



SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA V
"Kontribusi Kimia dan Pendidikan Kimia dalam
Pembangunan Bangsa yang Berkarakter"
Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS
Surakarta, 6 April 2013



**MAKALAH
PENDAMPING**

**KIMIA ANALITIK
(Kode : D-04)**

ISBN : 979363167-8

Pembuatan Standar Hidrokarbon Untuk Kalibrasi Instrumen Kromatografi Gas Detektor MS/FID dan Identifikasi Senyawa Berkadar Rendah Menggunakan Metode Indeks Retensi Kovats

Eka Dian Pusfitasari*

Pusat Penelitian Kimia-LIPI, Bandung, Indonesia

* Keperluan korespondensi, telp/fax -, Email : ekadianp@ymail.com

ABSTRAK

Bahan kimia berbahaya banyak tersebar di lingkungan sekitar kita, misalnya senyawa golongan phthalate yang ada dalam plastik. Bahan kimia tersebut umumnya memiliki komposisi kadar rendah, sehingga diperlukan metode analisis yang tepat dalam proses identifikasinya. Hal ini dinilai sangat penting untuk menghindari kesalahan penggunaan di atas ambang batas yang telah ditentukan karena dapat membahayakan kesehatan manusia. Dalam proses identifikasi untuk mengetahui jenis dan jumlah senyawa berbahaya, selain diperlukan metoda yang tepat, juga diperlukan peralatan yang bekerja baik dan memiliki kepekaan tinggi. Kromatografi Gas (GC) merupakan alat untuk analisis suatu senyawa kimia yang sampai saat ini berkembang di dunia analitik. Salah satu cara untuk menguji kinerja GC ialah dengan menginjeksikan suatu standar hidrokarbon sebelum analisa sampel dilakukan. Selain itu, standar hidrokarbon ini dapat berfungsi sebagai komponen dalam perhitungan nilai indeks retensi (*Retention Index/RI*) suatu senyawa. RI merupakan suatu parameter yang tidak memiliki dimensi, yang mengubah waktu retensi suatu senyawa menjadi nilai baru. Perhitungan indeks retensi dapat dihitung dengan membandingkan waktu retensi senyawa target terhadap waktu retensi senyawa hidrokarbon yang diinjeksikan secara bersamaan pada instrumen dan kondisi analisis yang sama. RI lebih stabil terhadap perubahan kecil yang terjadi pada kondisi kromatografi dibandingkan dengan waktu retensi, sehingga nilainya lebih dapat dipercaya dibandingkan dengan identifikasi menggunakan waktu retensi (*retention time*). Banyaknya senyawa kimia yang tersebar di lingkungan dengan kadar yang sangat rendah, menyebabkan adanya kesulitan untuk melakukan identifikasi analisis senyawa kimia tersebut. Oleh karena itu, dengan adanya campuran senyawa standar hidrokarbon yang dibuat dalam penelitian ini diharapkan dapat membantu proses identifikasi dengan menggunakan metoda perhitungan Indeks Retensi. Senyawa standar hidrokarbon yang telah dikembangkan dalam kegiatan penelitian ini mengandung senyawa standar normal alkana dengan jumlah karbon antara C₂₀ sampai dengan C₄₀ dalam bentuk cairan jernih berkadar 10 ppm. Panjang rentang hidrokarbon ini akan bermanfaat bagi laboratorium uji kimia yang dalam kesehariannya melakukan analisis kimia yang berkaitan dengan petrokimia, poli aromatik hidrokarbon, pestisida dan bahan kimia berbahaya yang memiliki nilai indeks retensi 2000 hingga 4000.

Kata Kunci: kromatografi gas, standar hidrokarbon, indeks retensi, waktu retensi

PENDAHULUAN

Hampir setiap hari bahan kimia dilepaskan ke lingkungan seperti asap rokok, asap kendaraan bermotor, dan asap hasil pembakaran energi minyak bumi. Bahan kimia berbahaya juga banyak tersebar di lingkungan dan secara tidak sadar manusia dapat terpapar secara langsung dengan sumber bahan kimia tersebut, contohnya kosmetik yang mengandung hidroquinon dan *plasticizer* yang terdapat dalam plastik makanan.

Seiring dengan meningkatnya kesadaran masyarakat dalam hal penggunaan, penanganan dan pengendalian terhadap bahan kimia berbahaya, maka telah dilakukan penerapan regulasi yang ketat terhadap penggunaan bahan kimia tersebut. Salah satu bentuk regulasi yaitu adanya penetapan batas residu yang diperbolehkan untuk suatu produk agar dapat beredar di masyarakat, dimana pada umumnya memiliki nilai yang relatif kecil (*trace level*). Identifikasi suatu bahan kimia yang memiliki komposisi kadar rendah umumnya tidaklah mudah, sehingga diperlukan suatu metode analisis yang tepat dan peralatan analisis yang handal serta memiliki kepekaan tinggi. Hal ini dinilai sangat penting untuk menghindari kesalahan penggunaan di atas ambang batas yang telah ditentukan karena dapat membahayakan kesehatan manusia.

Salah satu kunci utama dari pencapaian jaminan mutu atas hasil dari suatu analisa ialah kontrol atas kinerja alat. Untuk mendapatkan hasil analisis yang handal diperlukan perawatan serta pengecekan kinerja instrumen analisis dan analisis sampel blanko sebagai kontrol sampel. Semakin kecil konsentrasi senyawa yang perlu diidentifikasi, maka kemungkinan terjadinya kesalahan pada tahap identifikasi akan semakin besar.

Kromatografi Gas (GC) adalah salah satu instrumen analisis yang saat ini berkembang di dunia analitik. Sistem GC secara efektif mampu memisahkan suatu senyawa menjadi komponen-komponen penyusunnya.^[1] Namun, data yang dihasilkan oleh instrumen ini tidak cukup dijadikan untuk dapat menghasilkan suatu kesimpulan. Detektor *mass spectrometry* (MS) memberikan data hasil fragmentasi yang spesifik, tetapi secara kualitatif tidak cukup meyakinkan. Apabila senyawa dipisahkan terlebih dahulu dalam perangkat GC sebelum dianalisis lebih lanjut dengan MS, maka hubungan yang saling melengkapi antara keduanya akan saling mendukung. Gabungan dari kedua sistem tersebut akan mendapatkan data waktu retensi dan spektrum massa dari masing-masing komponen.

Penentuan suatu sampel yang mengandung analit yang tidak diketahui secara pasti, seperti penentuan

plasticizer golongan ester Ftalat dalam produk mainan dengan menggunakan metode gas kromatografi, dimana dalam identifikasi ini memerlukan paling sedikitnya dua buah data identifikasi yang bersifat independen dan saling melengkapi seperti data waktu retensi (t_R) analit menggunakan dua buah jenis kolom kromatografi yang berbeda dan spektum massa analit tersebut.^[2] Waktu retensi (t_R) dari suatu analit sangat dipengaruhi oleh temperatur yang diaplikasikan pada kolom yang akan digunakan untuk melakukan pemisahan atau analisis senyawa tersebut diatas serta sangat tergantung dari jenis kolom yang akan dipergunakan, sehingga variabel akan terjadinya perbedaan waktu retensi (t_R) dari analit yang sama akan sangat besar. Untuk mengatasi masalah ini, Kovat memperkenalkan suatu rumusan yang disebut dengan pola Indeks retensi relatif (*a relative retention index scheme*)^[3]. Indeks retensi relatif ini didasarkan melalui perbandingan waktu retensi dari senyawa hidrokarbon dengan senyawa analit target dimana waktu retensi (t_R) senyawa analit tersebut haruslah berada diantara kedua senyawa hidrokarbon tersebut. Retensi indeks untuk senyawa hidrokarbon adalah sebanding dengan jumlah atom karbon dari hidrokarbon tersebut dikalikan dengan faktor 100.^[3] Perhitungan indeks retensi dapat dihitung dengan membandingkan waktu retensi senyawa target terhadap waktu

retensi senyawa hidrokarbon yang diinjeksikan secara bersamaan pada instrumen dan kondisi analisis yang sama.

Waktu retensi (t_R) analit yang dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan dibawah ini:

Persamaan 1. untuk oven temperatur isothermal

$$I = 100 \times \left[n + (N - n) \frac{\log(t'_{r(unknown)}) - \log(t'_{r(n)})}{\log(t'_{r(N)}) - \log(t'_{r(n)})} \right]$$

Dimana :

I = Kovats Indeks retensi

n = jumlah atom karbon dari alkana yg kecil

N= jumlah atom karbon dari alkana yg besar

t'_r = waktu retensi analit target

Persamaan 2. Untuk Program oven temperatur terprogram

$$I = \left[\frac{t_{r(unknown)} - t_{r(n)}}{t_{r(N)} - t_{r(n)}} \right] * (100 \times z) + (100 \times n)$$

Dimana :

I = Kovats Indeks retensi

n = jumlah atom karbon dari alkana yg kecil

N= jumlah atom karbon dari alkana yg besar

Z= selisih jumlah atom karbon alkana besar dengan alkan kecil

t'_r = waktu retensi analit target.

Tujuan dari kegiatan ini adalah mengembangkan contoh produk yang diperlukan dalam proses identifikasi senyawa, khususnya senyawa

berkonsentrasi sangat rendah (tingkat ppb atau ppt). Contoh produk tersebut adalah standar hidrokarbon (normal alkana) yang terdiri dari hidrokarbon rantai genap C₂₀ sampai C₄₀ sebagai kandidat bahan acuan standar.

METODE PENELITIAN :

Bahan :

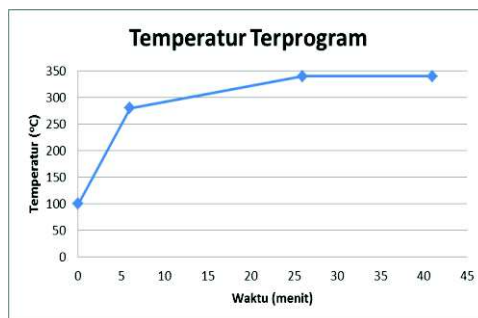
Senyawa golongan hidrokarbon n-alkana (C₂₀-C₄₀) diperoleh dari Sigma Aldrich; diklorometan, sikloheksan, dan Toluena, diperoleh dari e-Merck; *Text Mixture* diperoleh dari Pusat Penelitian Kimia LIPI Bandung.

Peralatan :

Menggunakan piranti Kromatografi Gas-Detektor Spektrometer Massa tipe Shimadzu QP-2010. Kolom berupa kolom kapiler DB-5MS UI dengan ukuran panjang 30 m x 0,25mm i.d x tebal 0,25 µm. Fase gerak berupa gas Helium. Splitless injector. Temperatur injektor 340 C. Temperatur untuk ion source dan interface berturut-turut adalah 230 C dan 280 C. Polaritas ionisasi pada detektor MS : EI 70 eV, scan 40-600 m/z.

Temperatur program yang digunakan adalah :

Rate	Final Temp	Hold Time
-	100°C	0.00 min
30°C	280°C	0.00 min
3°C	340°C	15.0 min
Total		41 min



Gambar 1. Temperatur Terprogram

Bahan baku pembuatan bahan acuan standar hidrokarbon untuk kalibrasi instrumen analisis berbasis kromatografi gas dan perhitungan indeks retensi senyawa dapat diperoleh dari standar murni hidrokarbon C₂₀ – C₄₀ rantai genap yang terdapat di pasaran secara terpisah kemudian dicampurkan dengan konsentrasi yang diinginkan. Penggunaan standar hidrokarbon murni ini dapat mempermudah pada proses pembuatan serta penentuan konsentrasi yang akan dipakai sebagai level konsentrasi pada bahan standar hidrokarbon. Campuran hidrokarbon rantai genap yang dipersiapkan adalah C₂₀, C₂₂, C₂₄, C₂₆, C₂₈, C₃₀, C₃₂, C₃₄, C₃₆, C₃₈, dan C₄₀.

- A. Dibuat suatu larutan stok dari sebelas standar tersebut dengan konsentrasi 5000 ppm. Dari larutan stok, diambil beberapa mikroliter untuk diencerkan sehingga didapatkan konsentrasi untuk masing-masing larutan standar yaitu sebagai berikut :

1. 20 ppm untuk larutan standar $C_{20} - C_{28}$
2. 40 ppm untuk larutan standar $C_{30} - C_{36}$
3. 100 ppm untuk larutan standar C_{38} dan C_{40} .

Masing-masing larutan standar diencerkan dengan tiga macam pelarut berbeda, yaitu : diklorometan, toluen, dan sikloheksan.

- B. Dari larutan stok, diambil beberapa mikroliter aliquot untuk diencerkan sehingga mendapatkan konsentrasi sebagai berikut :

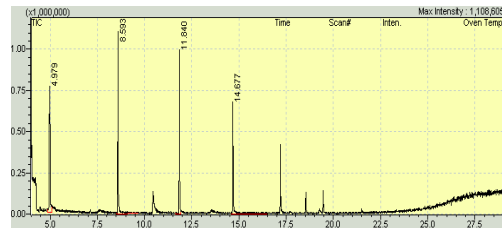
1. C_{20} = 10 ppm
2. $C_{22} - C_{28}$ = 2,5 ppm
3. C_{30} = 20 ppm
4. $C_{32} - C_{36}$ = 7,5 ppm
5. C_{38} = 12,5 ppm
6. C_{40} = 50 ppm

- C. Melakukan pengulangan preparasi selama 6x sesuai dengan prosedur B.

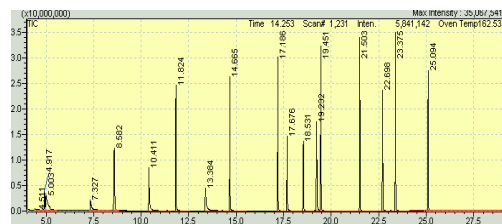
HASIL DAN PEMBAHASAN

Percobaan dengan menggunakan *test mixture* rantai C_8-C_{24} dilakukan setiap kali akan melakukan suatu proses analisis dengan menggunakan GC-MS/FID. Hal ini dimaksudkan untuk kontrol kinerja alat, apakah sistem GC tersebut dalam keadaan baik atau tidak. Jika kinerja GC tersebut kurang baik, maka

kromatogram *test mixture* yang dihasilkan akan tampak seperti pada Gambar 2. Sedangkan jika alat dalam kondisi baik, maka kromatogramnya pun akan baik seperti Gambar 3.



Gambar 2. Kromatogram Test Mixture saat Kondisi Sistem Kurang Baik



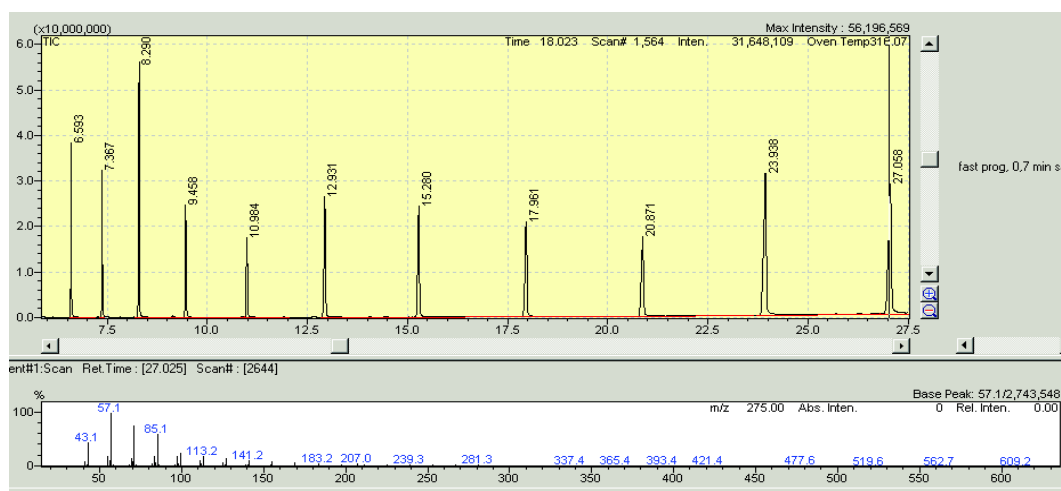
Gambar 3. Kromatogram Test Mixture saat Kondisi Sistem Baik

Test mixture diinjeksikan pada sistem GC sebelum akan melakukan analisa sampel. Kalibrasi instrumen ini dimaksudkan untuk mengontrol kondisi instrumen GC yang akan digunakan untuk proses analisis. Dalam proses analisis, ada kalanya proses tersebut tidak berjalan sempurna karena kondisi alat yang kurang bagus. Gambar 2 menunjukkan bahwa kondisi sistem kurang layak untuk proses analisis. Hal ini dikarenakan dari 16 senyawa yang ada dalam komposisi *test mixture*, tidak semua senyawa dapat dideteksi oleh sistem. Hal ini berbeda dengan kromatogram pada Gambar 3, dimana

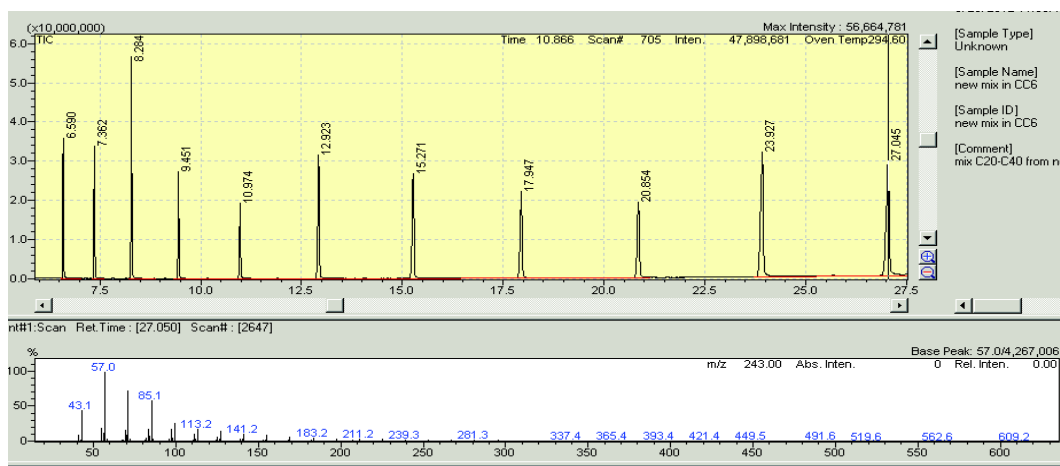
seluruh komponen senyawa yang terkandung dalam *test mixture* dapat dideteksi oleh sistem. Dengan kondisi sistem instrumen yang baik, maka proses analisis bahan alam untuk mendeteksi adanya senyawa hidrokarbon siap untuk dilakukan.

adalah eicosane ($C_{20}H_{42}$) yang memiliki titik didih $342^{\circ}C$.

Hal yang pertama kali dilakukan adalah mencoba beberapa pelarut sebagai media untuk pelarutan akhir campuran senyawa hidrokarbon. Pelarut yang dicoba adalah Diklorometan, sikloheksan, dan toluen. Ketiga macam pelarut ini dipilih karena memiliki sifat yang nonpolar, sama seperti campuran hidrokarbon yang diinjeksikan. Alasan utama pemilihan toluen adalah titik didihnya yang relatif tinggi yaitu $110,6^{\circ}C$ [4]. Hal ini dikarenakan senyawa hidrokarbon yang terelusi pertama kali



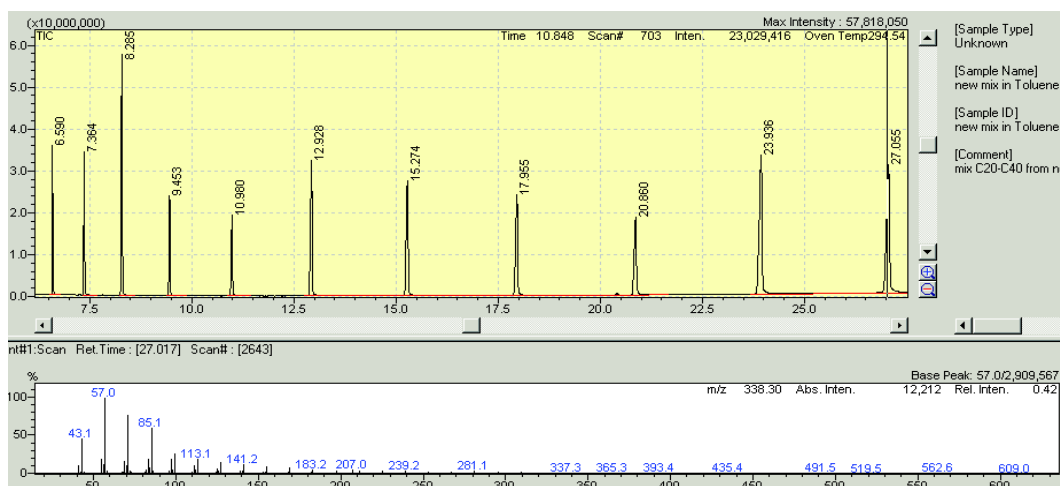
Gambar 4. Kromatogram Mix Hidrokarbon dalam DCM



Gambar 5. Kromatogram Mix Hidrokarbon dalam CC6

Dari kromatogram yang dihasilkan, didapatkan hasil kromatogram yang relatif sama untuk pelarutan pada ketiga jenis pelarut yang berbeda. Sehingga bisa ditarik kesimpulan awal bahwa hidrokarbon C_{20}

– C_{40} yang stabil tidak terpengaruh oleh perbedaan pelarut. Oleh karena itu, diambil salah satu pelarut yaitu sikloheksan sebagai pelarut yang akan digunakan untuk proses preparasi pada tahap berikutnya.



Gambar 6. Kromatogram Mix Hidrokarbon dalam Toluene

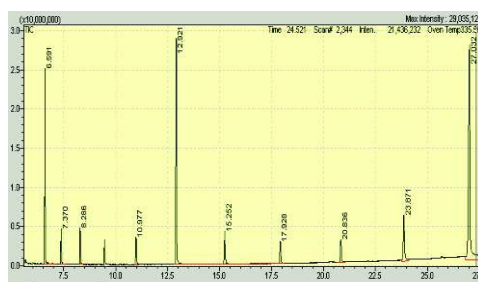
Setelah proses *scanning* terhadap proses injeksi dan perbedaan jenis pelarut, maka selanjutnya dilakukan proses pencampuran hidrokarbon rantai genap, namun

dengan menjadikan beberapa diantaranya sebagai *marker* atau penanda. Konsentrasi C_{20} dibuat 4 kali lebih tinggi dibandingkan C_{22} hingga C_{28} . Konsentrasi C_{30} dibuat 3 kali lebih tinggi

dibandingkan dengan C_{32} hingga C_{36} . Sedangkan konsentrasi C_{40} dibuat 4 kali lebih tinggi dibandingkan dengan konsentrasi C_{38} .

Pemilihan jenis konsentrasi ini dikarenakan adanya perbedaan respon intensitas pada masing-masing hidrokarbon untuk konsentrasi yang sama. Misalnya, $C_{20}H_{42}$ akan memiliki intensitas puncak kromatogram yang lebih tinggi dibandingkan dengan intensitas puncak kromatogram yang dimiliki oleh $C_{40}H_{82}$ pada konsentrasi yang sama. Hal ini dikarenakan, semakin tingginya berat molekul yang dimiliki oleh hidrokarbon berantai tinggi, menyebabkan semakin bertambah pula nilai titik didih dari hidrokarbon tersebut. Hal ini mengakibatkan semakin sukarnya hidrokarbon rantai panjang tersebut untuk terelusi pada maksimal temperatur pada kolom yang tersedia.

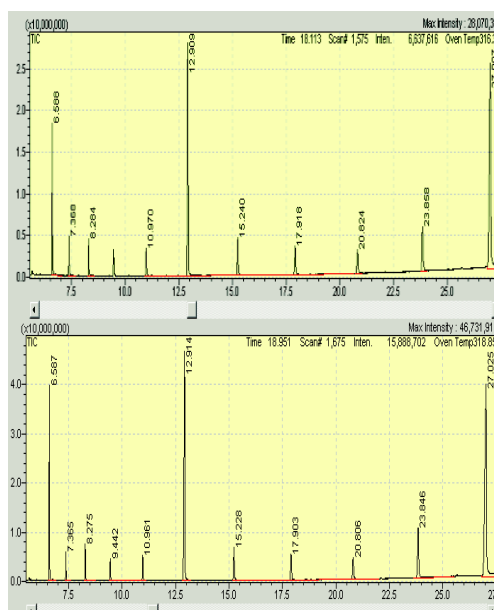
Perbedaan signifikan pada $C_{20}H_{42}$, $C_{30}H_{62}$, dan $C_{40}H_{82}$ ditujukan agar identifikasi menjadi semakin mudah bagi pengguna alat GC detektor FID. Oleh karena itu, hidrokarbon $C_{20}H_{42}$, $C_{30}H_{62}$, dan $C_{40}H_{82}$ disebut sebagai *marker* atau penanda pada campuran hidrokarbon ini.

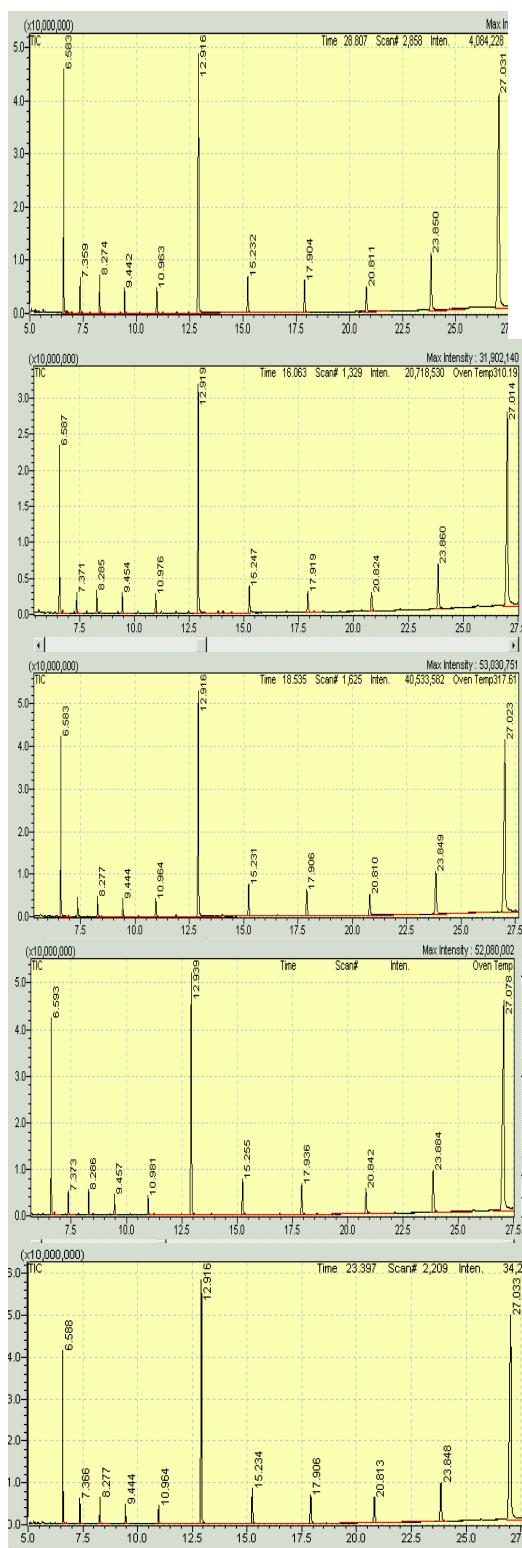


Gambar 7. Kromatogram Mix Hidrokarbon

Setelah didapatkan komposisi campuran hidrokarbon seperti Gambar 7 di atas, hal yang dilakukan berikutnya adalah melakukan pengulangan preparasi sebanyak tujuh kali. Hal ini dilakukan untuk memberikan keyakinan atas komposisi hidrokarbon yang telah dibuat.

Berikut ini adalah Kromatogram yang diperoleh pada tujuh kali preparasi yang berbeda.





Gambar 8. Kromatogram Mix Hidrokarbon

Penggabungan jumlah distribusi hidrokarbon rantai C₂₀-C₄₀ di atas akan dijadikan suatu produk material LIPI *High Hydrocarbon*. LIPI *High Hydrocarbon* ini akan sangat bermanfaat dalam penghitungan Indeks Retensi, sehingga proses analisis suatu senyawa akan menjadi lebih tepat. Proses analisis yang tepat akan menjamin kualitas produk, sehingga akan meningkatkan mutu produk tersebut ketika dipasarkan. Selain itu, dengan adanya produk LIPI *High Hydrocarbon*, diyakini tim peneliti akan dapat menemukan indeks retensi senyawa-senyawa baru sehingga Indonesia dapat menjadi kontributor pada NIST *Library*.

Gambar 9 menunjukkan contoh produk LIPI *High Hydrocarbon* yang telah dikemas dalam vial ampule masing-masing berisi 1,5 mL.



Gambar 9. Kemasan Contoh Produk
LIPI High Hydrocarbon

Contoh penggunaan senyawa standar hidrokarbon untuk kalkulasi nilai indeks retensi suatu senyawa.

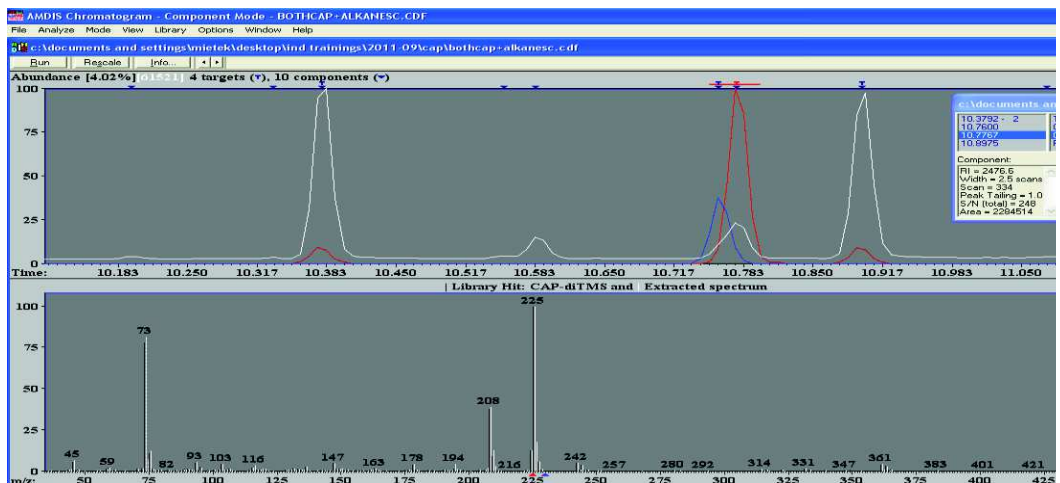
Di bawah ini merupakan contoh perhitungan nilai indeks retensi senyawa X yang ter-elusi diantara senyawa hidrokarbon tetrakosan dan pentakosan.

RT tetrakosan = 10.3792

RT senyawa X = 10.7767

RT Pentakosan = 10.9975

RI senyawa X = 2476.6



Gambar 10. Contoh Kromatogram Penghitungan RI

KESIMPULAN

Kesimpulan yang diperoleh dari penelitian ini antara lain :

1. Diklorometan, sikloheksan, dan toluen dapat digunakan sebagai pelarut akhir pada proses pencampuran standar hidrokarbon.

2. Larutan LIPI High Hydrocarbon dapat dibuat dengan mencampurkan berbagai standar satuan dengan komposisi konsentrasi yang berbeda untuk mendapatkan intensitas puncak kromatogram yang sama.

3. Larutan standar Hidrokarbon dapat digunakan untuk penentuan nilai indeks retensi suatu senyawa.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih diucapkan kepada Pusat Penelitian Kimia LIPI atas kesempatan yang diberikan kepada peneliti untuk mengembangkan suatu contoh produk yang diharapkan dapat bermanfaat bagi laboratorium uji di Indonesia. Terima kasih juga diucapkan kepada Almarhum Dr. M. Sokolowski atas segala bimbingan dan arahan hingga penulis dapat mengerjakan tahapan penelitian ini.

DAFTAR RUJUKAN

- [1]http://en.wikipedia.org/wiki/Gas_chromatography ; diakses Desember 2011
- [2] Harris, D. C., 1987, *Quantitative chemical analysis*, New York: W.H. Freeman and company.
- [3] Kovats, E., 1958, *Gaz-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde, und Ketone*, Helvetica Chimica Acta, 41, 1915–1932.
- [4]<http://www.npi.gov.au/substances/toluene/> Toluene (Methylbenzene (Overview)); diakses Maret 2013
- [5] Goodner, K. L., 2007, *Practical retention index models of OV-101, DB-1, DB-5, and DB-Wax for flavor*

and fragrance compounds, LWT 41 (2008) 951–958.

- [6] Huang, H., Larter, S.R., Love, G.D., 2003, *Analysis of wax hydrocarbons in petroleum source rocks from the Damintun depression, eastern China, using high temperature gas chromatography*, Organic Geochemistry 34 (2003) 1673–1687.

[7]http://www.restek.com/chromatogram/view/GC_PC00530

TANYA JAWAB

Nama Penanya : Hartati S

Nama Pemakalah : Eka Dian P

Pertanyaan :

1. Apakah metode JR kovats dapat diterapkan pada KGMS yang umum banyak digunakan di Indonesia?
2. Apakah standar HidroKarbon yang digunakan?

Jawaban :

1. Indeks retensi kovats dapat diterapkan pada seluruh kromatografi gas di Indonesia namun hanya yang menggunakan detektor MS dan FID (universal detektor), karena yang dideteksi untuk menghitung Indeks retensi kovats adalah senyawa hidrokarbon.

2. Standar hidrokarbon yang digunakan adalah standar hidrokarbon satuan yang dijual dipasaran (C_{20} - C_{40} rantai genap) kemudian dicampurkan dengan konsentrasi tertentu dalam diklorometan atau toluen atau sikloheksan(pelarut dapat dipilih salah satu)