

# PENGEMBANGAN METODA KROMATOGRAFI ION MENGUNAKAN SISTEM KOLOM MONOLIT METHACRYLATE

Oleh:

Hidayat (1230412003)

(Dibawah bimbingan Prof. Dr. Rahmiana Zein; Prof. Dr. Hermansyah Aziz dan  
Dr. Refilda)

## RINGKASAN

Small *et al.*, memperkenalkan metoda kromatografi ion pada tahun 1975 dan telah menjadi metoda analisis yang sering digunakan untuk pemisahan dan penentuan anion-kation anorganik dalam berbagai sampel. Pemisahan analit terjadi karena adanya perbedaan gaya elektrostatis antara ion analit dengan gugus fungsi fasa diam pada kolom.

Kolom monolit telah digunakan sebagai kolom untuk pemisahan kromatografi pada awal tahun 1990-an dengan menggunakan monolit *polymethacrylate*. Kolom monolit lebih cepat dan efisien dibandingkan kolom paking, karena dapat dilakukan pada tekanan yang relatif rendah. Porositas monolit yang besar menyebabkan monolit memiliki gaya hidrodinamik besar yang dapat meningkatkan laju pemisahan.

Penyusun kolom monolit terdiri dari monomer (*Glycidyl methacrylate* (GMA)), *cross-linker* (*Ethylene dimethacrylate* (EDMA)), inisiator (2,2-azobis(isobutyronitrile) (AIBN)), porogen (1,4 butanadiol, dekanol dan air) serta modifier (*Triethyleamine* (TEA) dan *Trimethylamine* (TMA)).

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari karakteristik kolom monolit polimer *methacrylate* modifikasi TMA dan TEA meliputi: morfologi permukaan dan permeabilitas kolom monolit polimer, jenis dan konsentrasi optimum fasa gerak, repeatibilitas, stabilitas dan sensitifitas kolom monolit polimer, serta mengaplikasikannya dalam analisa penentuan anion organik pada sampel biji jambu bol dan biji sawo.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa kolom monolit polimer *methacrylate* modifikasi TMA memiliki partikel penyusun berukuran mesopori (1,74 – 2,39 mm). Sedangkan kolom monolit polimer *methacrylate* modifikasi

TEA juga memiliki partikel penyusun berukuran mesopori (1,97 - 2,39 nm). Permeabilitas kolom monolit polimer *methacrylate* modifikasi TMA diperoleh sebesar  $1,566 \times 10^{-12} \text{ m}^2$  dan permeabilitas kolom monolit polimer *methacrylate* modifikasi TEA diperoleh sebesar  $9,879 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ .

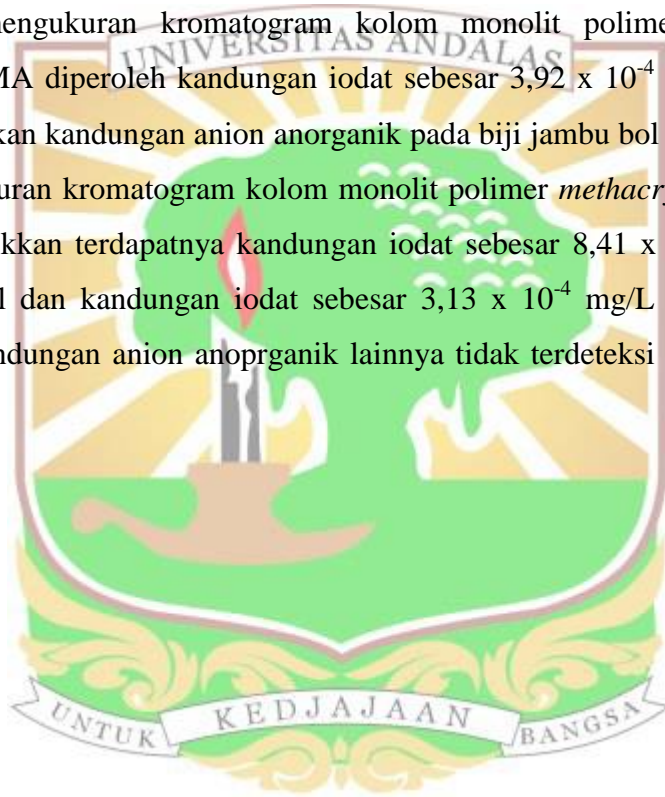
Penggunaan fasa gerak pada kolom monolit polimer *methacrylate* modifikasi TMA dan TEA menunjukkan bahwa NaCl 100 mM memberikan waktu retensi lebih baik dibandingkan fasa gerak LiCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl dan RbCl. Kolom monolit polimer *methacrylate* modifikasi TMA memberikan waktu retensi untuk pemisahan anion-anion sekitar 8,5 menit. Hasil ini lebih baik dibandingkan dengan waktu retensi kolom monolit polimer *methacrylate* modifikasi TMA dari Mairizki *et al.*, (2013) yang menggunakan 1-propanol, 1,4-butandiol dan air sebagai porogen, yaitu sekitar 11 menit. Sedangkan kolom monolit polimer *methacrylate* modifikasi TEA memberikan waktu retensi untuk pemisahan anion-anion sekitar 16 menit. Hasil ini juga lebih baik dibandingkan dengan waktu retensi kolom monolit polimer *methacrylate* modifikasi TEA dari Putri *et al.*, (2013) yang menggunakan air, dekanol dan 1,4-butandiol sebagai porogen, yaitu sekitar 25 menit.

Repeatibilitas dan stabilitas kolom monolit polimer *methacrylate* modifikasi TMA dan TEA sangat baik karena saat dilakukan pengujian berulang menunjukkan tidak adanya perbedaan hasil pengukuran yang signifikan. Nilai RSD masing-masing anion kolom monolit polimer *methacrylate* modifikasi TMA adalah 0,590 % untuk anion IO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 0,123 % untuk anion BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 0,388 % untuk anion NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; 0,258 % untuk anion Br<sup>-</sup>; dan 0,110 % untuk anion NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Sedangkan nilai RSD masing-masing anion kolom monolit polimer *methacrylate* modifikasi TEA adalah 0,771 % untuk anion IO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 0,229 % untuk anion BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 0,304 % untuk anion NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; 0,171 % untuk anion Br<sup>-</sup>; dan 0,054 % untuk anion NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Sementara itu, limit deteksi dan limit kuantisasi kolom monolit polimer *methacrylate* modifikasi TMA dan TEA juga menunjukkan presisi dan akurasi yang memenuhi kriteria. Kolom monolit polimer *methacrylate* modifikasi TMA memiliki nilai LOD  $2,44 \times 10^{-4} \text{ mg/L}$  dan LOQ  $8,07 \times 10^{-4} \text{ mg/L}$  untuk anion IO<sub>3</sub><sup>-</sup>; LOD  $1,01 \times 10^{-4} \text{ mg/L}$  dan LOQ  $0,0033 \text{ mg/L}$  untuk anion BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>; LOD  $0,0042 \text{ mg/L}$  dan LOQ  $0,0141 \text{ mg/L}$  untuk anion NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; LOD  $0,0034 \text{ mg/L}$  dan

LOQ 0,0115 mg/L untuk anion  $\text{Br}^-$ ; serta LOD 0,0014 mg/L dan LOQ 0,0048 mg/L untuk anion  $\text{NO}_3^-$ . Sedangkan kolom monolit polimer *methacrylate* modifikasi TEA memiliki nilai LOD  $2,89 \times 10^{-4}$  mg/L dan LOQ  $9,72 \times 10^{-4}$  mg/L untuk anion  $\text{IO}_3^-$ ; LOD 0,0024 mg/L dan LOQ 0,0079 mg/L untuk anion  $\text{BrO}_3^-$ ; LOD 0,0042 mg/L dan LOQ 0,0141 mg/L untuk anion  $\text{NO}_2^-$ ; LOD 0,0061 mg/L dan LOQ 0,0205 mg/L untuk anion  $\text{Br}^-$ ; serta LOD 0,0092 mg/L dan LOQ 0,0285 mg/L untuk anion  $\text{NO}_3^-$ .

Kolom monolit polimer *methacrylate* modifikasi TMA dan TEA diaplikasikan dalam penentuan kadar anion dalam biji jambu bol dan biji sawo. Dari hasil mengukur kromatogram kolom monolit polimer *methacrylate* modifikasi TMA diperoleh kandungan iodat sebesar  $3,92 \times 10^{-4}$  mg/L untuk biji sawo. Sedangkan kandungan anion anorganik pada biji jambu bol tidak terdeteksi. Hasil mengukur kromatogram kolom monolit polimer *methacrylate* modifikasi TEA menunjukkan terdapatnya kandungan iodat sebesar  $8,41 \times 10^{-4}$  mg/L pada biji jambu bol dan kandungan iodat sebesar  $3,13 \times 10^{-4}$  mg/L pada biji sawo. Sementara kandungan anion anorganik lainnya tidak terdeteksi pada biji jambu bol.



# DEVELOPMENT OF ION CHROMATOGRAPHY METHOD USING METHACRYLATE MONOLITHIC COLUMN SYSTEM

By: Hidayat (123042003)

(Supervised by: Prof. Rahmiana Zein, Ph.D; Prof. Dr. Hermansyah Aziz and Dr, Refilda )

## SUMMARY

Small *et al.*, has introduced the ion chromatography method in 1975 and it has become a routine method for separation and determination of inorganic ionic species present in various samples. Separation of analytes occurs cause to differences of their electrostatic forces with charge and chargeable moieties of stationary phase in a column.

Monolithic column in chromatographic separation were introduced in early 1990s with polimethacrylate monolithic. Monolithic column have good permeability, fast mass transfer, high stability and efficient than the packing column. The large pores of monolithic column causes its have greater hydrodynamic flow can be used to increase separation speed.

Monolithic components consist of a monomer (*Glycidyl methacrylate* (GMA), cross-linker (*Ethylene dimethacrylate* (EDMA)), initiator (*2,2-azo-bis(isobutyronitrile)* (AIBN)), porogenics solvent (*1,4 butanediol, decanol* and water) and also a modifier (*Triethyleamine* (TEA) and *Trimethylamine* (TMA)).

This reasecrh aims to learn the characteristics of *methacrylate-based* monolithic columns, including: morphology and permeability of monolithic columns, performance of monolithic columns (various mobile phase and concentrations), repeatability, stability and sensitivity of monolithic columns, and also its applied to determination of inorganic anions present in malay apple and sapodilla seeds.

The morphology of the monolithic columns was examined by *Scanning Electron Microscopy* (SEM). The *methacrylate-based* monolithic column modified TMA indicates were formed by mesopores (1,74 – 2,39  $\mu\text{m}$ ) with permeabilitas  $1,566 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ . Meanwhile, the *methacrylate-based* monolithic

column modified TEA also indicates were formed by mesopores (1,97 – 2,39  $\mu\text{m}$ ) with permeabilitas  $9,879 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ . Both of *methacrylate-based* monolithic columns have a good permeability.

Effect of eluen on separation of inorganic anions with *methacrylate-based* monolithic columns have showed that 100 mM NaCl gave better retention time than the others mobile phase: LiCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl and RbCl. The *methacrylate-based* monolithic columns modified TMA gave retention time within 8,5 minutes and it's better than the *methacrylate-based* monolithic columns modified TMA created by Mairizki *et al.*, (2013) was gave retention time 11 minutes with porogen agent: 1-propanol, 1,4-butandiol and water. Meanwhile, the *methacrylate-based* monolithic columns modified TEA gave retention time within 16 minutes and it's better than the *methacrylate-based* monolithic columns modified TEA created by Fitri *et al.*, (2013) with porogen agent: water, decanol and 1,4-butandiol.

The repatability and stability of the *methacrylate-based* monolithic columns results indicated the good run-to-run reproductibility could be easily obtained. The *methacrylate-based* monolithic column modified TMA have RSD value 0,590 %; 0,123 %; 0,388 %; 0,258 % and 0,110 % for iodate, bromate, nitrite, bromide and nitrate, respectively. Meanwhile, the *methacrylate-based* monolithic column modified TEA had RSD value 0,771 %; 0,229 %; 0,304 %; 0,171 % and 0,054 % for iodate, bromate, nitrite, bromide and nitrate, respectively.

The limit of detection and limit of quantitation both of *methacrylate-based* monolithic columns indicated the monolithic columns had a good sensitivity. The *methacrylate-based* monolithic column modified TMA was LOD value  $2,44 \times 10^{-4}$ ;  $1,01 \times 10^{-4}$ ; 0,0042; 0,0034 and 0,0014 mg/L for iodate, bromate, nitrite, bromide and nitrate, respectively. The LOQ value was  $8,07 \times 10^{-4}$ ; 0,0033; 0,0141; 0,0115 and 0,0048 mg/L for iodate, bromate, nitrite, bromide and nitrate, respectively. Meanwhile, the *methacrylate-based* monolithic column modified TEA had LOD value was  $2,89 \times 10^{-4}$ ; 0,0024; 0,0042; 0,0061 and 0,0092 mg/L for iodate, bromate, nitrite, bromide and nitrate, respectively. The LOQ value was

$9,72 \times 10^{-4}$ ; 0,0079; 0,0141; 0,0205; and 0,0285 mg/L for iodate, bromate, nitrite, bromide and nitrate, respectively.

The *methacrylate-based* monolithic column modified was applied to determination of inorganic anions present in malay apple and sapodilla seed. The TMA modified monolithic column indicate that iodate ion was present in sapodilla seed with concentration  $3,92 \times 10^{-4}$  mg/L. Meanwhile, the TEA modified monolithic column indicated that iodate ion was present in bothi of malay apple and sapodilla seed with concentration  $8,41 \times 10^{-4}$  mg/L and  $3,13 \times 10^{-4}$  mg/L, respectively.

