak

Fase gerak :
Pelarut dg kekuatan tinggi
Dan daya molarut
sampel yang tinggi



Kromatografi Ekslusi dibagi menjadi 2, yaitu :

1. **Kromatografi filtrasi gel** (menggunakan pelarut yang mengandung air) dan paking hidrofilik
2. **Kromatografi permeasi gel** (menggunakan pelarut organik non-polar dan paking hidrofobik)

Kromatografi Ekslusi Ukuran mempunyai keuntungan, yaitu

1. Waktu pemisahan pendek
2. Waktu pemisahan mudah diramalkan
3. Harga tR sesuai dengan ukuran molekul
4. tidak terjadi kehilangan cuplikan atau reaksi selama pemisahan
5. Pita-pita sempit

Kromatografi Ekslusi Ukuran mempunyai kerugian, yaitu

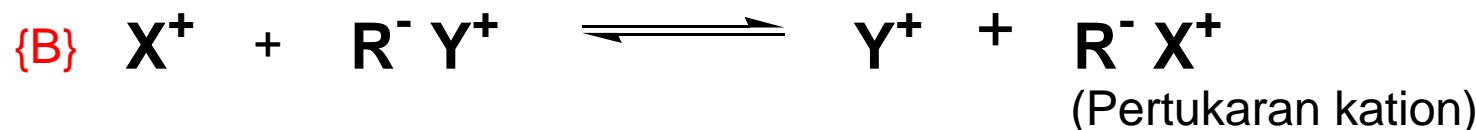
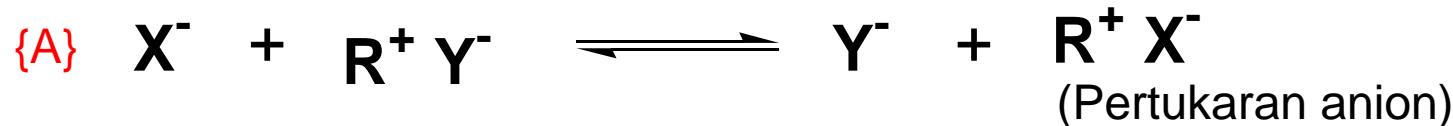
1. Kapasitas terbatas
2. Tidak dapat digunakan untuk cuplikan yang mempunyai ukuran hampir sama
3. Prinsip pemisahan tidak seperti kromatografi lainnya

Kromatografi Penukar Ion [Ion Exchange Chromatography]

Kromatografi Penukar ion (KPI) adalah Teknik Pemisahan berdasarkan proses substitusi atau penggantian satu jenis senyawa ionik dengan senyawa lain.

Kr. Penukar ion dilakukan dengan fasa diam yang mempunyai gugus fungsi bermuatan

Mekanisme Penukaran ion :



X : adalah ion cuplikan

Y : adalah ion fasa gerak

R : adalah bagian ionik pada resin

Pada kromatografi penukar anion

Cuplikan X^- bersaing dengan ion fasa gerak Y^- , terhadap bagian ionik pada penukar ion R.

Pada kromatografi penukar kation

kation cuplikan X^+ bersaing dengan ion fasa gerak Y^+

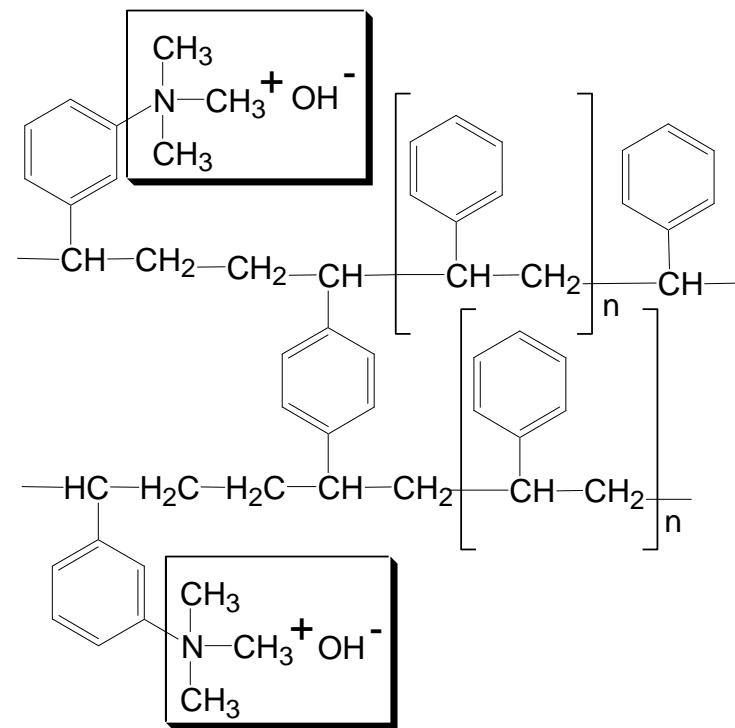
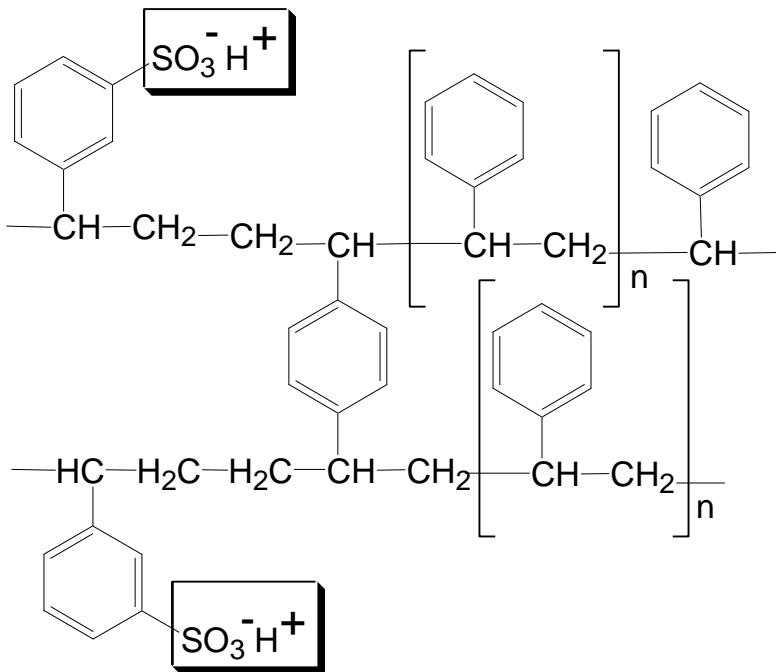
Jadi, pemisahan penukaran ion terjadi berdasarkan pada perbedaan kekuatan ion terlarut dengan resin.

Jika, senyawa terlarut berinteraksi lemah dengan ion fasa gerak, ion terlarut akan memisah lebih dahulu pada kromatogram, **sedangkan** yang berinteraksi kuat dengan resin, maka akan memisah belakangan

Fasa diam

Salah satu penukar ion yang dipakai pada kromatografi Penukar ion adalah polistiren berikatan silang, yaitu

1. Resin penukar kation polistiren berikatan silang dengan divinilbenzen
Dalam hal ini, cincin aromatik telah tersulfonasi untuk membentuk penukar kation asam sulfonat kuat
 2. Resin penukar anion polistiren yang berikatan silang dengan tetra alkilamonium



Padatan pendukung penukaran ion mempunyai beberapa geometri partikel berbeda, yaitu

1. penukar mikro retikular

(digunakan untuk pemisahan molekul kecil, pelarut air)

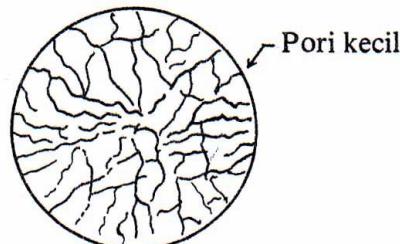
2. penukar makro retikular

(untuk pemisahan dengan menggunakan pelarut asam-basa)

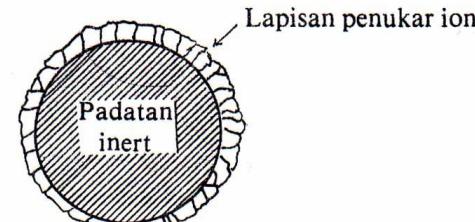
3. penukar ion pelikular

(digunakan untuk pemisahan yang elusi bersifat gradien)

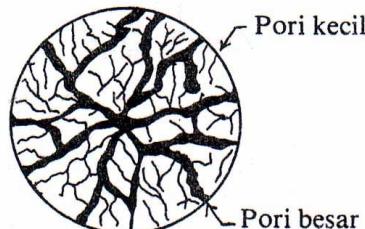
4. penukar ion berpori superfisial (sama seperti dengan no 3)



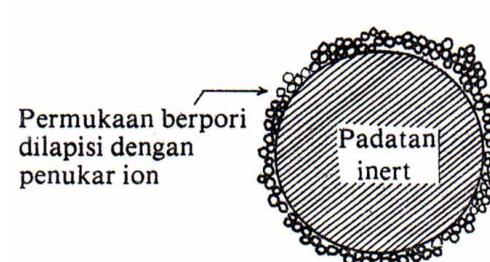
1. Penukar ion mikroretikular
(a) (a)



3. Penukar ion pelikular
(c)



2. Penukar ion makroretikular
(b)



4. Penukar ion berpori superfisial
(d)

Fasa gerak

Pada umumnya, pemisahan kr. penukar ion dilakukan dalam media air Jenis ion dalam fasa gerak dapat berpengaruh nyata pada retensi molekul cuplikan. Urutan retensi dari berbagai anion untuk resin penukar ion polistiren berikatan silang adalah sbr.

sitrat > sulfat > oksalat > iodida > nitrat > kromat > bromida > sianida > klorida > format > asetat > hidroksida > fluorida

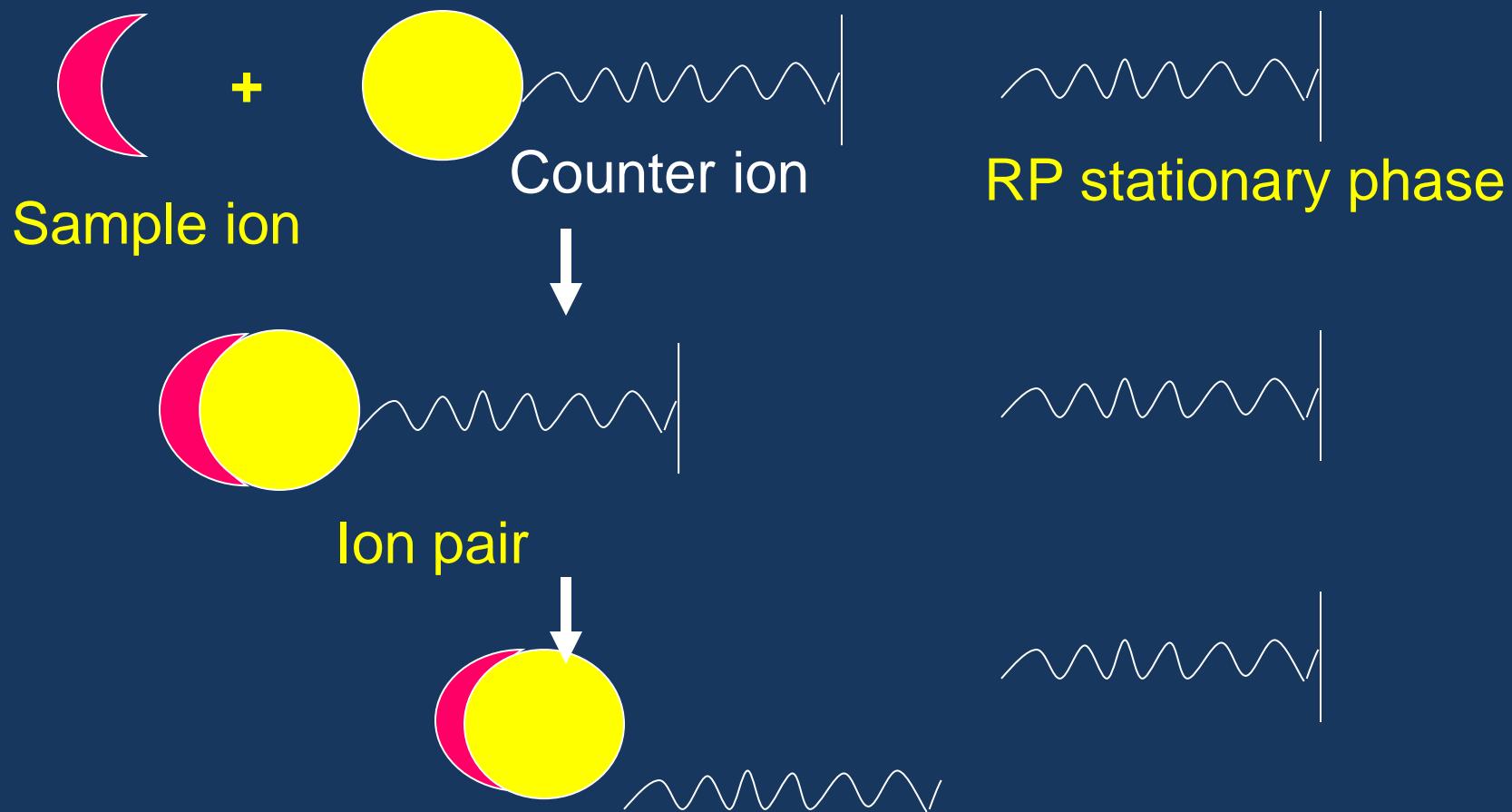
**Urutan retensi ini bervariasi berbeda
jika resin yang digunakan berbeda.**

Urutan retensi serupa untuk resin penukar kation adalah :

$\text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$
 $> \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Te}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+$
 $> \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+$

KROMATOGRAFI PASANGAN ION

Mekanisme kerja : (Possible Mechanism)



KROMATOGRAFI PASANGAN ION

Kromatografi Pasangan – ion :
termasuk Kromatografi partisi

Kromatografi pasangan – ion dpt dilakukan baik pada cara (model) fase balik maupun model fase normal tetapi lebih populer dilakukan pada FASE BALIK

Prinsip kerja :

Pada kromatografi fase balik, molekul2 sampel yang nonpolar akan berinteraksi (larut) dalam fase diam yang juga nonpolar

Bila molekul sampel tsb kelarutannya kurang dalam fase diam yang nonpolar, maka tidak dapat digunakan kromatografi fase balik

Cara agar pemisahan tetap dapat dilakukan adalah dengan penambahan suatu *counter ion* yang mempunyai muatan berbeda dengan molekul sampel ,*counter ion* ini bergabung dengan molekul sampel membentuk pasangan – ion (*ion pair*) yang hanya larut dalam fase diam.

Contoh :

Asam karboksilat (RCOOH) terionisasi menjadi RCOO^-
setelah ditambah counter ion
tetrabutilammoniumhidroksida akan terbentuk
pasangan – ion larut dalam fase diam



KOLOM FASE BALIK (Non – Polar)

- C18 (RP-18)
- C8
- C4
- Fenil

KOLOM FASE NORMAL (PoLar)

- Silika gel
- Siano
- Amino
- Diol

Kr. Partisi cair-cair
Kr. Penukar ion
Kr. Gel
Kr. Gas

Kr. Cair-padat
Kr. Cair-cair
Kr. Gas-cair
Kr. Cair kinerja tinggi (KCKT)
Kr. Adsorpsi
Kr. Partisi
Kr. Cair tekanan preparatif
Kr. Kilat
Kr. Tekanan parsial
Kr. Tekanan menengah
Kr. Tekanan khusus
Kr. cair tekanan khusus
Kr. Kertas
Kr. kolom
Kr. kolom cair vakum
Kr. kolom kering

Kr. Lawan arus tetes
Kr. Lawan arus lokulus rotasi
Kr. Lawan arus sentrifugal