

# **KROMATOLOGRAFI GAS**

# PENGANTAR

Komponen-komponen suatu cuplikan (*berupa uap*) di fraksionasi sebagai hasil distribusi komponen-komponen tersebut. Distribusi terjadi antara fasa gerak (*berupa gas*) dan fasa diam (*berupa padat atau cair*) dalam kolom.

Berdasarkan wujud fasa diam,

- Kromatografi **gas-padat** (*gas-solid chromatography*)
- Kromatografi **gas-cair** (*gas-liquid chromatography*)

# PENGANTAR

Pada *kromatografi gas-padat*,

partisi komponen cuplikan didasarkan atas fenomena adsorpsi pada permukaan zat padat (*fasa diam*)

Pada *kromatografi gas-cair*,

partisi komponen cuplikan didasarkan atas kelarutan uap komponen bersangkutan pada zat cair (*fasa diam*).

Jadi bergantung pada kesetimbangan gas-cair yang terjadi di dalam kolom.

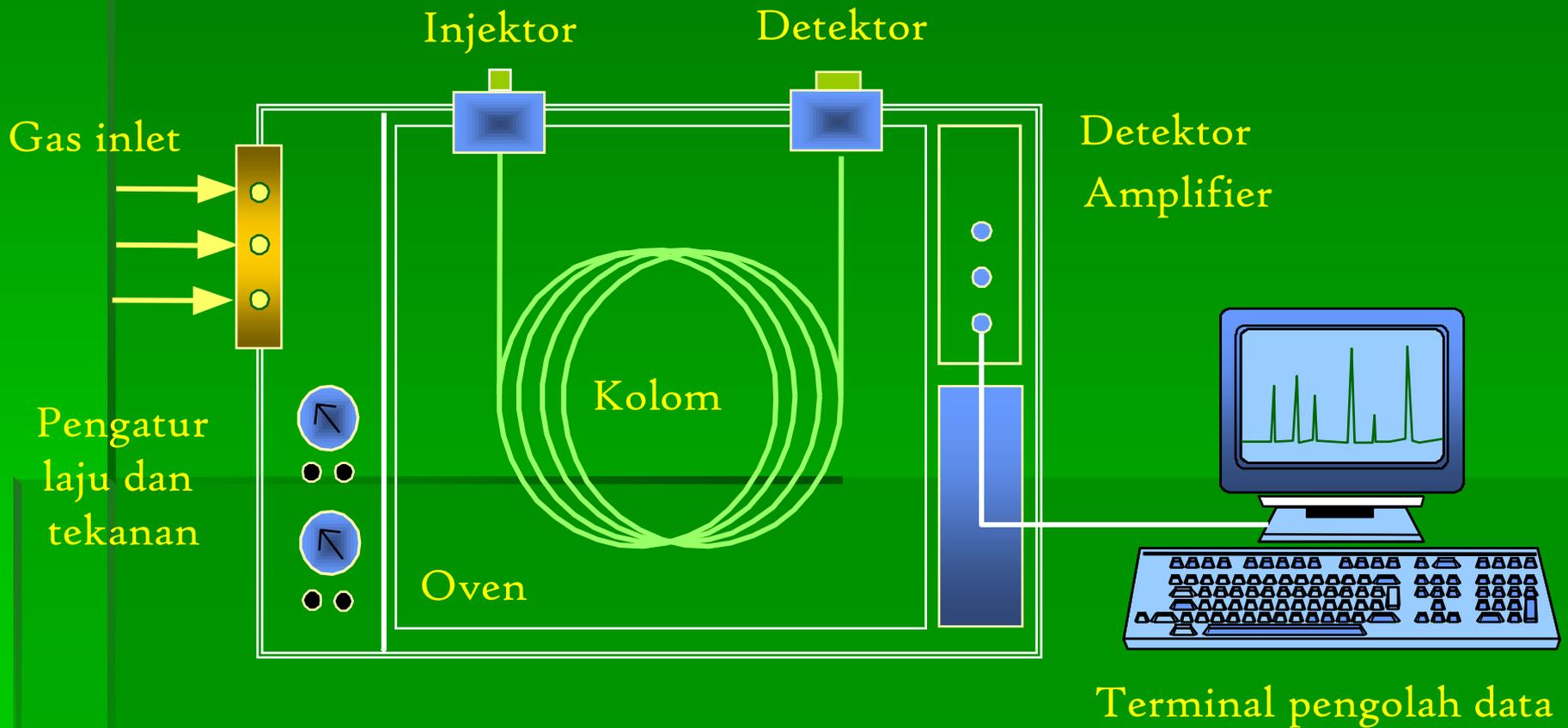
# PRINSIP KERJA

- Gas pembawa dalam tabung yang bertekanan tinggi dialirkan melalui kolom yang berisi fasa diam.
- Sampel diinjeksikan ke dalam aliran gas.
- Cuplikan yang dibawa oleh gas pembawa mengalami proses pemisahan dalam kolom.

# PRINSIP KERJA

- Komponen-komponen campuran yang telah terpisahkan satu persatu meninggalkan kolom.
- Suatu detektor diletakkan di ujung kolom untuk mendeteksi jenis maupun jumlah tiap komponen campuran.
- Hasil pendeteksian berupa kromatogram

# KOMPONEN UTAMA PERALATAN GC



# **GAS PEMBAWA**

- **Harus bersifat inert, kering, dan bebas dari oksigen**
- **Pemilihan bergantung pada jenis fasa diam dan jenis detektor**
- **Tekanan berkisar antara 10 – 50 psi**
- **Laju alir berkisar antara 25 -50 mL/mnt**

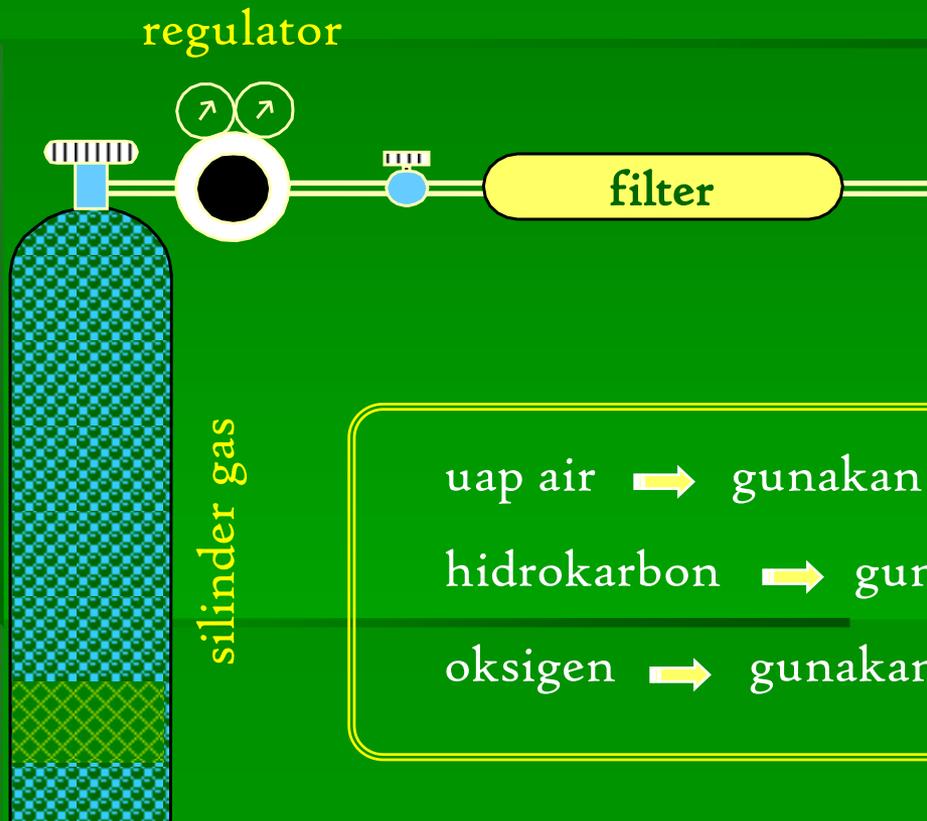
**Adanya uap air, oksigen, hidrokarbon dapat mengganggu pemisahan**

**Adanya pengotor pada gas pembawa dapat merusak gerbang injeksi dan kolom. Kinerja dari detektor juga turun.**

# JENIS GAS PEMBAWA

Gas pembawa	TCD	FID	ECD	FPD
Helium	+	+	-	-
Hydrogen	+	-	-	-
Nitrogen	+	+	+	+
argon	-	-	+	-

# GAS PEMBAWA



Perlu pemurnian lanjut menggunakan penyerap (filter)

uap air → gunakan penyaring molekul

hidrokarbon → gunakan serbuk arang/karbon

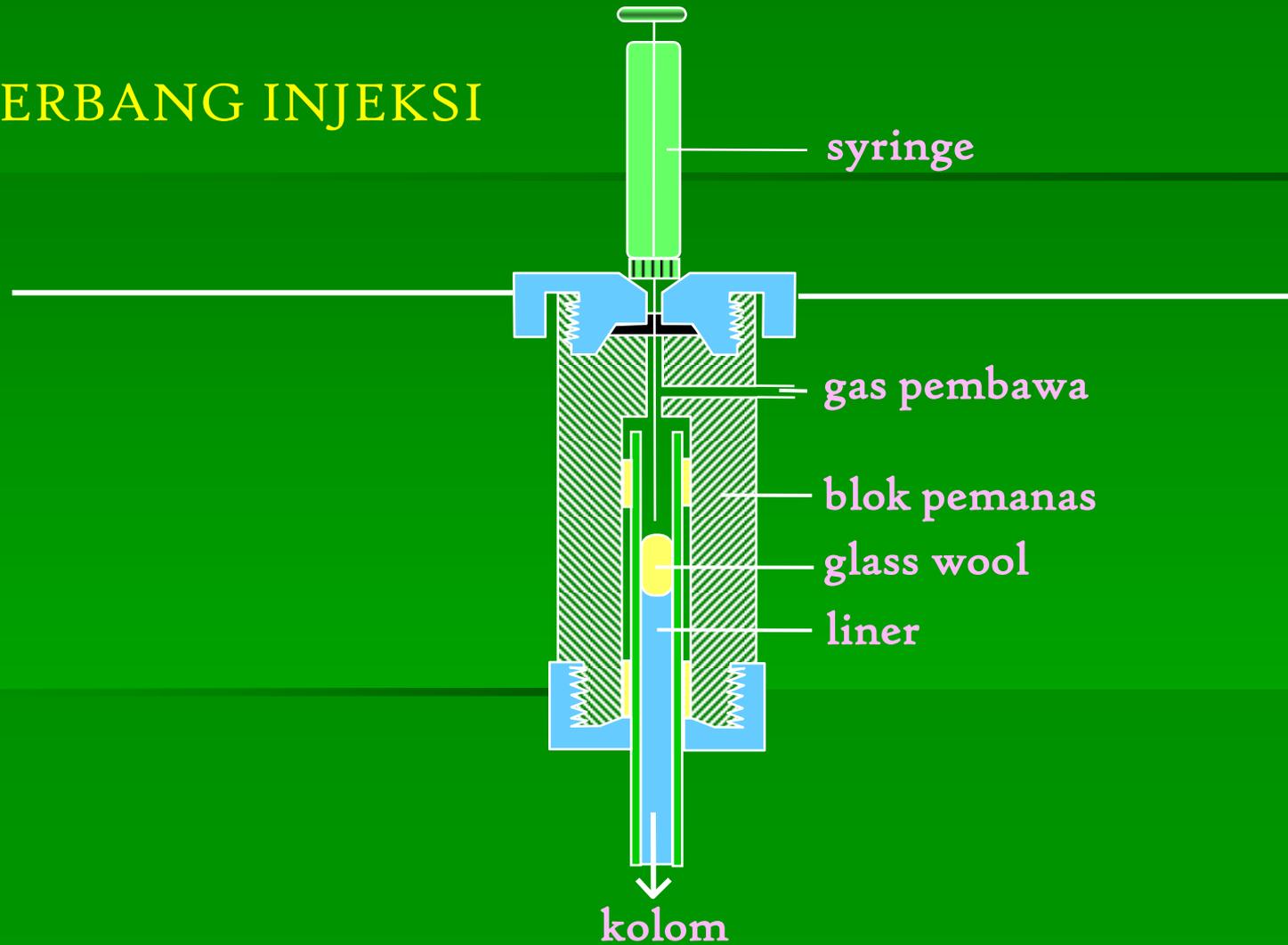
oksigen → gunakan oksigen trap

# OVEN

Oven yang baik :

- ☑ Cukup luas untuk pemasangan kolom
- ☑ Suhu dapat dikontrol dengan mudah dan akurat
- ☑ Respon suhu cepat dan akurat
- ☑ Dapat terjadi pendinginan yang cepat pada akhir analisis

# GERBANG INJEKSI



# TEKNIK INJEKSI MENGUNAKAN SYRINGE

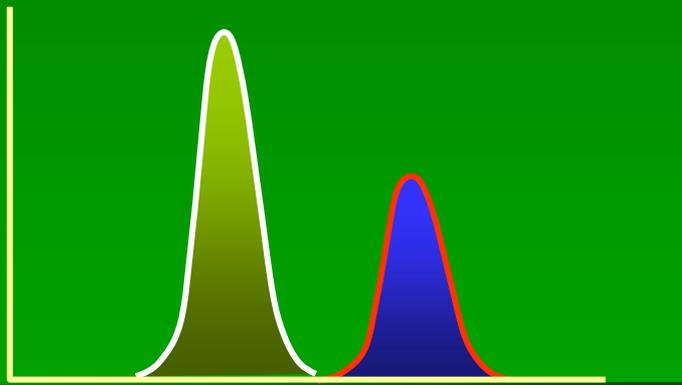
Cara yang baik harus mampu :

- menghasilkan luas puncak kromatografi yang boleh ulang
- memberikan diskriminasi massa yang rendah
- tak terkontaminasi dengan penyuntikan sebelumnya
- memberikan bentuk puncak yang baik

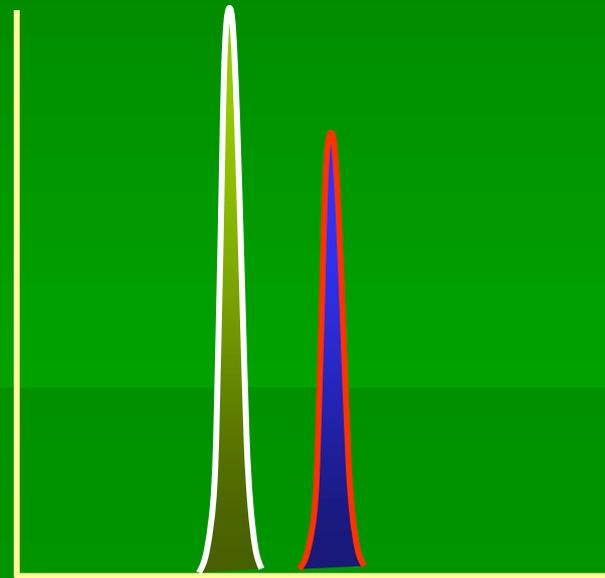


# TEKNIK INJEKSI MENGUNAKAN SYRINGE

Agar diperoleh hasil yang baik, injeksi harus dilakukan dengan cepat



Injeksi dilakukan dengan lambat



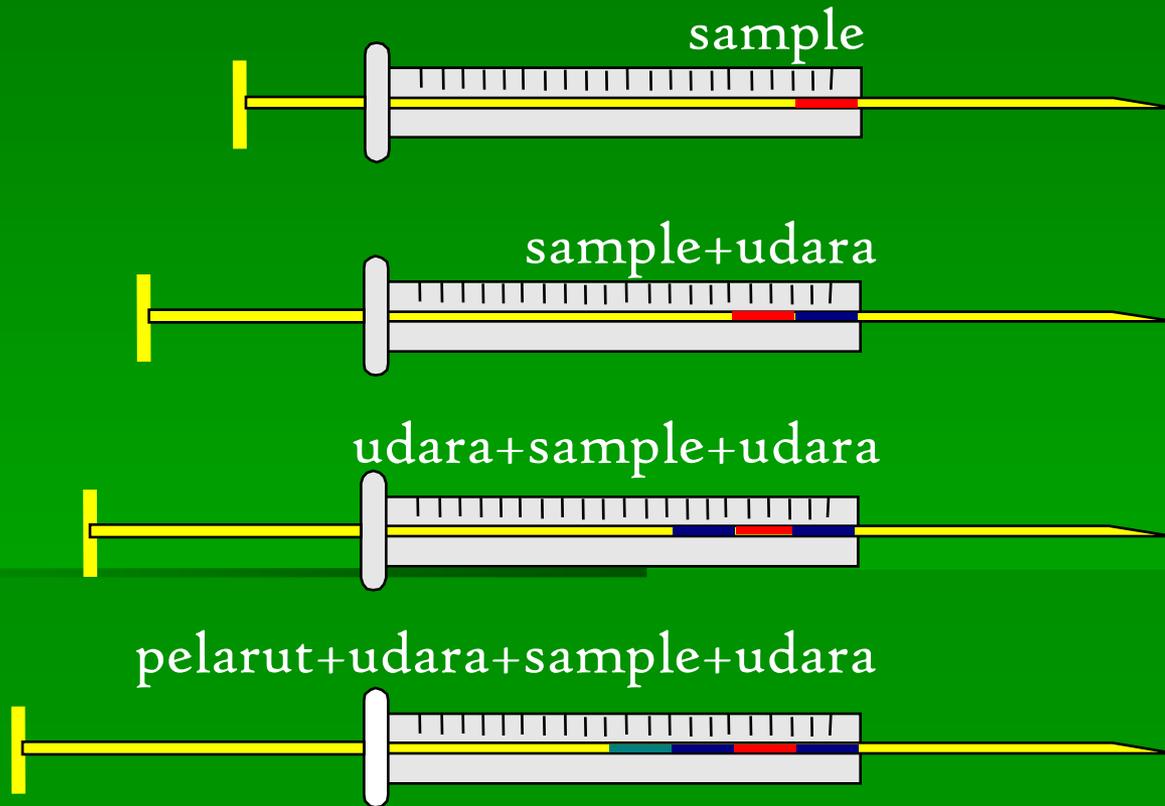
Injeksi dilakukan dengan cepat

# CARA MEMBERSIHKAN SYRINGE

Untuk menghindari terjadinya kontaminasi cuplikan, syringe harus dibersihkan dengan baik sebelum digunakan.

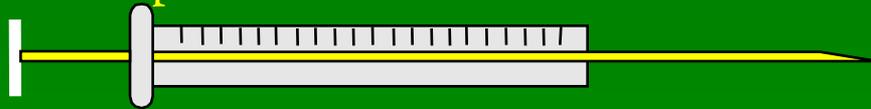
- ✿ Bilas berulang kali menggunakan pelarut yang sesuai seperti aseton atau diklorometana.
- ✿ Pembilasan ini terutama harus diperhatikan jika konsentrasi cuplikan yang satu dengan yang lainnya mempunyai perbedaan yang sangat besar.
- ✿ Penggunaan ultrasonic-bath juga sangat dianjurkan untuk pencucian syringe.
- ✿ Biasakanlah membilas syringe segera setelah menggunakannya agar tak terjadi kontaminasi akibat sisa yang mengering dalam syringe

# CARA MENGGISI SYRINGE

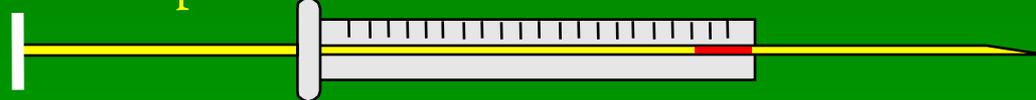


# KOREKSI VOLUME INJEKSI

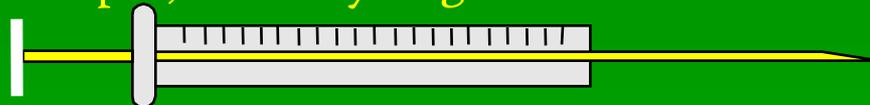
isi syringe dengan sample



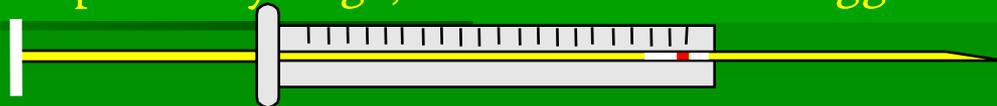
baca volume sample



suntikkan dengan cepat, cabut syringe



tarik kembali piston syringe, baca volume tertinggal



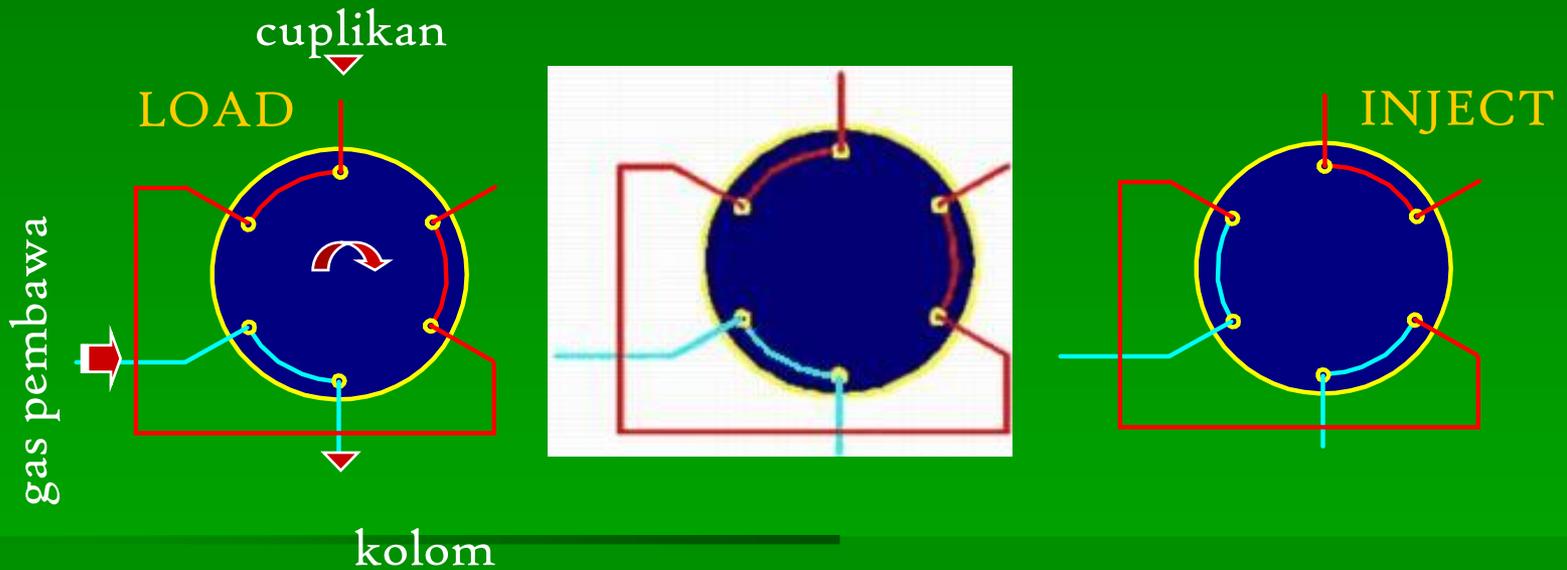
perkurangkan pembacaan awal dengan akhir

## KATUP INJEKSI CUPLIKAN GAS

Cuplikan gas selain dapat diinjeksikan menggunakan syringe khusus untuk gas, juga dapat diinjeksikan dengan menggunakan katup injeksi. Katup injeksi mampu memberikan presisi yang lebih baik.



# KATUP INJEKSI CUPLIKAN GAS



Volume yang diinjeksikan akan bergantung pada volume "sample loop" yang digunakan

# KOLOM

- Jantung dari pemisahan dengan kromatografi
- Berbagai macam bahan telah digunakan sebagai fasa diam
- Dapat diklasifikasi berdasarkan diameter dan jenis fasa diamnya

Kolom konvensional :

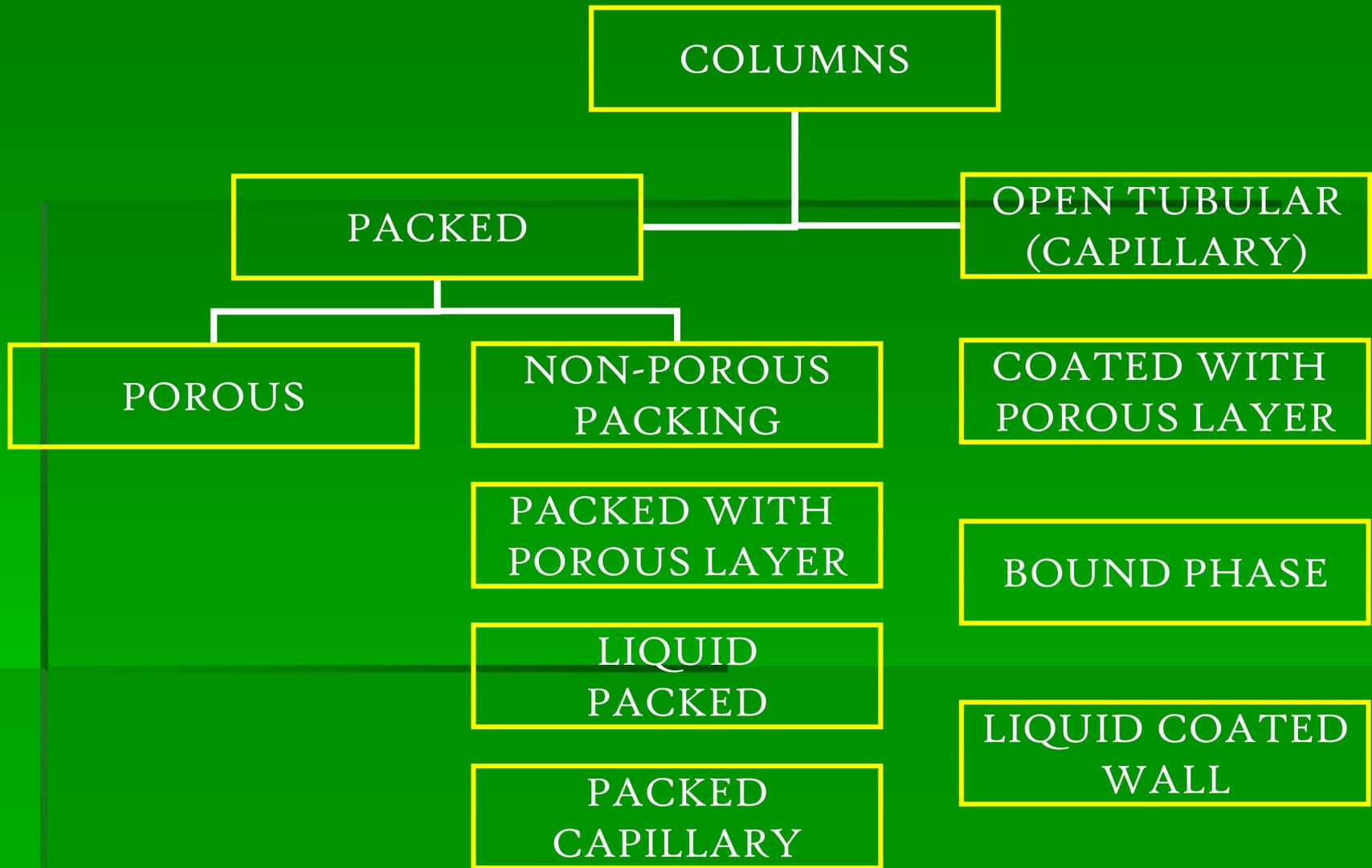
$1/8 - 1/4$ " OD, stainless steel atau gelas dengan panjang 6 – 20 feet

Kolom preparatif :

$> 1/4$ " OD, dengan panjang  $> 10$  feet

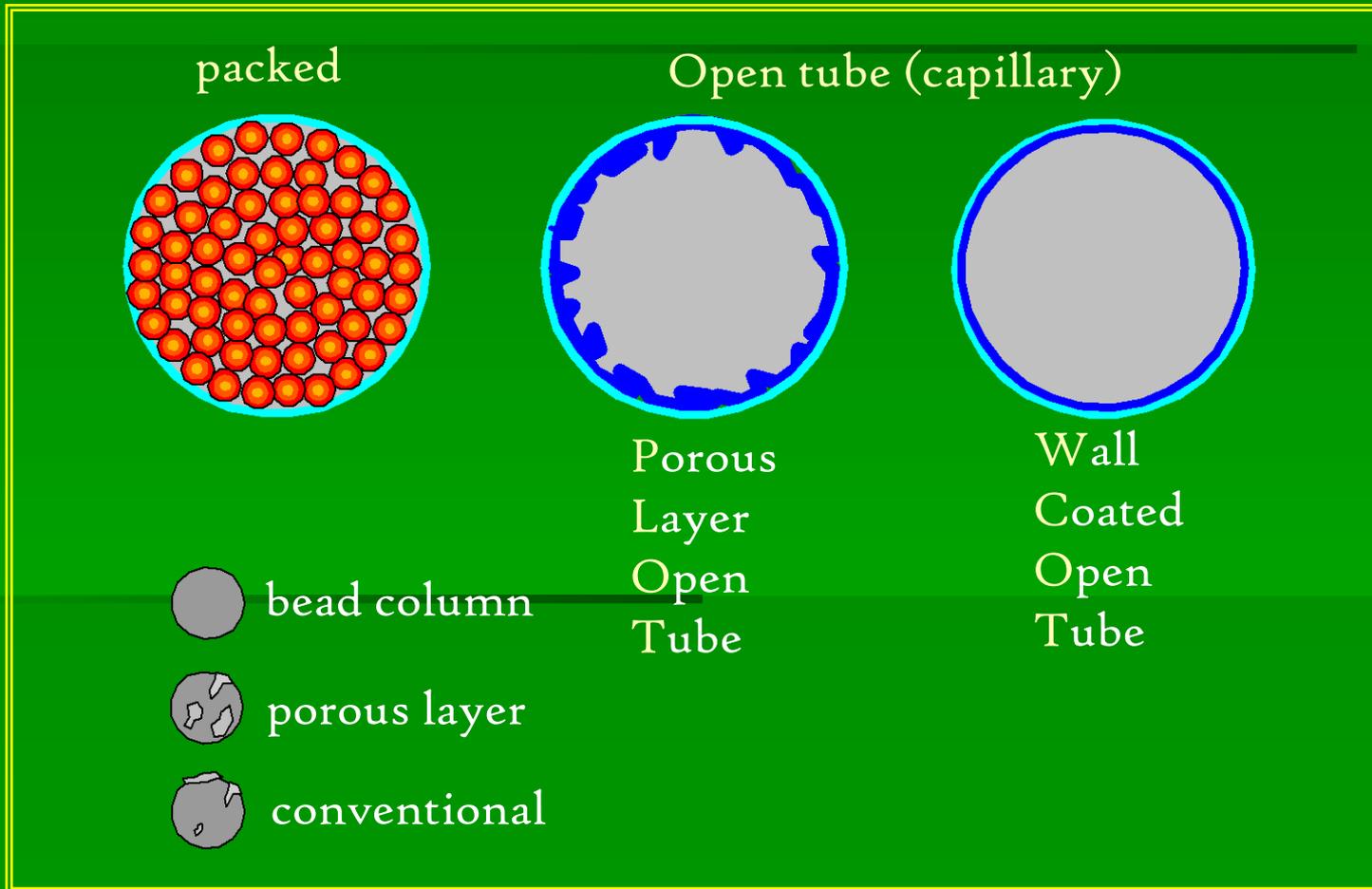
Kolom kapiler :

0.1 – 0.5 mm ID, dengan panjang 10 – 100 m



# KOLOM

Penampang lintang kolom



# KOLOM

Zat padat (fasa diam) yang ideal adalah yang;

- (a). bulat, merata, kecil (20-40 $\mu$ m) dengan kekuatan mekanis yang baik,
- (b). inert pada suhu tinggi,
- (c). mudah dibasahi oleh fasa cair dan membentuk lapisan merata.

F

# KOLOM

Fasa diam yang ideal adalah fasa diam (cairan) yang

- tidak mudah menguap (td.  $> 200^{\circ}\text{C}$ ) atau lebih tinggi dari suhu operasi kolom,
- mempunyai kestabilan termik yang tinggi,
- inert secara kimia.

# KOLOM

contoh berbagai kolom



1/4" packed



1/8" packed



SS capillary



fused silica capillary

## PEMILIHAN KOLOM

Pertimbangan pertama dalam memilih kolom adalah memilih produsen/merek yang benar dengan mempertimbangkan : konsistensi dari kualitas yang tinggi dalam memproduksi kolom.

Pertimbangan kedua, memilih kolom yang ideal untuk suatu analisis yang spesifik yaitu meliputi,

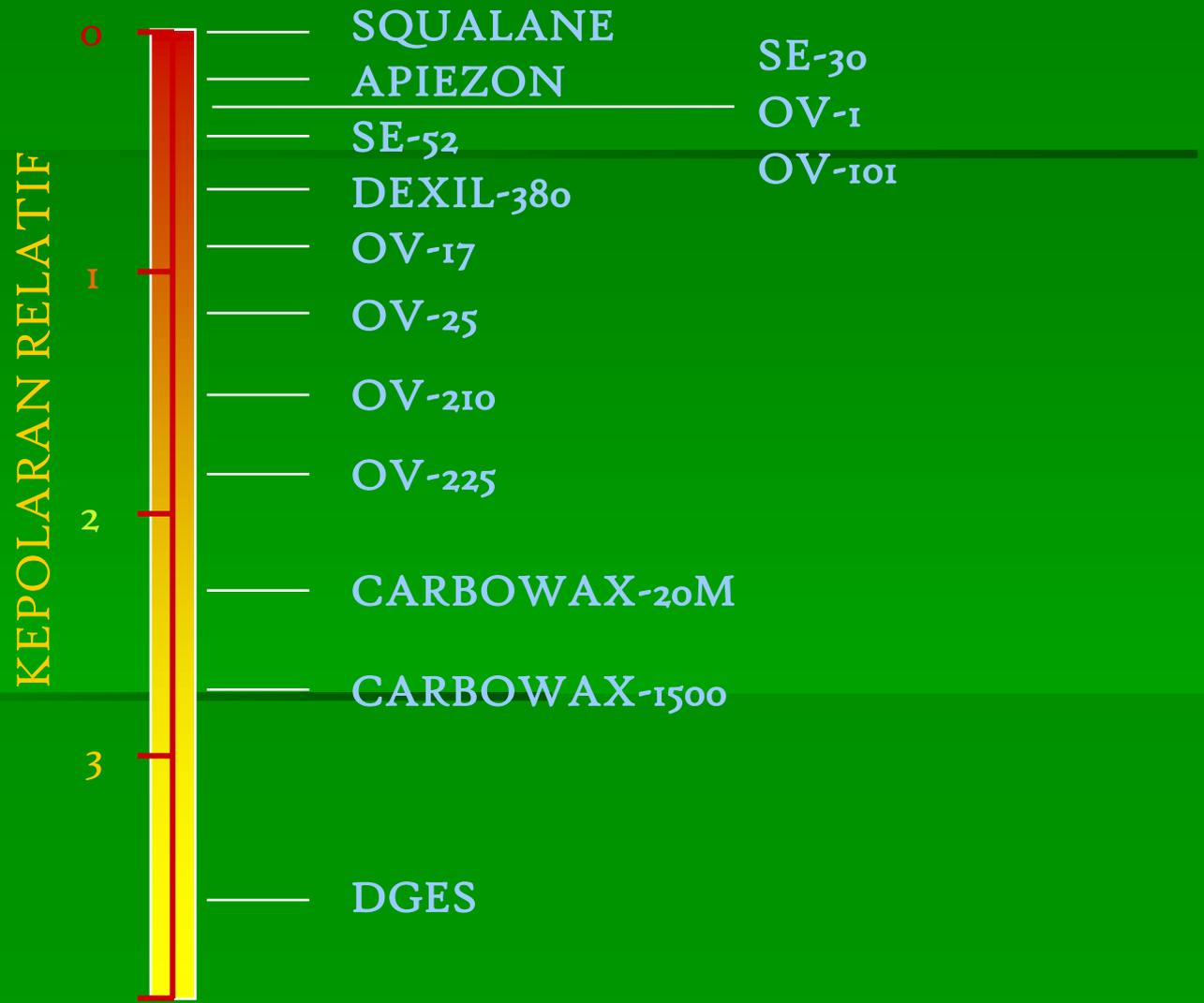
- pemilihan fasa diam yang benar
- diameter dalam dari kolom
- tebal lapisan film fasa diam
- panjang kolom

# KEPOLARAN FASA DIAM

Kepolaran menunjukkan bagaimana komponen-komponen contoh berinteraksi dengan fasa diam.

- Fasa non-polar memisahkan komponen-komponen terutama berdasarkan titik didih.
- Fasa sedikit polar (intermediately polar phase) meretensi komponen komponen berdasarkan titik didih dan interaksi dipol terinduksi atau melalui ikatan hidrogen.
- Fasa polar dan sangat polar meretensi lebih kuat senyawa polar dibanding senyawa non-polar akibat interaksi dipol-dipol antara gugus fungsi dari komponen dengan fasa diam

# KEPOLARAN RELATIF FASA DIAM



## KESTABILAN TERMAL FASA DIAM

Jika polaritas kolom meningkat maka kestabilan thermal menurun. Kestabilan thermal yang baik dapat diperoleh dengan menggunakan fasa yang berikatan silang terimmobilisasi. Namun ikatan silang selain merubah sifat fisik juga dapat merubah sifat kimia dari fasa diam

## KAPASITAS KOLOM

Jika diameter dalam dari kolom membesar maka kapasitas suatu kolom juga akan membesar, namun daya pisah akan menurun. Untuk pemisahan campuran yang sangat rumit, diameter yang sempit akan memberikan hasil yang baik. Jika konsentrasi komponen dalam contoh sangat bervariasi maka kolom dengan diameter besar harus digunakan untuk memperbesar kapasitas kolom

## KETEBALAN LAPISAN FASA DIAM

Lapisan tipis → retensi kecil

→ untuk senyawa bertitik didih tinggi



Lapisan tebal → retensi besar

→ untuk senyawa bertitik didih rendah

## PANJANG KOLOM

Elusi isothermal  $\rightarrow$  N dan waktu analisis proporsional dengan L

Panjang kolom membesar  $\rightarrow$  Resolusi membaik



Resolusi  $\sim \sqrt{N}$ ,

jika L diperpanjang 2 x lipat  $\rightarrow$  Rs naik 40%

tetapi waktu analisis naik dua kali lipat.

# TEMPERATUR KOLOM

Isothermal → Temperatur kolom dibuat tetap selama analisis

Dengan teknik ini tak mungkin memisahkan campuran komponen dengan titik didih/sifat fisiko kimia yang sangat bervariasi

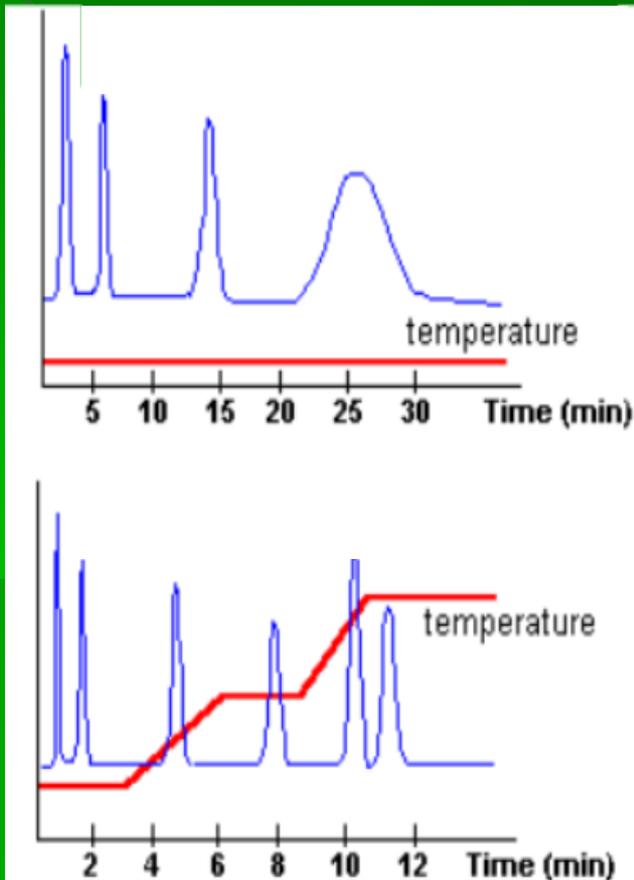
Pada suhu rendah, komponen-komponen bertitik didih rendah mungkin dapat terpisah dengan baik, tetapi yang bertitik didih tinggi akan teretensi dengan kuat pada kolom.

Pada suhu tinggi, komponen-komponen dengan titik didih tinggi mungkin terpisah dengan baik dengan waktu retensi yang tidak terlalu besar, tetapi komponen-komponen bertitik didih rendah tidak akan terpisah dan terelusi pada awal pemisahan (didekat waktu mati dari kolom)

**“DIPERLUKAN TEMPERATUR TERPROGRAM DALAM HAL INI”**

# TEMPERATUR KOLOM

Suhu Terprogram → Temperatur berubah selama analisis



## Isotermal.

Komponen tak terpisah dengan baik.  
Beberapa komponen terelusi pada saat yang sama.

Puncak yang terakhir menunjukkan adanya pelebaran puncak

## Temperatur terprogram

Komponen terpisah dengan sempurna.  
Tidak ditemui adanya pelebaran puncak kromatogram.

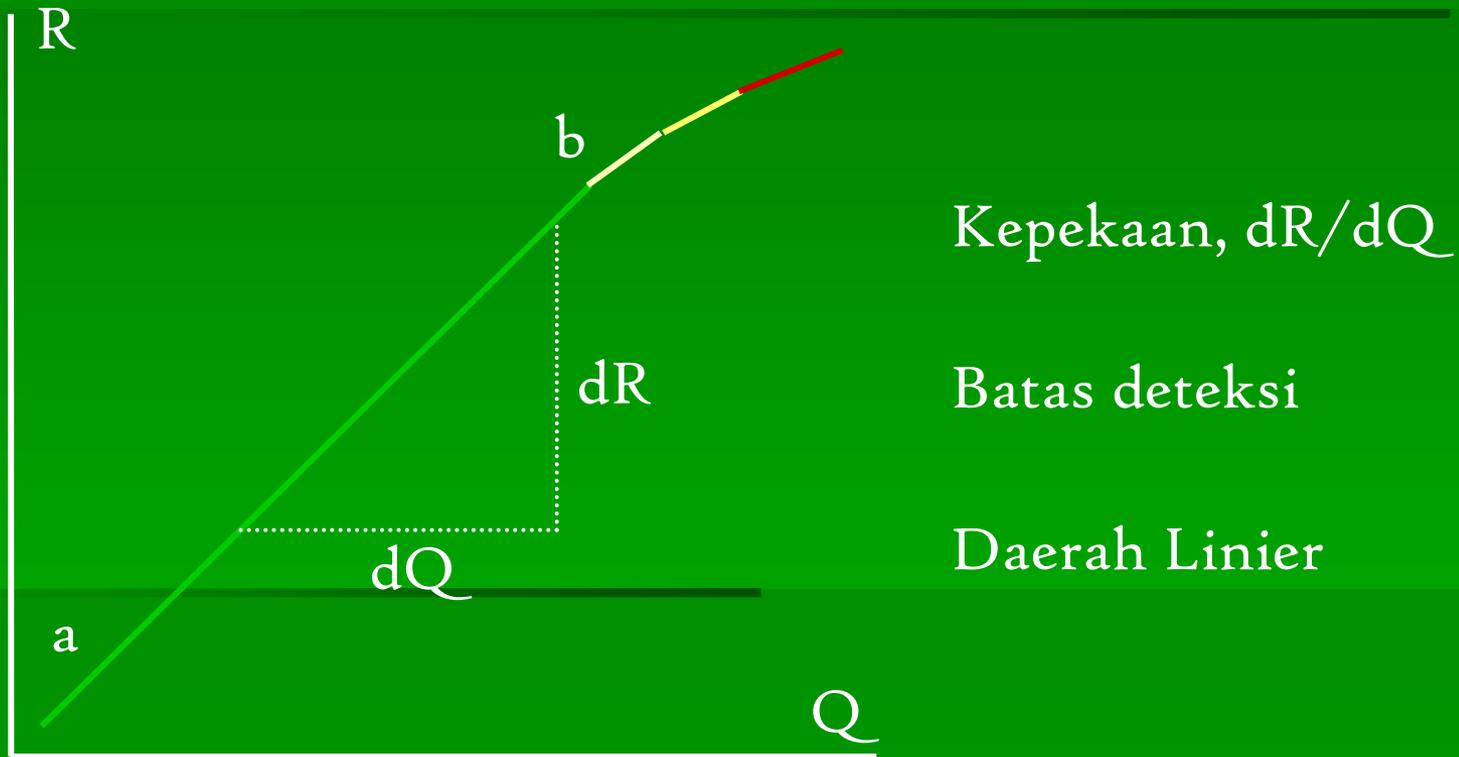
JIKA TIDAK UNTUK KEPERLUAN KHUSUS ATAU  
BUKAN UNTUK PENGEMBANGAN SUATU METODA BARU

PEMILIHAN KOLOM DAPAT DILAKUKAN MELALUI  
BERBAGAI INFORMASI YANG TELAH TERSEDIA,

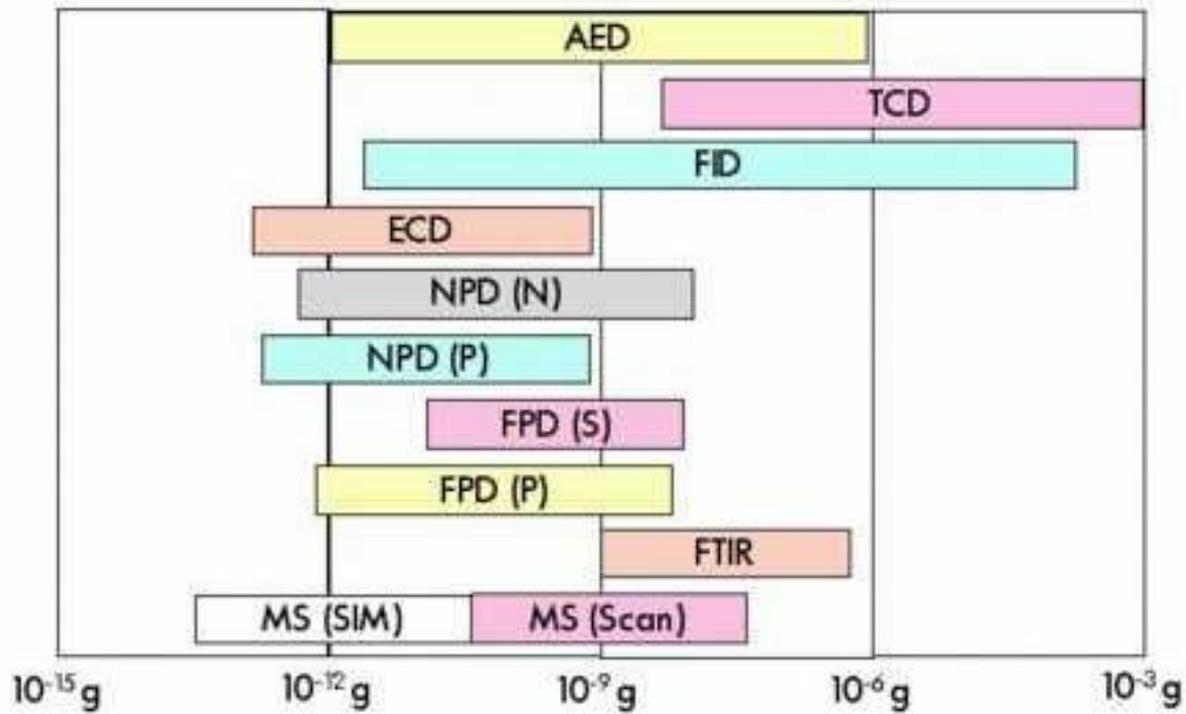
- KATALOG PRODUK GC
- BASIS DATA ELEKTRONIK
- APPLICATION NOTE
- JOURNAL ILMIAH

CONTOH PENGGUNAAN BASIS DATA ELEKTRONIK

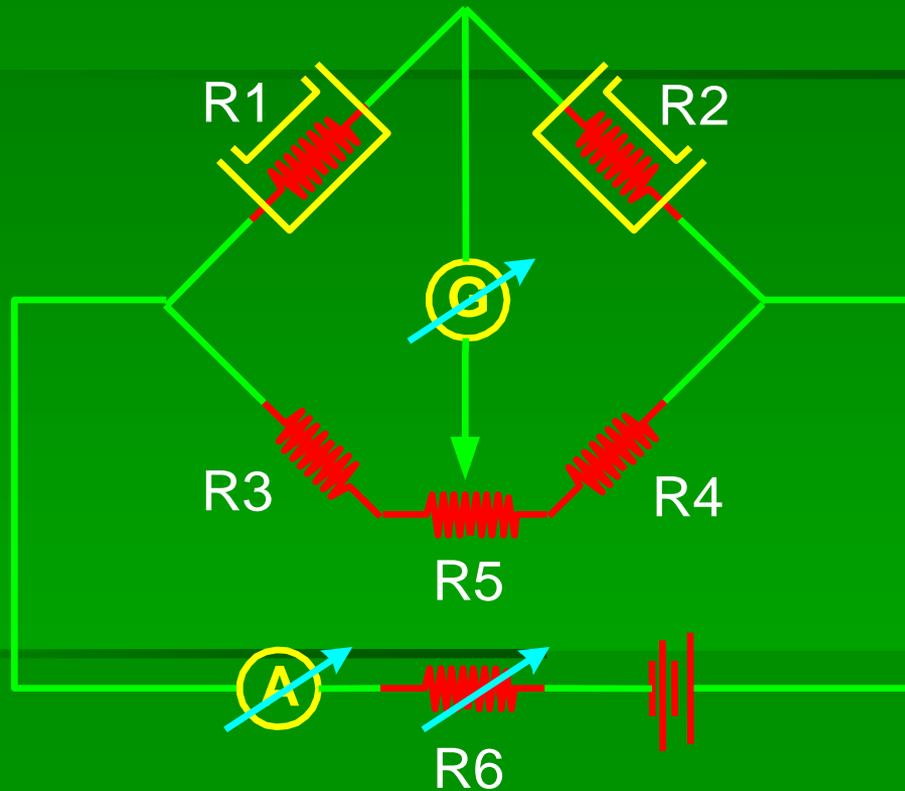
# DETEKTOR



# KEPEKAAN DAN DAERAH LINIER DETEKTOR

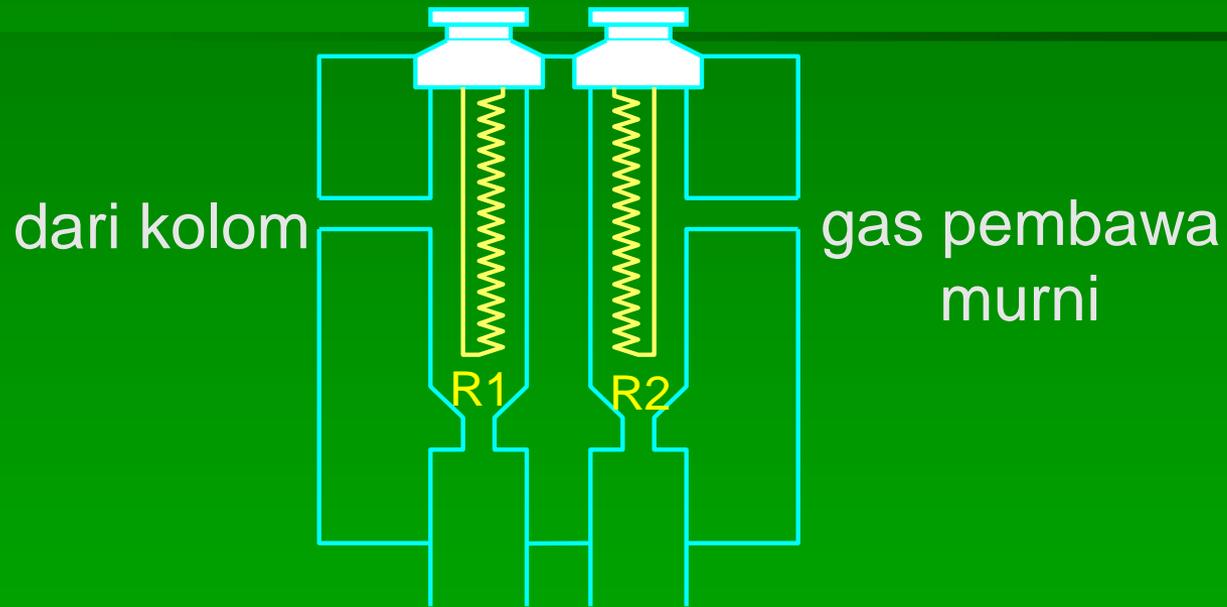


# DETEKTOR DAYA HANTAR TERMAL (TCD)



RANGKAIAN DETEKTOR DAYA HANTAR TERMAL

# DETEKTOR DAYA HANTAR TERMAL (TCD)



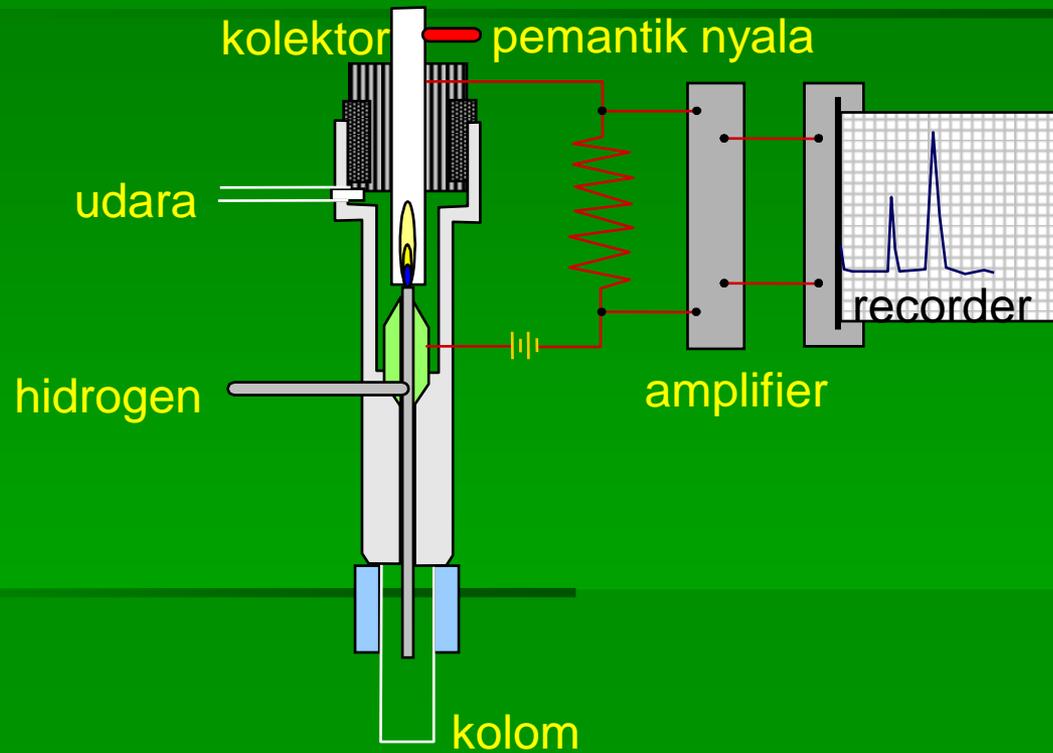
Rangkaian tahanan peka temperatur ( $R_1$  dan  $R_2$ ) pada TCD

## DETEKTOR DAYA HANTAR TERMAL (TCD)

Gas	Daya Hantar Kalor
Hidrogen (H <sub>2</sub> )	44,5
Helium (He)	36,0
Neon (Ne)	11,6
Metana (CH <sub>4</sub> )	8,18
Oksigen (O <sub>2</sub> )	6,35
Nitrogen (N <sub>2</sub> )	6,24
Karbon Dioksida (CO <sub>2</sub> )	3,96
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	3,68

DAYA HANTAR KALOR BEBERAPA JENIS GAS

# DETEKTOR IONISASI NYALA (FID)



## DETEKTOR IONISASI NYALA (FID)

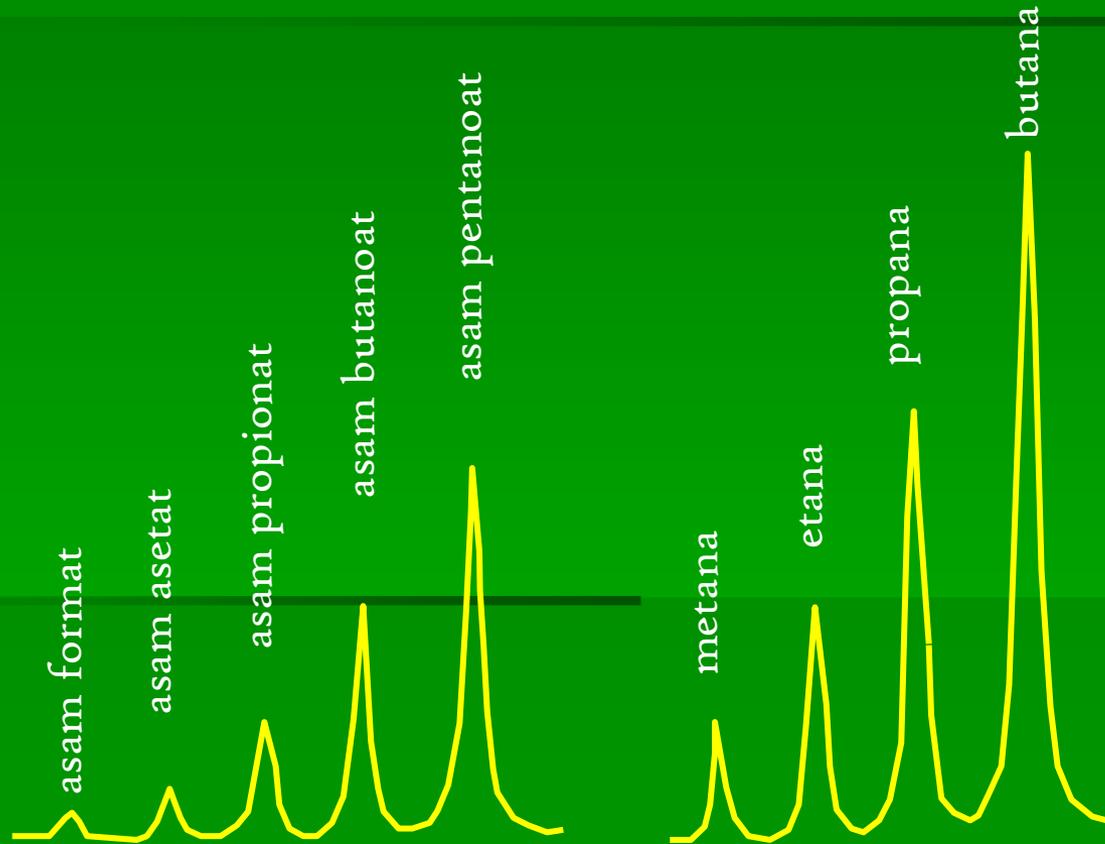
Dibandingkan dengan TCD, detektor ini mempunyai beberapa keunggulan seperti :

- kepekaannya yang lebih besar,
- waktu tanggap yang lebih singkat,
- cukup stabil dan tak peka terhadap suhu (hingga 400°C),
- memberikan respon yang linier pada rentang konsentrasi yang cukup lebar ( $10^6$ ) dan,
- memberi respon terhadap hampir semua senyawa organik.

tak memberi respon pada senyawa-senyawa anorganik seperti air, nitrogen, oksigen, CO, CO<sub>2</sub>, gas-gas mulia dan sebagian senyawa organik seperti asam format, karbon disulfida dan formaldehida.

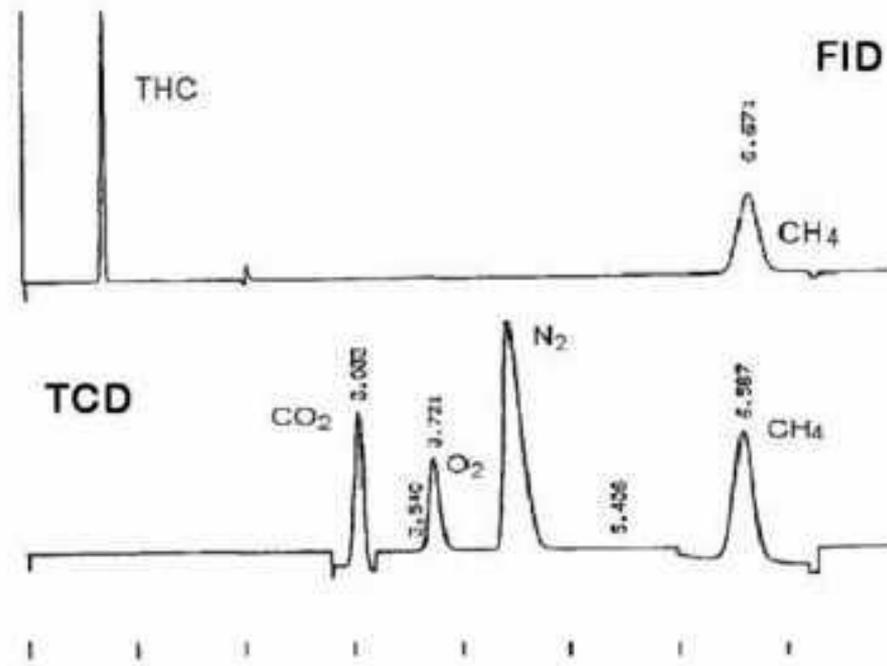
# DETEKTOR IONISASI NYALA (FID)

merupakan detektor yang peka terhadap aliran massa



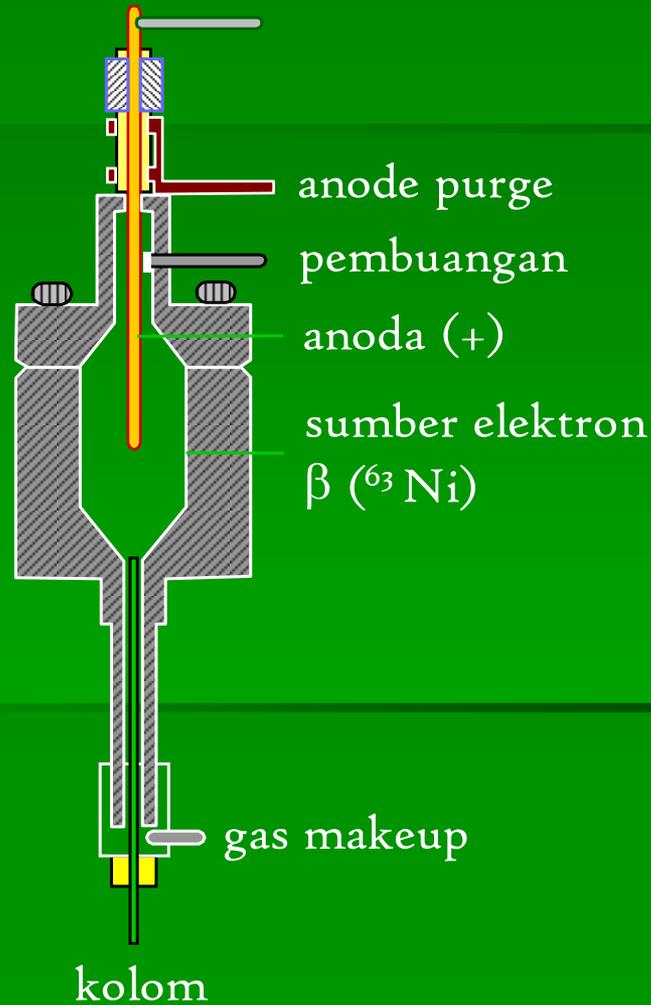


Detektor TCD dan FID pada suatu kromatograf

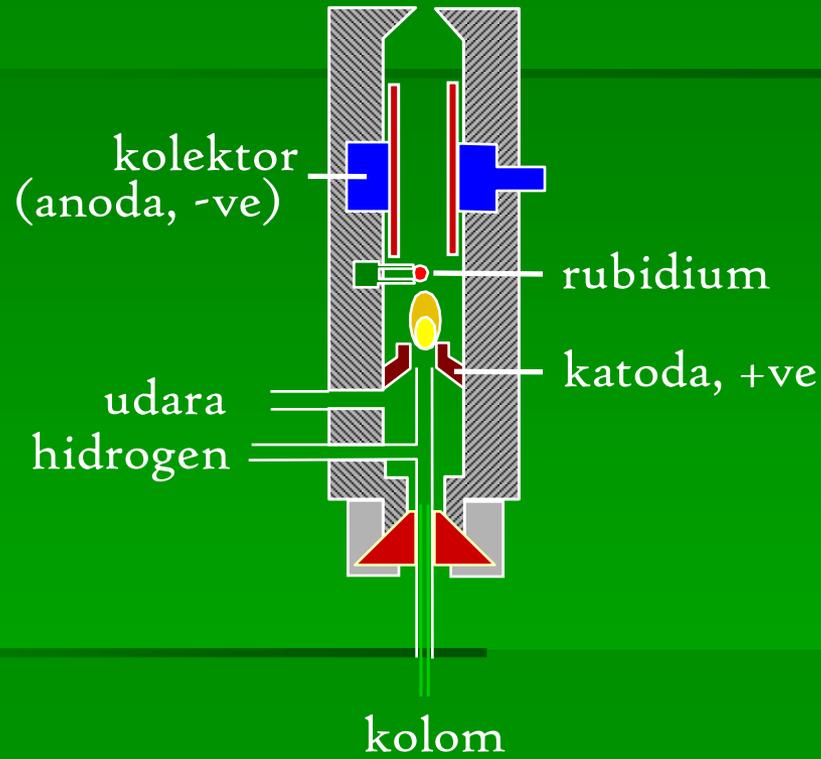


Respon TCD dan FID untuk cuplikan yang sama

# DETEKTOR PENANGKAP ELEKTRON (ECD)



# DETEKTOR NITROGEN FOSFOR (NPD)



# DETEKTOR FOTOMETRI NYALA (FPD)

