

A+

Cara Mudah Memahami Pemisahan Kimia

METODE DASAR PEMISAHAN KIMIA

Khusus untuk Mahasiswa Sains dan Teknik

Bimmo Dwi Baskoro, S.Si.

SINOPSIS

Metode Dasar Pemisahan Kimia merupakan salah satu hal yang dipelajari dalam ilmu kimia. Materi yang dipelajari dalam metode dasar pemisahan kimia haruslah dimengerti bagi mahasiswa program studi kimia maupun praktisi yang berkecimpung dalam bidang pemisahan kimia seperti pengolahan limbah, pemurnian air, dan sebagainya.

Sejalan dengan hal tersebut, perlu kiranya ada suatu buku yang menjelaskan metode dasar pemisahan kimia secara umum dan menyeluruh sehingga mudah dimengerti oleh khalayak ramai. Materi di dalam buku ini meliputi konsep dasar dan penggolongan metode pemisahan, pemisahan campuran sederhana, destilasi, sublimasi, kristalisasi, ekstraksi pelarut, serta beberapa metode kromatografi seperti kromatografi planar, penukar ion, gas, dan cair. Semua hal tersebut bertujuan dalam kompetensi melakukan pemisahan bermacam bentuk sampel dengan berbagai cara baik untuk tujuan analisis maupun untuk pemurnian secara kimiawi.

DAFTAR ISI

BAB I	PENDAHULUAN
BAB II	METODE PEMISAHAN CAMPURAN SEDERHANA
	2.1 Dekantasi
	2.2 Filtrasi
	2.3 Sentrifugasi
BAB III	DESTILASI
	3.1 Tekanan uap
	3.2 Titik didih
	3.3 Larutan lewat panas dan <i>bumping</i>
	3.4 Diagram tekanan uap campuran 2 macam zat cair
	3.5 Destilasi sederhana
	3.6 Peralatan destilasi
	3.7 Destilasi bertingkat
	3.8 Campuran azeotrop
	3.9 Destilasi bertekanan rendah (vakum)
	3.10 Destilasi uap
	3.11 Destilasi uap lewat panas
BAB IV	SUBLIMASI DAN KRISTALISASI
	4.1 Sublimasi
	4.2 Rekrystalisasi
BAB V	EKSTRAKSI
	5.1 Hukum distribusi
	5.2 Macam sistem ekstraksi
	5.3 Mekanisme sistem ekstraksi
	5.4 Teknik ekstraksi
	5.5 Ekstraksi fluida super kritis
BAB VI	KROMATOGRAFI
	6.1 Macam kromatografi
	6.2 Teori kromatografi
	6.3 Resolusi

- 6.4 Retensi (penahanan didalam kolom/ tr)
- 6.5 Faktor yang mempengaruhi resolusi
- 6.6 Puncak berekor (*tailing*)
- 6.7 Analisis kualitatif
- 6.8 Analisis kuantitatif
- 6.9 Kromatografi cair
- 6.10 Kromatografi gel
- 6.11 Kromatografi planar
- 6.12 Kromatografi gas

DAFTAR PUSTAKA

BAB I

PENDAHULUAN

Kemurnian adalah ukuran banyaknya zat pengotor yang terdapat dalam suatu materi/bahan. Zat pengotor ini dapat berasal dari proses pembuatannya atau terbawa dari lingkungannya dimana materi/bahan tersebut berasal. Misalnya, debu, potongan kertas/kayu, minyak dan pengotor-pengotor lain yang dapat terbawa dalam suatu produk selama proses pembuatannya didalam pabrik.

Ukuran kemurnian adalah sesuatu yang "relatif" dimana nilainya sangat bergantung dari cara-cara/metode yang digunakan untuk mendeteksi adanya zat pengotor tersebut. Jadi tidak ada suatu materi/bahan yang murni secara "mutlak" yang ada adalah nilai yang "negatif" terhadap hasil uji yang tertentu, artinya suatu materi/bahan setelah dilakukan pengujian dengan cara tertentu ternyata tidak memberikan adanya hasil.

Kriteria yang biasa digunakan untuk menyatakan kemurnian suatu materi/bahan diantaranya ialah:

- A. Sifat-sifat fisika misalnya,
 1. Titik leleh, titik didih, titik beku.
 2. Kerapatan (massa jenis).
 3. Indeks refraksi (diukur pada suhu tertentu dan panjang gelombang tertentu).
 4. Spektrum absorpsi (daerah ultra violet, sinar tampak, infra merah, gelombang mikro).
 5. Daya hantar listrik spesifik (biasanya digunakan untuk menyatakan adanya pengotor air, garam, asam/basa organik dan anorganik yang terdapat dalam suatu materi non-elektrolit).
 6. Rotasi optik (pemutaran bidang polarisasi cahaya).
 7. Spektrum massa.
- B. Analisis perbandingan, misalnya kadar karbon, nitrogen, hidrogen, abu dan lain-lainnya
- C. Test kimia untuk jenis pengotor tertentu, misalnya kadar peroksida, air, asam, basa dan lainnya.
- D. Test fisik untuk jenis pengotor tertentu, misalnya :

1. Spektroskopi Emisi Nyala/ Absorpsi atom, untuk mendeteksi adanya pengotor ion-ion logam
 2. Kromatografi (cair, gas, kertas, lapis tipis, penukar ion, gel).
 3. Resonansi spin elektron, untuk mendeteksi adanya radikal bebas.
 4. Spektroskopi sinar X
 5. Fluorometri
- E. Metode elektro kimia (elektro gravimetri, elektroforesis, polarografi dan lainnya)
- F. Metode kimia inti.

Adanya perbedaan metode analisis yang digunakan akan memberikan hasil yang berbeda pula, sebab setiap metode analisis mempunyai sensitivitas dan batas deteksi yang berbeda. Sehingga dalam menyatakan hasil suatu pengujian perlu dicantumkan pula metode analisis yang digunakan. Bahkan bila perlu kondisi lingkungan waktu melakukan pengujian juga dicantumkan misalnya, temperatur, tekanan udara, kelembaban, panjang gelombang cahaya yang digunakan dan lain-lainnya.

Penggolongan materi/ bahan

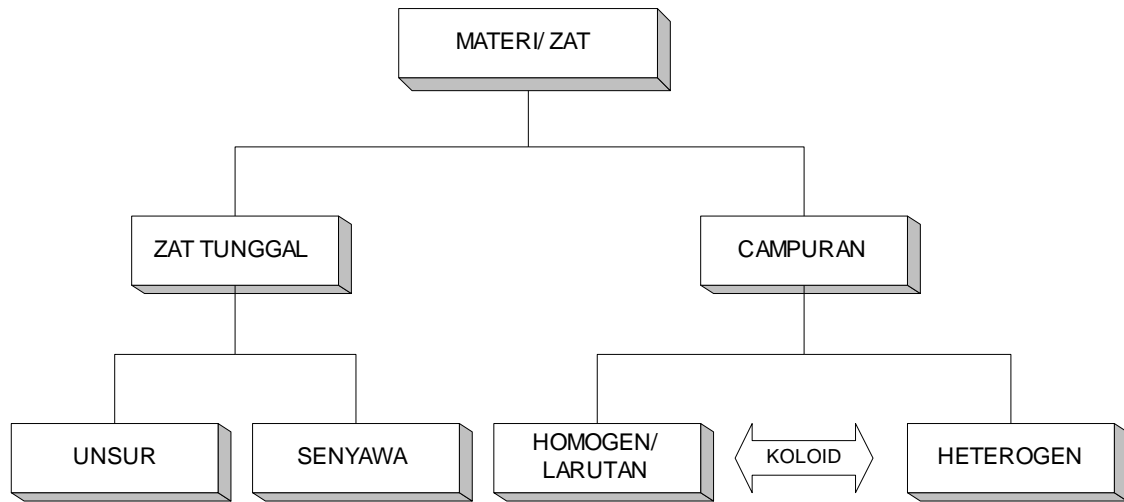
Berdasarkan susunannya, materi/bahan dapat dibedakan sebagai berikut:

Zat tunggal : materi/bahan yang penyusunnya hanya terdiri dari satu jenis, misalnya **unsur** (contoh : serbuk belerang, kawat tembaga, besi, gas hidrogen dan lain-lainnya) **senyawa** (contoh : air, asam sulfat, garam dapur, soda kue dan lain-lainnya).

Campuran : materi/bahan yang penyusunnya terdiri dari banyak jenis.

1. **Campuran homogen (larutan)** : campuran yang disegala bagian mempunyai komposisi yang sama sehingga terlihat seperti zat tunggal.
2. **Campuran heterogen** : campuran yang disegala bagian mempunyai komposisi yang tidak sama, dalam campuran heterogen ini biasanya perbedaan fasa masing-masing penyusunnya dapat terlihat dengan jelas.
3. **Koloid** : merupakan batasan antara campuran homogen dan campuran heterogen, misalnya emulsi, suspensi dan lain-lainnya.

Jika dibuat diagramnya penggolongan materi/bahan dapat dilihat dibawah ini.



Pengenalan terhadap susunan materi dan asal usulnya akan sangat membantu pada kita dalam hal pemilihan metode yang akan kita gunakan untuk memisahkan, memurnikan atau menganalisis bahan pengotor yang terdapat di dalam materi/bahan tersebut.

BAB II

CARA PEMISAHAN CAMPURAN SEDERHANA

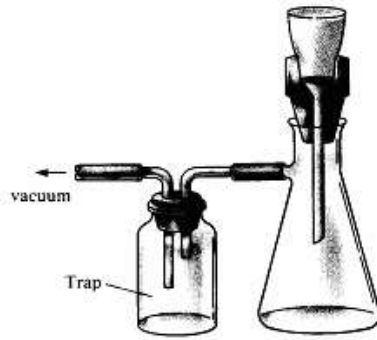
Pemisahan menjadi komponen-komponennya pada campuran heterogen yang sederhana dapat dilakukan secara mudah, karena biasanya perbedaan fasanya dapat terlihat dengan jelas. Pada campuran yang terdiri dari padatan dan cairan, pemisahan dapat dilakukan dalam beberapa cara :

2.1 Dekantasi

Adalah suatu cara pemisahan antara larutan dan endapan yang paling sederhana, yaitu dengan menuangkan cairan yang berada dibagian atas secara perlahan-lahan sehingga endapan tertinggal dibagian dasar bejana. Cara ini dapat dilakukan jika endapan mempunyai ukuran partikel yang besar dan massa jenisnyaapun besar, sehingga dapat terpisah dengan baik terhadap cairannya. Jika massa jenis dan ukuran partikel relatif kecil sehingga ada sebagian padatan yang melayang atau mengapung maka cara pemisahan yang paling tepat adalah dengan penyaringan atau sentrifugasi.

2.2 Filtrasi

Adalah suatu cara pemisahan yang biasa dilakukan untuk memisahkan suatu pelarut terhadap zat pengotornya yang berupa padatan atau memisahkan suatu padatan kristal terhadap pelarutnya. Keberhasilan pemisahan dengan cara ini sangat bergantung pada ukuran saringan yang kita gunakan. Jika ukuran saringan terlalu kecil sedangkan partikel yang disaring cukup besar, maka pemisahan akan berhasil baik tetapi memerlukan waktu penyaringan yang lama. Tetapi sebaliknya jika ukuran partikel sangat kecil sedangkan ukuran pori-pori saringannya cukup besar maka akan ada sebagian partikel padat yang ikut lolos tidak tertahan oleh penyaringnya. Dalam teknik menyaring untuk mempercepat proses penyaringan kadang-kadang diperlukan pompa vakum.



Gambar 2.1 Penyaringan dengan vakum

Saat ini dipasaran telah tersedia berbagai macam saringan yang terbuat dari berbagai macam bahan dan ukuran porinya juga bermacam-macam. Jadi kita tinggal memilihnya sesuai yang kita butuhkan. Beberapa contoh saringan dan kegunaannya dapat dilihat dibawah ini.

1. Kertas saring Whatman, banyak digunakan didalam laboratorium untuk menyaring berbagai keperluan. Tersedia dalam berbagai ukuran pori.
2. Micro glass filter, penyaring yang terbuat dari bahan gelas yang berpori-pori sangat kecil, dapat digunakan untuk menyaring berbagai macam jenis pelarut.
3. Mikro filter dari bahan polimer, misalnya polikarbonat, teflon, poliester, digunakan untuk keperluan khusus, terutama untuk menyaring pelarut-pelarut organik.

Tabel: 1. Daftar beberapa macam filter Whatman beserta ukurannya.

1. Filter Whatman.

Kelas No.	1	2	3	4	5	6	113
Ukuran partikel yang ditahan (μm)	11	8	5	12	2,4	2,8	28
Kecepatan penyaringan det/100 ml	40	55	155	20	<300	125	9

2. Filter Whatman tanpa abu.

Kelas No.	40	41	42	43	44
-----------	----	----	----	----	----

Ukuran partikel yang ditahan (μm)	7,5	12	3	12	4
Kecepatan penyaringan det/100 ml	68	19	200	38	125

3. Filter Whatman berdaya tahan tinggi.

Kelas No.	50	52	54	540*	541*	542*
Ukuran partikel yang ditahan (μm)	3	8	20	9	20	3
Kecepatan penyaringan det/100 ml	250	55	10	55	12	250

* tanpa abu

4. Filter Whatman gelas mikro.

Kelas No.	GF/A	GF/B	GF/C	GF/D	GF/F
Ukuran partikel yang ditahan (μm)	1,6	1	1,1	2,2	0,8
Kecepatan penyaringan det/100 ml	8,3	20	8,7	5,5	17,2

Tabel: 2. Daftar beberapa macam mikro filter dari bahan polimer beserta ukurannya

1. Filter *Nucleopore* (polikarbonat).

Ukuran pori(mm)	8,0	2,0	0,1	0,1	0,03	0,015
Banyak pori/cm ²	10 ⁵	2.10 ⁶	2.10 ⁷	3.10 ⁸	6.10 ⁸	1-6.10 ⁹
Kecepatan penyaringan ml/menit/cm ²	2000	2000	300	8	0,03	0,1–0,5

2. Filter milipore.

Jenis bahan.	Selulose	Ester	Teflon		Mikroweb/nil on	
Type	MF/SC	MF/VF	LC	LS	WS	WH
Ukuran pori(mm)	8	0,01	10	5	3	0,45
Kecepatan penyaringan ml/menit/cm ²	850	0,2	170	70	155	55

2.3 Sentrifugasi

Cara pemisahan ini berdasarkan adanya gaya sentrifugal yang diberikan pada partikel-partikel yang melayang sehingga partikel-partikel tersebut dapat dipaksa untuk bergerak ke dasar bejana dan mengendap, sehingga terjadi pemisahan antara partikel padat dan pelarutnya. Selanjutnya pada campuran yang telah memisah tersebut dapat dipisahkan lebih lanjut dengan cara dekantasi atau memipet cairan yang berada di bagian atasnya dan dipindahkan ketempat lain. Cara ini sangat cocok untuk memisahkan campuran yang ukuran partikelnya sangat kecil dan massa jenis partikelnya juga kecil sehingga partikel padat tersebut melayang didalam cairannya, misalnya Koloid. Gaya sentrifugal diperoleh dengan cara memutar campuran yang akan dipisahkan dengan suatu alat khusus yang disebut Sentrifuge.

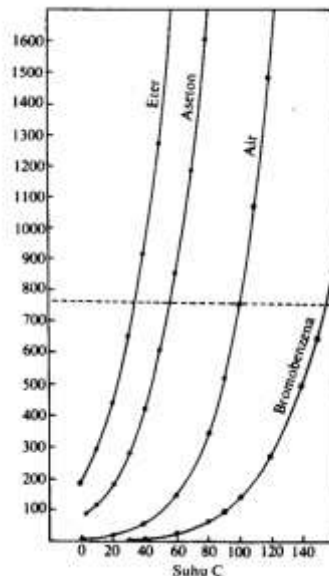
Ada dua jenis alat sentrifuge, Sentrifuge biasa yang mempunyai kecepatan putar rendah antara 0 sampai dengan 3000 rpm (rotasi permenit) alat ini biasa digunakan untuk memisahkan campuran yang ukuran partikelnya relatif besar. Ultra Sentrifuge mempunyai kemampuan putaran yang tinggi dari 0 sampai dengan 20.000 rpm, bahkan ada yang dapat mencapai 120.000 rpm. Sentrifuge jenis ini banyak digunakan untuk keperluan biokimia misalnya memisahkan plasma dan serum pada darah.

BAB III

DISTILASI

3.1 Tekanan uap.

Jika suatu zat cair ditempatkan dalam suatu bejana yang tertutup maka cairan tersebut menguap, penguapan ini akan terhenti pada suhu tertentu dan disebut sebagai uap jenuh. Dalam keadaan ini terjadi kesetimbangan antara uap dan cairan. Tekanan yang ditimbulkan oleh uap zat cair dalam keadaan jenuh disebut "tekanan uap". Besarnya tekanan uap tidak bergantung pada banyaknya zat cair dan besarnya ruangan yang berada diatas zat cair tersebut, tetapi bergantung pada suhu sistem. Tekanan uap biasanya dinyatakan dalam mm Hg (Torr).



Gambar 3.1. Kurva tekanan uap beberapa senyawa.

3.2 Titik didih.

Titik didih adalah suhu dimana tekanan uap cairan sama dengan tekanan luar, sehingga di dalam seluruh zat cair terjadi kecenderungan untuk berubah dari fasa cair ke fasa uap. Titik didih normal ialah titik didih zat cair yang diukur pada tekanan udara 1 atmosfer.

Titik didih cairan murni berbeda dengan titik didih campuran, yang oleh **Roult** dibuatkan suatu koreksi:

$$\Delta t = K_d \cdot m$$

Δt = kenaikan titik didih ($^{\circ}\text{C}$)

K_d = konstanta kenaikan titik didih yang bergantung pada jenis pelarutnya.

m = molalitas zat terlarut (mol/1000 gram pelarut).

3.3 Larutan lewat panas dan *bumping*

Pada proses mendidih, mula-mula akan terjadi gelembung uap yang yang kecil, gelembung kecil ini merupakan "benih" untuk menjadi gelembung uap yang lebih besar. Kemudian akan naik ke permukaan cairan dan lepas keluar dari cairan sehingga terbentuk uap. Jika proses pembentukan gelembung-gelembung kecil ini teratur (berjalan dengan lancar), maka akan terjadi pendidihan yang teratur dan merata diseluruh bagian zat cair. Tetapi jika pembentukan "benih" gelembung ini terhambat, biasanya disebabkan permukaan bejana yang sangat bersih, licin dan halus atau cairannya sangat pekat. Maka ketika zat cair dipanaskan suhu akan meningkat dengan cepat melampaui titik didihnya dan benih gelembung belum terjadi, suatu saat jika terbentuk gelembung uap maka gelembung ini akan mempunyai tekanan yang sangat besar (lebih besar dari tekanan udara luar), maka dengan cepat gelembung tadi membesar, naik ke permukaan dan pecah dengan kuat. Peristiwa ini menyebabkan terjadinya pendidihan yang tidak teratur dimana cairan ikut memercik dengan kuat karena pecahnya gelembung tersebut. Keadaan ini disebut "bumping".

Untuk menghindari hal ini perlu ditambahkan "zat anti bumping" yang berfungsi membantu pembentukan benih gelembung. Zat ini berupa bola-bola kecil yang memiliki pori-pori sangat banyak dan sering disebut sebagai "batu didih". Sekarang banyak dijumpai batu didih yang terbuat dari beraneka bahan misalnya, batu apung, gelas, porselin, logam platina, plastik, teflon dan lain-lain.

3.4 Diagram tekanan uap campuran 2 macam zat cair.

Menurut hukum Raoult tekanan uap suatu senyawa sebanding dengan jumlah mol senyawa yang terdapat dalam campuran. Jika zat A dan zat B dicampurkan, maka tekanan parsial uap A (P_A) dirumuskan dengan :

$$P_A = X_A \cdot P_A^0$$

X_A = fraksi mol zat A

P_A^0 = tekanan uap zat A jika dalam keadaan murni

Tekanan parsial uap B (P_B) dirumuskan dengan :

$$P_B = X_B \cdot P_B^0$$

X_B = fraksi mol zat B

P_B^0 = tekanan uap zat B jika dalam keadaan murni

Fraksi mol zat A (X_A) dan zat B (X_B) dirumuskan dengan:

$$X_A = \frac{\text{mol zat A}}{\text{mol zat A} + \text{mol zat B}}$$

$$X_B = \frac{\text{mol zat B}}{\text{mol zat A} + \text{mol zat B}}$$

Jumlah tekanan parsial zat A dan tekanan parsial zat B sama dengan Tekanan uap campuran zat A dan zat B yang disimbulkan dengan P, dimana :

$$P = P_A + P_B = X_A \cdot P_A^0 + X_B \cdot P_B^0$$

Tekanan uap diatas larutan sebanding dengan fraksi mol zat dalam fasa uap, sehingga komposisi zat A dan zat B dalam fasa uap dapat dinyatakan dengan :

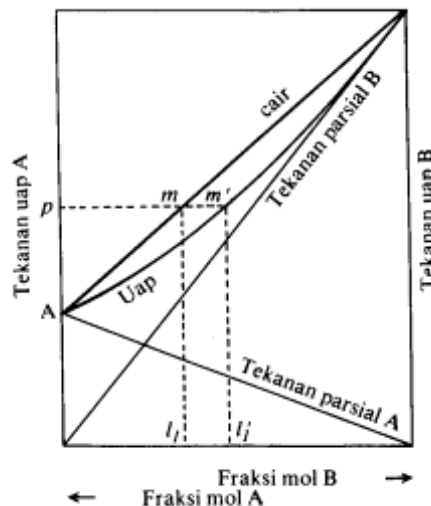
$$X_A^U = \frac{P_A}{P_A + P_B} \qquad X_B^U = \frac{P_B}{P_A + P_B}$$

Dengan demikian konsentrasi relatif dari masing-masing komponen dalam fasa uap dan cair, misalnya untuk komponen B adalah :

$$\frac{X_B^U}{X_B} = \frac{P_B}{P_A + P_B} \frac{P_B^0}{P_B} = \frac{1}{X_B + \frac{P_A^0}{P_B^0} X_A}$$

Jika $P_A^0 = P_B^0$ maka $X_B^u/X_B = 1$ atau fraksi mol fasa uap sama dengan fraksi mol fasa cair karena $X_A + X_B = 1$. Jika $P_B^0 > P_A^0$ maka konsentrasi B dalam fasa uap lebih besar daripada fasa cairnya dan sebaliknya bila $P_B^0 < P_A^0$, konsentrasi B dalam fasa uap lebih sedikit. Jika susunan fasa uap dari campuran dua macam zat dalam berbagai perbandingan dihitung dan hasilnya dialurkan terhadap tekanan uapnya, didapatkan gambar 3.2 dibawah ini.

Absis menunjukkan susunan ke dua fasa cair dan fasa uap, sedangkan ordinat menunjukkan tekanan uap campuran cairan. Kurva yang ditandai "uap" menunjukkan susunan uap dalam keseimbangan dengan larutan yang mempunyai tekanan uap sesuai dengan ordinatnya. Cairan dengan susunan l_1 dan tekanan uap p ditunjukkan oleh titik m adalah dalam keadaan seimbang dengan uap yang susunannya l_1' . Karena campuran ini merupakan larutan ideal dari suatu cairan, tekanan uap bersifat aditif dan kurva tekanan uap campuran cairan AmB merupakan garis lurus. Susunan uap dalam keadaan seimbang pada campuran dengan berbagai berbanding ditunjukkan oleh garis Am'B terdapat dibawah garis susunan tekanan uap campuran cairan.

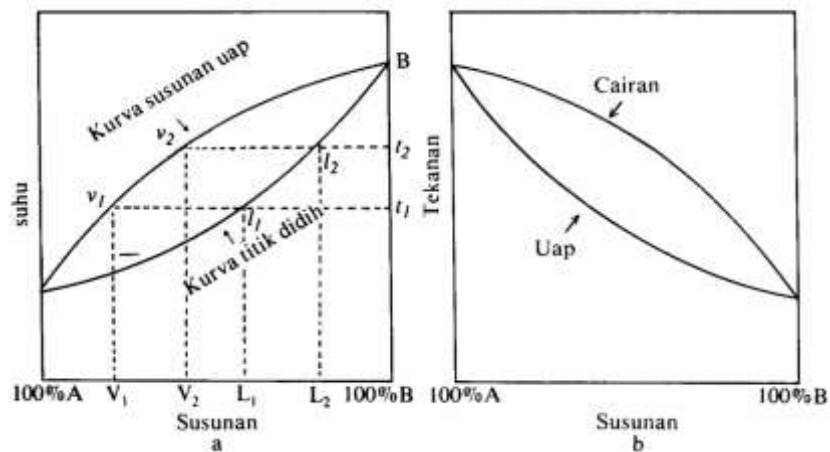


Gambar 3.2 Kurva tekanan uap campuran dua zat cair yang ideal.

Gambar ini merupakan kurva tekanan uap untuk campuran dua zat cair yang ideal. Disini ditunjukkan dengan jelas bahwa uap dalam keseimbangan dengan cairan yang ideal akan lebih kaya dengan zat cair yang lebih mudah menguap daripada dalam larutannya. Campuran semacam ini dapat dipisahkan dengan cara penyulingan.

3.5 Distilasi sederhana.

Dalam praktek, distilasi pada umumnya dilakukan pada tekanan tetap yaitu tekanan atmosfer. Dalam hal ini sifat-sifat proses tersebut dapat dipelajari dari diagram titik didih sebagai fungsi konsentrasi dari campuran larutan A dan B pada tekanan tetap.



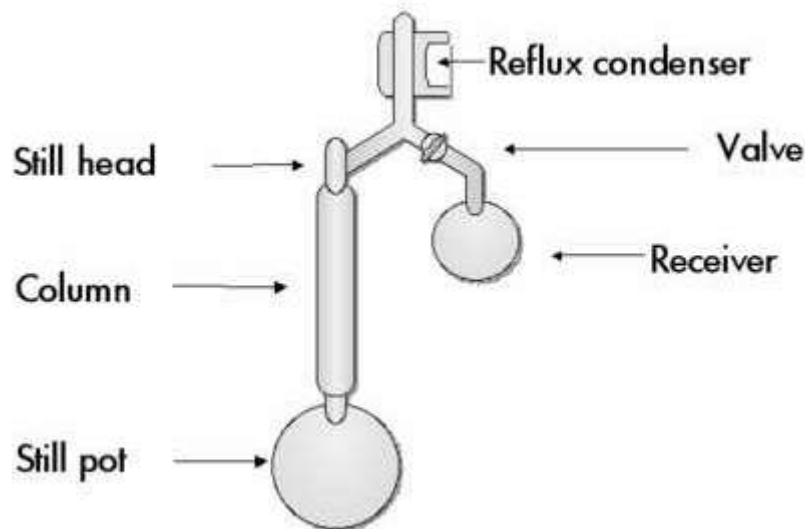
Gambar 3.3 Kurva susunan campuran zat A dan B terhadap suhu pada tekanan tetap.

Garis l menyatakan titik didih campuran larutan A dan B, sedangkan garis u menyatakan komposisi uap larutan A dan B yang berada dalam keadaan kesetimbangan dengan larutannya. Dibawah garis l campuran dalam keadaan larutan, diatas garis u campuran berada dalam keadaan uap seluruhnya. T_A adalah titik didih larutan A murni sedangkan T_B adalah titik didih larutan B murni.

Jika campuran dengan komposisi x pada suhu T (dinyatakan dengan titik C), mula-mula campuran ini dalam keadaan larutan, jika suhu dipanaskan sampai T_1 maka keadaan larutan dinyatakan dengan titik l_1 . Larutan mulai mendidih dan didapatkan uap campuran dengan komposisi u_1 . Jika uap ini dipanaskan lagi hingga suhu T_2 maka keadaan akan

dinyatakan dengan titik C_1 , pada keadaan ini akan didapatkan komposisi larutan sesuai dengan titik l_2 dan komposisi fasa uap sesuai dengan titik u_2 . Jika larutan dipanaskan terus sampai mencapai garis u maka larutan akan berubah menjadi uap seluruhnya dengan komposisi sama seperti larutan mula-mula.

Jadi pada proses distilasi sederhana, campuran larutan yang dipanaskan akan menguap, zat yang lebih mudah menguap (misalnya zat A) akan berada pada fasa uap lebih banyak dibandingkan dalam komposisi larutan semula. Jika uap yang kaya akan zat A ini didinginkan maka larutan yang terbentuk mempunyai kadar zat A yang lebih tinggi dibandingkan larutan semula. Sebaliknya zat B yang mempunyai titik didih lebih tinggi akan tertinggal sebagai residu dengan kadar yang lebih tinggi dari komposisi larutan semula. Dengan mengulang proses distilasi ini beberapa kali, maka akan didapatkan zat A dan zat B yang lebih murni.



Gambar 3.4. Susunan peralatan distilasi sederhana

3.6 Peralatan distilasi.

Untuk melakukan distilasi secara sederhana diperlukan peralatan yang terdiri dari labu destilasi, kolom, pemisah dan labu penampung hasil destilasi, dari rangkaian peralatan distilasi ini bagian yang terpenting adalah kolom. Kolom merupakan jantung alat distilasi, keberhasilan pemisahan sangat bergantung dari rancangan (desain) dan panjang kolom yang digunakan. Pada kolom inilah terjadi kesetimbangan fasa antara komponen campuran yang

mudah menguap dengan komponen campuran yang lebih sukar menguap. Pada bagian bawah kolom suhu relatif lebih tinggi dibandingkan dengan bagian atas kolom, sehingga semakin keatas sepanjang kolom maka kadar komponen yang lebih mudah menguap akan semakin besar. Sedangkan semakin kedasar kolom kadar komponen yang sukar menguap akan semakin besar. Semakin panjang kolom yang digunakan untuk destilasi, pemisahan komponen campuran semakin baik.

Faktor lain yang mempengaruhi keberhasilan distilasi adalah R_D (*reflux ratio*), yang didefinisikan sebagai perbandingan jumlah zat yang bergerak keatas kolom dengan jumlah zat yang kembali ke dalam labu destilasi. Jika R_D nilainya besar berarti hasil distilasi jumlahnya banyak tetapi pemisahan kurang baik, tetapi jika nilai R_D kecil berarti hasil distilasi sedikit tetapi pemisahan berhasil dengan baik. Nilai R_D sangat dipengaruhi dengan panjang kolom dan suhu kolom.

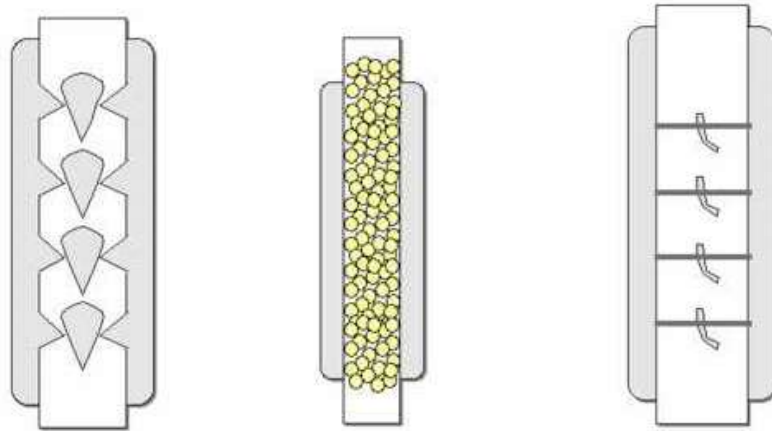
3.7 Distilasi bertingkat.

Secara prinsip distilasi bertingkat ini adalah distilasi sederhana yang destilat (hasil distilasinya) dilakukan distilasi ulang. Hal ini dilakukan berulang-ulang bergantung dari panjang kolom distilasi yang disesuaikan dengan sifat-sifat komponen campuran sehingga dihasilkan masing-masing komponen yang murni.

Pada distilasi bertingkat ini dapat digunakan untuk memisahkan campuran lebih dari dua komponen sehingga diperlukan suatu rancangan bentuk kondensor yang khusus. Panjang dan jenis kolom pemisah yang diperlukan bergantung pada titik didih komponen-komponen yang akan dipisahkan.

Komponen campuran yang mempunyai perbedaan titik didih antara 15-20°C dapat dipisahkan dengan menggunakan kolom "Vigreux", sedangkan untuk komponen yang titik didihnya lebih dekat dapat digunakan kolom "packed" atau kolom "oldershaw".

Vigreux column Packed column Oldershaw column



Gambar :3.5. Berbagai jenis kolom distilasi

3.8 Campuran Azeotrop.

Proses distilasi akan berhasil dengan baik jika yang didistilasi adalah larutan ideal. Ciri-ciri larutan ideal ialah :

1. Sewaktu dicampurkan tidak terjadi reaksi.
2. Sewaktu dicampurkan tidak terjadi perubahan volume.
3. Mengikuti hukum Raoult $P_A = X_A \cdot P_A^o$ dan $P_B = X_B \cdot P_B^o$

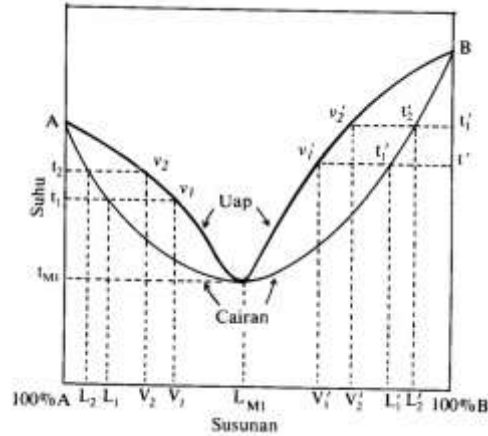
Jika larutan tidak ideal, misalnya membentuk azeotrop maka proses distilasi akan mengalami penyimpangan. Larutan azeotrop adalah campuran dua buah larutan yang pada komposisi tertentu mempunyai sifat-sifat seperti larutan murni. Campuran azeotrop ini tidak dapat dipisahkan dengan cara distilasi.

1) Campuran azeotrop dengan titik didih minimum.

Jika suatu campuran zat A dan zat B mempunyai kurva titik didih komposisi seperti pada Gambar 3.6. Suatu larutan dengan komposisi mula-mula x , jika didistilasi maka akan didapatkan destilat dengan komposisi x_1 . Destilat x_1 jika didistilasi lagi maka hasil akhir destilatnya adalah larutan C dan residu zat A murni. Demikian juga jika larutan dengan

komposisi y didistilasi, akan didapatkan hasil akhir berupa destilat campuran C dan residu B murni.

Jika larutan campuran C dipanaskan sampai mendidih maka uapnya akan mempunyai komposisi sama seperti larutannya, jadi bila uap in didinginkan juga akan mempunyai komposisi sama seperti larutannya. Larutan C ini mempunyai sifat seperti larutan murni dan disebut campuran azeotrop.



Gambar 3.6 Kurva susunan campuran zat A dan B terhadap suhu pada tekanan tetap yang membentuk larutan azeotrop dengan titik didih minimum.

Tabel : 3. Contoh campuran azeotrop dengan titik didih minimum.

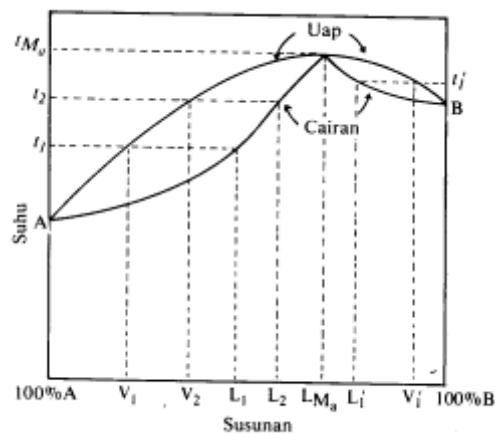
Senyawa A	Senyawa B	Titik didih azeotrop	%A dalam azeotrop
air 100°C	etanol 78,3 °C	78,15 °C	4,4
air 100°C	iso propanol 82,4 °C	80,40 °C	12,4
etanol 78,3°C	kloroform 61,2 °C	59,40 °C	7,0

2) **Campuran azeotrop dengan titik didih maksimum.**

Campuran titik didih maksimum mempunyai sifat sama seperti campuran titik didih minimum. Jika larutan dengan komposisi x didistilasi maka akan didapatkan destilat dimana kadar zat A semakin besar, jika destilat ini didistilasi lagi maka akhirnya diperoleh zat A murni. Seangkan residu akhirnya didapatkan larutan C yang merupakan campuran azeotrop. Demikian juga jika dilakukan pada larutan y akan didapatkan destilat zat B murni dan residunya campuran C azeotrop.

Tabel : 4. Contoh campuran azeotrop dengan titik didih maksimum.

Senyawa A	Senyawa B	Titikdidih azeotrop	% A dalam azeotrop
air 100°C	as.format 100,8°C	107,1 °C	77,5
air 100°C	HCl □ □ 84,0°C	120 °C	37
air 100°C	HNO ₃ 86°C	120,5 °C	68



Gambar 3.7 Kurva susunan campuran zat A dan B terhadap suhu pada tekanan tetap yang membentuk larutan azeotrop dengan titik didih maksimum.

3) Pemisahan campuran azeotrop.

Campuran azeotrop mempunyai sifat-sifat seperti senyawa murni. Untuk memisahkannya bergantung pada sifat masing-masing senyawa azeotrop tersebut. Ada beberapa cara untuk memisahkan senyawa azeotrop ini.

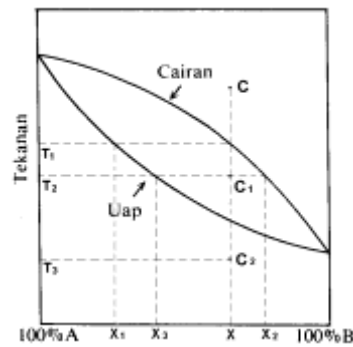
- a) Dengan menambahkan senyawa ketiga, dimana senyawa ketiga ini dapat mengubah tekanan uap dari campuran azeotrop tersebut, kemudian dilakukan distilasi. Misalnya : Campuran azeotrop air-etanol, jika ditambahkan benzena dapat dipisahkan dengan distilasi.
- b) Ditambahkan pereaksi yang hanya bereaksi dengan salah satu komponen penyusun azeotrop. Misalnya, untuk memisahkan air dan etanol ditambahkan Kalsium oksida.
- c) Menyerap salah satu komponen penyusun azeotrop, misalnya menggunakan silika gel, karbon aktif dan lain-lain. Dilakukan ekstraksi berkali-kali pada campuran azeotrop.
- d) Kristalisasi bertingkat.
- e) Kromatografi cair atau gas.

3.9 Distilasi bertekanan rendah (vakum)

Jika kita perhatikan diagram komposisi terhadap tekanan uap pada gambar dibawah ini, garis u menyatakan garis kesetimbangan fasa uap sedangkan garis l menyatakan garis kesetimbangan fasa cair. Campuran C dengan komposisi X mula-mula dalam keadaan cair, jika tekanan dipermukaan cairan tersebut diturunkan (dengan cara divakumkan dengan pompa vakum) maka, suatu saat tekanan mencapai T_1 , cairan tersebut mulai menguap dan didapatkan uap dengan komposisi sesuai dengan garis perpotongannya dengan U yaitu X_1 . Jika tekanan ini diturunkan lagi sampai mencapai C_1 (tekanan T_2) maka didapatkan uap dengan komposisi X_2 dan cairan dengan komposisi X_3 . Jika tekanan diturunkan lagi sampai melewati garis U dan didapatkan komposisi C_2 (Tekanan T_3) maka seluruh cairan akan berubah menjadi uap dengan komposisi seperti cairan mula-mula yaitu X.

Hal ini merupakan prinsip yang mendasari distilasi vakum, yaitu dengan cara menurunkan tekanan diatas permukaan cairan dengan bantuan pompa vakum, maka cairan yang didistilasi akan mudah menguap, karena cairan ini akan mendidih dibawah titik didih normalnya. Hal ini sangat menguntungkan untuk mendistilasi campuran yang senyawaan

penyusunnya mudah rusak atau terurai pada titik didihnya atau untuk menguapkan campuran yang sangat pekat karena penguapannya tidak memerlukan panas yang tinggi. Hanya perlu diingat bahwa, tekanan diatas permukaan zat cair (pervakuman) harus diatur sesuai kebutuhan karena jika terlalu vakum komposisi uap zat cair akan sama dengan komposisi cairannya sehingga tidak terjadi pemisahan.



Gambar 3.8. Kurva tekanan uap campuran dua zat cair yang ideal.

3.10 Distilasi uap.

Distilasi uap merupakan metode untuk isolasi suatu senyawa atau memurnikan suatu senyawa. Pada cara ini digunakan suatu cairan yang tidak saling melarutkan (bercampur) atau sedikit bercampur dengan zat yang akan diisolasi (dipisahkan).

Tekanan parsial uap jenuh dari campuran yang tidak saling melarutkan akan mengikuti hukum Dalton. Menurut Dalton, tekanan yang dihasilkan oleh campuran gas (uap) yang tidak bereaksi sama dengan jumlah tekanan masing-masing uap, jika uap itu berada sendirian dalam bejananya.

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad P_n$$

$$P = \text{Tekanan total}$$

$$P_n = \text{Tekanan parsial masing-masing gas.}$$

Jika suatu campuran yang tidak saling tercampur dipanaskan, titik didihnya merupakan suhu dimana jumlah tekanan uapnya sama dengan tekanan atmosfer, suhu ini akan lebih rendah dari pada titik didih senyawa yang paling mudah menguap. Jika sebagai zat cair pencampur (penghasil uap) digunakan air, maka titik didih dari campuran tersebut akan

lebih rendah dari 100 °C. Hal ini sangat menguntungkan untuk pemisahan senyawa-senyawa yang dapat terurai pada suhu titik didihnya. Hasil destilatnya merupakan campuran dari semua zat yang ada di dalam campuran tersebut yang dapat menguap, sedangkan kadarnya bergantung dari tekanan uap relatif masing-masing zat dalam campuran tersebut.

Misalkan tekanan total campuran zat A dan B adalah :

$$P = P_A + P_B$$

maka susunan uapnya dapat dirumuskan,

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{P_A}{P_B} \quad \text{Dimana : } n_A = \text{mol zat A dan } n_B = \text{mol zat B}$$

$$n_A = \frac{W_A}{M_A} \quad \text{dan} \quad n_B = \frac{W_B}{M_B} \quad \text{maka,}$$

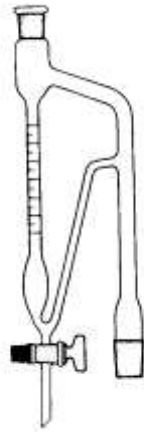
$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{M_A \cdot n_A}{M_B \cdot n_B} = \frac{M_A \cdot P_A}{M_B \cdot P_B}$$

Dimana, W = berat zat

M = berat molekul

Berat relatif dua senyawa dari fase uap sama dengan berat relatif dalam hasil sulingan . Jika digunakan air, karena M air relatif kecil, maka zat lain yang dipisahkan dapat dihasilkan dalam jumlah yang lebih banyak. Cara ini sangat efektif sehingga senyawa yang kita inginkan dapat diperoleh seluruhnya dari campuran semula.

Distilasi uap banyak digunakan pada pemisahan minyak atsiri misalnya pada pembuatan minyak kayu putih, minyak kenanga, minyak sereh, minyak cengkeh dan lain-lain.



Gambar 3.9 : Sistem pemisah antara hasil destilat dengan pelarut (air) dalam distilasi uap

3.11 Distilasi uap lewat panas

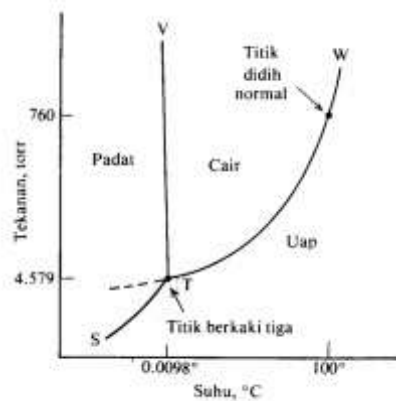
Distilasi cara ini sama dengan distilasi uap, tetapi uap yang dihasilkan dari generator uap dipanaskan lagi sehingga didapatkan uap yang lewat panas. Hal ini dimaksudkan untuk mendistilasi senyawa-senyawa yang titik didihnya sangat tinggi , agar didapatkan jumlah senyawa yang dipisahkan lebih banyak.

BAB IV SUBLIMASI DAN KRISTALISASI.

4.1 Sublimasi

Proses sublimasi sangat mirip dengan proses distilasi. Istilah distilasi digunakan untuk perubahan dari cairan menjadi uap setelah mengalami pendinginan berubah menjadi cairan atau padatan. Sedangkan sublimasi adalah proses dari perubahan bentuk padatan langsung menjadi uap tanpa melalui bentuk cair dan setelah mengalami pendinginan langsung terkondensasi menjadi padatan kembali.

Untuk memahami proses sublimasi, kita harus mempelajari sistem keseimbangan tiga komponen, padat-cair-uap.



Gambar 4.1 Kurva sistem keseimbangan tiga komponen untuk air.

Garis TW adalah kurva keseimbangan antara cairan dan uap, TV kurva keseimbangan antara padat dan cair, sedangkan ST adalah kurva keseimbangan antara padat dan uap. Ketiga kurva berpotongan dititik T yang disebut sebagai titik **Triple** dimana ketiga fase berada dalam keadaan keseimbangan.

Titik leleh normal suatu senyawa ialah suhu dimana padatan dan cairan berada pada keseimbangan pada tekanan 1 atmosfer. Jika pada sistem tersebut tekanan diturunkan sampai mencapai dibawah titik Triple, maka zat dari keadaan uap dapat langsung terkondensasi menjadi padatan atau sebaliknya, proses ini disebut menyublim. Pada beberapa zat tekanan

uap pada titik triple berada pada suhu kamar, sehingga zat tersebut dapat mengalami sublimasi pada suhu kamar. Misalnya, Kamfer pada titik triple suhunya $79\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan tekanan uapnya 370 mmHg . Karbon dioksida pada titik triple suhunya $56,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan tekanan uapnya $5,11$ atmosfer.

Pada beberapa senyawa tekanan uap pada titik triple sangat rendah, misalnya Benzena pada titik triple tekanannya 6 mmHg dan suhunya $122\text{ }^{\circ}\text{C}$, Naftalen pada titik triple tekanannya 7 mmHg dan suhunya $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Karena tekanan uapnya sangat rendah, maka pada tekanan atmosfer zat tersebut dalam bentuk cairan sehingga kurang baik untuk disublimasikan. Agar sublimasi berhasil dengan baik maka tekanan pada permukaan cairan harus diturunkan dengan cara divakumkan.

Teknik pemisahan dengan cara sublimasi, sering dilakukan untuk beberapa senyawa anorganik misalkan AlCl_3 , NH_4Cl , I_2 , As_2O_3 dan lain-lain.

4.2 Rekrystalisasi.

Cara ini sering dilakukan untuk memisahkan atau memurnikan suatu zat padat yang dapat mengkristal. Kristal dibentuk oleh ion-ion, atom-atom, molekul-molekul yang tersusun secara sistematis dan bertahap, sehingga membentuk geometri yang tertentu. Bentuk kristal bergantung kepada sifat-sifat, ukuran dan gaya elektrostatis antara ion-ion, atom-atom, molekul-molekul penyusun kristal. Bila zat mengkristal dari larutannya, ion-ion, atom-atom, molekul-molekul yang berlainan sifatnya, akan cenderung dikeluarkan dari susunan kristalnya karena tidak dapat masuk dalam susunan kristal secara bertahap. Dengan demikian jika kita melakukan rekrystalisasi maka kristal yang didapat akan lebih murni dari kristal sebelumnya.

Tahapan yang perlu dilakukan dalam melakukan rekrystalisasi adalah sebagai berikut

- 1) Zat padat yang akan dimurnikan dilarutkan dengan pelarut yang sesuai, sambil dikocok atau diaduk bila perlu sambil dipanaskan hingga mendekati titik didihnya, kemudian diuapkan sampai larutan mendekati jenuh.
- 2) Ketika larutan masih panas dilakukan penyaringan untuk memisahkan partikel-partikel yang tidak larut.
- 3) Biarkan menjadi dingin secara perlahan-lahan dan zat yang larut akan mengkristal.

- 4) Kristal yang terbentuk dapat dipisahkan dari larutannya dengan cara dekantasi, penyaringan atau centrifugasi.
- 5) Kristal yang didapat dicuci dengan sedikit pelarut yang masih baru untuk menghilangkan kotoran-kotoran yang menempel dipermukaannya, kemudian kristal tersebut dikeringkan.

1. Pemilihan pelarut untuk rekristalisasi.

Untuk memilih pelarut yang cocok perlu dilakukan dengan cara mencoba-coba. Ambillah sedikit zat yang akan dilarutkan dan tambahkan sedikit pelarut, kemudian diaduk atau dikocok . Jika tidak larut dapat dipanaskan dengan penangas air. Pemilihan pelarut hendaknya berurut berdasarkan kepolarannya, dimulai dari pelarut yang polar berurut ke pelarut yang non polar atau sebaliknya. Jika cara tersebut tidak berhasil dengan baik, dapat dicoba dengan menggunakan campuran beberapa macam pelarut. Pelarut yang baik untuk rekristalisasi harus mempunyai sifat-sifat sebagai berikut

Zat yang akan dipisahkan harus dapat larut lebih banyak pada temperatur yang lebih tinggi daripada temperatur kamar atau sebaliknya. Artinya kelarutan zat pada pelarut tersebut sangat dipengaruhi oleh temperatur.

- a. Pengotor harus sangat larut atau hanya sedikit larut dalam pelarut tersebut.
- b. Pelarut harus mudah dihilangkan dari kristal murninya.
- c. Tidak terjadi reaksi antara pelarut dengan zat yang dipisahkan.
- d. Pelarut harus tidak sangat mudah menguap atau mudah terbakar (misalnya etil eter dan CS_2 jarang digunakan sebagai pelarut rekristalisasi).

Secara garis besarnya pemilihan pelarut dapat disimpulkan sebagai berikut :

- (1) Suatu zat pada umumnya akan mudah larut dalam pelarut yang mempunyai sifat-sifat kimia dan fisika yang mirip. Misalnya, senyawa hidroksil akan mudah larut dalam, air, metanol, etano, asam asetat dan aseton, sedangkan Petroleum etertidak larut dalam air.
- (2) Sebagian deret homolog dapat larut dalam seri homolog yang sama.

- (3) Senyawa yang polar dapat larut dalam pelarut yang polar, sedangkan senyawa yang non polar akan larut dalam pelarut yang non polar pula.

Jika ketika dilarutkan, larutan menjadi berwarna maka ini menandakan adanya zat pengotor yang berwarna, untuk menghilangkannya dapat dilakukan dengan menambahkan **Karbon aktif** ketika larutan sedang dipanaskan. Pengotor yang berwarna tersebut akan diadsorpsi oleh karbon aktif, kemudian karbon aktif dapat dipisahkan dengan cara menyaring.

2. Pembentukan kristal.

Pada umumnya dengan mendinginkan secara perlahan-lahan kristal dapat terbentuk. Untuk mempercepat proses pembentukan kristal dapat dilakukan dengan menambahkan sebutir kristal yang sama pada larutan yang lewat jenuh. Hal ini diperlukan untuk membantu pembentukan inti kristal, cara ini sering dilakukan untuk pengkristalan senyawa-senyawa anorganik. Untuk senyawa organik cara tersebut agak sulit dilakukan karena pembentukan kristal senyawa organik pada umumnya sangat lambat. Cara yang paling tepat ialah dengan mendinginkan larutan yang lewat jenuh dengan es sambil diaduk, maka kristal akan cepat terbentuk.

Selain cara tersebut diatas pengkristalan dapat pula dilakukan dengan mengganti pelarutnya. Pada larutan yang akan dikristalkan ditambahkan pelarut lain yang hanya melarutkan pengotornya saja sedangkan zat yang akan dikristalkan tidak ikut larut. Cara ini mudah dilakukan jika antara pengotor dan zat yang akan dikristalkan mempunyai perbedaan kepolaran yang cukup besar.

3. Penyaringan.

Penyaringan dilakukan untuk memisahkan partikel-partikel padat dari larutan yang akan dikristalkan. Penyaringan harus dilakukan dengan cepat, sedangkan larutan dapat dalam keadaan panas atau dingin. Jika penyaringan dilakukan dalam keadaan panas, maka diperlukan penyaring **Buchner** dengan dibantu pompa vakum agar penyaringan cepat selesai. Kertas saring dipilih yang ukuran medium, jika perlu gunakan 2 buah kertas saring yang digabung menjadi satu agar tidak bocor sewaktu divakumkan, atau ditambahkan butiran-

butiran Celite, Florisil atau Hyflo Supercel yang ditempatkan antara corong dengan kertas saring. Jika partikel-partikel pengotor ukurannya sangat kecil, dapat dilakukan centrifugasi sebelum dilakukan penyaringan dengan penyaring yang ukuran porinya sangat kecil. Untuk mencegah terjadinya kristalisasi selama penyaringan, corong perlu diberi pelindung panas atau ditambahkan sedikit pelarut yang lebih melarutkan.

4. Pengeringan kristal dari pelarutnya.

Jika kristal yang didapat adalah suatu senyawa yang stabil, maka pengeringan kristal dari pelarutnya bukanlah suatu masalah. Kristal yang didapat dari hasil penyaringan dapat langsung dikeringkan dalam oven pemanas, suhu oven pemanas diatur diatas titik didih pelarutnya tetapi suhu ini masih dibawah titik leleh kristal. Setelah dipanaskan beberapa lama kristal diambil dan ditempatkan dalam suatu **Desicator** dan dibiarkan menjadi dingin, bila perlu desikator divakumkan untuk mempercepat pengeringan. Desikator harus diisi zat pengadsorpsi yang sesuai dengan jenis pelarut yang digunakan, misalnya jika pelarutnya senyawa hidrokarbon (benzena, sikloheksana atau petroleum eter) maka isi desikator yang sesuai ialah Parafin. Jika pelarutnya asam asetat dapat digunakan pengadsorpsi NaOH atau KOH pelet.

Jika pelarut yang digunakan adalah air, maka pengeringan dengan oven perlu diperhatikan kestabilan kristalnya, karena suhu oven harus lebih besar dari 100 °C, sedangkan isi desikator yang paling sesuai untuk mengadsorpsi air ialah H₂SO₄ pekat, P₂O₅ , Silika gel atau CaCl₂ anhidris.

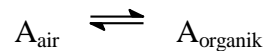
Beberapa senyawa garam anorganik sering bentuk akhirnya stabil dalam keadaan terhidrat, dalam hal ini penyimpanan dalam desikator akan memberikan kesempatan antara kristal dengan pelarutnya membentuk hidrat yang stabil.

Beberapa jenis bahan yang dapat digunakan sebagai pengisi desikator sesuai dengan urutan kekuatan adsorbsinya adalah sebagai berikut :

P₂O₅ >> BaO > Mg(ClO₄)₂ , CaO, MgO, KOH, H₂SO₄ pekat, CaSO₄ , Al₂O₃ , Silika gel > NaOH, H₂SO₄ 95%, CaBr₂ > Ba(ClO₄)₂ , ZnCl₂ , ZnBr₂ > CuSO₄ > Na₂SO₄ > K₂CO₃

BAB V EKSTRAKSI

Distribusi zat terlarut antara dua buah pelarut yang tak bercampur mengikuti hukum distribusi. Misalnya zat A yang terdistribusi antara fasa air dan fasa organik akan terjadi kesetimbangan sebagai berikut,



Pada keadaan setimbang ini, perbandingan konsentrasi zat terlarut dalam fasa organik dan dalam fasa air pada temperatur tertentu dinyatakan dengan,

$$K_D = \frac{[A]_{\text{Organik}}}{[A]_{\text{air}}}$$

K_D = koefisien distribusi

Nilai K_D tidak bergantung pada konsentrasi total zat terlarut pada kedua fasa tersebut. Bila konsentrasi total zat didalam kedua fasa diperhitungkan, maka digunakan istilah perbandingan distribusi (D) dimana,

$$D = \frac{\text{Konsentrasi total zat pada fasa organik}}{\text{Konsentrasi total zat pada fasa air}}$$

Bila tidak terjadi asosiasi, disosiasi atau polimerisasi pada fasa-fasa tersebut dan keadaannya adalah ideal, maka harga $K_D = D$. Untuk tujuan praktis, sebagai ganti harga K_D atau D sering digunakan istilah E (% ekstraksi).

Hubungan D dan E dinyatakan oleh persamaan berikut ini,

$$D = \frac{(V_{\text{air}} / V_{\text{org}}) \cdot E}{(100 - E)}$$

Dimana : V_{air} = volume fasa air

V_{org} = volume fasa organik

Jika $V_{\text{air}} = V_{\text{org}}$ maka,

$$D = \frac{E}{100 - E}$$

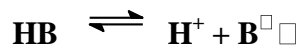
Ekstraksi dianggap kuantitatif, jika harga $E = 100$ ini berarti $D = 100/(100-100) = \infty$.
Kesimpulannya, semakin besar harga D berarti ekstraksi semakin baik.

5.1 Hukum distribusi

Koefisien distribusi (K_D) hanya menunjukkan salah satu spesi dan bukan seluruh spesi yang mungkin terbentuk karena adanya reaksi-reaksi sampingan. Misalnya pada reaksi *asam benzoat*/ HB dari fasa air yang diasamkan dengan HCl, asam HCl akan menekan disosiasi asam benzoat/ HB sehingga asam benzoat lebih banyak berada dalam bentuk molekulnya, sehingga banyak yang larut di dalam fasa organik sebagai pelarut pengekstrak. Konstanta distribusinya dapat dituliskan sebagai berikut :

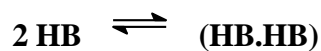
$$K_D = \frac{[\text{HB}]_{\text{organik}}}{[\text{HB}]_{\text{air}}}$$

Reaksi disosiasi dari asam benzoat/ HB dan konstanta kesetimbangannya adalah sebagai berikut :

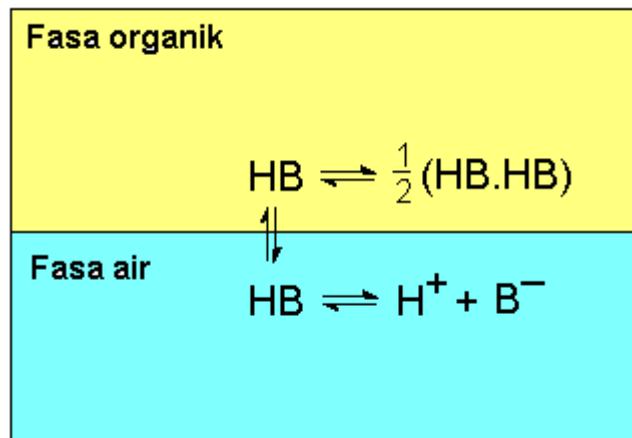


$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$$

Didalam fasa organik misalnya eter, asam benzoat mengalami dimerisasi :



$$K_d = \frac{[\text{HB}.\text{HB}]}{[\text{HB}]^2}$$



Gambar : 5.1. Distribusi asam benzoat/ HB didalam fasa air dan organik.

Nilai *perbandingan distribusi* (D) dalam ekstraksi asam benzoat ini dapat dirumuskan sebagai berikut :

$$D = \frac{\text{Konsentrasi total zat pada fasa organik}}{\text{Konsentrasi total zat pada fasa air}}$$

$$D = \frac{[\text{HB}]_{\text{org}} + 2[\text{HB.HB}]_{\text{org}}}{[\text{HB}]_{\text{air}} + [\text{B}^-]_{\text{air}}}$$

Dimana $[\text{B}^-] = K_a \frac{[\text{HB}]}{[\text{H}^+]}$ dan $[\text{HB.HB}] = K_d[\text{HB}]^2$

Maka didapatkan nilai D :

$$D = \frac{[\text{HB}]_{\text{org}} + 2K_d[\text{HB}]_{\text{org}}^2}{[\text{HB}]_{\text{air}} + K_a \frac{[\text{HB}]_{\text{air}}}{[\text{H}^+]_{\text{air}}}} = \frac{[\text{HB}]_{\text{org}} (1 + 2K_d[\text{HB}])}{[\text{HB}]_{\text{air}} (1 + K_a / [\text{H}^+])} = \frac{K_D (1 + 2K_d[\text{HB}])}{1 + K_a / [\text{H}^+]}$$

$$D = \frac{K_D}{1 + K_a / [H^+]}$$

CONTOH SOAL

1. Ekstraksi pelarut pada Uranium dengan 8-Hidroksi Quinolin dalam $CHCl_3$, digunakan 25 ml fasa organik dan 25ml air. Jika % ekstraksi adalah 99,8 % tentukan perbandingan distribusinya.
2. Pada ekstraksi Ce(IV) dengan 2-Thenoyl Trifluoro Aceton dalam bensena, perbandingan distribusinya adalah 999. Jika volume fasa organik 10 ml dan volume fasa air 25 ml. Berapa % ekstraksi.

Jawaban soal :

$$1. \quad V_{air} = 25 \text{ ml} \quad V_{org} = 25 \text{ ml} \quad E = 99,8$$

$$D = \frac{(V_{air} / V_{org}) \cdot E}{(100 - E)} = \frac{(25/25) \times 99,8}{100 - 99,8} = \frac{99,8}{0,2} = 499$$

$$2. \quad V_{air} = 25 \text{ ml} \quad V_{org} = 10 \text{ ml} \quad D = 999$$

$$D = \frac{(V_{air} / V_{org}) \cdot E}{(100 - E)}$$

$$999 = \frac{(25/10) \times E}{100 - E} = \frac{2,5 \times E}{100 - E}$$

$$2,5 E = 99900 - 999E \quad \rightarrow \quad E = 99,75 \%$$

5.2 Macam sistem ekstraksi.

1. Ekstraksi kelat.

ialah ekstraksi ion logam yang berlangsung melalui mekanisme pembentukan kelat.

Contoh :

Ekstraksi Uranium dengan 8-Hidroksi Quinolin pada kloroform atau ekstraksi Fe dengan distizon pada pelarut CCl_4 .

2. Ekstraksi solvasi

Ialah ekstraksi dimana zat yang diekstraksi disolvasikan ke fasa organik.

Contoh :

Ekstraksi Fe(III) dari asam klorida dengan Dietil eter atau ekstraksi Uranium dari media asam nitrat dengan Tributyl Phosfat. Kedua ekstraksi ini dapat terjadi karena solvasi logam ke fasa organik.

3. Ekstraksi pembentukan pasangan ion.

Ekstraksi ini berlangsung melalui pembentukan senyawa netral (yang tidak bermuatan) kemudian diekstraksi ke fasa organik.

Contoh :

Ekstraksi Scandium atau Uranium dengan Trioktil Amina. Pada ekstraksi ini terbentuk senyawa netral antara Uranium atau Scandium dalam larutan asam dengan amina yang mempunyai berat molekul besar.

4. Ekstraksi sinergis (efek saling memperkuat).

Keadaan ini diakibatkan oleh penambahan suatu pelarut pengestraksi yang lain kepada sistem ekstraksi.

Contoh :

Ekstraksi Uranium dengan Tributyl Phosfat (TBP) bersama-sama dengan 2-Thenoyl Trifluoro Aceton (TTA). Masin-masing dapat mengekstraksi Uranium tetapi dengan menggunakan campuran dari dua pelarut tersebut dapat terjadi kenaikan pada hasil ekstraksi.

5.3 Mekanisme sistem ekstraksi

Proses ekstraksi pelarut berlangsung melalui 3 tahap, yaitu :

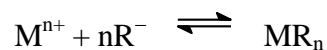
1. Pembentukan kompleks tidak bermuatan.
2. Distribusi dari senyawa kompleks yang terekstraksi.
3. Interaksi yang mungkin terjadi dalam fasa organik.

Pembentukan kompleks tidak bermuatan dapat dibentuk melalui:

- a. Proses pembentukan kelat.
- b. Solvasi
- c. Pembentukan pasangan ion (penggabungan).

1. Proses pembentukan kelat.

M^{n+} adalah ion logam dengan valensi n dan R^- adalah anion, maka akan terbentuk senyawa kompleks,



2. Solvasi

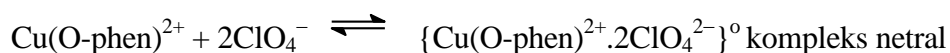
Pada pembentukan melalui solvasi, pasangan ion kompleks yang terbentuk dapat berupa kation/anion yang selanjutnya bergabung dengan kation/anion lain untuk menghasilkan kompleks tidak bermuatan yang dapat diekstraksi melalui fasa organik. Jika M^{n+} adalah ion logam, B adalah ligan netral dan X ligan maka, pembentukan kompleks kation dapat dijelaskan sebagai berikut :

kompleks kation

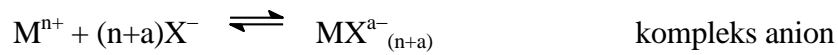


Contoh :

Ekstraksi Cu^{2+} dengan 1,10 Ortophenantrolin dan asam perklorat dalam $CHCl_3$

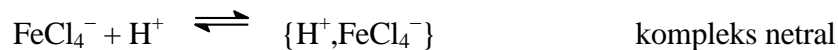


kompleks anion



Contoh :

Ekstraksi Fe^{3+} dengan asam klorida dalam eter



3. Pembentukan pasangan ion

Pembentukan kompleks oleh ion logam dengan ligan dapat dibentuk melalui ikatan kovalen misalnya pada $\{Fe(CN)_6\}^{4-}$ atau berikatan dengan gaya elektrostatik misalnya pada $Ca(H_2O)_6^{2+}$.

Kestabilan kompleks yang terbentuk bergantung pada :

1. Muatan ion logam (semakin besar semakin baik)
2. Ukuran ligan (semakin besar semakin baik)
3. Ion logamnya mempunyai konfigurasi elektron seperti gas mulia.

Untuk jenis ligan, kompleks yang berasal dari unsur-unsur yang lebih elektro negatif, cenderung lebih stabil. Urutan kestabilan ligan pada umumnya dapat dilihat dibawah ini :



5.4 Teknik ekstraksi

Dalam pemakaian teknik ekstraksi cair-cair dapat dilakukan dengan beberapa cara, pemilihan metode yang akan digunakan bergantung pada perbandingan distribusi zat terlarut dan zat lain yang bercampur dan dapat mengganggu proses pemisahan. Cara-cara ekstraksi tersebut ialah :

1. Ekstraksi bertahap (sistem bath)
2. Ekstraksi kontinyu (terus-menerus)

3. Ekstraksi counter current
4. Ekstraksi fluida super kritis.

1. Ekstraksi Bertahap

Cara ekstraksi bertahap banyak digunakan dilaboratorium karena mudah dan sederhana, dalam pengerjaannya hanya digunakan corong pisah (labu ekstraksi). Pada larutan yang akan diekstraksi ditempatkan dalam corong pisah kemudian ditambahkan pelarut pengestraksi yang tidak saling tercampur dan dilakukan pengocokan. Kesempurnaan ekstraksi bergantung pada banyaknya pengulangan ekstraksi dengan jumlah volume sesedikit mungkin. Jadi dengan jumlah volume pengestrak yang sama, satu dilakukan hanya sekali ekstraksi sedangkan yang lain dilakukan untuk beberapa kali. Maka ekstraksi yang dilakukan dengan beberapa kali, akan didapatkan hasil pemisahan yang lebih sempurna.



Gambar 5.2. Labu ekstraksi untuk ekstraksi bertahap.

Jika V ml larutan (fasa₁) mengandung W gram zat terlarut, diekstraksi dengan S ml pelarut lain (fasa₂) yang tidak saling bercampur dengan fasa₁ dimana perbandingan distribusinya adalah D . Setelah dilakukan pengocokan akan didapatkan W_1 yaitu berat zat terlarut yang tersisa pada fasa₁ (tidak terekstraksi).

Pada **1 kali** ekstraksi :

$$\text{Konsentrasi pada fasa}_1 = W_1/V \text{ gram/ml} = C_1$$

$$\text{Konsentrasi pada fasa}_2 = W - W_1/S \text{ (gram/ml)} = C_2$$

$$\text{Perbandingan distribusi (D)} = C_2/C_1$$

$$D = \frac{C_2}{C_1} = \frac{(W - W_1)/S}{C_1}$$

$$W_1 = \frac{W \cdot V}{D \cdot S + V}$$

Selanjutnya dari fasa₁ dilakukan ekstraksi dengan pelarut S ml (fasa₂) dilakukan.

Pada ekstraksi yang ke **2 kali** maka didapatkan :

$$W_2 = \frac{W_1 \cdot V}{D \cdot S + V}$$

dimana W_2 adalah berat zat terlarut sisa pada fasa₁

$$W_2 = \frac{W \cdot V}{D \cdot S + V} \frac{V}{D \cdot S + V}$$

$$W_2 = \frac{W \cdot V^2}{D \cdot S + V}$$

Dengan cara yang sama, untuk n kali ekstraksi didapatkan rumus sebagai berikut :

$$W_{n1} = \frac{W \cdot V^n}{D \cdot S + V}$$

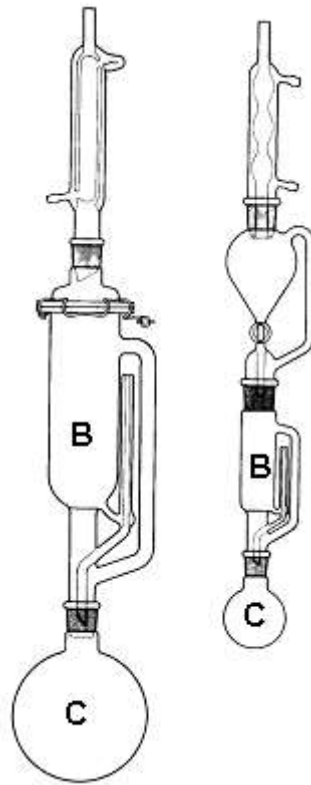
Kesimpulan :

Ekstraksi akan sempurna jika **S** kecil dan **n** besar, yaitu jumlah volume pelarut pengestraksi sedikit dan perlakuan ekstraksi lebih banyak. Ekstraksi bertahap ini memberikan hasil yang baik jika perbandingan distribusi **D** besar.

2. Ekstraksi kontinyu (terus-menerus).

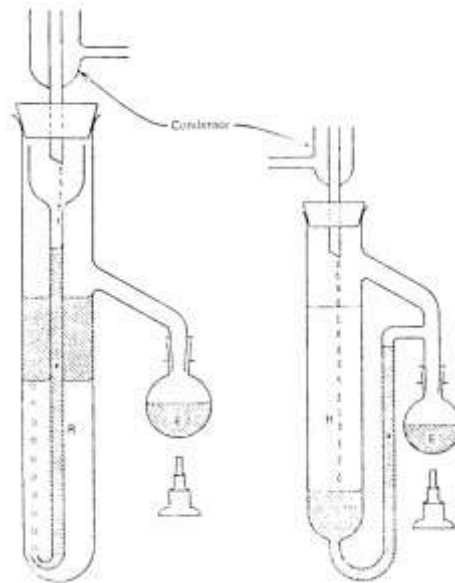
Ekstraksi ini biasa dilakukan jika perbandingan distribusi (**D**) relatif kecil, sehingga untuk pemisahan yang kuantitatif diperlukan beberapa tahap ekstraksi. Efisiensi ekstraksi bertambah besar jika "luas kontak permukaan" bertambah besar. Jika zat yang diekstraksi berupa padatan maka perlu dihaluskan agar "luas kontak permukaan" bertambah besar. Peralatan yang tepat untuk melakukan ekstraksi secara terus-menerus ini disebut misalnya **Soxlet**.

Zat yang akan diekstraksi dihaluskan dan dikeringkan, kemudian dibungkus dengan menggunakan kertas saring. Bungkusannya ini harus tertutup rapat, agar sewaktu dilakukan ekstraksi padatan-padatan yang halus tidak terbawa ke dalam labu **C** sehingga tercampur dengan hasil ekstraksi. Bungkusannya ini harus tepat masuk ke dalam labu **B**, dan masukkan beberapa butir batu didih ke dalam labu **C**. Setelah alat Soxlet disusun seperti Gambar 5.1 tersebut dan air pendingin telah dialirkan, masukkan larutan pengestrak dari ujung atas kondensor sehingga memenuhi labu **B**. Jika labu **B** penuh berisi cairan pengestrak maka secara otomatis cairan ini akan terhisap ke bawah masuk ke dalam labu **C** melalui pipa **D**, tambahkan lagi pelarut hingga labu **B** terisi kira-kira setengahnya. Nyalakan alat pemanas, setelah cairan dalam labu **C** mendidih maka uapnya akan naik melalui pipa **E** dan menuju ruang kondensor. Uap ini akan mengembun dan menetes turun tertampung dalam labu **B**. Pada proses inilah terjadi ekstraksi dimana zat yang terdapat pada labu **B** kontak dengan pelarut yang digunakan untuk ekstraksi



Gambar 5.1. Alat Soxlet untuk ekstraksi terus-menerus antara padatan dan cairan.

Karena labu C terus dipanaskan maka uap dari pelarutnya juga terus menerus terbentuk dan labu B lama-kelamaan akan penuh dengan cairan pelarut. Setelah penuh maka secara otomatis pelarut ini akan terhisap masuk ke dalam labu C lagi sambil membawa zat yang dapat larut di dalamnya. Peristiwa ini terus-menerus berlangsung selama alat pemanas tetap dinyalakan. Setelah beberapa lama maka dalam labu C akan terkumpul zat yang kita ekstraksi, sedangkan pada labu B tersisa zat padat yang tidak terekstraksi.

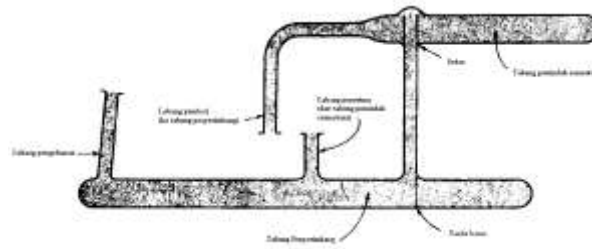


Gambar 5.2 Alat Soxlet untuk ekstraksi terus-menerus antara cairan dan cairan; a) Untuk fasa organik yang berat jenisnya lebih besar dari air ;b) Untuk fasa organik yang berat jenisnya lebih kecil dari air

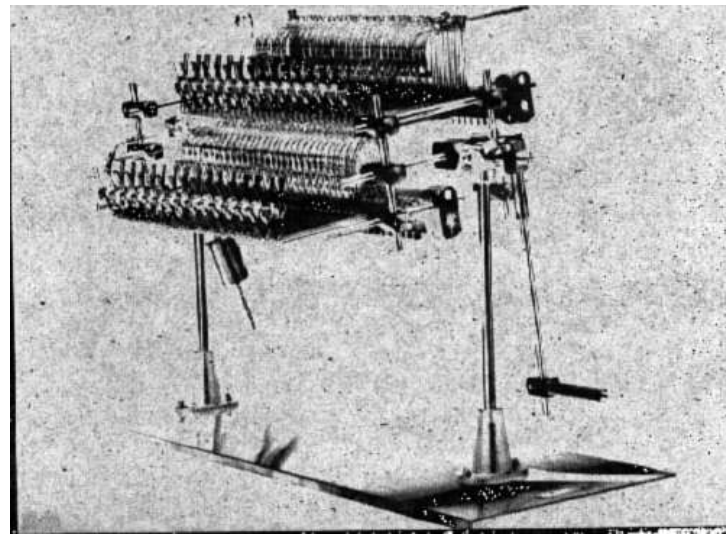
3. Ekstraksi counter current.

Alat ini terdiri dari satu seri bejana pemisah yang dihubungkan sedemikian rupa sehingga lobang keluar bejana satu berhubungan dengan lobang masuk bejana berikutnya. Setiap bejana terdiri dari dua tabung yang dihubungkan satu dengan yang lain seperti Gambar 5.2.

Cara pemakaiannya dimulai dengan memasukkan sejumlah pelarut yang lebih berat melalui lobang A sehingga mengisi tabung B sampai tanda batas. Setiap tabung diisi dengan cara demikian. Campuran yang akan diekstraksi dimasukkan sebagai larutan ke dalam tabung B pada bejana yang pertama. Bejana-bejana ini secara serentak digoyangkan dengan cara memutar porosnya $\pm 35^\circ$ sehingga cairan yang ada di dalam tabung B seperti dikocok. Setelah tercapai kesetimbangan (± 20 kali pengocokan) bejana diputar 90° searah jarum jam, maka pelarut yang lebih ringan akan mengalir kedalam tabung C melalui pipa penghubung D. Setelah seluruh pelarut



Gambar 5.3. Satu buah bejana Counter Current.



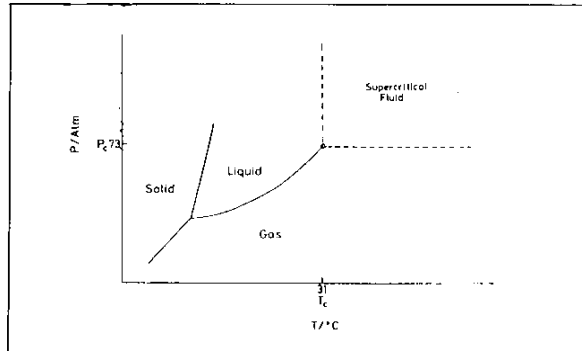
Gambar 5.4. Sederet bejana Counter Current

berpindah, maka poros bejana diputar pada kedudukan semula sehingga cairan yang terdapat dalam tabung C akan mengalir ke dalam tabung B pada bejana yang berikutnya melalui pipa penghubung E. Berpuluh-puluh tabung bahkan beratus-ratus tabung seperti gambar tersebut dapat disusun secara berderet dan dapat digoyangkan secara bersamaan baik dengan menggunakan tangan maupun secara otomatis dengan motor listrik.

Pemisahan cara ini sangat berguna terutama untuk pemisahan dalam biokimia, dimana senyawa-senyawa yang akan dipisahkan mempunyai sifat-sifat kimia yang hampir bersamaan, misalkan, asam-asam lemak, polipeptida, nukleotida, amina aromatik dan lain-lainnya.

5.5 Ekstraksi fluida super kritis.

Adalah suatu ekstraksi yang menggunakan fluida super kritis sebagai pelarut ekstraksi. Suatu zat dianggap sebagai fluida super kritis apabila temperatur maupun tekanannya sama atau melebihi temperatur dan tekanan kritisnya. Untuk beberapa zat misalnya CO₂ temperatur dan tekanan kritisnya ialah 31 °C dan 73 atmosfer (1050 psi).



Gambar 5.5. Diagram fasa untuk karbon dioksida menjadi super kritis pada 73 atm (1050 psi dan 31 oC

Fluida super kritis memiliki kerapatan (densitas) dan daya pelarutan yang sama dengan pelarut-pelarut cair, namun mempunyai karakteristik difusi yang sangat cepat dan viskositasnya sama dengan viskositas gas. Daya pelarutan yang mirip cairan serta difusi yang mirip gas ini menghasilkan kondisi yang ideal untuk mengekstraksi zat dari berbagai bahan dengan tingkat perolehan yang tinggi dalam waktu yang sangat singkat. Kerapatan fluida super kritis yang dapat divariasikan dan dikendalikan dengan mengatur tekanan, temperatur atau keduanya.

Ekstraksi ini memanfaatkan sifat khas dari CO₂ dimana gas ini bersifat nonpolar dan mudah mencair dengan memberikan tekanan, karena sifat non-polarnya tersebut gas CO₂ mudah melarutkan banyak senyawa organik yang pada umumnya bersifat non-polar pula. Daya larut CO₂ dapat ditingkatkan atau dikurangi dengan memvariasikan tekanan dan temperatur. Dengan meningkatkan tekanan dan temperatur kepolaran CO₂ dapat ditambah sehingga dapat melarutkan senyawa-senyawa yang lebih polar. Jika peningkatan tekanan dan

temperatur tidak cukup untuk menambah kepolaran sehingga tidak cukup untuk melarutkan zat, maka perlu ditambahkan sedikit pelarut lain "modifier" seperti metanol, isopropanol, asetonitril, air atau benzena.

Dibandingkan metode ekstraksi konvensional seperti Soxhlet, kecepatan cara ekstraksi fluida super kritis dapat berbeda secara nyata. Dibawah ini tabel perbandingan ekstraksi Soxhlet dengan fluida super kritis.

Tabel 5.1. Perbandingan waktu ekstraksi Soxhlet dengan fluida super kritis.

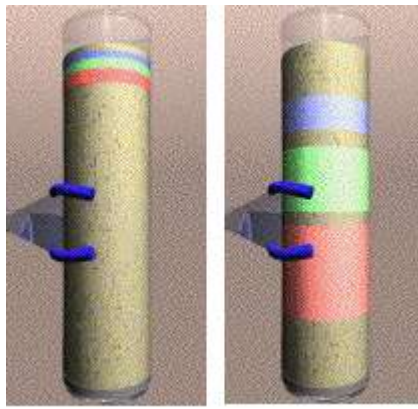
Zat yang diekstraksi	Waktu ekstraksi	
	Soxhlet	Fluida Super Kritis
Hidrokarbon aromatik/ PAH	24 jam	15 menit
Lilin (Wax)	16 jam	45 menit
Lemak	7 jam	10 menit
Alkana	48 jam	15 menit
Dioksan	20 jam	2 jam

Keuntungan yang didapat dari cara ekstraksi dengan fluida super kritis ini antara lain ialah :

1. Ekstraksi hanya memerlukan waktu yang sangat singkat antara 30 menit sampai 2 jam
2. Dapat menghasilkan persen ekstraksi yang mendekati 100 % sehingga seluruh zat dapat terekstrak seluruhnya dari matriknya.
3. Cara (teknik) analisisnya lebih sederhana dan biayanya relatif murah karena harga CO₂ yang murni jauh lebih murah dibandingkan pelarut-pelarut yang lain.
4. Sangat cocok untuk mengekstraksi zat yang tidak tahan panas.
5. Tidak membahayakan lingkungan karena CO₂ tidak beracun.

BAB VI KROMATOGRAFI

Kromatografi adalah proses pemisahan campuran berdasarkan pada perbedaan distribusi dari penyusun campuran antara dua fasa. Satu fasa yang tetap tinggal dalam sistem disebut **fasa diam**, sedangkan yang lain disebut **fasa gerak** karena selalu bergerak mengalir dalam sistem melalui celah-celah pada fasa diam. Aliran (gerakan) fasa gerak ini menyebabkan perbedaan migrasi penyusun campuran, sehingga campuran dapat terpisahkan.



Gambar 6.1 Kromatografi kolom

6.1 Macam Kromatografi

Kromatografi dapat dikelompokkan dalam beberapa macam, bergantung pada sudut mana kita memandangnya.

1. Berdasarkan jenis fasa gerak dan fasa diamnya.

Berdasarkan jenis fasa gerak dan fasa diamnya kromatografi dapat dikelompokkan sebagai berikut :

Fasa gerak	Gas		Cair	
Fasa diam	Cair	Padat	Cair	Padat
Nama	GLC	GSC	LLC	LSC
Mekanisme pemisahan	partisi	adsorpsi	partisi	adsorpsi

GLC = Gas Liquid Chromatography

- GSC = Gas Solid Chromatography
LLC = Liquid Liquid Chromatography
LSC = Liquid Solid Chromatography

Pada kromatografi dengan fasa gerak gas lebih sering disebut kromatografi gas, sedangkan yang fasa geraknya cairan disebut kromatografi cair.

2. Berdasarkan mekanisme pemisahan.

Berdasarkan mekanisme pemisahannya kromatografi dapat dibedakan sebagai berikut :

1. Kromatografi adsorpsi, meliputi GSC, LSC dan kromatografi lapis tipis (TLC).
2. Kromatografi partisi, meliputi LLC, GSC dan kromatografi kertas.
3. Pertukaran ion, meliputi resin penukar ion (ion-exchange).
4. Penyaringan/penapis molekul (size exclusion), meliputi molekuler sieve, GPC (Gel Permeation Chromatografi).
5. Perbedaan muatan listrik, meliputi elektro Phoresis, kromatografi Plasma.

3. Berdasarkan teknik pengerjaan.

Berdasarkan teknik pengerjaannya kromatografi dapat dibedakan :

1. Kromatografi kolom
2. Kromatografi lapis tipis (TLC = Thin Layer Chromatography)
3. Kromatografi kertas
4. Kromatografi Gel
5. Elektrophoresis
6. Kromatografi Plasma

Didalam praktek penyebutan nama tersebut sangat rancu (campur aduk) sehingga dapat membingungkan bagi yang tidak memahami masalah kromatografi dengan baik.

6.2 Teori Kromatografi

Perbedaan migrasi masing-masing penyusun campuran berhubungan erat dengan perbedaan kecepatan gerak dari masing-masing senyawa sepanjang kolom kromatografi.

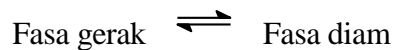
Senyawa yang bergerak paling cepat akan keluar dari kolom paling awal, sedangkan yang bergerak paling lambat akan keluar dari kolom paling akhir. Tanpa ada perbedaan migrasi maka senyawa-senyawa penyusun campuran tidak mungkin dapat dipisahkan.

Ada dua buah teori yang dapat digunakan untuk menjelaskan proses pemisahan pada kromatografi.

1. Teori Pelat
2. Teori Laju

1. Teori Pelat oleh Martin dan Singe (1941)

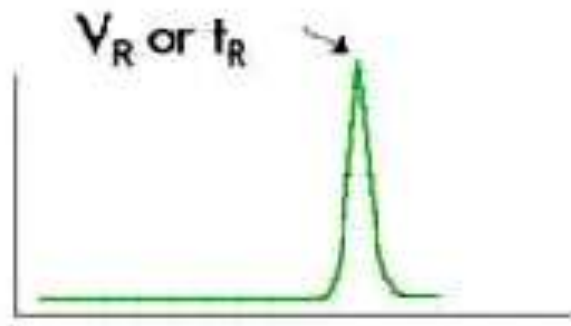
Menurut teori ini, didalam kolom kromatografi digambarkan adanya lapisan-lapisan imajiner yang tebalnya sama didalam kolom kromatografi yang disebut sebagai "Pelat". Pada setiap pelat terjadi kesetimbangan distribusi antara senyawa-senyawa penyusun campuran yang dibawa oleh fasa gerak dengan fasa diam, sehingga didalam kolom terjadi pemisahan. Proses ini dianggap sama dengan hukum distribusi didalam teori ekstraksi.



Jumlah pelat teori didalam kolom merupakan ukuran efisiensi suatu kolom dan dinyatakan dengan **N** yang dapat dirumuskan sebagai berikut :

$$N = 16 \left(\frac{V_r}{W} \right)^2$$

Dimana V_r = volume retensi (volume penahanan) yaitu waktu dari saat campuran mulai dimasukkan dalam kolom sampai mulai keluar dari kolom sehingga terbentuk puncak kromatogram. Sedangkan W adalah lebar yang diukur pada bagian dasar suatu kromatogram.



Gambar 6.2. Kromatogram yang terdiri dari satu komponen senyawa.

Semakin banyak jumlah pelat, maka kolom semakin efisien. Pada prakteknya yang lebih sering digunakan untuk menyatakan efisiensi suatu kolom adalah **HETP** (Hight Equivalent of a Theoretical Plate) yang dirumuskan sebagai berikut :

$$h = \text{HETP} = \frac{L}{N} = \frac{L}{16} \left(\frac{W}{V_r} \right)^2$$

Jika harga h kecil, maka N semakin besar yang berarti kolom semakin efisien.

2. Teori Laju oleh Van Deemter (1956).

Teori ini menerangkan bagaimana pelebaran pita dari suatu kromatogram dapat terjadi. Hal ini menurut Van Deemter disebabkan oleh beberapa faktor.

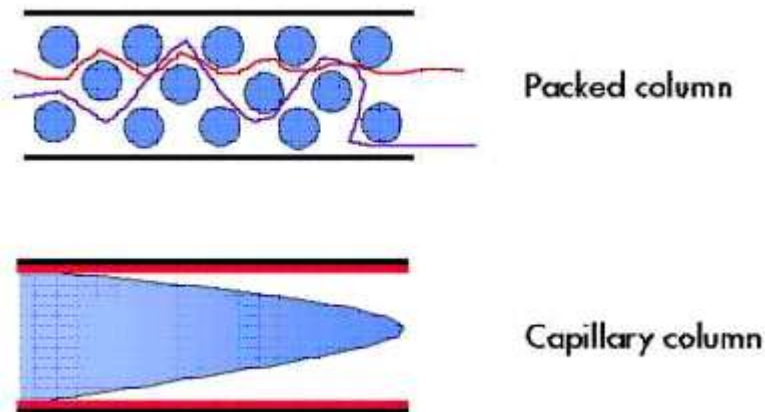
1. Difusi normal (difusi longitudinal).

Peristiwa ini terjadi karena adanya kecenderungan suatu zat untuk berdifusi apabila ada perbedaan konsentrasi didalam kolom. Disamping itu molekul-molekul zat suatu saat sebagian berada didalam fasa gerak dan sebagian lagi berada di dalam fasa diam. Kecepatan difusi molekul-molekul zat yang berada di dalam fasa gerak lebih cepat dari pada yang berada di dalam fasa diam. Hal ini menyebabkan molekul-molekul zat yang berada di dalam fasa diam akan tertahan didalam kolom

lebih lama dibandingkan yang berada didalam fasa gerak. Karena tidak seragamnya kecepatan difusi inilah yang menyebabkan melebarnya pita kromatogram yang dihasilkan.

2. Difusi Eddy

Difusi ini terjadi karena adanya perbedaan kecepatan aliran fasa gerak ketika melewati jalur-jalur (rongga-rongga) didalam kolom. Hal ini disebabkan oleh ketidak seragaman ukuran butiran bahan kolom, sehingga ada jalur yang lebih pendek dan ada jalur yang lebih panjang dan sempit. Fasa gerak yang melewati jalur yang pendek dan lebar akan berdifusi lebih cepat dari pada yang melewati jalur sempit dan panjang.



Gambar 6.3. Difusi eddy dalam kolom kromatografi

3. Faktor perpindahan massa

Peristiwa pelebaran pita ini terjadi karena tidak adanya kesetimbangan distribusi molekul zat pada fasa diam dan fasa gerak, sehingga proses pemisahan tidak terjadi. Hal ini biasanya terjadi karena aliran fasa gerak yang terlalu cepat.

Didalam prakteknya ketiga peristiwa tersebut terjadi secara bersamaan sehingga oleh Van Deemter nilai HETP dirumuskan sebagai berikut :

$$\text{HETP} = A + B/\mu + C\mu$$

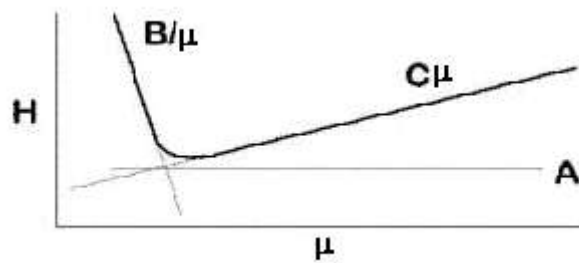
Dimana :
 A = faktor difusi Eddy
 B = faktor difusi longitudinal
 C = faktor perpindahan massa
 μ = kecepatan aliran fasa gerak

Rumusan ini diperbarui oleh S.J. Hawkes (1983) menjadi :

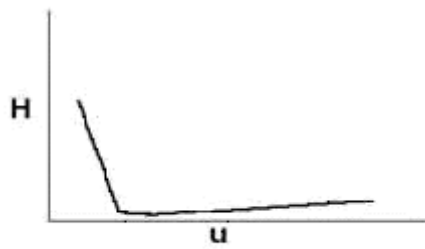
$$\text{HETP} = B/\mu + C_s\mu + C_m\mu$$

Dimana :
 B/μ = difusi longitudinal
 $C_s\mu$ = transfer massa dari dan ke fasa diam cairan atau padat
 $C_m\mu$ = transfer massa dalam fasa gerak

Jika dibuat kurva antara nilai h dan μ maka didapatkan hasil seperti gambar dibawah ini



Gambar 6.4 Kurva antara HETP dan laju aliran fasa gerak pada kromatografi cair.



Gambar 6.5 Kurva antara HETP dan laju aliran fasa gerak pada kromatografi gas.

Dari kedua kurva ini di dapatkan bahwa, nilai HETP yang minimum didapat dari nilai laju yang mendekati minimum pula. Jika laju diperbesar maka efisiensi kolom akan semakin kecil atau dengan kata lain pemisahan menjadi kurang baik, sebab waktu kontak antara komponen yang dipisahkan dengan fasa diam relatif menjadi singkat dan senyawa dalam komponen menjadi tidak terpisahkan. Didalam kromatografi cair kenaikan laju ini sangat tajam, artinya dengan menambah sedikit laju fasa gerak dapat menyebabkan efisiensi kolom berkurang sangat besar.

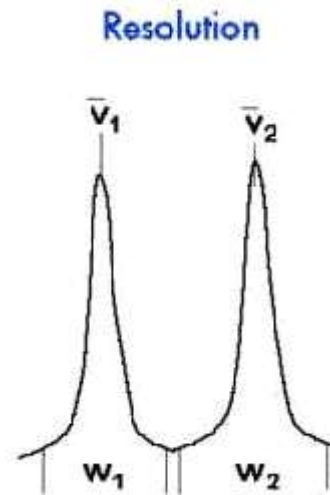
6.3 Resolusi (Tingkat pemisahan)

Pada prakteknya kemampuan suatu kolom untuk memisahkan dua komponen, tidak dapat dilihat dari nilai HETP-nya. Karena nilai HETP diukur dari **waktu retensi** (penahanan di dalam kolom) dan pelebaran puncak dari "satu" kromatogram saja. Untuk mengukur pemisahan dua buah puncak kromatogram dipakai pengertian "tingkat pemisahan" (resolusi puncak) yang dirumuskan sebagai berikut :

$$R_s = \frac{2d}{W_1 + W_2} = \frac{2(tr_2 - tr_1)}{W_1 + W_2}$$

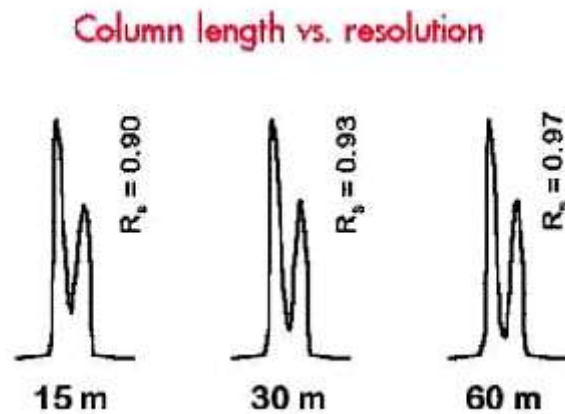
Dimana : W_1 dan W_2 = lebar puncak 1 dan 2 yang diukur pada dasar puncak kromatogram.

tr_1 dan tr_2 = waktu retensi dari puncak 1 dan puncak 2



Gambar 6.6. Kurva antara HETP dan laju aliran fasa gerak pada kromatografi gas.

Jika harga $R_s = 1$ maka kedua puncak terpisah cukup baik karena hanya 2% antara puncak 1 dan puncak 2 yang saling tumpang tindih.



Gambar 6.7. Harga R_s terhadap panjang kolom pada dua buah kromatogram.

6.4 Retensi (penahanan didalam kolom/ t_r)

Jika kecepatan aliran fasa gerak dalam kolom adalah μ (cm/det) maka kecepatan rata-rata komponen senyawa X yang dipisahkan μ_x . Harga μ_x ini bergantung pada harga μ dan fraksi R molekul X dalam fasa gerak.

$$\mu_x = \mu \cdot R$$

Jika fraksi molekul X dalam fasa gerak adalah nol berarti tidak ada migrasi dan $\mu_x = 0$, jika fraksi molekul X dalam fasa gerak = 1 maka semua molekul X ada didalam fasa gerak, ini berarti molekul X akan melalui kolom dengan kecepatan sama dengan kecepatan fasa gerak dan $\mu_x = \mu$ sehingga didapatkan rumusan :

$$\mu_x = \frac{\mu}{1+k}$$

Dimana k adalah faktor kapasitas yang harganya sebanding dengan jumlah mol molekul X dalam fasa diam dibanding dengan jumlah mol molekul X didalam fasa gerak.

Harga μ_x dapat dihubungkan dengan waktu retensi t_r (detik) dan panjang kolom L (cm) sehingga,

$$t_r = \frac{L}{\mu_x}$$

t_r waktu retensi (waktu penahanan di dalam kolom)

Sedangkan untuk senyawa yang tidak tertahan di dalam kolom $t_r = 0$ atau ditulis t_0

$$t_0 = \frac{L}{\mu}$$

Penggabungan dua persamaan t_r dan t_0 didapat :

$$t_r = \frac{\mu t_0}{\mu_x} \quad \text{atau} \quad t_r = t_0 (1+k')$$

Harga t_r dari masing-masing senyawa sangat khas untuk senyawa yang bersangkutan, dan harga t_r ini merupakan dasar penggunaan kromatografi untuk tujuan analisis kualitatif. Harga t_0 biasa digunakan suatu senyawa yang tidak mengalami penahanan di dalam kolom misalnya udara.

Kadang-kadang retensi diukur dalam satuan volume yang disebut Volume retensi (V_r). Volume retensi adalah volume fasa gerak yang diperlukan untuk mengelusi senyawa X. Volume retensi V_r (ml) sama dengan t_r (detik) dikali kecepatan aliran F dari fasa gerak yang melalui kolom.

$$V_r = t_0 \cdot F$$

Maka volume total fasa gerak yang terdapat dalam kolom adalah :

$$V_m = t_0 \cdot F$$

Dari kedua persamaan didapat :

$$V_r = V_m \cdot t_r / t_0$$

$$V_m = (1 + k')$$

Volume retensi kadang-kadang lebih disukai daripada t_r sebab t_r dapat berubah dengan berubahnya kecepatan aliran atau F, sedangkan V_r tidak bergantung pada F.

6.5 Faktor yang mempengaruhi resolusi

Jika dua buah campuran zat dimasukkan dalam kolom kromatografi, maka keberhasilan terjadinya pemisahan sangat dipengaruhi oleh beberapa faktor. Efisiensi kolom dinyatakan dengan besarnya nilai N, jika waktu retensi zat pertama t_{r1} dan waktu retensi zat kedua dengan t_{r2} maka resolusi dua buah puncak dapat dirumuskan dengan:

$$N = 16 \left(\frac{t_r}{W} \right)^2$$

$$t_{r1} = t_0 (1 + k_1')$$

$$t_{r2} = t_0 (1 + k_2')$$

$$R_s = \frac{2(t_{r2} - t_{r1})}{W_1 + W_2}$$

Jika $t_{r1} = t_{r2}$ maka $W_1 = W_2$ dan didapatkan :

$$R = \frac{1}{4} (\mu - 1) \mu N \left(\frac{k'}{1 + k} \right)$$

Dimana :

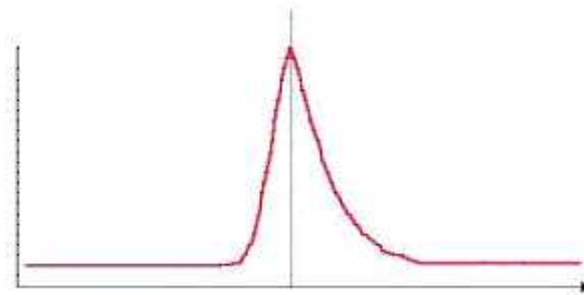
μ = Adalah faktor pemisahan yang dipengaruhi oleh susunan fasa gerak dan fasa diam dalam sistem kromatografi. Jadi dalam hal ini harus diperhatikan kepolaran, daya adsorpsi, ukuran pori dari fasa diam terhadap komponen yang dipisahkan.

N = Ukuran panjang kolom, semakin panjang kolomnya maka pemisahan juga semakin baik, tetapi kolom yang terlalu panjang menyebabkan waktu retensi menjadi sangat besar ini berarti waktu analisis menjadi sangat lama.

k' = Berhubungan dengan μ (kecepatan aliran fasa gerak), semakin cepat aliran fasa gerak maka interaksi antara komponen yang dipisahkan dengan fasa diam semakin singkat sehingga pemisahan menjadi kurang baik.

6.6 Puncak berekor (Tailing)

Pada kromatogram yang baik setiap puncak merupakan kurva distribusi Gauss yang simetris, tetapi dalam kenyataannya mendapatkan puncak yang demikian sangatlah sulit. Pada umumnya puncak kromatogram yang didapat terjadi kelainan yang disebut sebagai puncak berekor (tailing). Jika didapatkan bentuk puncak yang demikian maka harus dilakukan usaha untuk memperbaikinya dengan cara mencari kondisi analisis yang lebih optimum.



Gambar 6.8 Kromatogram yang berekor (tailing)

6.7 Analisis kualitatif

Pada perkembangan lebih lanjut teknik kromatografi disamping dapat digunakan untuk memisahkan atau memurnikan dapat pula digunakan untuk analisis kualitatif dan analisis kuantitatif.

Untuk analisis kualitatif dasarnya adalah waktu retensi atau volume retensi setiap senyawa adalah berbeda-beda dan ini merupakan sifat khas dari masing-masing senyawa. Dengan membandingkan t_r atau V_r senyawa dalam sampel yang dianalisis dengan t_r atau V_r suatu senyawa standar (senyawa yang telah diketahui) maka senyawa dalam sampel dapat ditentukan. Suatu cara analisis kualitatif yang lebih akurat dapat dilakukan dengan cara menambahkan senyawa yang diketahui (standar) ke dalam sampel yang dianalisis. Kemudian dibuat kromatogram dari sampel asli dan kromatogram dari sampel yang telah ditambahkan senyawa standar. Kedua kromatogram ini dibandingkan, jika didalam kromatogram sampel yang telah ditambah senyawa standar terdapat penambahan puncak baru berarti didalam

sampel tersebut tidak terdapat senyawa standar tersebut. Tetapi jika didalam kromatogram sampel yang ditambah senyawa standar tersebut terdapat puncak yang bertambah tingginya (luasnya) berarti puncak tersebut merupakan puncak dari senyawa standar ditambah senyawa sejenis yang terdapat di dalam sampel. Cara ini sering disebut sebagai "*penambahan standar dalam*" dan cara ini merupakan cara yang paling akurat didalam analisis kualitatif dengan kromatografi. Hanya saja untuk mencari senyawa standar merupakan suatu hal yang cukup sulit, karena disamping senyawa standar tersebut harus mempunyai kemurnian yang tinggi juga tidak (belum tentu) seluruh senyawa standar tersedia dilaboratorium atau dipasaran. Seandainya ada dipasaran, harganya sangat mahal. Saat ini telah tersedia bermacam-macam senyawa standar yang dijual oleh pabrik, dapat berupa senyawa murni atau campuran beberapa senyawa standar yang sifatnya hampir sama dan masing-masing diketahui macamnya, waktu retensinya dan kadarnya dengan pasti.

6.8 Analisis kuantitatif

Analisis kuantitatif didasarkan pada pengukuran tinggi puncak atau luas puncak suatu kromatogram dibandingkan dengan kromatogram suatu senyawa standar yang telah diketahui kadarnya. Tinggi puncak atau luas puncak suatu kromatogram sebanding dengan kadar senyawa yang membentuk kromatogram tersebut.

1. Metode pengukuran tinggi puncak.

Tinggi puncak suatu kromatogram akan sebanding dengan kadar senyawa yang membentuk kromatogram tersebut. Pengukuran tinggi puncak didasarkan pada rumus pengukuran tinggi suatu segitiga, yaitu suatu garis tegak lurus dari titik tengah alas kromatogram sampai dengan perpotongan sisi segitiga dari kromatogram tersebut. Dalam hal ini untuk kromatogram yang puncaknya berbentuk tumpul harus dilakukan perpanjangan garis sehingga akan memberikan kesalahan. Cara pengukuran kuantitatif dengan membandingkan tinggi puncak akan memberikan hasil yang baik jika bentuk puncak yang dibandingkan tingginya mempunyai lebar dasar yang sama.

2. Metode pengukuran luas puncak.

Cara pengukuran luas puncak secara umum dapat memberikan hasil pengukuran yang lebih akurat jika dibandingkan dengan cara pengukuran tinggi puncak, sebab cara luas puncak tidak dipengaruhi oleh perbedaan bentuk kromatogram yang diukur. Luas puncak kromatogram sebanding dengan kadar suatu senyawa yang membentuk kromatogram tersebut. Luas puncak diukur seperti jika menghitung luas suatu segitiga yaitu,

$$\text{Luas puncak kromatogram} = \frac{1}{2} \times \text{alas} \times \text{tinggi}$$

Alas adalah panjang garis dasar dari kromatogram yang akan dihitung luasnya, sedangkan tinggi dihitung dari garis tegak lurus dari titik tengah kromatogram yang memotong perpanjangan sisi segitiga. Rumusan ini akan memberikan hasil yang baik jika kromatogramnya berbentuk lancip (runcing), tetapi bila kromatogramnya berbentuk tumpul maka cara ini akan memberikan kesalahan yang cukup besar. Cara lain yang lebih sering dilakukan ialah dengan menghitung luas dengan rumus,

$$\text{Luas puncak kromatogram} = \text{tinggi} \times \text{lebar pada } \frac{1}{2} \text{ puncak}$$

Tinggi dihitung dari garis yang tegak lurus dari titik tengah kromatogram sampai dengan perpotongan garis perpanjangan sisi puncak kromatogram. Sedangkan lebar pada $\frac{1}{2}$ puncak adalah panjang garis yang dihitung pada titik tengah tinggi kromatogram dengan perpotongan sisi-sisi kromatogram. Perhitungan dengan cara ini akan memberikan hasil yang sangat baik walaupun lebar atau bentuk kromatogram tidak seragam.

3. Metode gunting dan timbang.

Cara pengukuran kuantitatif berikut ini adalah cukup akurat dan praktis. Pada dasarnya cara ini adalah sama dengan metode pengukuran luas puncak, hanya cara pengukuran luasnya yang berbeda. Kromatogram yang telah digambarkan pada kertas digunting sesuai bentuknya, kemudian guntingan-guntingan kertas kromatogram ini ditimbang. Berat dari masing-masing guntingan kromatogram ini akan sebanding dengan kadar senyawa yang membentuk kromatogram tersebut. Kekurangan cara ini adalah adanya

ketidak seragaman ketebalan kertas merupakan sumber kesalahan dan kromatogram yang telah digunting tidak dapat digunakan lagi.

4. Metode Integrator

Integrator adalah peralatan elektronik yang sering dijumpai pada peralatan kromatografi yang modern. Integrator ini akan mengubah tanda-tanda listrik dari detektor menjadi suatu gambaran kromatogram sekaligus menghitung luas kromatogram yang dibentuk secara elektronik. Dengan peralatan integrator ini maka segalanya akan menjadi mudah karena dapat diatur sesuai apa yang kita inginkan. Perhitungan kuantitatif dapat dipilih berdasarkan tinggi puncak atau luas puncak, bahkan kromatogram yang kurang baikpun dapat diubah menjadi kromatogram yang sangat baik dengan suatu fasilitas yang disebut "manipulator". Perhitungan konsentrasi yang cukup rumit atau pembuatan laporan hasil pengukuran dapat sekaligus dilakukan oleh alat ini.

6.9 Kromatografi Cairan

Yang dimaksud kromatografi cairan adalah kromatografi dengan fasa geraknya zat cair, dalam hal ini meliputi :

1. Kromatografi cair-cair (kromatografi partisi)
2. Kromatografi cair-padat (kromatografi adsorpsi)
3. Kromatografi penukar ion (ion exchange)
4. Kromatografi penapis molekul (size exclusion, kromatografi gel)
5. Kromatografi planar (kertas, lapis tipis/TLC , elektroforesis)

1. Kromatografi cair-cair.

Kromatografi ini sering disebut kromatografi partisi-cairan, sebab proses pemisahan di dalam kolom dapat terjadi karena terpartisinya komponen zat yang dipisahkan didalam fasa diam dan fasa gerak yang berupa cairan. Ada dua macam sistem penggunaan dalam kromatografi cair-cair,

a. Kromatografi fasa normal (normal phase).

Dalam sistem ini digunakan **fasa gerak non polar** misalnya Heksana atau isopropil-eter, dan **fasa diamnya sangat polar** misalnya Trietilen-glikol atau air. Cara ini biasa digunakan untuk memisahkan senyawa yang polar, sebab senyawa polar akan tertahan lebih lama didalam kolom yang polar, sedangkan senyawa yang non-polar akan keluar lebih awal dari dalam kolom. Dalam sistem ini semakin polar fasa gerak yang digunakan maka komponen yang dipisahkan akan semakin cepat keluar dari dalam kolom.

b. Kromatografi fasa terbalik (Reversed phase).

Dalam sistem ini digunakan **fasa gerak polar** misalnya, air, metanol atau asetonitril, sedangkan **fasa diamnya non polar** misalnya Hidrokarbon (C-18) oktadekana. Cara ini biasa digunakan untuk memisahkan senyawa-senyawa non polar, senyawa non-polar akan tertahan lebih lama di dalam kolom yang non-polar pula sedangkan senyawa yang polar akan cepat keluar dari dalam kolom. Semakin polar fasa geraknya maka komponen yang dipisahkan akan semakin lama tertahan di dalam kolom.

1) Pembuatan fasa diam.

Kromatografi cair-cair menggunakan fasa gerak cair dan fasa diam cair pula. Agar fasa diam yang berupa cairan tersebut dapat tetap tinggal di dalam kolom maka fasa diam ini harus dilapiskan secara tipis di dalam permukaan dinding kolom atau permukaan zat padat berpori yang disebut sebagai "zat padat pendukung". Pelapisan ini dapat hanya secara mekanik, dimana permukaan dinding kolom atau zat padat pendukung dibasahi dengan fasa diam sehingga permukaannya dilapisi secara tipis oleh fasa diam. Cara ini mengandung resiko, bahwa fasa diam suatu saat dapat terelusi (terbawa) keluar oleh aliran fasa gerak sehingga kolom menjadi rusak. Untuk menghindari hal ini pelapisan fasa diam sebaiknya melalui ikatan kimia jadi fasa diam bereaksi dengan permukaan kolom atau permukaan zat padat pendukung, sehingga fasa diam dapat terikat kuat dalam kolom.

Zat padat pendukung sebaiknya dipilih yang berpori relatif besar dan tidak bereaksi dengan komponen yang dipisahkan. Hal ini untuk mencegah terjadinya

adsorpsi komponen-komponen yang dipisahkan oleh zat padat pendukung sehingga kurva kromatogram menjadi lebar. Zat padat pendukung yang sering digunakan ialah : Tanah diatomae, silika, alumina, zeolite atau resin polimer yang berpori. Sedangkan fasa diam yang digunakan dapat dipilih sesuai dengan urutan kepolarannya ialah : Hidrokarbon alifatik < Olefin < Hidrokarbon aromatik < Halida < sulfida < eter < senyawa nitro < Ester, aldehida, keton < Alkohol, amina < sulfon < sulfoxida < amida < asam karboksilat < air.

2) Cara pembuatan kolom.

Agar fasa diam yang berupa cairan dapat melapisi secara merata dipermukaan zat padat pendukung, maka fasa diam ini kita larutkan di dalam suatu pelarut yang mudah menguap. Sebaiknya zat padat pendukung harus dibuat dalam ukuran yang tertentu (antara 50 μm - 200 μm), dengan cara digerus dan diayak (disaring) sehingga didapatkan ukuran butiran yang seragam, setelah itu zat padat pendukung dikeringkan. Setelah kering zat padat pendukung dicampurkan dengan larutan fasa diam dalam sebuah gelas kimia, sambil dilakukan pengadukan terus menerus. Campuran ini didiamkan selama 1 malam agar larutan dapat masuk keseluruhan pori-pori zat padat pendukungnya. Kemudian dapat dilakukan penyaringan atau didekantasi untuk memisahkan pelarutnya. Zat padat pendukung yang telah dilapisi dengan fasa diam ini dikeringkan dengan cara dibiarkan dalam ruangan terbuka atau dalam oven untuk menghilangkan sisa pelarutnya yang masih tertinggal, kemudian siap diisikan di dalam kolom.

3) Pemilihan fasa gerak.

Pada pemilihan fasa gerak harus diperhatikan hal sebagai berikut:

- (1) Fasa gerak tidak boleh tercampur dengan fasa diam.
- (2) Harus mempunyai kekentalan yang rendah agar dapat mengalir dalam kolom dengan lancar.
- (3) Harganya relatif murah.
- (4) Tidak beracun.

5) Kemurniannya tinggi dan stabil.

Untuk pemilihan urutan kepolarannya dapat dipilih seperti pada pemilihan fasa diam.

2. Kromatografi cair-padat.

Kromatografi ini merupakan jenis kromatografi yang tertua, disebut juga kromatografi adsorpsi karena proses pemisahan di dalam kolom disebabkan adanya adsorpsi oleh fasa diamnya. Kromatografi jenis ini hanya baik untuk pemisahan senyawa-senyawa tertentu saja, pada umumnya senyawa yang dipisahkan harus dapat larut dalam pelarut organik. Senyawa tersebut berat molekulnya tidak terlalu besar, jika berat molekulnya lebih besar dari 2000 biasanya tidak dapat dipisahkan dengan cara ini.

a. Fasa diam.

Agar daya adsorpsi fasa diamnya besar, maka fasa diamnya harus mempunyai pori-pori yang banyak (polikuler). Fasa diam ini biasanya diberi nama sesuai rumus kimianya misalnya Silika, Alumina dan sebagainya. Fasa diamnya dapat bersifat polar misalnya, oksida-oksida anorganik seperti, Silika, Alumina, Magnesia, Magnesium silikat, sedangkan yang kurang polar adalah karbon aktif.

Fasa diam dapat bersifat basa misalnya, Alumina, Magnesia, sedangkan yang bersifat asam misalnya, Silika, Florisil. Penyerap yang bersifat asam lebih menahan komponen yang bersifat basa misalnya, Amina aromatik dan alifatik. Penyerap basa lebih menahan komponen yang bersifat asam misalnya, turunan Pirol, Fenol, Tiofenol dan asam karboksilat. Disamping hal tersebut penyerap juga menunjukkan selektifitas yang khas untuk senyawa tertentu misalnya, Alumina sangat baik untuk memisahkan isomer-isomer hidrokarbon aromatik. Magnesia sangat baik untuk memisahkan hidrokarbon aromatik polisiklik, misalnya ester-ester kolesterol dan ester-ester alkohol lemak.

Hal yang penting dalam pemilihan fasa diam adalah luas permukaan penyerap, semakin besar luas permukaan penyerap, berarti semakin besar pula kapasitas penyerapan dan lebih menahan semua senyawa. Penyerap berpori harus mempunyai luas permukaan antara 200 - 400 m²/gram. Disamping hal tersebut yang

perlu diperhatikan ialah kandungan air dalam penyerap. Penyerap yang terlalu kering tidak baik digunakan karena daya adsorbsinya yang besar, sehingga cenderung akan menyerap secara permanen pada beberapa senyawa tertentu, sehingga efisiensi kolom menjadi rendah dan retensi (penahanan) menjadi berubah-ubah. Untuk menghindari hal tersebut perlu dilakukan **deaktifasi** terhadap fasa diam dengan menambahkan sejumlah tertentu air.

Cara melakukan deaktifasi.

Mula-mula fasa diam ditimbang sejumlah tertentu kemudian dipanaskan dalam oven pada temperatur tertentu dimana seluruh air kristalnya diharapkan dapat keluar sehingga benar-benar kering. Misalnya, Silika pada temperatur 125° - 150°C sedangkan Alumina antara 200° - 400°C . Pemanasan dilakukan paling sedikit 5 jam, setelah itu masih dalam keadaan panas pindahkan dalam desikator dan diamkan hingga dingin. Setelah dingin, pindahkan dalam suatu botol yang dapat ditutup dengan rapat, kemudian tambahkan sejumlah tertentu air yang telah diperhitungkan jumlahnya (misalnya dalam jumlah % berat). Jumlah air yang ditambahkan ini bergantung dari keaktifan yang diinginkan, semakin banyak airnya fasa diam tersebut semakin kurang aktif. Setelah ditambahkan air tutup rapat botol tersebut dan kocoklah hingga tidak ada fasa diam yang menggumpal lagi, simpanlah fasa diam dalam botol tertutup tersebut sedikitnya 8 jam, untuk memberi kesempatan agar terjadi kesetimbangan yang merata antara air dengan fasa diam tersebut. Fasa diam yang telah dideaktifasi ini siap diisikan dalam kolom.

b. Fasa gerak.

Pemilihan pelarut (fasa gerak) merupakan salah satu hal yang terpenting. Urutan kepolaran fasa gerak dapat dilihat pada kromatografi cair-cair. Kadang-kadang agar dihasilkan pemisahan yang lebih baik maka digunakan campuran pelarut. Dengan mencampur dua macam pelarut atau lebih maka dapat diatur kepolaran fasa gerak sehingga dapat diperoleh kepolaran yang sesuai dan pemisahan dapat berhasil dengan baik. Biasanya, untuk memperoleh komposisi yang tepat dari campuran beberapa pelarut dapat dilakukan dengan cara coba-coba.

c. Kromatografi cair konvensional

Kromatografi cair konvensional biasa digunakan kolom gelas dengan diameter 1 - 5 cm dan panjang kolom antara 25 - 500 cm. Karena aliran fasa gerak hanya berdasarkan gravitasi, maka pemisahan dengan cara ini memerlukan waktu yang lama, dari beberapa jam hingga beberapa hari. Ukuran diameter zat padat pendukung sebagai bahan kolom antara 50 - 200 μm , jika terlalu kecil maka aliran fasa gerak akan terhambat, tetapi jika terlalu besar pemisahan menjadi tidak baik. Untuk membantu menambah kecepatan aliran fasa gerak, dapat ditambahkan pompa hisap, tetapi harus diingat bahwa mempercepat aliran fasa gerak dapat mengurangi efisiensi kolom.

d. Kromatografi cair modern/ HPLC (High Performance Liquid Chromatography).

Berbagai macam nama yang bervariasi digunakan untuk menggambarkan pemakaian sistem baru dalam kromatografi cair seperti :

- 1) High Speed Liquid Chromatography (HSLC)
- 2) High Efficiency Liquid Chromatography (HELIC)
- 3) High Pressure Liquid Chromatography (HPLC)

Ketiga sistem ini kemudian digabung ke dalam sistem yang lebih modern yaitu High Performance Liquid Chromatography. Sistem ini dibuat mirip dengan kromatografi gas (GC) yang terdiri dari fasa diam (stationer) dengan permukaan aktifnya berupa padatan, larutan, resin penukar ion atau polimer berpori. Fasa diam ini ditempatkan pada kolom serta dialiri fasa gerak (mobil) cair dengan aliran yang diatur oleh suatu pompa.

Sejumlah senyawa organik yang tidak stabil dan mudah menguap, dapat dianalisis oleh HPLC dengan hasil yang baik tanpa kesulitan. Analisis dengan HPLC dilakukan pada temperatur rendah, serta adanya kompetisi 2 fasa (gerak dan diam) dibandingkan dengan GC yang hanya satu fasa (fasa diam), maka HPLC dapat melakukan pemisahan yang tidak mungkin dilakukan oleh GC. Selain itu adanya

berbagai macam detektor yang dapat dipilih sesuai dengan jenis dan sifat senyawaan menambah selektivitas HPLC.

Keunggulan HPLC dari kromatografi cair lainnya adalah :

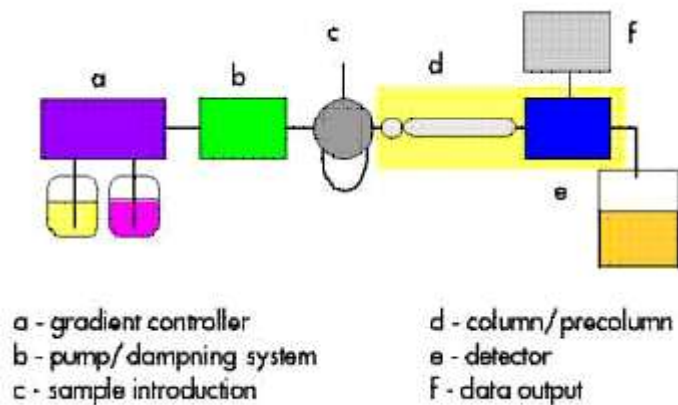
- 1) Kolom HPLC dapat dipakai berulang kali tanpa perlu diregenerasi (diperbarui).
- 2) Tercapainya pemisahan yang memuaskan pada kolom.
- 3) Peralatan HPLC dapat dioperasikan secara otomatis dan kuantitatif.
- 4) Waktu analisis yang relatif singkat.
- 5) Untuk keperluan preparatif (pemurnian) dapat dilakukan dalam skala besar.

(1) Peralatan

Peralatan HPLC secara prinsip terdiri dari : tempat pelarut, pompa, tempat injeksi sampel, kolom, detektor dan rekorder. Seluruh peralatan ini pada umumnya dapat dikendalikan oleh sistem pengatur, yang memungkinkan alat dapat bekerja dengan sendirinya. Bahkan pada beberapa merek alat HPLC sering dilengkapi pula dengan "auto-sampler" sehingga injeksi sampel dapat dilakukan oleh alat secara otomatis sesuai dengan yang diinginkan. Gambar 6.10 menunjukkan skema alat HPLC.

(2) Fasa mobil (pelarut)

Pengukuran dengan HPLC membutuhkan cukup banyak pelarut, sebelum pelarut digunakan harus dilakukan "degassing" untuk mengeluarkan gas terlarut yang tidak diinginkan. Adanya gas dalam pelarut kemungkinan dapat bereaksi dengan fasa gerak atau fasa stationernya, selain itu dapat mengganggu kerja detektor. Disamping itu fasa gerak harus bebas dari partikel-partikel debu, adanya partikel-partikel kecil yang terbawa kedalam pompa atau masuk ke dalam kolom akan mempercepat rusaknya pompa atau menyumbat kolom sehingga memperpendek umur peralatan tersebut. Fasa gerak ini harus disaring dengan penyaring khusus yang diameter porinya $\pm 5 \mu\text{m}$.



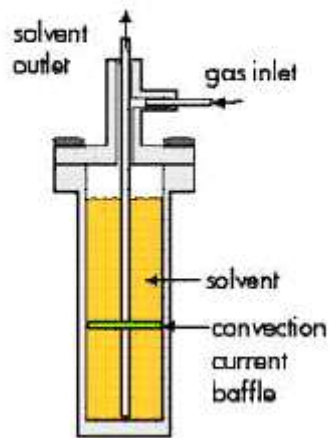
Gambar 6.9. Skema peralatan HPLC.

(3) Sistem pompa

Perkembangan sistem pompa merupakan satu faktor utama dalam sistem kromatografi modern, dan merupakan komponen yang terpenting. Ada 2 jenis pompa yang mendasari pemakaiannya yaitu : tekanan tetap dan volume tetap. Pada pompa dengan tekanan tetap, tekanan dilakukan dengan memberikan gas inert, sehingga fasa mobil dapat mengalir dengan tekanan yang konstan. Hal ini berakibat pada volume aliran fasa mobil yang melewati kolom tidak tetap sehingga agak sulit memperoleh hasil yang akurat dan pengulangannya rendah.

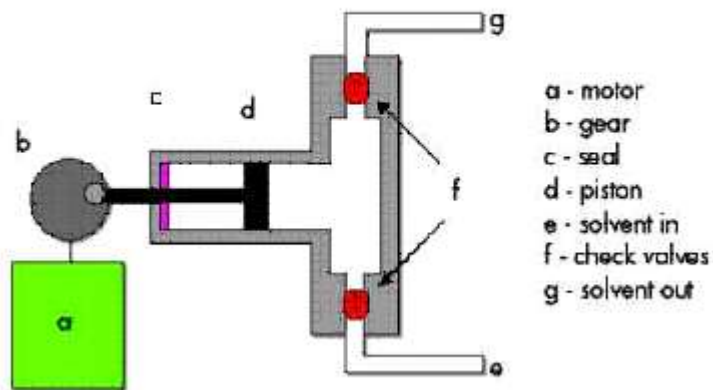
Pada aliran fasa mobil dengan volume tetap terjadi perubahan permeabilitas pada sistem karena perubahan viskositas pada fasa mobil (perubahan temperatur atau perubahan komposisi) dapat dihilangkan oleh adanya volume aliran yang selalu tetap. Perubahan aliran dapat berakibat buruk pada waktu retensi, resolusi dan memberikan "base-line" yang tidak stabil. Gambar 6.11 menunjukkan beberapa sistem pompa yang sering digunakan dalam HPLC.

Direct pressure pump



Gambar 6.10 Pompa dengan tekanan konstan, tekanan dihasilkan dari tangki gas yang berisi N_2 atau H_2 .

Reciprocating pump



Gambar 6.11. Pompa yang dapat digunakan untuk tekanan konstan atau aliran konstan, karena menggunakan dua buah piston yang digerakkan oleh motor listrik yang dapat diatur gerakannya secara tepat.

(4) Pengendali aliran ("Flow Controller")

Pengendali aliran dapat menstabilkan aliran fasa mobil akibat adanya perubahan tekanan gas, temperatur dan perubahan viskositas. Di dalam kromatografi gas umumnya masalah elusi terjadi ketika berlangsung pemrograman

temperatur. Sedangkan dalam kromatografi cair terjadi sedikit perubahan terhadap pemisahan ketika elusi "Isokratik". Pada pemrograman pelarut (Gradien elusi), terjadi perubahan komposisi pelarut hingga terjadi pemisahan yang diikuti dengan perubahan yang kuat pada kepolaran, pH atau kuat ion dari pelarut.

Isokratik adalah cara pemrograman aliran fasa mobil yang hanya memerlukan 1 macam komposisi pelarut baik pelarut tunggal maupun pelarut campuran. Jika digunakan 2 jenis pelarut maka diperlukan 2 buah pompa untuk mengatur pelarut agar komposisinya tetap hingga selesai pemisahan.

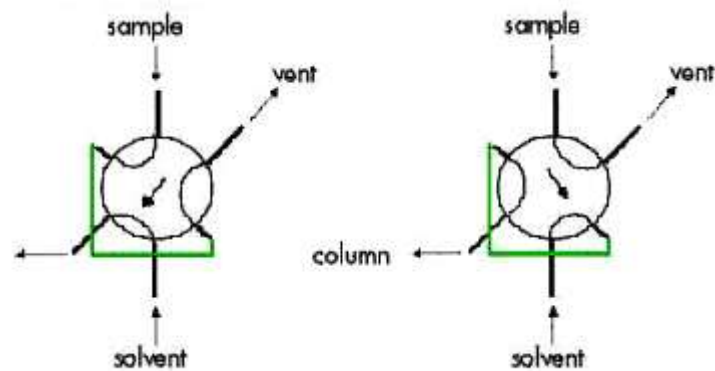
Sedangkan pada **gradien elusi** dapat menggunakan lebih dari 2 pelarut yang secara otomatis dapat diubah komposisinya sesuai kebutuhan, sehingga diperoleh pemisahan yang lebih baik walaupun hanya menggunakan dua pompa.

(5) Kolom

Kolom pada HPLC tidak memerlukan temperatur yang tinggi, karena sifat ikatan kimia terhadap fasa stationer sangat sensitif terhadap temperatur tinggi. Pemilihan kolom berdasarkan jenis fasa mobil dan sifat-sifat sampel dapat dilihat pada Tabel 1.

(6) Alat injeksi

Peralatan injeksi sampel pada HPLC dirancang secara khusus, sebab sistem dalam HPLC mempunyai tekanan sangat tinggi. Beberapa peralatan HPLC ada yang dilengkapi dengan peralatan injeksi sampel yang dapat memasukkan sampel secara otomatis sekaligus menjalankan peralatan lain yang terangkai dalam sistem tersebut. Alat ini disebut sebagai "auto injektor", alat ini mampu menangani sampel dalam jumlah puluhan buah.



Gambar 6.12 Peralatan sistem injeksi pada HPLC.

(7) Detektor

Perkembangan yang sangat menyolok pada efisiensi HPLC karena detektor dapat bekerja secara terus menerus tanpa berhenti. Ada 2 jenis yang mendasari pemilihan detektor dalam kromatografi cair :

- a) Perbedaan pengukuran dari sifat yang mendasar antara sampel dan fasa mobil.
- b) Pengukuran ditujukan pada sifat yang sangat spesifik terhadap sampel dengan atau tanpa perubahan fasa mobil sebelum deteksi.

Karakteristik detektor untuk HPLC adalah :

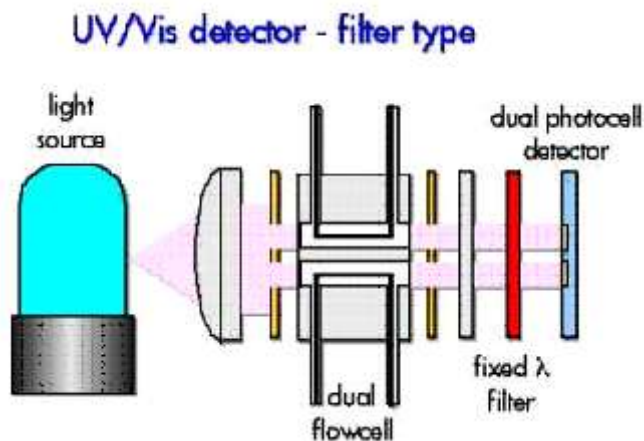
- (1) Tingginya sensitivitas yaitu lebih dari $0,1 \mu\text{g}$ sampel dalam 1 cm^3 fasa mobil.
- (2) Respon yang menyeluruh terhadap sampel atau mempunyai sifat yang sangat sensitif.
- (3) Mempunyai respon yang linier pada setiap konsentrasi.
- (4) Memiliki "dead" volume rendah.
- (5) Tidak merusak sampel (Non destruktif).
- (6) Tidak sensitif terhadap perubahan temperatur dan perubahan kecepatan aliran fasa mobil.
- (7) Dapat beroperasi secara terus menerus.

(a) **Detektor Fotometer (UV, IR, Fluorecence)**

Detektor UV dikhususkan pada senyawa-senyawa yang memiliki serapan maksimum di daerah UV yaitu senyawaan yang memiliki elektron ikatan π dan elektron non ikatan seperti Olefins, Aromatik, dan senyawaan yang mengandung gugusan $>C=O$, $>C=S$, $-N=O$ dan $-N=N-$.

Detektor IR dapat dipakai untuk mendeteksi beberapa panjang gelombang yang dapat diatur menurut gugus fungsinya. Dan panjang gelombang tersebut pada daerah $4000 - 690 \text{ cm}^{-1}$.

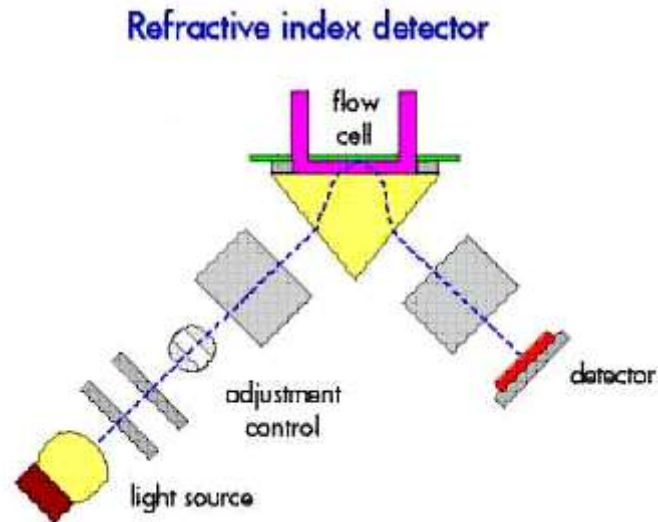
Detektor Fluorescence dipakai untuk senyawaan yang memiliki tingkat selektifitas tinggi pada senyawa yang berfluorescence. Senyawaan ini umumnya memiliki struktur siklik konyugasi seperti polynuklear aromatik, asam amino aromatik, phenol, quinolin.



Gambar 6.13 Gambar detektor fotometer.

(b) **Detektor Refraktometer**

Perbedaan detektor ini dari yang lain adalah mampu memonitor perbedaan indeks refraksi yang terdapat dalam fasa mobil dan fasa mobil-sampel ketika keluar dari dalam kolom. Deteksi mampu dilakukan hingga konsentrasi 1 ppm dalam larutan.

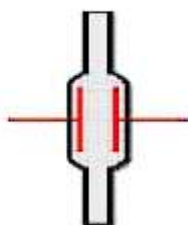


Gambar 6.14 Detektor refraktometer.

(c) Detektor Konduktometer

Detektor ini didasarkan pada adanya perbedaan daya hantar listrik dari larutan yang melewatinya. Karena yang diukur adalah daya hantar listrik maka detektor ini khusus digunakan untuk mengukur larutan elektrolit, yaitu pada kromatografi penukar ion. Jadi detektor konduktometer ini digunakan pada analisis pemisahan kation-kation atau anion-anion baik kualitatif maupun kuantitatif dan sebagai fasa geraknya biasanya air atau larutan buffer.

Conductometric detector



Gambar 6.15 Detektor konduktometer.

(8) Rekorder dan Integrator.

Peralatan ini digunakan untuk menggambarkan kromatogram berdasarkan hasil yang diberikan oleh detektor. Pengoperasian alat ini harus diserasikan dengan parameter yang diatur dalam detektor, karena baik buruknya kromatogram yang dihasilkan sangat dipengaruhi oleh parameter yang diatur pada detektor dan rekorder/integrator ini. Pada integrator ini dapat diatur sehingga keluaran yang dihasilkan sudah dilengkapi dengan data-data tentang waktu retensi, luas puncak, bahkan dapat pula menghilangkan atau memperbaiki puncak-puncak yang tampilannya kurang baik dan sekaligus menghitung kadar senyawa yang dicari dan memberikan lembar laporan dari hasil pengukuran.

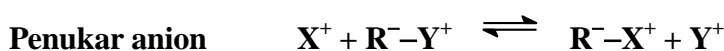
3. Kromatografi penukar ion.

Kromatografi ini didasarkan pada sifat penukaran ion pada jenis-jenis tanah tertentu misalnya, kwarsa, zeolit dan lain-lainnya. Jika tanah jenis ini digunakan sebagai fasa diam, kemudian dialirkan larutan yang mengandung kation tertentu, maka kation dalam larutan akan diganti oleh kation-kation yang terdapat dalam tanah tersebut.

Setelah ditemukannya resin polimer (pada tahun 1940) yang dapat bersifat sebagai resin penukar ion, maka kromatografi ini menjadi berkembang sangat pesat dengan kegunaan yang beraneka ragam, baik dalam kimia analisis, biokimia, lingkungan dan lain-lainnya.

a. Mekanisme penukaran ion.

Pada umumnya mekanisme penukaran ion terjadi secara sederhana,

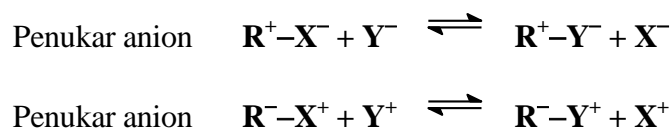


Dimana X adalah ion yang terdapat dalam fasa gerak, Y adalah ion yang terdapat dalam fasa diam dan R adalah bagian dari Resin yang mempunyai gugus fungsi bermuatan.

Karena reaksi penukaran ion ini merupakan reaksi setimbang, maka proses penukaran bergantung pada perbedaan kekuatan interaksi antara ion-ion dengan Resin. Dalam contoh diatas X dapat berinteraksi lebih kuat dengan R, sedangkan Y lebih lemah, maka X dapat menggantikan kedudukan Y dalam R. Jadi X akan terikat di dalam resin R sedangkan Y akan keluar dari R dan terbawa oleh fasa gerak. Setelah beberapa waktu, seluruh R–Y akan digantikan menjadi R–X, dalam hal ini berarti resin telah jenuh sehingga resin harus diganti dengan yang baru atau di Regenerasi.

b. Regenerasi resin.

Karena reaksi penukaran ion adalah reaksi kesetimbangan (reversible), maka resin yang telah jenuh dengan ion-ion tertentu dapat dikembalikan dalam keadaan semula. Dengan cara mereaksikan (dielusi) dengan larutan ion yang diinginkan pada konsentrasi yang lebih pekat. Misalnya R–X adalah resin yang telah jenuh dengan ion-ion X, dapat kita ubah menjadi R–Y kembali dengan cara mengelusnya dengan larutan yang mengandung ion-ion Y dalam konsentrasi yang lebih pekat.



Jadi secara teoritis, resin ini dapat kita gunakan berkali-kali dengan cara meregenerasi resin yang telah jenuh. Tetapi dalam prakteknya tidaklah demikian sebab jika resin digunakan berkali-kali, ada sebagian dari resin ini yang pecah (hancur) sehingga tidak dapat digunakan kembali.

c. Penggunaan resin penukar ion dalam kromatografi

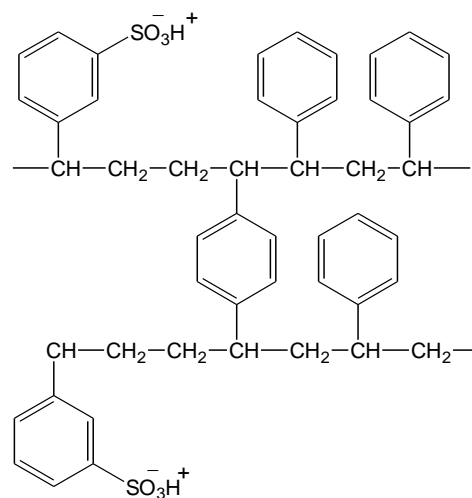
Didalam kromatografi penukar ion, proses pemisahan campuran ion-ion bergantung pada perbedaan kekuatan interaksi antara ion-ion campuran dengan ion-ion yang terdapat dalam resin. Biasanya resin mengandung ion-ion yang sama dengan ion-ion yang terdapat didalam fasa gerak. Misalnya fasa gerak menggunakan larutan buffer yang bersifat asam, maka fasa diamnya adalah resin yang mengandung ion-ion H^+ , atau ditulis $R^- - H^+$. Sebaliknya

jika fasa geraknya adalah larutan buffer yang bersifat basa, maka fasa diamnya adalah resin yang mengandung ion-ion OH^- dan ditulis R^+-OH^- . Jika resin-resin tersebut digunakan untuk memisahkan campuran kation-kation atau anion-anion, maka ion-ion dalam campuran akan diikat oleh resin dan resin akan melepaskan ion H^+ atau OH^- . Karena fasa gerak terus dialirkan, maka ion-ion yang diikat oleh resin akan dilepaskan lagi (seperti proses dalam regenerasi resin), dan resin akan mengikat lagi ion-ion H^+ atau OH^- , sedangkan ion-ion akan terbawa lagi oleh aliran fasa gerak dan keluar dari kolom. Ion-ion yang dapat berinteraksi dengan kuat pada resin akan ditahan lebih lama, sedangkan ion-ion yang berinteraksi lemah akan cepat keluar dari dalam kolom.

d. Macam-macam resin.

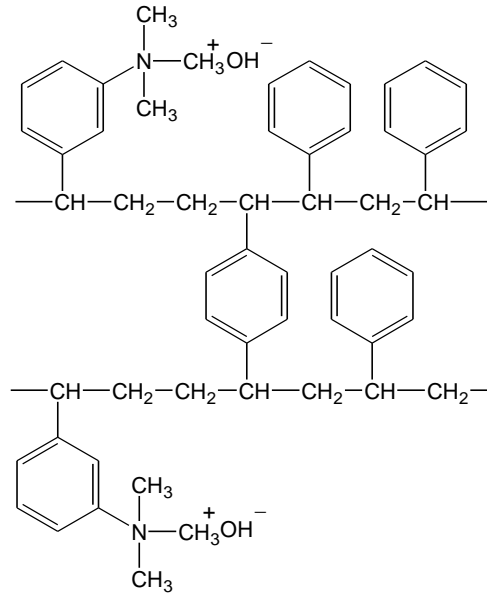
Saat ini telah banyak dibuat bermacam-macam resin yang dapat digunakan sesuai keperluannya. Berbagai nama (merek) dapat dijumpai dipasaran, tetapi pada umumnya yang paling banyak adalah resin dari Polystirena, Polydekstran (dari turunan selulose).

Contoh 1 :



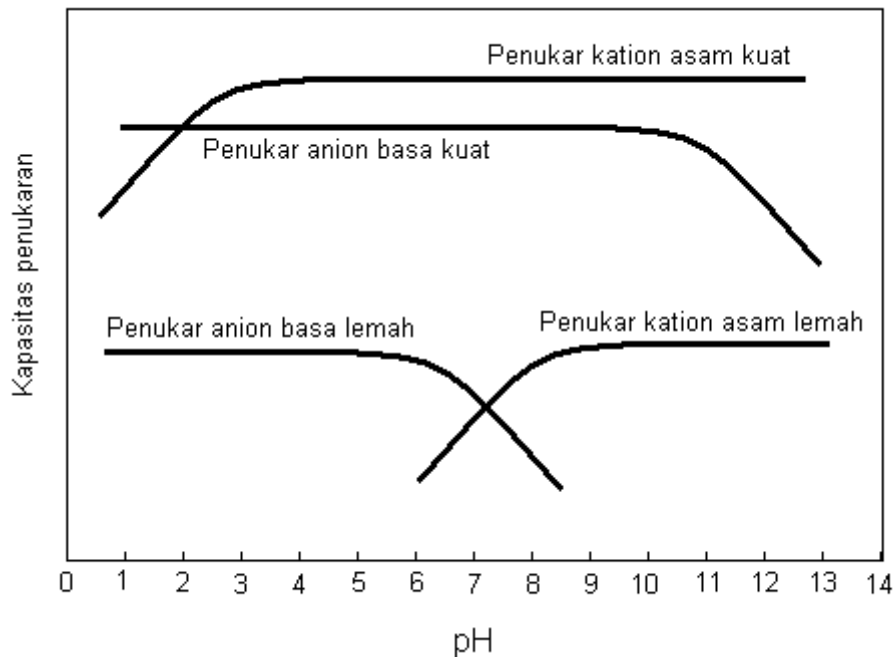
Gambar :6.16. Resin penukar kation Polistirena yang berikatan silang dengan Bensen yang tersulfonasi dalam bentuk H^+ .

Contoh 2 :



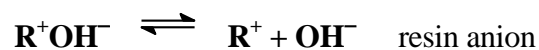
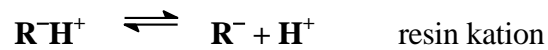
Gambar : 6.17. Resin penukar anion Polistirena yang berikatan silang dengan divinil bensen, dengan gugus yang bermuatan + adalah trimetil amin dalam bentuk OH^- .

Resin-resin ini dibuat dalam bentuk butiran-butiran yang berpori banyak, dan resin ini biasanya jika dilarutkan dalam air dapat menyerap air dalam jumlah banyak sehingga terlihat mengembang lebih besar dari volume mula-mula. Ukuran baik buruknya suatu resin, diukur dengan "kapasitasnya" disamping kekuatannya dalam hal menahan tekanan dan persen regenerasinya.



Gambar : 6.18. Kapasitas resin terhadap pH larutan

Kapasitas resin ialah banyaknya kation atau anion yang dapat ditukar (dalam satuan miliekivalen/ gram resin). Besarnya kapasitas resin bergantung dengan banyaknya gugusan aktif yang terdapat dalam resin. Kapasitas penukaran ini merupakan fungsi dari pH jadi,



Pada resin kation RH menghasilkan R^+ dan H^+ , jadi pada pH rendah maka ionisasi dari resin RH terhambat sehingga kapasitasnya juga berkurang, dan pada pH tinggi kapasitasnya bertambah. Sedangkan pada ROH adalah kebalikannya, pada pH rendah kapsitasnya besar sedangkan pada pH tinggi kapasitasnya berkurang. Resin konvensional kapasitasnya antara 1 sampai dengan 10 meq/gram, sedangkan resin dari polimer kapasitasnya antara 5 sampai dengan 50 meq/gram.

e. Fasa gerak.

Kromatografi penukar ion pada umumnya dilakukan dalam pelarut air, karena sifat larutan air dapat mengionisasikan. Waktu retensi sangat dipengaruhi oleh kadar garam dalam fasa gerak, kekuatan ionik dan pH larutan fasa gerak. Kenaikkan kadar garam dalam fasa gerak dapat mengurangi waktu retensi, sebab kemampuan bersaing ion-ion yang dipisahkan dengan ion-ion yang terdapat dalam fasa gerak semakin berkurang.

Macam ion-ion yang terdapat dalam fasa gerak juga berpengaruh terhadap waktu retensi dari ion-ion yang dipisahkan, sebab adanya perbedaan kemampuan (interaksi) antara fasa gerak dengan ion-ion dalam resin. Urutan retensi anion-anion dengan resin penukar anion Polystirena adalah sebagai berikut :

Sitrat > sulfat > oksalat > Iodida > nitrat > kromat > bromida > sianida > klorida > format > asetat > hidroksida > fluorida

Jadi, jika campuran anion-anion ini dilewatkan dalam kolom yang berisi resin penukar anion Stirena, maka anion sitrat akan terikat paling kuat sehingga keluar dari kolom paling akhir, sedangkan Fluorida terikat paling lemah sehingga keluar dari kolom paling awal. Urutan ini dapat berbeda jika resin yang digunakan juga berbeda.

Urutan untuk penukar kation adalah sebagai berikut :

$\text{Th}^{4+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} = \text{Mg}^{2+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ = \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+$

Ada beberapa pedoman umum yang dapat digunakan untuk meramalkan kemampuan suatu penukar ion untuk berikatan dengan senyawa terlarut atau ion-ion dalam fasa gerak. Penukar ion cenderung lebih senang dengan :

- (1) ion dengan valensi (muatan) lebih tinggi
- (2) ion dengan volume ekivalen lebih kecil
- (3) ion dengan kepolaran lebih besar

6.10 Kromatografi gel

Kromatografi gel merupakan metode kromatografi yang relatif baru, kromatografi ini meliputi kromatografi eksklusi (penapis, penahan) dan kromatografi permeasi gel (peresapan gel). Penggunaan utama dari kromatografi ini ialah :

1. Untuk pemisahan senyawa dengan berat molekul tinggi ($M_r > 20.000$), terutama senyawa-senyawa yang tidak terionisasi misalnya : protein, asam nukleat, enzim, hormon dan polimer-polimer sintesis.
2. Memisahkan campuran yang sederhana, terutama jika penyusun campuran tersebut mempunyai berat molekul yang sangat berbeda.
3. Untuk studi awal dalam memisahkan campuran karena dengan menggunakan cara ini mudah diketahui campuran tersebut sederhana atau kompleks, mempunyai berat molekul besar atau kecil

a. Mekanisme pemisahan.

Jika suatu campuran diinjeksikan ke dalam kolom yang berisi partikel-partikel gel, maka molekul-molekul yang berukuran kecil akan masuk ke dalam pori-pori gel sehingga akan ditahan didalam kolom lebih lama. Sedangkan molekul-molekul yang tidak dapat masuk kedalam pori-pori gel akan keluar lebih cepat dari kolom karena mengikuti aliran fasa gerak yang melewati celah-celah diantara partikel-partikel gel. Jadi didalam sistem kromatografi gel ini molekul-molekul yang paling besar akan keluar dari kolom paling awal, kemudian diikuti molekul-molekul yang lebih kecil dan yang paling akhir keluar dari kolom adalah molekul paling kecil atau molekul pelarut. Hasil ini merupakan kebalikan dengan sistem kromatografi yang biasa.

Proses pemisahan di dalam kromatografi gel adalah berdasarkan adanya perbedaan ukuran molekul-molekul, agar proses pemisahan murni hanya disebabkan oleh proses perbedaan ukuran molekul, maka adanya adsorpsi oleh partikel-partikel gel sedapat mungkin dihindarkan.

b. Keuntungan kromatografi gel.

1. Puncak-puncak kromatogram yang dihasilkan sangat sempit (runcing)
2. Waktu pemisahan singkat.

3. Tidak perlu mengatur (memprogram) kadar fasa gerak (gradien elusi)
4. Harga tr sesuai dengan ukuran molekul.
5. Tidak terjadi kehilangan atau reaksi selama pemisahan didalam kolom.
6. Kolom dapat tahan lama.

c. Kekurangan kromatografi gel.

1. Kemampuannya terbatas, jika campurannya terlalu banyak maka kromatografi gel tidak dapat memisahkan dengan baik.
2. Tidak dapat memisahkan campuran yang mempunyai berat molekul hampir sama. Jika campuran senyawa-senyawa tersebut mempunyai berat molekul yang hampir sama, maka akan keluar bersamaan dari dalam kolom, jadi dalam hal ini terjadi pengelompokan senyawa berdasarkan berat molekulnya.

d. Fasa diam.

Keberhasilan pemisahan dalam kromatografi gel sangat ditentukan oleh jenis fasa diam yang digunakan, sehingga pemilihan gel atau fasa diam yang tepat merupakan hal yang sangat penting.

Fasa diam ada yang terbuat dari senyawa organik misalnya, silika gel (gelas berpori) dan zeolit, sedangkan yang terbanyak adalah dari bahan polimer sintetik misalnya, polistirena, vinil asetat, dekstrans dan lain-lain.

6.11 Kromatografi planar

Kromatografi planar adalah kromatografi yang menggunakan teknik dimana kolom dalam bentuk lempengan (lembaran). Kromatografi planar ini meliputi kromatografi lapis tipis (TLC = Thin Layer Chromatography), kromatografi kertas dan elektroforesis.

a. Kromatografi lapis tipis.

Kromatografi lapis tipis adalah teknik dimana fasa diam kromatografi dibuat dalam bentuk lapisan tipis. Lapisan tipis ini berupa bahan kolom (fasa diam) yang dilapiskan secara tipis dan merata pada permukaan lembaran gelas (kaca), kertas, plastik atau logam

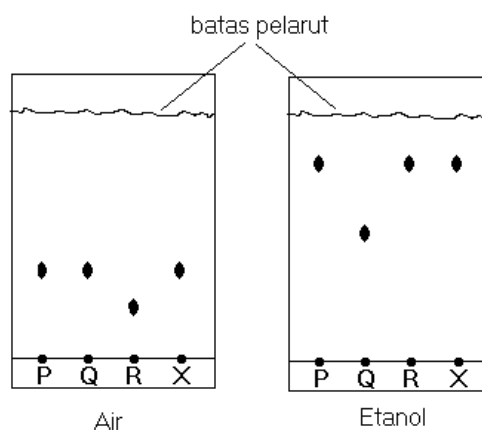
aluminium. Cara ini banyak digunakan karena adanya beberapa keuntungan diantaranya ialah :

- 1) Peralatan yang diperlukan sedikit.
- 2) Pengerjaannya sederhana.
- 3) Waktu analisis cepat.
- 4) Pemisahannya cukup baik.

Sebagian besar teori dalam kromatografi kolom dapat diterapkan dalam kromatografi lapis tipis, tetapi proses pemisahan pada dasarnya disebabkan oleh adanya keseimbangan yang berurutan dari komponen yang dipisahkan dalam dua fasa yaitu fasa diam dan fasa gerak.

1) Teknik pengerjaan TLC.

Teknik pengerjaan TLC dilakukan sebagai berikut, fasa diam (pengabsorb) dilapiskan pada suatu lembaran kaca atau media yang lain sebagai pendukungnya. Zat yang akan dipisahkan ditotolkan pada salah satu ujung lempengan fasa diam tersebut. Lempengan ini diletakkan tegak (agak miring) di dalam suatu wadah yang diisi dengan sedikit pelarut (fasa gerak), wadah ini harus ditutup rapat agar terbentuk uap yang jenuh dan untuk mengurangi adanya penguapan pelarut.



Gambar 6.19. Contoh lempeng TLC yang telah digunakan untuk memisahkan campuran zat

Setelah didiamkan beberapa lama, maka campuran zat yang ditotolkan akan terbawa oleh aliran fasa gerak kemudian terpisah sesuai dengan daya adsorpsi fasa diam terhadap masing-masing komponen dalam campuran. Komponen yang diserap lebih kuat akan tertinggal dibagian bawah lempeng, sedangkan yang tidak diserap akan terbawa oleh rambatan fasa gerak. Pada lempeng TLC akan terlihat spot (bercak) yang menggambarkan pemisahan komponen pada campuran tersebut.

Jarak yang ditempuh masing-masing komponen dirumuskan dengan :

$$R_f = \frac{\text{jarak yang ditempuh komponen}}{\text{jarak yang ditempuh pelarut}}$$

Jarak yang ditempuh pelarut diukur dari titik dimana campuran ditotolkan sampai ujung pelarut atau bagian yang terlihat basah oleh pelarut pada lempeng TLC. Jarak yang ditempuh komponen, diukur dari titik dimana campuran ditotolkan sampai pada pusat bercak (bagian bercak yang kerapatannya maksimum). Harga R_f dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya ialah : jenis fasa diam, ketebalan lapisan, kadar campuran yang dipisahkan dan jenis pelarut yang digunakan.

2) fasa diam.

Fasa diam yang sering digunakan dalam TLC adalah silika dan alumina, fasa diam lain yang dapat digunakan ialah selulose, resin penukar ion dan gel. Dapat pula sebagai fasa diam adalah zat cair yang dilapiskan pada permukaan zat padat pendukung, dalam hal ini maka mekanisme pemisahannya adalah partisi karena merupakan kromatografi cair-cair. Silika yang diperdagangkan mempunyai ukuran butiran 10 – 40 μm , ukuran ini sangat mempengaruhi kecepatan alir pelarut dan kualitas pemisahan. Sedangkan ukuran porinya antara 20 – 150 \AA . Silika gel ini dapat menyerap air antara 7 – 20 %. Ada beberapa macam silika gel yang diperdagangkan :

- a) Silika gel dengan pengikat, misalnya silika gel G pengikatnya CaSO_4 (5-15 %). Silika gel S pengikatnya tepung kanji.

- b) Silika gel dengan pengikat dan indikator flouresen, misalnya silika gel GF atau GF₂₅₄. Silika gel jenis ini akan terlihat bercahaya dibawah sorotan lampu ultra violet.
- c) Silika gel tanpa pengikat misalnya, silika gel H dan N.
- d) Silika gel tanpa pengikat tetapi dengan indikator flouresen.
- e) Silika gel untuk keperluan preparatif biasanya digunakan silika gel PF_{254 + 366}. Alumina adalah jenis fasa diam yang banyak digunakan setelah silika, alumina sedikit bersifat agak basa (pH = 9), tetapi ada juga netral (pH = 7) dan alumina yang asam (pH = 4). Jenis-jenis alumina yang diperdagangkan ada bermacam-macam seperti pada silika, jadi ada yang menggunakan pengikat ada yang tidak. Alumina sangat cocok untuk pemisahan campuran gula atau asam amino.

3) Pembuatan lempengan fasa diam.

Ukuran lempeng kaca yang biasa digunakan ialah 5 x 20 cm, 10 x 20 cm atau 20 x 20 cm. Sebelum dilapisi fasa diam, lempengan kaca harus dicuci bersih dengan air dan detergen, kemudian dikeringkan setelah kering dibilas dengan aseton. Setelah perlakuan ini permukaan yang akan dilapisi jangan sampai tersentuh tangan.

Timbang silika gel atau fasa diam yang lain lebih kurang 30 gram dan tempatkan dalam sebuah beaker gelas. Tambahkan sejumlah air atau pelarut yang lain dengan jumlah sesuai jenis fasa diamnya.

Tabel 6.1. Perbandingan fasa diam dengan air pada TLC

Jenis fasa diam	Perbandingan fasa diam dan air
Silika gel	1 : 1,5
Silika gel G dan GF	1 : 2
Alumina	1 : 1,1
Alumina G	1 : 2
Selulose MN 300	1 : 5
Selulose MN 30 G	1 : 6

Kieselguhr G	1 : 2
Poliamida	1 : 9

Campuran ini diaduk sampai rata dan cepat masukkan dalam "alat perata", atur tebal lapisan $\pm 0,25$ mm untuk keperluan analitik, sedangkan untuk keperluan preparatif tebal lapisannya $\pm 0,5 - 2$ mm . Setelah terbentuk rata melapisi permukaan lempeng gelas diamkan selama 5 menit, setelah stabil lempeng ini dapat diangkat dan didiamkan dalam rak selama 30 menit. Setelah itu keringkan dalam oven pada suhu $100 - 120$ °C selama 1 jam, dinginkan dan simpan dalam desikator.

4) Penotolan sampel

Pada lempeng tipis TLC, sampel biasanya ditotolkan dalam bentuk bulat atau garis, dengan jarak $1,5 - 2$ cm dari tepi bawah lempeng. Bercak sebaiknya mempunyai ukuran sama dengan diameter antara $1 - 6$ mm. Penotolan dapat dilakukan dengan "mikro pipet" atau "micro syringe", biasanya diperlukan $1 - 20$ μ L. Pada setiap penotolan diselingi dengan pengeringan menggunakan alat "Hair dryer" agar hasil penotolan tidak melebar.

5) Pelarut (fasa gerak)

Fasa gerak yang digunakan bergantung pada sifat kepolaran sampel yang akan dipisahkan. Kadang-kadang digunakan campuran dua atau lebih pelarut dengan tujuan untuk mendapatkan hasil pemisahan yang lebih baik. Seri pelarut berdasarkan urutan kemudahan larut dalam air ialah :

Air, formaldehida, metanol, asam asetat, etanol, isopropanol, aseton, n-propanol, ter-butanol, phenol, n-butanol, n-amil alkohol, butil asetat, eter, n-butyl asetat, kloroform, bensena, toluena, sikloheksana, petroleum eter, petroleum dan parafin.

6) Metode identifikasi

Jika campuran senyawa yang dipisahkan berwarna, maka untuk melakukan identifikasi bercak-bercak senyawa tersebut tidak menjadi masalah. Sebab bercak senyawa tersebut dapat langsung dilihat dari warna-warna yang terdapat pada bercak yang bersangkutan serta dari harga Rf-nya. Dengan membandingkan warna dan harga Rf dari senyawa standar maka bercak-bercak tersebut dapat diidentifikasi.

Untuk melihat bercak-bercak senyawa yang tidak berwarna biasanya digunakan cara-cara sebagai berikut :

- a. Melihat lempengan kromatogram dibawah sinar ultra violet pada panjang gelombang 254 nm atau 366 nm. Jika digunakan fasa diam yang berfluoresensi maka bercak-bercak senyawa akan terlihat berwarna hitam. Tetapi jika bercaknya yang berfluoresensi dan digunakan fasa diam yang tidak berfluoresensi maka bercaknya akan terlihat berwarna hija terang.
- b. Menyemprot lempengan kromatogram dengan pereaksi pembentuk warna atau berfluoresen. Cara yang sering digunakan ialah dengan menyemprot menggunakan larutan H₂SO₄ pekat, H₂SO₄ 50 % atau H₂SO₄ 50 % dalam metanol. Lempengan TLC yang telah disemprot dengan asam sulfat ini harus dipanaskan pada suhu 100 – 120 °C, maka bercak senyawa akan terlihat berwarna hitam. Cara penyemprotan dengan asam sulfat ini tidak dapat digunakan jika fasa diamnya menggunakan bahan pengikat dari kanji. Cara lain yang dapat digunakan ialah dengan menyimpan lempengan TLC dalam wadah yang berisi uap Iodium/ I₂, jika digunakan uap iodium maka bercak senyawa akan terlihat berwarna coklat.

Setelah bercak-bercak terlihat maka analisis kualitatif dari bercak tersebut dapat dilakukan, yaitu dengan menghitung harga Rf dari masing-masing bercak komponen. Harga Rf dari komponen sampel dibandingkan dengan harga Rf dari senyawa standar yang diketahui. Jjika harga Rf nya sama berarti kedua bercak tersebut kemungkinan besar berasal dari senyawa yang sama.

Analisis kuantitatif dilakukan dengan membandingkan kerapatan (ketebalan) warnayang dibentuk oleh bercak-bercak tersebut. Semakin tebal warnanya berarti kadar senyawa yang membentuk bercak tersebut juga semakin besar. Atas dasar ini maka dibuat bercak dari senyawa yang akan dihitung kadarnya dibandingkan dengan senyawa standar yang diketahui kadarnya. Dengan bantuan alat “Densitometer” atau “TLC Scanner” maka bercak–bercak tersebut diubah menjadi kurva kromatogram dimana luas kurva yang terbentuk sebanding dengan kadar senyawa yang membentuk bercak. Dengan alat tersebut maka dengan mudah akan terbaca nilai Rf dan kadar senyawa yang membentuk bercak. TLC-Scanner dalam segala hal lebih baik dibandingkan Densitometer, TLC-Scanner dapat membaca bercak yang tidak terlihat oleh mata tanpa perlu dilakukan pewarnaan. Cara pembacaan juga tidak hanya terbatas pada cara absorpsi cahaya tetapi dapat pula dilakukan dengan cara transmisi, refleksi dan fluoresensi.

b. Kromatografi kertas.

Kromatografi kertas secara prinsip sama dengan kromatografi lapis tipis (TLC), hanya saja dalam kromatografi kertas digunakan lembaran kertas saring sebagai zat padat pendukungnya. Sedangkan sebagai fasa diamnya adalah air yang terdapat dalam pori-pori kertas. Mekanisme pemisahan dalam kromatografi kertas adalah partisi dan bukan adsorpsi sebab kromatografi kertas merupakan kromatografi cair-cair. Teknik pengerjaan dalam kromatografi kertas sama seperti dalam kromatografi lapis tipis. Keuntungan utama dari kromatografi kertas adalah murah biaya yang diperlukan dibandingkan dengan cara pengerjaan kromatografi yang lain.

6.12 Kromatografi gas.

Berbagai teknik pemisahan campuran zat cair yang banyak digunakan diantaranya, destilasi (fraksinasi, destilasi uap) dan ekstraksi. Kromatografi merupakan teknik pemisahan yang lebih baik dan lebih cepat dari kedua teknik tersebut diatas, teknik ini telah dikenal sejak abad ke 19. Dasar pemisahan pada kromatografi adalah pendistribusian sampel diantara dua fasa, yaitu fasa diam dan fasa gerak. Berdasarkan pemakaian fasa gerak, kromatografi dapat dibagi menjadi : Kromatografi Cair dan Kromatografi Gas

Dalam pembicaraan berikut kita hanya akan meninjau tentang kromatografi gas yaitu kromatografi padatan-gas dan kromatografi cairan-gas (keduanya memakai fasa gerak yang sama yaitu gas).

c. Teori kromatografi gas

Proses pemisahan komponen-komponen sampel dalam kromatografi gas berlangsung di dalam kolom berdasarkan pada interaksi komponen sampel dan fasa diam. Interaksi tersebut dapat berupa absorpsi atau partisi. Jika fasa diamnya berupa padatan berpori maka peristiwanya adalah absorpsi dan bila fasa diamnya berupa cairan peristiwanya adalah partisi gas-cair.

Proses kromatografi gas mirip dengan peristiwa gabungan antara ekstraksi dan destilasi. Proses pemisahannya dapat dipandang sebagai serangkaian peristiwa partisi, dimana sampel masuk ke dalam fasa cair, dan selang beberapa waktu akan teruapkan kembali.

Interaksi antara sampel dengan fasa diam (cair) sangat menentukan berapa lama komponen-komponen sampel akan ditahan. Komponen-komponen yang mempunyai afinitas lebih rendah (tidak suka) terhadap fasa diam akan keluar dari kolom lebih dahulu. Sedangkan komponen-komponen dengan afinitas lebih besar (larut dengan baik) terhadap fasa diam akan keluar dari kolom kemudian.

b. Pemisahan

Pemisahan didasarkan pada perbedaan distribusi dari masing-masing komponen di dalam fasa diam dan fasa gerak. Distribusi komponen antara kedua fasa tersebut ditentukan oleh tetapan kesetimbangan K . K adalah perbandingan antara banyaknya suatu komponen dalam fasa diam dan dalam fasa gerak, harga K berkisar 0,5 - 15. Harga K bergantung pada :

1. Kemudahan menguap dari suatu senyawa
2. Afinitas dari komponen terhadap fasa diam.

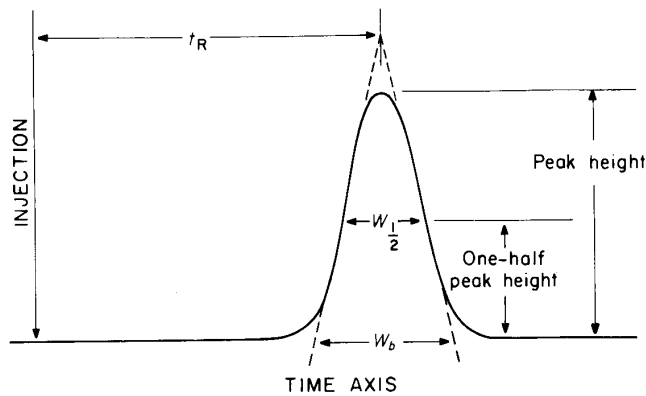
Afinitas tersebut didasarkan pada interaksi antara komponen-komponen sampel dengan fasa diam. Interaksi tersebut merupakan gaya-gaya intermolekul yang diantaranya adalah :

- Gaya Van der Waals = gaya dispersi (non polar)
- Ikatan hidrogen = interaksi antara dua dipol permanen
- Interaksi dipol terinduksi (gaya Debye), merupakan interaksi antara dipole permanen dengan dipol terinduksi.
- Gaya interaksi spesifik, seperti ikatan kimia atau pembentukan kompleks.

Kondisi ideal untuk mendapatkan pemisahan yang baik dapat dicapai jika :

- Kesetimbangan dicapai sangat cepat pada setiap saat.
- Molekul-molekul sampel hanya bergerak oleh gaya dari gas pembawa, sehingga tidak terjadi arus difusi.
- Pengisian dari kolom harus sama/uniform.

Dalam kromatografi dikenal istilah yang selalu kita jumpai yaitu waktu retensi (t_r) = waktu komponen sampel ditahan oleh kolom. Waktu retensi setiap komponen dalam sampel berbeda-beda (spesifik), dan dapat dipergunakan untuk penentuan analisis kualitatif suatu komponen.



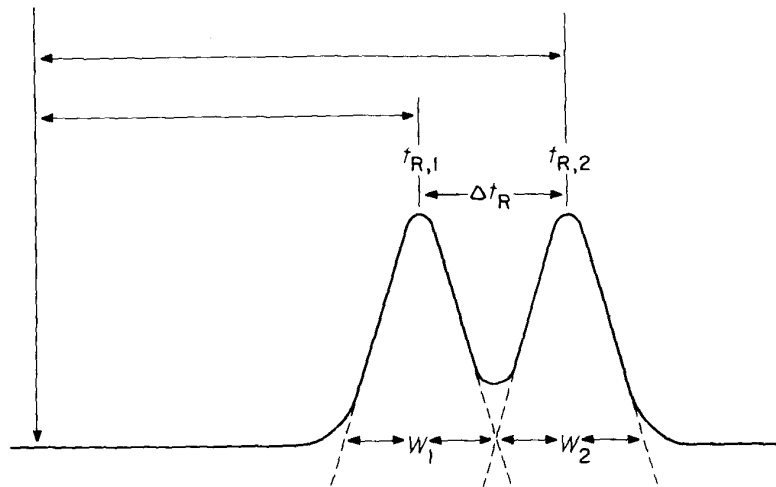
t_r = Jarak mulai dari injeksi sampai ke puncak maksimum

W = Lebar puncak

Pemisahan nyata antara dua puncak yang berdekatan dapat terjadi jika harga $R = 1$.

$$R = \frac{2 (t_{r2} - t_{r1})}{W_1 + W_2}$$

Untuk pemisahan yang baik R harus : $R > 1,5$ ini berarti pemisahan $\geq 98,7\%$



Gambar 6.20. Pemisahan dua buah puncak kromatogram.

Baik atau buruknya hasil pemisahan dari puncak-puncak dalam kromatografi sangat bergantung dari efisiensi kolomnya (jantung kromatografi) dan kondisi operasi.

c. Efisiensi Kolom

Efisiensi kolom sebanding dengan jumlah pelat teoritis : N. HETP = Height Equivalent Theoretical Plate didefinisikan sebagai berikut :

$$\text{HETP} = \frac{L}{N}$$

N = Jumlah pelat teoritis dari suatu kolom

L = Panjang kolom (Cm)

Efisiensi kolom tergantung pada : pelarut (fase diam), sampel, suhu, kecepatan aliran gas pembawa dan besarnya partikel komponen Banyak faktor yang mempengaruhi harga HETP, secara kuantitatif teori yang menyatakan efek-efek tersebut sangat sukar dan kita hanya akan membicarakan teori pelat dan teori kecepatan.

1. Teori Pelat

Pelat-pelat yang ada dalam kolom adalah suatu imajinasi, sebenarnya kolom GC tidak memiliki pelat-pelat, tetapi merupakan penggambaran dari partikel-partikel yang terikat pada fasa cair. Makin banyak pelat yang dimiliki oleh suatu kolom, akan memberikan puncak yang lebih sempit (tidak lebar) atau efisiensi kolom makin baik.

2. Teori Laju

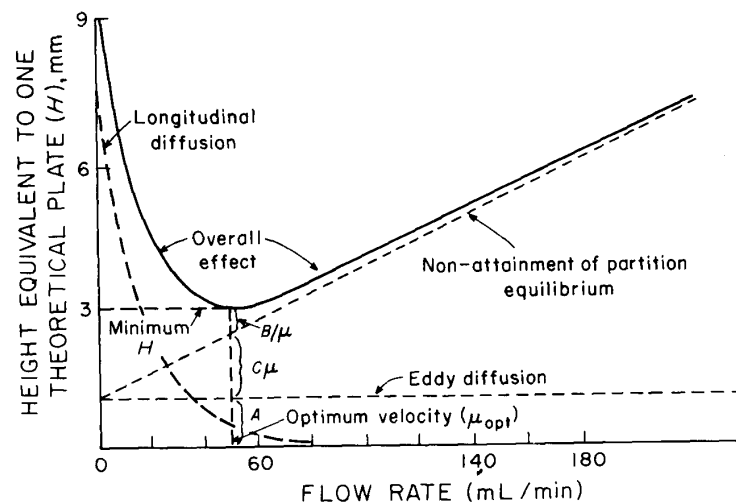
Teori laju dikembangkan oleh seorang Belanda bernama Van Deemter dan persamaanya disebut dengan persamaan Van Deemter.

$$HETP = A + B/\mu + C\mu$$

Persamaan ini dapat memberikan jawaban bagaimana untuk meningkatkan peranan kolom kromatografi.

μ = adalah kecepatan alir gas pembawa melalui kolom

$$\mu = \frac{\text{Panjang kolom (dalam cm)}}{\text{Waktu penahanan udara (dalam detik)}}$$



Gambar 6.21. Kurva antara HETP terhadap μ

Besaran A, B, dan C penyebab utama terjadinya pelebaran puncak. A = Difusi Eddy. Jika harga-harga A, B dan C tertentu, maka berdasarkan persamaan dasar Van Deemter arus

terdapat kecepatan gas pembawa yang optimum, dimana kita akan bekerja pada μ optimum tersebut. Pada μ optimum didapat HETP minimum.

Secara ringkas, hal-hal yang dapat meningkatkan efisiensi kolom adalah sebagai berikut :

1. Padatan pendukung harus mempunyai homogenitas yang tinggi, dengan besarnya partikel kira-kira 60-120 mesh.
2. Harus dipakai kecepatan aliran gas pengemban yang optimum, karena pada keadaan tersebut HETP minimum.
3. Gas pembawa untuk komponen dengan berat molekul besar dipakai N_2 , sedangkan untuk analisis yang cepat digunakan He atau H_2 .
4. Fasa diam yang digunakan harus mempunyai viscositas yang rendah.
5. Banyaknya fasa diam yang dipakai biasanya 1-10% dari berat padatan pendukung.
6. Pemisahan akan lebih baik pada suhu kolom yang rendah, tetapi waktu analisis menjadi lama.
7. Diameter kolom yang kecil memberikan pemisahan lebih baik.
8. Efisiensi pelarut, karena pelarut dapat berinteraksi spesifik dengan zat terlarut.

Kromatografi gas dapat digunakan untuk analisis kualitatif yaitu dengan membandingkan waktu retensi komponen dengan zat standar, juga untuk analisis kuantitatif yaitu berdasarkan metode perhitungan luas puncak atau dengan metode internal standar.

d. Susunan Peralatan

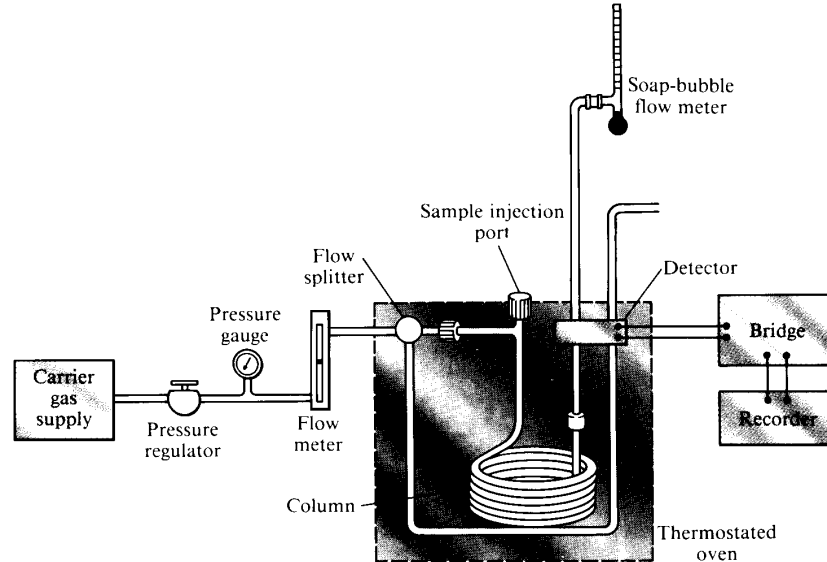
Diagram susunan peralatan kromatografi gas yang sederhana meliputi :

1. Gas pembawa

Gas pembawa harus memenuhi persyaratan-persyaratan sebagai berikut :

- a. Harus inert, tidak bereaksi dengan sampel dan fasa diamnya.
- b. Murni dan mudah diperoleh serta murah
- c. Sesuai/ cocok untuk detektor
- d. Harus mengurangi difusi gas

Disebabkan kualitas dari gas-gas pembawa berbeda-beda, maka cara terbaik sebelum gas tersebut digunakan harus dikeringkan terlebih dulu. Pengeringan dilakukan dengan menggunakan molekular sieve.



Gambar : 6.22. Skema peralat kromatografi gas.

2. Pengatur aliran dan pengatur tekanan

Diperlukan tekanan lebih pada tempat memasuki kolom guna mengalirkan sampel masuk ke dalam kolom. Harga-harga yang umum untuk kecepatan gas masuk kolom bergantung pada diameter kolom; untuk kolom dengan diameter luar :

- 1/4" kecepatan gasnya = 75 mL/min.
- 1/8" kecepatan gasnya = 25 mL/min.

Untuk mendapatkan kecepatan gas yang optimum, sebaiknya memakai HETP yang minimum.

3. Tempat injeksi

Tempat injeksi pada alat GC selalu dipanaskan. Sebaiknya temperatur injektor lebih tinggi 50°C dari titik didih campuran yang mempunyai titik didih tertinggi. Namun demikian

temperatur ini tidak boleh terlalu tinggi, sebab kemungkinan terjadi dekomposisi komponen-komponen dalam campurannya.

4. Kolom

Kolom merupakan jantung dari kromatografi gas. Kolom dapat terbuat dari : tembaga, teflon, baja, alumunium atau gelas. Panjang kolom packing berkisar antara 1-3 meter, sedangkan kolom kapiler panjangnya dapat 25-100 meter.

1) Isi kolom

Padatan penunjang

Padatan penunjang berfungsi mengikat fasa diam. Persyaratan dari padatan penunjang yang baik ialah :

1. Inert
2. Kuat dan stabil pada suhu yang tinggi
3. Mempunyai luas permukaan yang besar : 1-20 m²/g
4. Permukaan yang teratur, ukuran pori yang homogen .
5. Harus mempunyai tahanan rendah terhadap gas pembawa

Padatan penunjang yang biasa digunakan adalah tanah diatome dengan nama dagang seperti :

- Diatopert
- Celite
- Chromosorb

Padatan penunjang ini terutama terdiri dari

- SiO₂ (91%)
- Al₂O₃ (5%)
- Fe₂O₃ (2%)
- CeO & oksida (0,5%)

Fasa diam

Fasa diam pada GLC berupa cairan. Dalam cairan inilah terjadi pemisahan komponen-komponen sampel. Persyaratan fasa cair yang baik adalah sebagai berikut :

1. Terhadap komponen-komponen sampel harus menunjukkan koefisien distribusi yang berbeda.
 2. Fasa cair harus mempunyai tekanan uap yang rendah pada suhu yang tinggi 0,01-0,1 mm Hg.
 3. Harus stabil dan inert
 4. Harus mempunyai kekentalan yang rendah, sehingga tidak mengikat gas.
 5. Harus tersebar dengan baik pada padatan penunjang.
 6. Harus larut dengan baik pada pelarut organik yang mempunyai titik didih rendah.
- Biasanya persentase dari fasa cair pada padatan penunjang adalah 10% dari berat.

5. Detektor

Detektor menunjukkan adanya komponen dan mengukur konsentrasi komponen didalam gas pembawa yang keluar dari kolom.

Sifat-sifat detektor yang diinginkan :

1. Mempunyai kepekaan yang tinggi
2. Tingkat (derau) noise yang rendah
3. peka terhadap segala jenis senyawa
4. Kokoh dan tidak mahal
5. Tidak peka terhadap perubahan suhu dan perubahan laju dari gas pembawa

Ada 3 jenis detektor yang banyak digunakan dalam peralatan kromatografi gas :

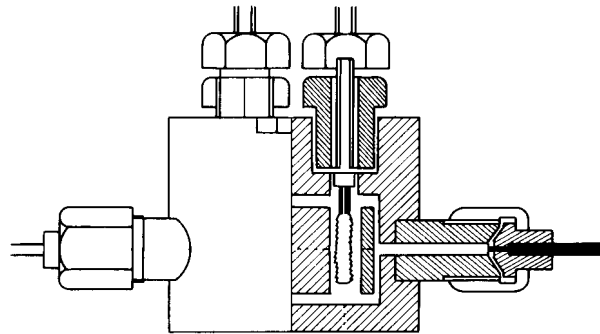
(a) Thermal Conductivity Detector (TCD)

TCD atau detektor hantaran panas, juga biasa disebut Katarometer.

Prinsip kerja :

Kawat logam wolfram dipanaskan oleh arus listrik yang stabil. Gas pembawa mengalir terus menerus melalui kawat panas ini. Kalor akan disebarkan dengan

kecepatan tetap, pada suhu kawat tertentu, berarti mempunyai **tahanan listrik** tertentu.



Gambar :6.23. Detektor TCD

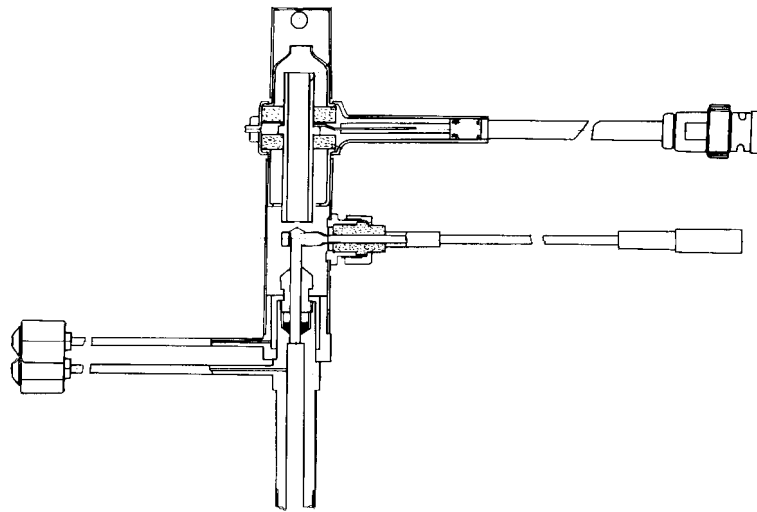
Apabila filament panas ini dilalui gas pembawa dan uap komponen, maka kecepatan penyebaran kalor akan berkurang, suhu naik dan tahanan kawat wolfram bertambah besar. Perubahan besarnya tahanan ini yang dapat diukur dengan jembatan wheatstone.

(b) Flame Ionization Detector (FID)

FID atau dikenal pula sebagai detektor ionisasi nyala.

Prinsip kerja :

Nyala api FID dihasilkan oleh pembakaran H_2 dan udara. Nyala dikelilingi oleh silinder logam yang berfungsi sebagai elektroda kolektor yang diberi tegangan listrik searah (DC). Elektroda kolektor mengukur daya hantar listrik dari H_2 murni atau N_2 murni yang daya hantarnya rendah sehingga merupakan garis dasar (base line). Akan tetapi bila disertai masuknya uap komponen (bersama gas pembawa N_2 dari kolom) ke dalam nyala H_2 akan meningkatkan daya hantar listrik nyala. Arus yang ditimbulkan diteruskan dan diperkuat oleh elektrometer, dan dicatat oleh rekorder.



Gambar :6.24. Detektor FID

Sifat-sifat FID :

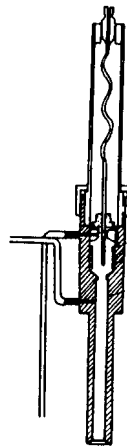
- terpercaya, kuat, dan sangat peka.
- waktu responsnya singkat.
- cukup stabil.
- tidak peka terhadap suhu sampai dengan 400°C
- linieritas cukup lebar dan tidak memberi respons terhadap air, N₂, O₂, dan senyawa-senyawa anorganik.

(c) Electron Capture Detector

EDC atau dikenal juga sebagai detektor penangkap elektron.

Prinsip kerja :

Bekerja didasarkan penangkapan (penyerapan) elektron-elektron oleh senyawa-senyawa yang mempunyai afinitas terhadap elektron bebas, yaitu senyawa-senyawa yang mempunyai unsur atau gugusan yang elektronegatif. Bila senyawa-senyawa ini masuk ke dalam ruangan dimana terdapat awan elektron bebas, maka senyawa-senyawa ini akan menangkap elektron menjadi ion- ion negatif. Bila N_2 masuk keruang detektor maka sinar dari sumber radio-aktif Ni^{63} akan mengionisasikan molekul-molekul N_2 menjadi N_2^+ dan elektron-elektron bebas yang bergerak ke anoda dengan lambat. Awan elektron bebas yang terkumpul di anoda ini akan memberikan arus garis dasar. Bila senyawa elektronegatif masuk maka akan bereaksi dengan awan elektron bebas, menghasilkan ion molekul yang negatif atau gugus netral dan ion negatif. Partikel-partikel negatif akan dibawa



Gambar : 6.25. Detektor ECD

keluar ruang detektor oleh gas pembawa. Akibatnya, untuk setiap partikel negatif yang dibawa keluar, disingkirkan satu elektron dari sistem sehingga arus yang tengah mengalir dalam rangkaian detektor akan berkurang. Pengurangan arus inilah yang akan dicatat oleh rekorder sebagai puncak.

Faktor-faktor yang mempengaruhi respons detektor :

- suhu (tergantung sumber radioaktifnya)

- tegangan listrik (karakteristik tiap senyawa)
- kebersihan yang tinggi dimana O_2 dan H_2O tidak boleh ada.

6. Rekorder

Signal listrik dari detektor akan diubah menjadi kerja mekanik dengan menggunakan prinsip kesetimbangan tegangan servomotor potensiomotor.

Prinsip kerja :

Kesetimbangan motor akan bergerak dari tengah mistar kawat bila mendapat input signal V_1 , lalu disetimbangkan lagi oleh V_2 sampai pena mencatat di kertas. kertas rekorder berupa gulungan yang berputar dengan kecepatan tertentu (cm/det.), yang dapat diubah kecepatannya

DAFTAR PUSTAKA

1. *Principles of Instrumental Analysis.*
Douglas A.Skoog, F.J.Holler, T.Nieman.
fifth edition, Sounder Coller Publ. © 1998
2. *Fundamental of Analytical Chemistry.*
Douglas A.Skoog, D.M. West, F.J. Holler.
eight edition, Sounder Coller Publ. © 2002
3. *Instrumental Methods of Chemical Analysis.*
Galen W. Ewing.
fifth edition Mc. Graw Hill Book Company © 1985
4. *Modern Methods of Chemical Analysis.*
Robert L.Pecsok, et all.
second edition John Wiley & Sons © 1968
5. *Quantitative Analysis.*
R.A. Day, Jr & A.L. Underwood.
fourth edition Prentice-Hall of India © 1981

- 6.4 Retensi (penahanan didalam kolom/ tr)
- 6.5 Faktor yang mempengaruhi resolusi
- 6.6 Puncak berekor (*tailing*)
- 6.7 Analisis kualitatif
- 6.8 Analisis kuantitatif
- 6.9 Kromatografi cair
- 6.10 Kromatografi gel
- 6.11 Kromatografi planar
- 6.12 Kromatografi gas

DAFTAR PUSTAKA