

ALUMINA SEBAGAI FASA DIAM UNTUK CLEAN-UP POLYCHLORINATED TERPHENYL (PCT)

Atmanto Heru Wibowo

Jurusan Kimia FMIPA UNS

Jl. Ir. Sutami 36A Surakarta, e-mail: aheruwibowo@yahoo.com

Abstrak

Telah diaplikasikan fasa diam alumina sebagai adsorben clean-up untuk pengembangan metode analisis PCT dengan menggunakan GC-MS. PCT diklasifikasikan sebagai senyawa organik polutan yang toksik dengan perkiraan efek yang mirip dioksin. Alumina sebagai fasa diam di optimasikan di dalam rangkaian clean-up berdasarkan kromatografi kolom cair bersama dengan fasa diam lain seperti florisisil dan silika. 16 standar kongener PCT di ujikan untuk menentukan pola pemisahan dari clean-up dengan menggunakan alumina. Beberapa optimasi awal dilakukan untuk menentukan kesesuaian kondisi antara eluen, PCT analit, dan fasa diam teroptimasi. Optimasi yang dilakukan untuk clean-up dengan alumina adalah dengan % deaktivasi alumina, panjang kolom, variasi penggunaan jenis eluen. Penentuan pola pemisahan PCT terhadap alumina didasarkan analisis GC-MS dengan menggunakan SIM mode dengan m/z 264,40/266,40; 298,40/300,40; 332,40/334,45; 366,40/368,45; 402,45/404,45; 436,45/438,45; 713,00/715,95. Hasil optimasi yang terbaik diperoleh untuk clean up dengan alumina dengan kondisi 30 g Alumina basa (tanpa aktivasi), dengan tingkat aktivasi I (0% air), pengepakan kering dan dengan dilapisi 10 g Na₂SO₄ bebas air. Panjang kolom yang digunakan untuk pemisahan 30 cm, ID 1,6 cm dengan pengkondisian 80 mL heksan, dan urutan elusi; fraksi 1: 80 mL Heksan, fraksi 2: 150 mL Hexan : DCM (99 : 1), fraksi 3 : 250 mL Hexan : DCM (1 : 1).

Kata kunci: kongener, PCT, alumina, GC-MS, SIM mode

1. Pendahuluan

PCT diklasifikasikan sebagai persisten organik polutan (POP) dengan beberapa sifat fisika dan kimia yang karakteristik yaitu padatan kekuningan dengan konduktivitas yang rendah, relatif tahan terhadap panas, mempunyai konduktivitas rendah, kelarutan rendah di dalam beberapa pelarut organik, mempunyai resistensi tinggi terhadap basa dan asam kuat dan tidak mudah terbakar [2]. Dari beberapa sifat-sifat tersebut maka PCT banyak digunakan untuk penggunaan industri. Secara mendasar, PCT merupakan substansi aromatik dengan kemiripan struktur dan kemiripan kegunaan seperti halnya PCB. Karena sifat elektrisitasnya dan tahan panasnya, maka PCT telah banyak digunakan didalam sistem hidraulik dan peralatan elektronik seperti transformator, bahan cat, bahan perekat [3]. Selain itu beberapa penggunaan lainnya seperti *plastizicer*, pelapis kertas, penggunaan didalam cetak warna, pencegah penguapan untuk insektisida, pelapis kabel, pembentuk di dalam pembuatan gigi dan dalam perhiasan pakaian seperti halnya di dalam pembuatan pesawat terbang [2].

Polychlorinated terphenyls (PCTs) mempunyai tiga cincin aromatik dengan formulasi kimia C₁₈H_{14-n}Cl_n. Cincin aromatik yang dimiliki dapat terikat satu dengan yang lain melalui ikatan C-C sehingga tiga jenis kongener utama dari ortho-, meta- dan para terphenyl akan terbentuk. Jumlah dari posisi terklorinasi dan pola substitusi dari PCT berjumlah banyak sehingga lebih dari 8000

kongener tunggal dimungkinkan [1]. Substitusi dari chlor mempengaruhi kebebasan perputaran dari cincin aromatik. Non ortho-chlor terphenyl (p- dan m-terphenyle) memiliki struktur koplanar dengan jumlah 138 kongener pada tersubstitusi non ortho.

PCT telah banyak digunakan di dalam berbagai area, mirip seperti halnya di dalam penggunaan PCB, sehingga pelepasan PCT di lingkungan sebagai bahaya lingkungan yang potensial di dalam bermacam-macam kompartemen lingkungan seharusnya di perhatikan. PCT digunakan sebagian besar di dalam sistem terbuka, seperti pelumas dan oli pendingin. Dengan demikian PCT dapat terdeteksi di dalam matriks lingkungan seperti di perairan, sedimen, tanah, limbah oli dan lainnya, di dalam makhluk hidup seperti burung dan organisme air. Pencemaran di dalam makanan juga paking makanan dari PCT sangat dimungkinkan yang selanjutnya akan menyebabkan kontak langsung pada manusia [1]. Dibandingkan dengan penelitian dan publikasi tentang PCB, informasi tentang komposisi dan distribusi PCT di lingkungan sangat terbatas [4].

PCT mempunyai kemiripan sifat hampir indentis dengan PCB dengan derajat klorinasi tinggi. PCT bersifat sebagai contohnya sangat persisten dan sangat mungkin sekali terbioakumulasi dan biomagnifikasi. Di beberapa negara, PCT telah ditemukan di kulit manusia seperti darah, lever, lemak dan milk [5]. Bahaya PCT dibandingkan dengan PCB hingga saat ini hanya di dalam sedikit literatur di informasikan. Detail aturan tentang

penggunaan PCT dan emisi di beberapa negara akan tetapi sangat kurang dibandingkan dengan PCB. Distribusi PCT di dalam kompartmen lingkungan akan tetapi telah di selidiki. PCT telah ditemukan sebagai contoh di dalam tikus [6], Fasilitas luar angkasa [7], beberapa burung [8], dalam ruangan [9], Atmosfir [10], biota dan sedimen [3] [11-14]. Komposisi dari kemunculan PCTs di lingkungan dan konsentrasi telah mulai diperkenalkan dari tahun 80 an oleh Jensen und Jørgensen (1983).

Clean-up digunakan biasanya untuk analisis organik polutan terhalogenisasi. Langkah ini merupakan langkah awal yang harus dilakukan sebelum analisis dengan menggunakan sistem kromatografi (GC) dengan menggunakan detektor spektroskopi masa. Salah satu langkah clean-up yang konvensional dan lazim digunakan adalah dengan kolom kromatografi cair. Adapun beberapa material yang digunakan sebagai fasa diam di dalam clean up adalah silika, florisil dan alumina. Clean up biasa digunakan untuk mengurangi atau menghilangkan interferen-interferen di dalam analisis dengan menggunakan GC. Senyawa interferen lipid di dalam beberapa matrik biasa dapat dihilangkan dengan menggunakan alumina sebagai fasa diam atau adsorbennya. Di dalam studi ini akan dilakukan optimasi penggunaan fasa diam alumina untuk clean up didalam pengembangan metode analisis PCT.

2. Metode Penelitian

Material dan Alat

Bahan fasa diam Alumina dari B-Super I, ICN Biomedicals GmbH (Eschewege, Deutschland), Na₂SO₄ dari Carl Roth GmbH (Karlsruhe, Deutschland). Pelarut-pelarut yang digunakan seperti heksan, toluena, sikloheksan, dichlorometan, heptan, asetonitril, pentan, asetat, etanol, pentanol merupakan spesifikasi p.a grade dari SupraSolv® (Deutschland). 16 Standar PCT yang digunakan merupakan hasil sintesis dari institute for organic chemistry dan institute for ecological chemistry and waste analysis, TU-Braunschweig dan dari Promochem GmbH (Deutschland).

Kolom gelas yang digunakan mempunyai dimensi 30 cm dengan l.d 1,6 cm. Instumen yang digunakan untuk analisis PCT adalah GC (17A)-MS Shimadzu QP5050 (Quadropole) dengan menggunakan mode pengukuran SCAN dan SIM. Kolom yang digunakan adalah DB-5 dari J&W Scientific dengan panjang kolom 28 m. Kondisi pengukuran teroptimasi:

Temperatur injektor	80 °C (1 min) - 250 °C / min - 300 °C (15 min)
Temperatur ofen	90 °C (2 min) - 10 °C/min - 300 °C (30 min)
Kolom (DB 5)	L: 28 m l.d: 0,25 mm, lapis film: 2,5 µm
Tekanan	65 kPa
Transferline	280 °C
Total aliran	50 mL / min
Massa (m/z)	264,40/266,40 298,40/300,40 332,40/334,45 366,40/368,45 402,45/404,45 436,45/438,45 713,00/715,95

Prosedur

PCT standard mula-mula diukur dengan menggunakan SCAN Mode untuk menentukan waktu retensi relatif pada keadaan pengukuran GC yang telah dioptimasi untuk mendapatkan waktu retensi untuk masing-masing standar yang tidak tumpang tindih. Setelah itu dilakukan optimasi elusi PCT dengan menggunakan kolom kromatografi dengan menggunakan beberapa larutan dari yang non polar seperti heksan, heptan, pentan, sikloheksa dan yang lebih polar seperti asetat, DCM, asetonitril.

Pengukuran GC-MS yang dilakukan adalah dengan menampung eluat sekitar 5 mL untuk tiap fraksinya untuk mendapatkan pola elusi clean up. Pengulangan dilakukan sesuai dengan variasi dari panjang kolom, banyaknya eluat yang ditampung, jenis-jenis pelarut yang digunakan.

3. Hasil Penelitian dan Diskusi

Hasil dari pengukuran awal SCAN mode dengan menggunakan GC-MS pada kondisi teroptimasi diperoleh pola waktu retensi seperti dalam tabel 1,

Dari tabel 1 terlihat bahwa pemisahan-pemisahan untuk kongener PCT signifikan terlihat, hanya ada beberapa kongener-kongener dengan waktu retensi yang rendah sehingga puncak-puncaknya berdasarkan pengukuran dengan SCAN mode terlihat relatif sangat berhimpitan. Tetapi dengan penghitungan puncak relatif area yang konsisten untuk setiap pengukuran eluat, maka hal tersebut tidak menjadikan masalah dalam analisis kuantitatif dengan mode SIM.

Pola pemisahan dari PCT dengan menggunakan alumina akan menentukan berhasil tidaknya clean-up yang akan di susun sebelum dilakukan analisis dengan menggunakan GC-MS dengan SIM mode. Syarat dipakainya kondisi untuk clean-up yaitu jika

analit yang akan diukur dengan GC bersih dari interferen-interferen yang akan mengganggu di dalam pengukuran ataupun akan mengurangi ke akurasi hasil analisis. Adsorben alumina biasa digunakan sebagai material clean-up untuk analisis organo polutan ataupun pestisida. Penggunaan alumina untuk clean-up PCT di dalam studi ini dicobakan dengan cara di lakukan optimasi terhadap jumlah alumina, pelarut dan kolom yang digunakan.

Tabel 1. Pola waktu retensi dari kongener PCT pada pengukuran GC-MS teroptimasi

No	Kongener	Waktu retensi GC/MS DB-5, 28m
1	4-p-PCT	19,36
2	3,3",5,5"-o-PCT	19,72
3	3,3"-p-PCT	21,01
4	2,2",6,6"-p-PCT	21,06
5	2,3,5-p-PCT	21,39
6	2',3,3"-p-PCT	21,67
7	2,2",6,6"-m-PCT	21,77
8	2,3,5,6-p-PCT	22,24
9	3,3",5,5"-p-PCT	23,55
10	2',3,3",5,5"-p-PCT	24,09
11	2',3,3",5,5',5"-p-PCT	24,42
12	2,2",3,3",5,5"-m-PCT	24,67
13	2,2",3,3",5,5"-p-PCT	25,30
14	2',3,3",4,4",5'-p-PCT	26,05
15	3,3",4,4",5,5"-p-PCT	30,04
16	14Cl-m-PCT	46,53

Dari hasil analisis yang digunakan terhadap eluat PCT dengan 25 g alumina dengan level 0% deaktivasi dan tiga tingkat fraksinasi dengan variasi pelarut heksan dan DCM menunjukkan bahwa PCT kongener terelusi ke dalam tiga fraksi (seperti halnya pada tabel 2). Meskipun mayoritas PCT terelusi pada fraksi ke 3, tetapi masih terlihatnya PCT di dalam fraksi ke 1 dan ke 2 dari hasil analisis SIM mode, menunjukkan bahwa adanya kehilangan analit yang terjadi di dalam proses clean up dengan kondisi penggoloman tersebut. Hal tersebut jelas tidak diinginkan mengingat proses clean-up yang sebenarnya digunakan untuk memisahkan analit dengan interferen-interferen di dalam pengukuran. Interaksi-interaksi yang lebih kuat dalam hal ini terjadi untuk PCT 2 dengan alumina pada saat kondisi pengeluasaan dengan menggunakan pelarutnya dibandingkan dengan 15 PCT lainnya. Target yang seharusnya diperoleh dalam pengkondisian penggoloman adalah adanya pengumpulan semua PCT di dalam satu

fraksi, dimana kemudian fraksi tersebut bisa digunakan untuk proses clean-up berikutnya ataupun langsung digunakan untuk analisis dengan menggunakan GC-MS. Dengan demikian interferen-interferen seperti halnya senyawa lipid yang mungkin ada di dalam matrik akan dapat di elusikan di dalam fraksi 1 dan fraksi 2.

Hasil yang sama juga diperoleh untuk hasil analisis yang digunakan terhadap eluat untuk elusi PCT dengan 25 g alumina dengan level 2% deaktivasi dan tiga tingkat fraksinasi dengan variasi pelarut sikloheksan, heksan dan DCM, dimana PCT kongener masih terelusi ke dalam dua fraksi (seperti dalam tabel 3). Sebenarnya hasil ini relatif lebih baik dibandingkan dengan elusi seperti dalam tabel 2, hanya saja adanya interaksi yang sangat kuat beberapa kongener pada kondisi penggoloman ini, seperti halnya terlihat untuk PCT 11, 15 dan 16. Pola interaksi yang demikian sangat tidak menguntungkan untuk proses clean up selanjutnya ataupun untuk proses analisis dengan menggunakan GC.

Tabel 2. Recovery dari PCT pada elusi dengan alumina 0% air dengan pengukuran SIM Mode

Kolom: 25g Alumina (0% air) + 3 g Na₂SO₄
Frak1 : 100 ml Heksan
Frak2 : 100 ml Heksan : DCM (99:1)
Frak3 : 200 ml DCM

Kongener	Recovery		
	Fraksi 1	Fraksi 2	Fraksi 3
PCT 1	0	0	0
PCT 2	4	27	91
PCT 3	0	0	87
PCT 4	0	7	97
PCT 5	0	5	99
PCT 6	0	0	96
PCT 7	0	0	93
PCT 8	0	0	95
PCT 9	0	0	96
PCT 10	0	0	89
PCT 11	0	0	10
PCT 12	0	0	90
PCT 13	0	0	68
PCT 14	0	0	314
PCT 15	5	0	0
PCT 16	0	0	0

Setelah beberapa proses optimasi dengan beberapa variasi deaktivasi, pelarut, panjang kolom, diperoleh hasil terbaik untuk kondisi clean-up dengan adsorben almunium

pada keadaan elusi PCT dengan 30 g alumina dengan level 0% deaktivasi dan tiga tingkat fraksinasi, dengan variasi pelarut heksan dan DCM.

Tabel 3. Recovery dari PCT pada elusi dengan alumina 2% air dengan pengukuran SIM Mode

Kolom: 25g Alumina (2% air) + 3 g Na ₂ SO ₄			
Frak1 : 100 ml Sikloheksan : DCM (99:1)			
Frak2 : 100 ml Heksan : DCM (99:1)			
Frak3 : 200 mL DCM			
Kongener	Recovery		
	Fraksi 1	Fraksi 2	Fraksi 3
PCT 1	0	0	84
PCT 2	0	5	80
PCT 3	0	0	87
PCT 4	0	7	79
PCT 5	0	5	91
PCT 6	0	0	87
PCT 7	0	0	85
PCT 8	0	0	87
PCT 9	0	0	87
PCT 10	0	0	84
PCT 11	0	0	0
PCT 12	0	0	85
PCT 13	0	0	62
PCT 14	0	0	84
PCT 15	0	0	0
PCT 16	0	0	0

Hasil tersebut menun-jukkan bahwa PCT kongener terelusi ke dalam tiga fraksi. Kondisi detail elusi dari pengoloman teroptimasi yang didapat.

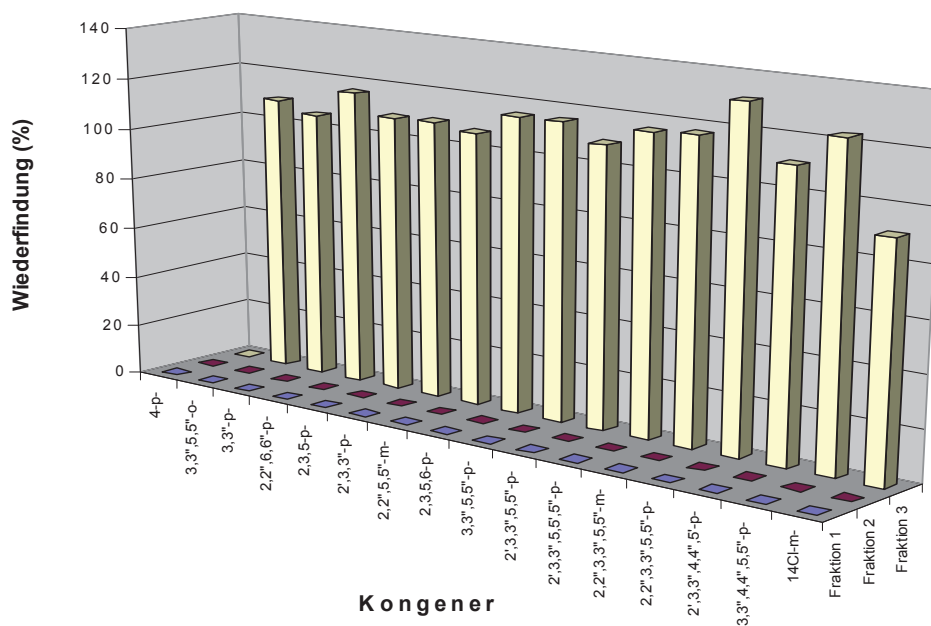
Alumina: 30 g Alumina (tanpa aktivasi), basa, dengan level aktivasi (0% air), packing kering dan 10 g Na₂SO₄
 Kolom : panjang: 30 cm, Id: 1,6 cm
 Kondisi : 80 mL Hexan
 Deret elusi:
 Fraksi 1: 80 mL Hexan
 Fraksi 2: 150 mL Hexan : DCM (99 : 1)
 Fraksi 3: 250 mL Hexan : DCM (1 : 1)

Hasil yang diagram yang diperoleh dengan pola seperti pada gambar 1.

4. Kesimpulan

Telah diperoleh hasil pengoloman teroptimasi clean up matrik dalam pengembangan metode analitik untuk analisis PCT di lingkungan dengan kondisi sebagai berikut;

Alumina : 30 g Alumina (tanpa aktivasi), basa, dengan level aktivasi (0% air), packing kering dan 10 g Na₂SO₄
 Kolom : panjang: 30 cm, Id: 1,6 cm
 Kondisi : 80 mL Hexan
 Deret elusi :
 Fraksi 1: 80 mL Hexan
 Fraksi 2: 150 mL Hexan : DCM (99 : 1)
 Fraksi 3 : 250 mL Hexan : DCM (1 : 1)



Gambar 1. Recovery dari PCT pada elusi dengan kondisi alumina teroptimasi setelah pengukuran dengan GC-MS dengan

Daftar Pustaka

- [1] Remberg, G., Sandra, P., Nyiry, W., Winker, N., Nikiforov, A., 1998, Fresenius J. Anal. Chem. 362, 404-408.
- [2] Filyk, G., 2002, Environment Canada, <http://www.unece.org/env/lrtap/TaskForce/popsxg/2000-2003/pct.pdf>
- [3] Galceran, M.T., Santos, F.J., Caixach, J., Ventura, F., Rivera, J., 1993, J. Chromatogr. 643, 399-408.
- [4] Santos, F.J., Galceran, M.T., Caixach, J., Huguet, X., Rivera, J., 1996, Rapid Comm. Mass Spectrom. 10, 1774-1780.
- [5] Jensen, A.A., dan Jørgensen, K.F., 1983, The Science of the Total Environment, 27, 231-250.
- [6] Sosa-Lucero, J.C., De La Iglesia, F.A., Thomas, G.H., 1973, Bull. Environm. Contam. Toxicol., 10, 248-256.
- [7] Hale, R.C., Enos, C., dan Gallagher, K., 1998, Environ. Management, 22, 937-945.
- [8] Hassel; K.D dan Holmes, D.C., 1977, Bull. Environm. Contam. Toxicol., 17, 618-621.
- [9] Seidel, U., Schweizer, E., Schweinsberg, F., Wodarz, R., dan Rettenmeier, A.W., 1993, Environ. Health Perspect., 104, 1172-1179.
- [10] Wingender, R.J., dan Williams, R.M., 1984, Environ. Sci. Technol., 18, 625-628.
- [11] Pineiro, M.E.A, Lozano, J:S., Yusty, M.A.L., Gonzalez-Barros, S.T.C., 1996, Talanta, 43, 487-491.
- [12] Pagano, J.J., Roberts, R.N., Scudato, R.J., dan Chiarenzelli, J.C., 1999, Great Lakes Research Review, 4, 18-22.
- [13] Fernandez, M.A., Hernandez, L.M., Gonzalez, M.J., Eljarrat, E., Caixach, J., dan Rivera, J., 1998, Chemosphere, 14, 2941-2948.
- [14] Wester, P.G. dan De Boer, J., 1993, Dioxine, 14, 121-124.