

# KROMATOGRAFI FLUIDA SUPERKRITIS

Oleh:  
**Drs. Hokcu Suhandu, M.Si**

**JURUSAN PENDIDIKAN KIMIA  
2006**



# Prinsip Dasar

---

Perbedaan distribusi komponen-komponen diantara dua fasa dengan menggunakan fluida superkritis sebagai fasa gerak.

# Kromatografi Fluida Superkritis (SFC)

---

merupakan pengembangan dari teknik kromatografi kolom, dimana dalam cara kerjanya menggunakan fasa gerak fluida superkritis.

Pada dasarnya merupakan perpaduan teknik GC dan KCKT dengan mengambil berbagai kelebihan pada kedua teknik kromatografi tersebut.

## Perbedaan Fasa gerak yg digunakan:

---

- GC : Gas
- HPLC : Cair
- SFC : Fluida superkritis.

# Fluida Superkritis

---

Fluida superkritis ialah suatu zat yang memiliki sifat pertengahan antara cair dan gas.

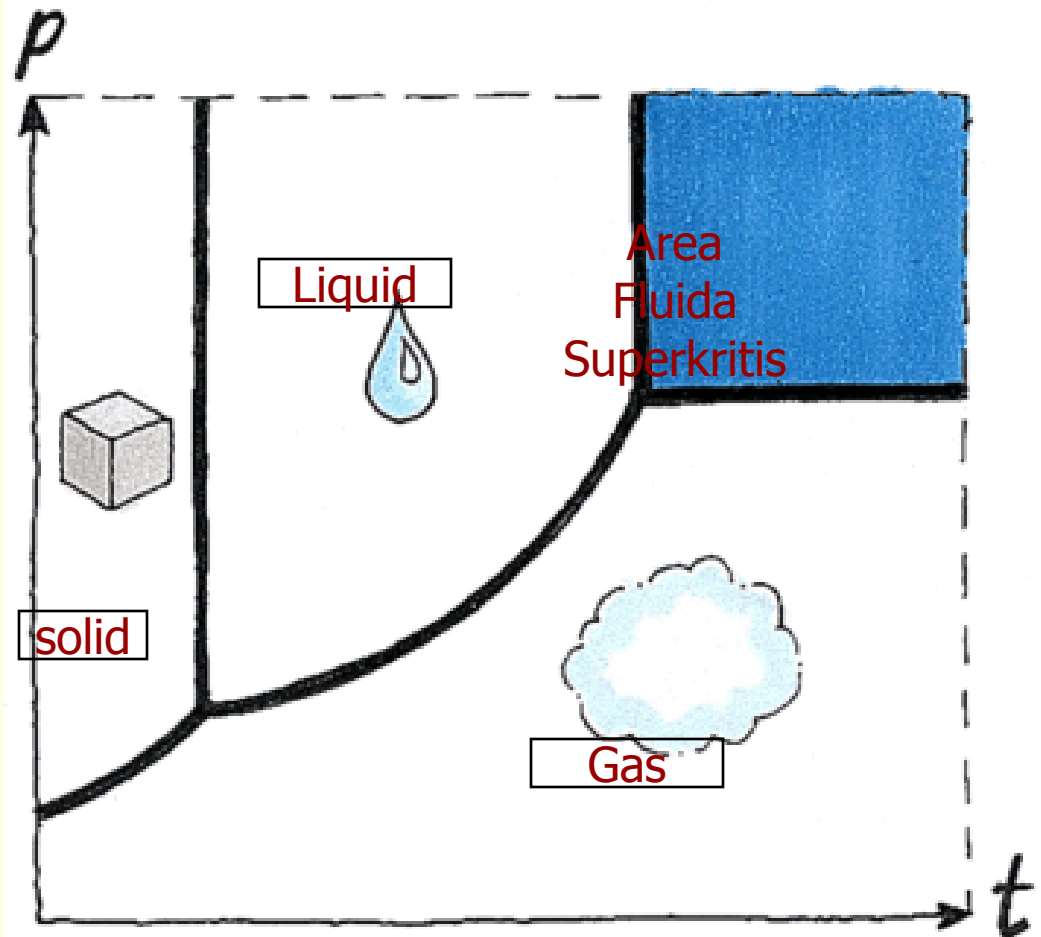
Terjadi bila suatu zat berada di atas titik kritis

Diagram Fasa

# Diagram fasa

## Sifat Fisika:

- Kelarutan tinggi
- Difusivitas tinggi
- Viskositas rendah
- Densitas tinggi



# Kelebihan SFC dibanding GC

---

- Dapat menganalisis solut yang tidak menguap, polar, atau mudah teradsorpsi.
- Dapat menganalisis solut dengan berat molekul yang lebih tinggi dari pada yang dapat dianalisis oleh GC.
- Dapat menganalisis molekul-molekul termolabil.
- Dapat menganalisis cuplikan tanpa derivatisasi.

# Kelebihan SFC dibanding KCKT

---

- Teknik SFC dapat menghasilkan pemisahan yang cepat tanpa menggunakan pelarut organik. Tanpa pelarut organik, berarti SFC merupakan teknologi ramah lingkungan.
- Pada umumnya pada teknik SFC digunakan fluida superkritik CO<sub>2</sub> yang merupakan hasil samping reaksi kimia yang aman, sementara gas CO<sub>2</sub> sendiri telah terakumulasi di udara. Oleh karena itu, teknik SFC tidak menghasilkan limbah bahan kimia baru ke alam.



# Kelebihan SFC dibanding KCKT

---

- Pemisahan umumnya berlangsung lebih cepat. Hal ini terjadi karena difusi zat terlarut dalam fluida superkritik kira-kira 10 kali lebih baik daripada dalam zat cair.
- Pada jenis kolom yang sama, efisiensi pemisahan pada SFC lebih baik. Hal ini disebabkan oleh karena tinggi pelat teori (HETP) pada SFC lebih kecil dibandingkan dengan pada KCKT. Menurut teori kromatografi, semakin kecil HETP maka efisiensi pemisahan semakin baik.

# Kelemahan

---

- SFC merupakan instrument baru sehingga belum banyak diterapkan (Mahal)
- Tidak mampu dalam mengelusi senyawa ionik moderat atau senyawa yang sangat polar. (dapat diatasi dengan menambahkan fluida lain sebagai modifier).

# Penambahan Modifier Fluids

---

dimaksudkan untuk meningkatkan kelarutan analit dalam fasa gerak sehingga dengan demikian dapat meningkatkan selektivitas pemisahan.

Bahan organik yang seringkali digunakan sebagai modifier adalah:

- alkohol rantai pendek (metanol, etanol, propanol),
- glikol, eter siklik,

# Instrumentasi

---

## Alat SFC

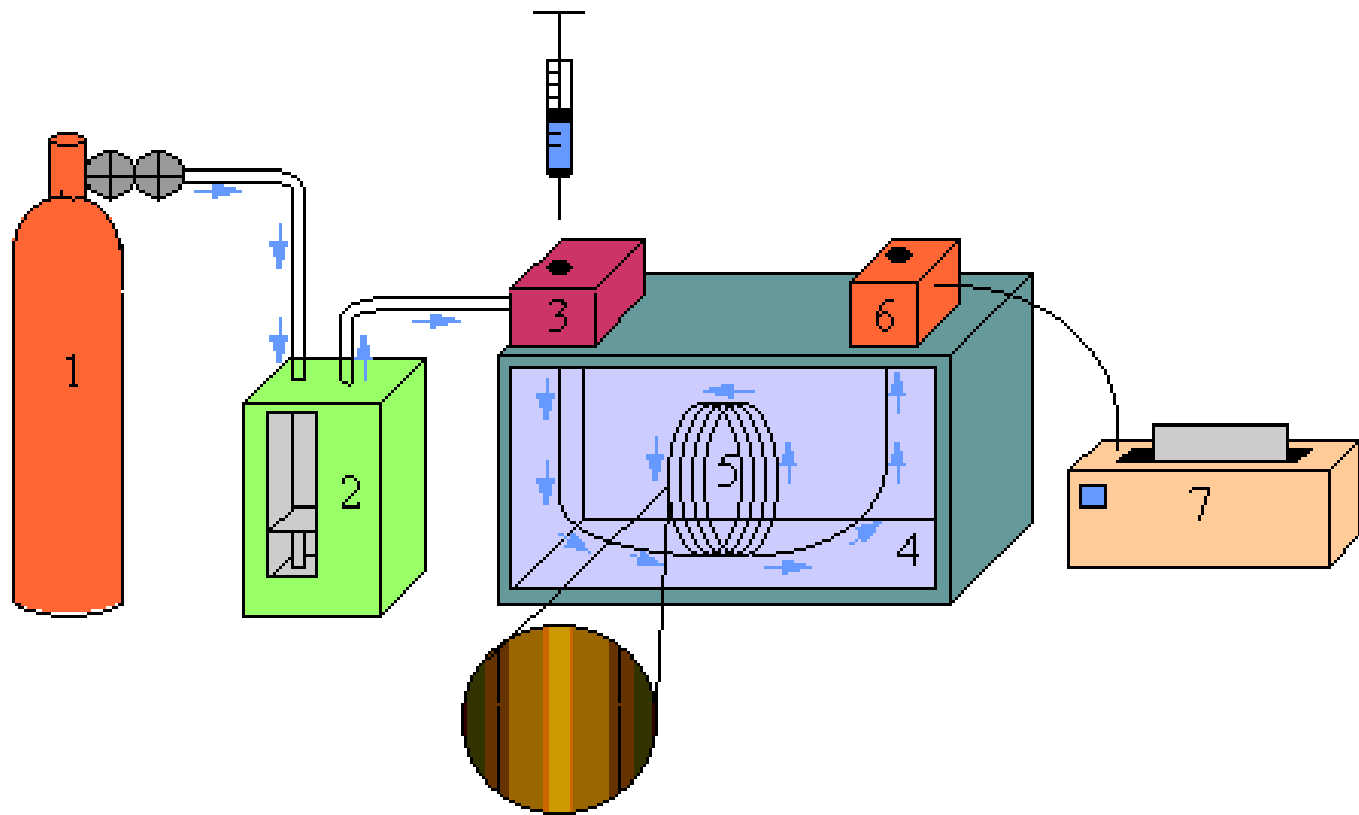
### Skema Alat SFC

- Fasa Gerak
- Pompa
- Pemasukan Cuplikan
- Oven
- Kolom
- Detektor

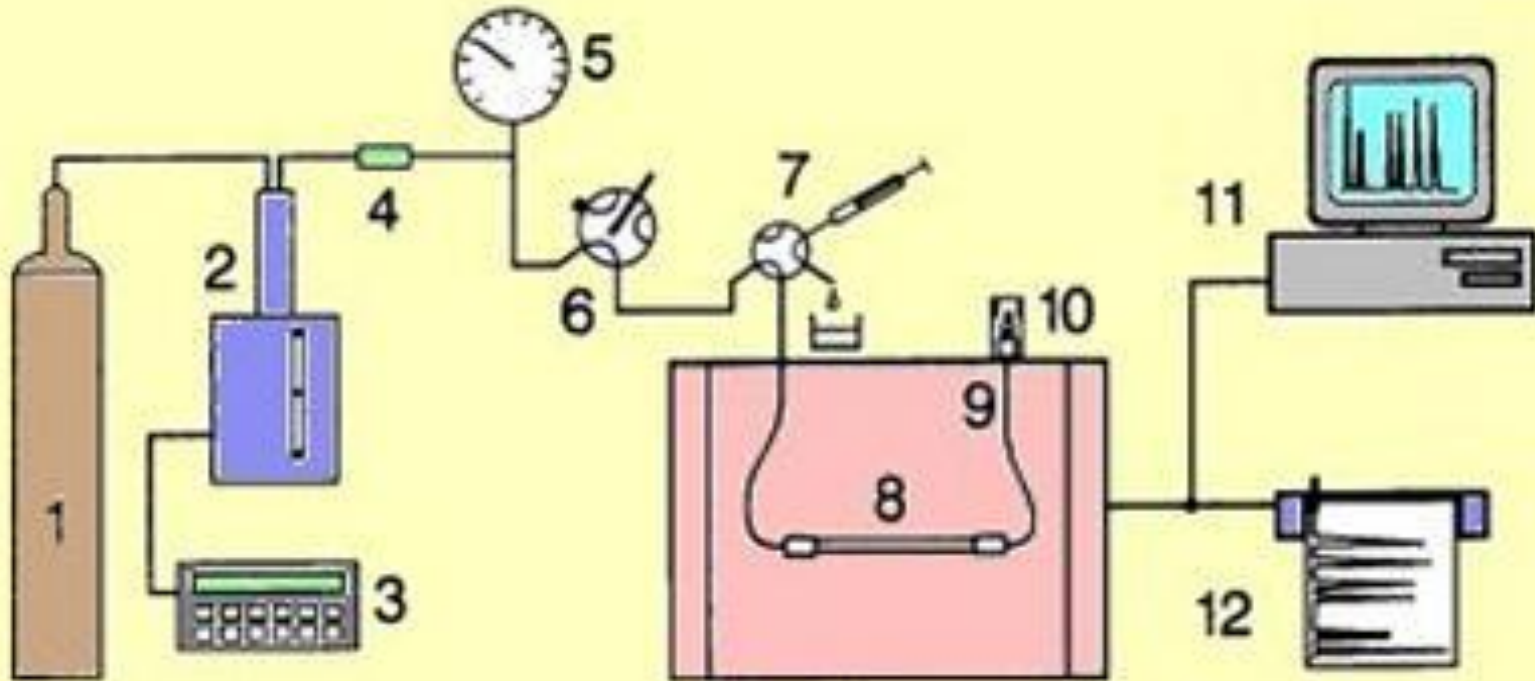
# Alat SFC



# Skema alat SFC



# Skema alat SFC



1 - Silinder dengan CO<sub>2</sub>  
2 - pompa HPLC  
3 - pressure control unit  
4 - filter

5 - manometer  
6 - on/off valve  
7 - VALCO injection valve  
8 - kolom

9 - restrictor  
10 - detektor  
11 - PC  
12 - plotter

# Fasa gerak

---

Fluida super kritis,

Contoh :  $\text{CO}_2$ , amonia, nitrogen oksida, etana, pentana, diklorodifluorometana, dietil eter, tetrahidrofuran.

Yang paling banyak digunakan  $\text{CO}_2$ , karena :

- Pelarut yang sangat baik untuk molekul organik
- Dapat meneruskan sinar UV
- Tidak berbau, tidak beracun
- Mudah diperoleh dan murah





# POMPA

## **Reciprocating pump**

1. Kecepatan tinggi
2. Kolom terkemas

## **Syringe pump**

1. Kecepatan rendah
2. Kolom kapiler

Pemilihan jenis pompa disesuaikan dengan kolom yang digunakan.

# Pemasukan Cuplikan

---

**Cuplikan disuntikkan ke dalam aliran fasa gerak. Selanjutnya fasa gerak membawa cuplikan ke dalam kolom.**

Persiapan :

Cuplikan dilarutkan dalam pelarut yang cocok

# Kolom

---

Terdiri dari dua macam:

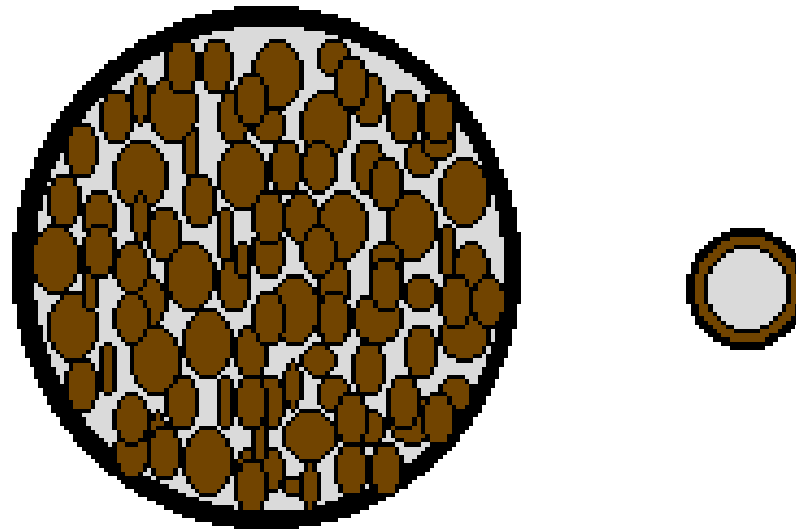
- Kolom Terkemas
- Kolom Kapiler

Kelebihan Kolom Kapiler

- Resolusi yang sangat tinggi dalam waktu singkat

# Kolom

## Column Crosssections



### Typical Dimensions

	ID (mm)	Length (m)	
Packed	2.0- 4.6	0.03-0.25	3-10 $\mu\text{m}$ partical diameter
Capillary	0.025-0.1	1-35	0.1-3 $\mu\text{m}$ film thickness

# Detektor

---

- Detektor UV
- Detektor MSD
- Detektor Ionisasi Nyala (FID)
- Detektor Nitrogen Fosfor (NPD)

Bila menggunakan detektor FID, detektor NPD, atau detektor MSD digunakan interface diantara kolom dan detektor yang berfungsi **menurunkan** tekanan kolom menjadi tekanan atmosfer secara perlahan.

# Aplikasi

---

## **Fungsi:**

Memisahkan berbagai campuran kompleks

## **Contoh:**

Campuran kompleks oligomer, kompleks lipida, dan kompleks hidrokarbon.

# Pengukuran

---

## ■ Analisis Lipida

Pemisahan mono-, di-, dan trigliserida dengan SFC dilakukan menggunakan :

- kolom  $19 \times 100 \mu\text{m}$  yang dilapisi DB-5 (tebal  $0,25 \mu\text{m}$ )
- fasa gerak  $\text{CO}_2$  pada  $90^\circ\text{C}$  dan tekanan diprogram dari 150 atm - 300 atm
- detektor FID

# Cara Kerja:

merupakan gabungan GC dan KCKT dalam hal pompa dan oven kolom.

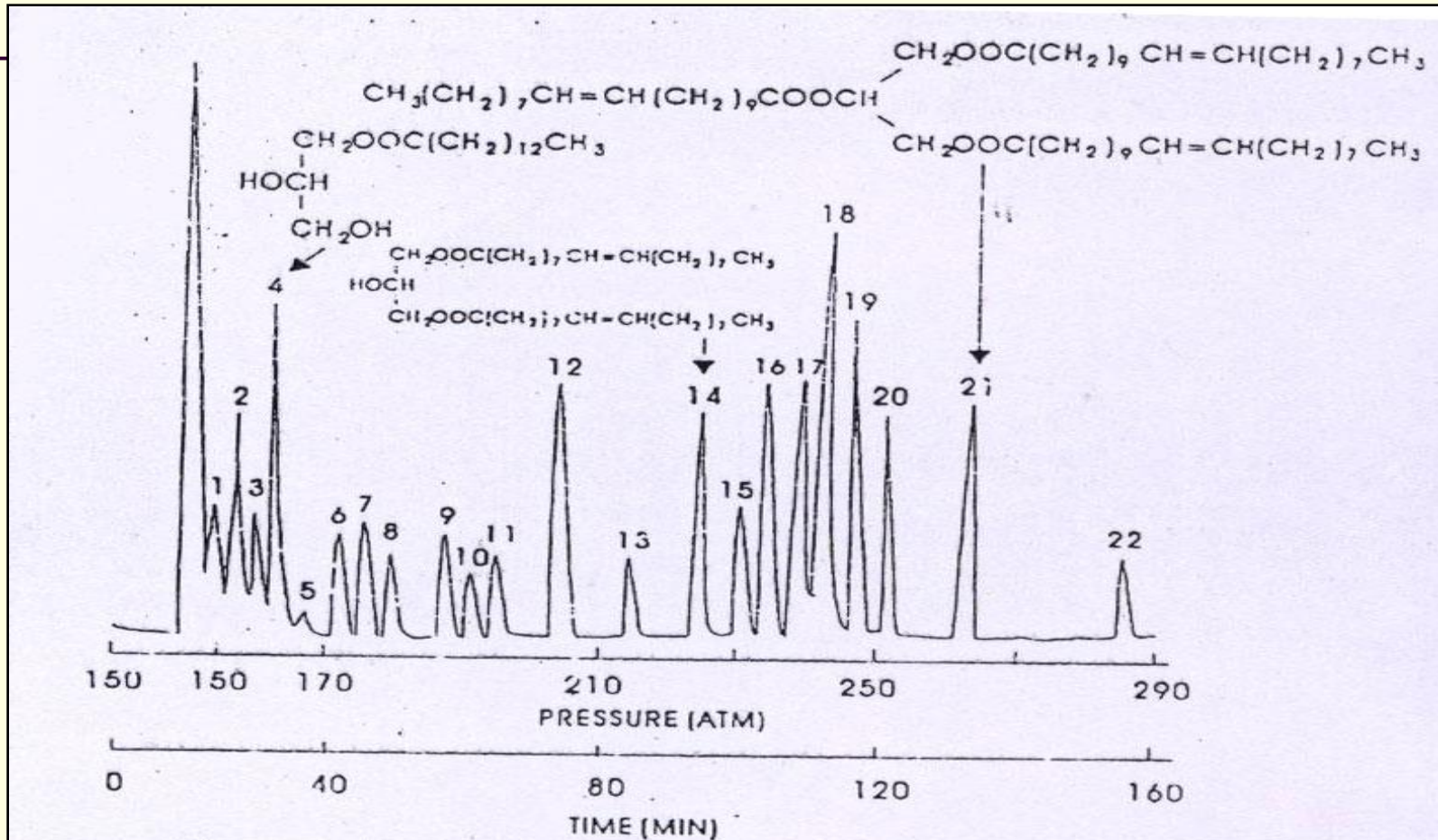
Fasa gerak dipompa, kemudian cuplikan berupa campuran disuntikkan ke dalam aliran fasa gerak dan dibawa ke kolom yang terdapat di dalam oven.

Tekanan dan suhu dalam oven harus dioperasikan di atas tekanan dan suhu kritis fasa gerak, agar mencapai keadaan fluida super kritis.

Komponen-komponen cuplikan dapat dipisahkan berdasarkan perbedaan waktu retensi. Setiap komponen yang meninggalkan kolom terdeteksi oleh detektor dan direkam sebagai kromatogram.



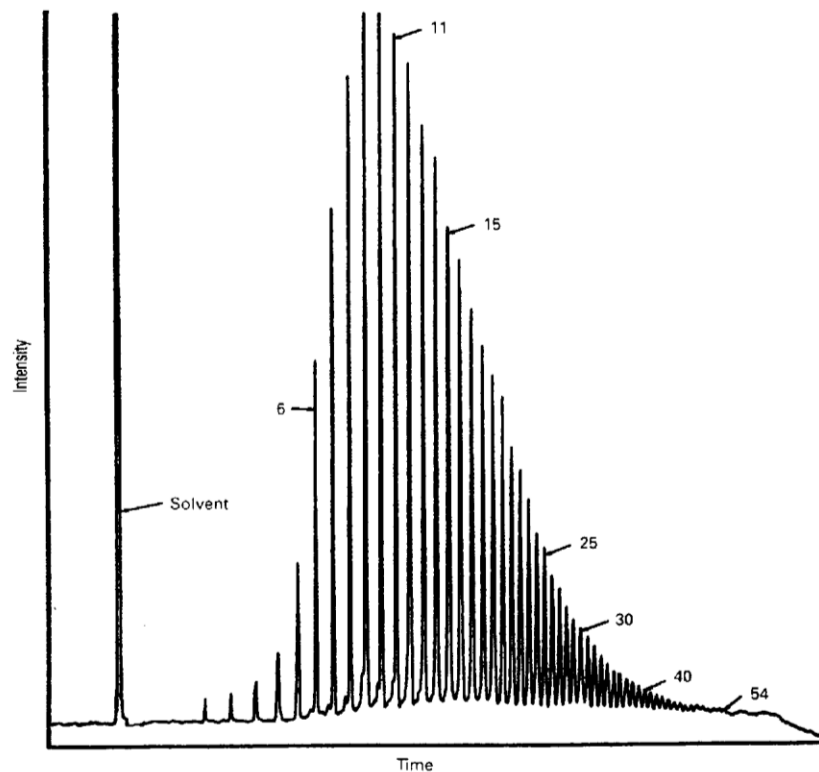
# Hasil Analisis Lipida dengan SFC



Gambar 9.11. Pemisahan mono-, di-, dan trigliserida dengan SFC, (Sumber: C.M. White and R.K.Houck. (1986). "Supercritical Fluid Chromatography and Some of Its applications: A Review". *Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications*, 9, 4-17)

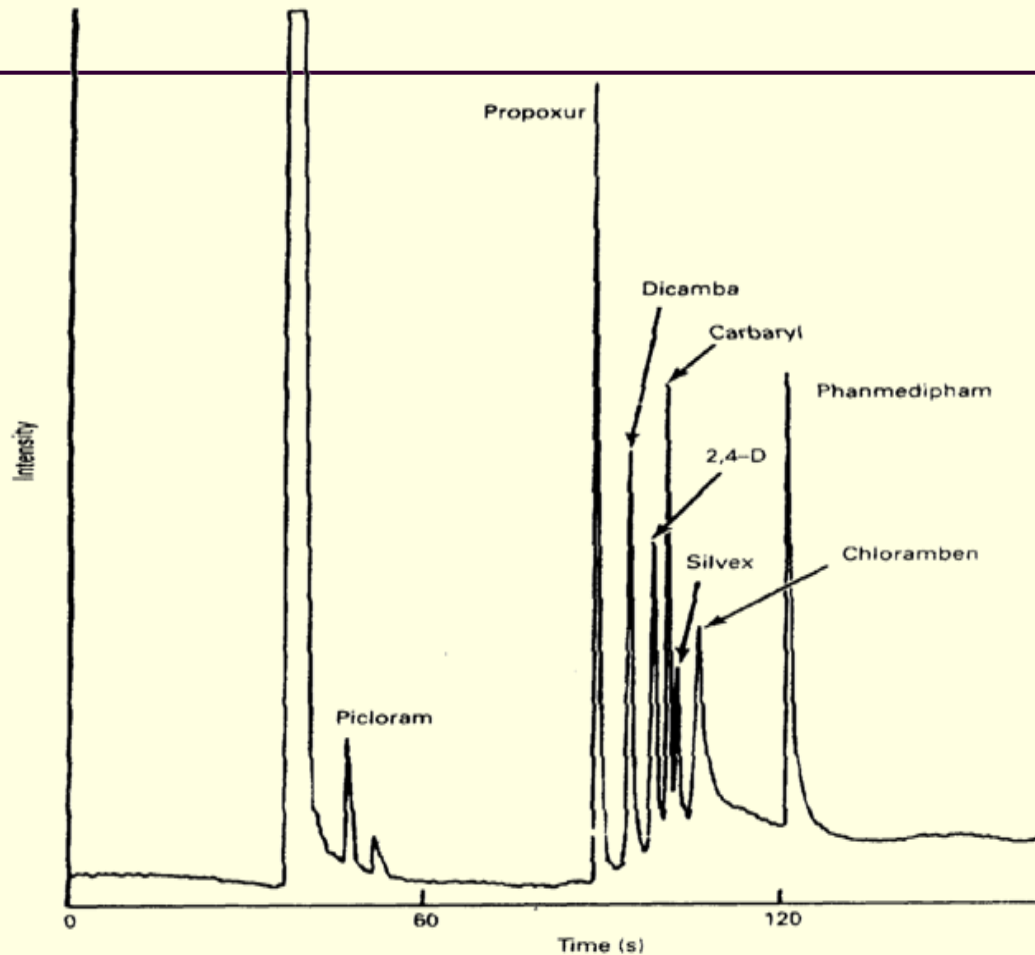
No. Peak	Senyawa	Berat Molekul	Rumus
1	1-Monokaprilin	218,15	$C_{11}H_{22}O_4$
2	1-Monokaprin	246,18	$C_{13}H_{26}O_4$
3	1-Monolaurin	274,21	$C_{15}H_{30}O_4$
4	1-Monomiristin	302,25	$C_{17}H_{34}O_4$
5	1-Monopalmitin	330,28	$C_{19}H_{38}O_4$
6	Dikaprilin	344,26	$C_{19}H_{36}O_5$
7	Monooleidin	356,29	$C_{21}H_{40}O_4$
8	Monoeicosenoin	384,32	$C_{23}H_{44}O_4$
9	1,3-Dikaprin	400,32	$C_{23}H_{44}O_5$
10	Monoerucin	412,36	$C_{22}H_{48}O_4$
11	1,3-Dilaurin	456,38	$C_{27}H_{52}O_5$
12	1,3-Dymiristin	512,44	$C_{31}H_{60}O_5$
13	1,2-Dipalmitin	568,51	$C_{35}H_{68}O_5$
14	1,3-Dielaidin	620,54	$C_{39}H_{72}O_5$
15	Dieicosenoin	676,60	$C_{43}H_{80}O_5$
16	Trimiristolein	716,60	$C_{45}H_{80}O_6$
17	Dierucin	732,66	$C_{47}H_{88}O_6$
18	Trpalmitolein	800,69	$C_{51}H_{92}O_6$
19	Triheptadecanoin	848,78	$C_{54}H_{104}O_6$
20	Trielaidin	884,78	$C_{57}H_{104}O_6$
21	Tri-11-eicosenoin	968,88	$C_{63}H_{116}O_6$
22	Trinervonin	1137,06	$C_{75}H_{140}O_6$

# SFC Separation of Polymer Samples



DC silicone fluid separation  
SE-54 10m x 50um ID x 0.25um Df  
Carbon dioxide 100 C, 100 bar

# SFC Separation of Thermally Labile Pesticides



Carbamate and acid pesticides  
SE-54 1.5m x 25um ID x 0.15um Df  
Carbon dioxide 100 C, 135 bar



Terimakasih