

KROMATOGRAFI GAS

KROMATOGRAFI GAS



Kromatografi gas adalah :
Suatu metode analisis yang didasarkan pemisahan fisik zat organik atau anorganik pada pemanasan dan mudah diatsirikan.

Konsep KGC pertama 1941 Martin dan Synge → 1952 James dan Martin.
Kegunaan untuk pemisahan, analisis kualitatif dan kuantitatif.

- Dalam Kromatografi Gas (KG), fase geraknya adalah gas.
- Zat terlarut terpisah sebagai uap.
- Fase diam :
 - zat cair /cairan dengan titik didih tinggi (tidak mudah menguap) yang terikat pada zat padat penunjangnya.
 - Zat padat penjerap.

Pemakaian zat cair sebagai fase diam ternyata lebih meluas di bandingkan zat padat → metode ini dikenal sebagai “Kromatografi Gas Cair” (= Kromatografi Gas)

KROMATOGRAFI GAS PADAT (KGP)

- **Fase diam** : butiran-butiran adsorben padat
- **Fase gerak** : gas
- **Mekanisme pemisahan** :

Pemisahan komponen sampel adalah berdasarkan perbedaan sifat fisik adsorpsi oleh fase diam.

Kelemahan pada KGP :

- adsorpsi fase diam terhadap komponen-komponen sampel bersifat semipermanen terutama terhadap molekul yang aktif atau molekul yang polar.
- KGP seringkali memberikan bentuk kromatogram yang berekor .
- Efektivitas pemisahan komponen sangat dipengaruhi oleh bobot molekul.

Efektif untuk Mr lebih rendah .

Pemisahan gas-gas permanen dan beberapa hidrokarbon dapat dilakukan dengan KGP menggunakan kolom silika gel yang diprogram suhunya. CO_2 , C_2H_2 , O_2 , N_2 dan CO dapat dipisahkan dengan KGP Kolom yang panjangnya 4 kali.

KROMATOGRAFI GAS CAIR (KGC)

- Partisi gas – cair

sampel didalam kolom akan memisah , karena perbedaan partisi antara dua fase

Untuk molekul, suhu dan fase cair tertentu akan memberikan Konstanta distribusi (K_p) yang tertentu :

$$K_p = \frac{\text{Konsentarsi komponen dalam fase cair}}{\text{Konsentarsi komponen dalam fase gas}}$$

$$K_p = \frac{\text{Berat komponen dalam fase cair / volume fase cair}}{\text{Berat komponen dalam fase cair / volume fase cair}}$$

$$K_p = K\beta$$

$$K = \text{rasio partisi} ; B = \text{rasio fase}$$

- Harga K sangat erat hubungannya dengan waktu tambat /retensi (t_R)
- Harga β erat hubungannya dengan jenis kolom dan volume fase cair dalam kolom sebagai fase diam.

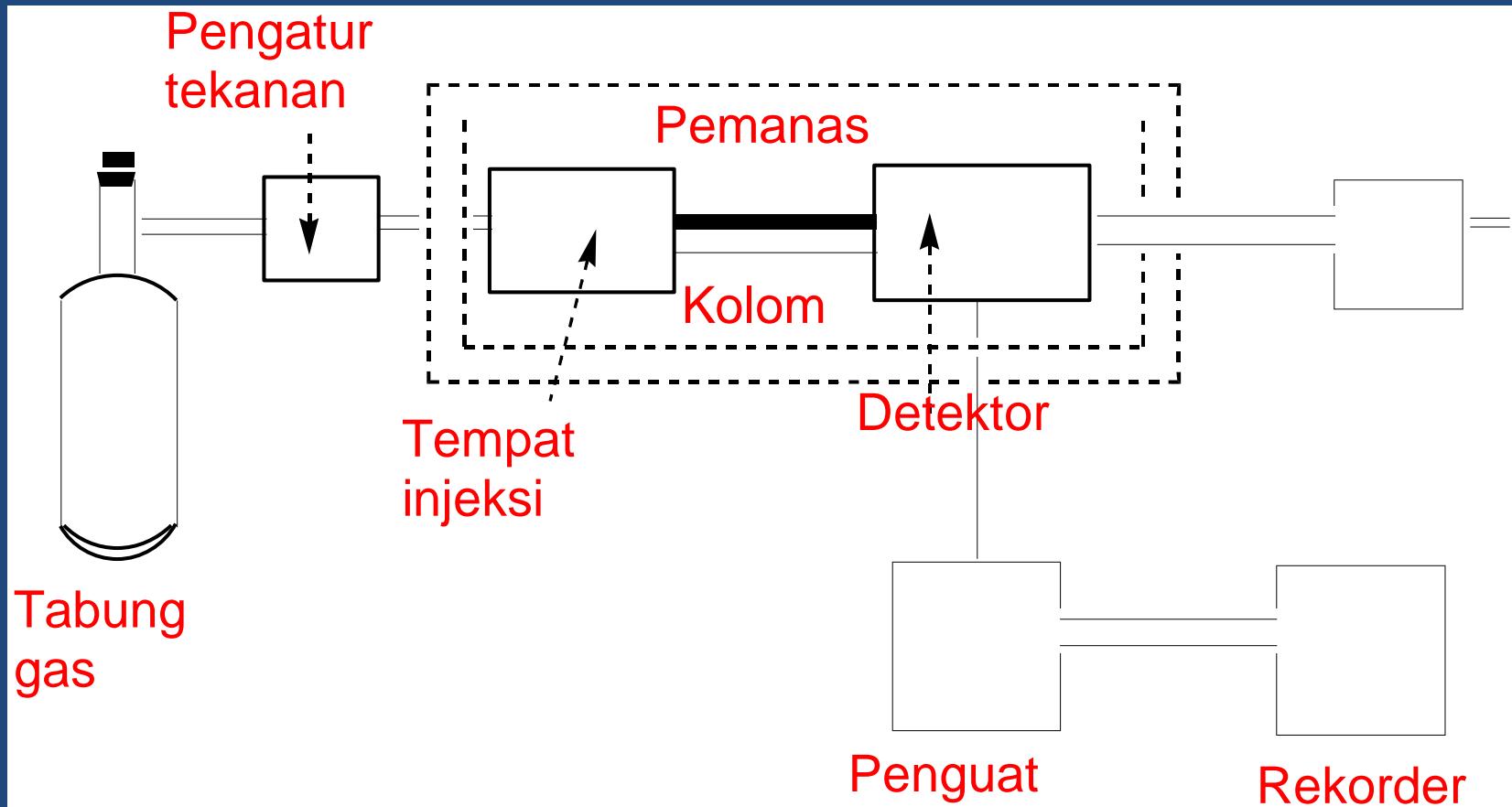
untuk kolom “open tubuler” harga $\beta = r / 2.d.f$

- r = jari-jari penampang kolom
- $d.f$ = lapis tipis fase cair yang menyalut support dalam kolom.

Harga β pada kolom kapiler = 50 – 500

Contoh : Hitung harga β bila diketahui diameter kolom kapiler 0,025 mm, tebal lapis tipis fase cair 0,025 μm .

INSTRUMENTASI



INSTRUMENTASI :

Bagian-bagian penting dari suatu kromatograf gas meliputi antara lain :

- 1. Reservoir / depo(tabung) gas pembawa**
- 2. injection port / gerbang suntik (tempat injeksi)**
- 3. kolom kromatograf**
- 4. kontrol suhu**
- 5. Detektor**

- Reservoir/ depo Gas pembawa :

Berisi gas pembawa /fase gerak / mobile phase : Helium, Argon, nitrogen atau campuran Argon dan metana

Syarat : - kemurnian tinggi / inert dari segi kimia,

- biasanya tekanan aliran gas 10 – 50 psi
- laju aliran : 25 – 150 ml / menit

- Injection port/Gerbang suntik :

- volume larutan yang disuntik bervariasi 0,01 µl
- jangkauan kadar komponen yang dianalisis ppb
- suhu gerbang suntik diatur → 50 derajat Celcius diatas titik didih komponen

- Kontrol suhu/**Thermostat oven** :

Ada tiga macam fungsinya : mengatur suhu secara terpisah

- gerbang suntik
- oven kolom
- detektor

Pengaturan suhu kolom sangat penting , pemisahan komponen sangat dipengaruhi suhu dalam kolom.

Ada dua cara mengatur suhu kolom :

1. *Isothermal* : suhu diatur tetap selama analisis
2. *Programmed temperature*:

suhu diatur naik selama rentang waktu analisis.

misalnya : 30 -350 derajat celcius selama 35 menit

- **Kolom kromatograf**

Tempat terjadinya proses pemisahan komponen campuran
Secara umum dibagi dua jenis.

1. packed column

2. Capillary column (kolom terbuka / kapiler)

Packed column = kolom terpaking

- terbuat dari logam tahan karat / Cu/ Al /Ni
- panjang 2 -3 meter
- diameter dalam : 1,5 – 9,5 mm
- Kolom dibuat melingkar dengan diameter sekitar 15 cm
- padatan pendukung kolom ini dikenal 2 macam :
Chromsorb P & G dibuat dari tanah diatomae.
- fase diam : silanol atau silil eter.

Capillary column = kolom KAPILER

berbeda dengan kolom terpaking dalam hal adanya rongga pada bagian dalam kolom yang menyerupai pipa (tube) → open tubular columns

- fase diam melekat dan mengelilingi dinding kolom, dikenal :

1. *WCOT (Wall coated open tube)*
2. *SCOT (Support coated open tube)*
3. *PLOT (Porous Layer Open Tube)*
4. *FSOT (Fused Silica Open Tube)*

Kolom kapiler paling disukai , memberikan harga jumlah pelat teori (N) > 3000 pelat.

FSOT : adalah jenis kolom kapiler ditemukan 1972

- Fase diam (cair) yang dipakai antara lain :

1. Squalen
2. DEGS = Dietil Glikol Suksinat
3. OV-17 = phenyl methyle silicone oil

Makin tipis lapisan penyalut sebagai fase diam maka
Makin tinggi suhu operasionalnya. Untuk lapisan salut
 $< 1 \mu\text{m}$ suhu operasional dapat mencapai 460°C dan
suhu minimal sampai 60°C

- **Detektor** : adalah suatu sensor elektronik yang berfungsi
mengubah sinyal gas pembawa dan komponen didalamnya
menjadi sinyal listrik .

Ada 13 detektor KG antara lain : FID, TCD, ECD,NPD,
MS (GC-MS), FPD.

Kromatografi Gas Padat

Fase diam :

butiran-butiran adsorben
tipis padat

Fase gerak: gas

Mekanisme pemisahan :

perbedaan fisik adsorbsi
oleh fase diam

Efektif untuk Mr lebih
rendah

Kromatografi Gas Cair

- cairan yang disalut
pada permk butiran sbg
support

- gas inert

- perbedaan partisi kompo-
nen sampel diantara fase
diam dan fase gerak

KROMATOGRAFI GAS DENGAN PROGRAM TEMPERATUR (SUHU TERPROGRAM)

- Pemisahan konstituen-konstituen dalam sampel yang mempunyai daerah titik didih luas dapat diperbaiki dan dipercepat dengan menaikkan suhu kolom pada suatu laju yang seragam.
- Cairan yang mempunyai titik didih rendah akan terelusi lebih dahulu, sedangkan pada suhu yang lebih tinggi zat yang mempunyai titik didih lebih tinggi baru terelusi.

Ini disebabkan perubahan nilai K_d terhadap suhu. Berarti senyawa-senyawa dengan titik didih yang luas dapat dipisahkan dalam waktu yang pendek serta puncaknya lebih tajam dan seragam. Tinggi puncak Dapat dimanfaatkan untuk analisis kuantitatif misalnya pemisahan butanol, pentanol, heksanol , oktanol dstnya.

- Senyawa yang sangat mudah menguap dapat dianalisis dengan program temperatur dibawah suhu kamar (*subambient*)

KROMATOGRAFI DENGAN PROGRAM ALIRAN

- Alternatif untuk program temperatur adalah program aliran gas pembawa
- Laju aliran gas dinaikkan secara progresif selama analisis untuk mendorong lebih cepat komponen-komponen sampel sepanjang kolom.
- Tinggi puncak yang keluar lebih lambat akan dinaikkan akibat laju aliran gas pembawa diperbesar.
- Teknik ini berguna untuk zat cair pada senyawa yang secara termal tidak stabil tetapi mudah menguap.
- Kekurangan teknik ini adalah turunnya efisiensi kolom akibat laju aliran yang bertambah besar, demikian juga resolusinya menjadi buruk.

APLIKASI :

Analisis kualitatif :

mengacu pada :

- waktu retensi/tambat puncak kromatogram yang dianalisis
- Pemurnian zat yang dianalisis dan melanjutkan analisis dengan teknik analisis lain.
- Pembandingan dengan “*library*” yang ada pada perangkat lunak komputer yang dilibatkan dalam penentuan analisis.

Kendala penentuan analisis kualitatif pada kromatografi →

- Tidak terjaminnya kesempurnaan pemisahan
- rumitnya matriks sampel yang dianalisis.

Pemakaian waktu tambat/retensi : t_R

Waktu retensi suatu analit pada analisis kualitatif sifatnya karakteristik tetapi tidak spesifik. Waktu retensi yang digambarkan sebagai puncak kromatogram sangat dipengaruhi oleh beberapa kondisi instrumen yang dipakai seperti :

- macam fase gerak
- pelaksanaan pemompaan yang menyangkut sistem isokratik atau gradien dan laju aliran fase gerak (KCKT)
- macam kolom yang dipakai
- macam detektor.

- Waktu retensi kromatogram dilakukan pengamatan untuk analit yang akan dianalisis dengan jalan antara lain:
 - membandingkan dengan waktu retensi relatif atau absolut standar acuan (*reference standard*)
 - membandingkan beda waktu retensinya dengan standar internal yang ditambahkan ke dalam sampel.
 - melihat pergeseran waktu retensi terhadap penggantian fase gerak dan komposisinya, kecepatan alir fase gerak dan perubahan suhu.
 - membandingkan waktu retensi dengan waktu retensi acuan yang dipublikasikan pada beberapa jurnal kromatografi.

- **Analisis Kuantitatif**

- mengukur tinggi puncak kromatogram
- menentukan area/luas puncak kromatogram

Standar atau baku pembanding yang digunakan :

- **Standar eksternal**= standar komponen yang sama untuk komponen dalam sampel yang akan ditentukan
- **standar internal** syaratnya :
 - * kemurnian harus tinggi, stabil, lembam/inert
 - sifat fisiko-kimia mendekati komponen-komponen yang akan ditentukan
 - struktur molekulnya mirip dengan komponen yang ditentukan
 - waktu retensi berdekatan.

Pemilihan Kondisi Kromatografi

Berdasarkan kepolarannya, solut dapat kelompokkan ke dalam empat golongan.

- Solut-solut golongan I (**kurang polar**) akan tertahan kuat oleh fasa diam yang kurang polar seperti **squalana, SE-30 dan apiezon**.
- Fasa diam dibutuhkan tetrakloro-ptalat, dinonil ptalat, QF-1, OV-17, dan DECS akan berikan kuat dengan solut-solut golongan II (**agak polar**).
- Solut-solut dari golongan III (**polar**) akan tertahan kuat oleh fasa diam tetrasianoetil pentaeritriol, zonil E-7, dan XE-60.
- Solut-solut golongan IV (**sangat polar**) akan tertahan kuat oleh fasa diam carbowax 20M, versamid 900, tetrahidroksietilenadiamin.

Contoh:

- 1) fasa diam silikon gum SE-30 akan berguna untuk pemisahan campuran olefin. Hal ini dikarenakan baik solut-solut olefin maupun fasa diam SE-30 merupakan senyawa-senyawa yang kurang polar.
- 2) untuk memisahkan 1-propanol (titik didih 97°C) dari 2- kloropentana (titik didih 97°C). Propanol adalah senyawa polar pada golongan III sedangkan 2- kloropentana adalah senyawa yang relatif nonpolar pada golongan I.
 - Bila fasa diam polar Zonyl E-7 digunakan maka propanol akan mempunyai waktu retensi yang lebih besar daripada 2-kloropentana.
 - Bila fasa diam nonpolar SE-30 digunakan maka propanol akan terelusi sebelum 2- kloropentana.

TABEL 5.2. Penggolongan solut berdasarkan kepolaran

I. KURANG POLAR	II. AGAK POLAR
Hidrokarbon jenuh Olefin hidrokarbon Aromatik hidrokarbon Merkaptan Sulfida CS_2	Eter Keton Aldehid Ester Amin tersier Senyawa nitro (tanpa atom -H) Nitril (tanpa atom -H)
III. POLAR	IV. SANGAT POLAR
Alkohol Asam karboksilat Fenol Amin primer dan sekunder Oksim Senyawa nitro (dengan atom -H) Nitril (dengan atom -H)	Polihidroksi alkohol Amino alkohol Asam hidroksi Asam poliprotik Polifenol

Contoh soal :

1. Tuliskan definisi kromatografi gas dan pembagiannya berikut penjelasannya.
2. Tuliskan apa yang dimaksud dengan:
 - a. waktu tambat/retensi
 - b. persamaan van Deemter.
 - c. Kromatografi dengan program temperatur
 - d. Standar internal.
3. Pada pemisahan benzene, toluena dan xylena secara kromatografi gas, tinggi puncak masing-masing komponen ini masing-masing adalah : 3,10 cm, 1,45 cm dan 5,32 cm. Hitung presentasi komposisi sampel.

- Soal Latihan :
 1. Bila campuran propanol dan 2-kloropentana yang memiliki titik didih yang sama (97°C) akan dipisahkan dengan menggunakan kromatografi gas dengan kolom yang memiliki fase diam polar Zonyl E-7, senyawa manakah yang lebih dahulu terelusi? Jelaskan mengapa demikian?
- JAWABAN :
- Kunci : fase diam polar , senyawa yang lebih polar akan tertahan lebih lama dan yang lebih non polar keluar lebih dahulu .
- Propanol senyawa polar , 2-kloropentana relatif lebih nonpolar meskipun keduanya memiliki titik didih yang sama (97°C), bila fasa diam polar Zonyl E-7 digunakan maka propanol akan tertahan lebih lama didalam kolom sehingga propanol akan mempunyai waktu retensi yang lebih besar daripada 2-kloropentana

2. Apabila suatu campuran minyak atsiri yang terdiri dari mirsen (monoterpen hidrokarbon), geraniol (monoterpen alkohol), dan geranial (monoterpen aldehid) akan dipisahkan dengan menggunakan kromatografi gas dengan kolom yang memiliki fase diam polar carbowax 20M, sebutkan urutan senyawa dari yang paling dahulu terelusi hingga senyawa yang paling akhir terelusi! Jelaskan mengapa demikian?