

**PEMBUATAN KOLOM MONOLIT METHACRYLATE  
POLIMER-BASED MODIFIKASI DIMETILAMINA DAN  
DIETILAMINA UNTUK ANALISA ION NITRIT DAN NITRAT**

**SKRIPSI**

*Diajukan sebagai salah satu persyaratan untuk memperoleh gelar*

*Sarjana Sains*



Oleh:

**ROBI PRASMI KARDI**

**NIM. 15036076/2015**

**PROGRAM STUDI KIMIA  
JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS NEGERI PADANG  
2019**

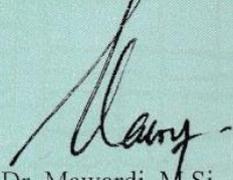
## PERSETUJUAN SKRIPSI

### PEMBUATAN KOLOM MONOLIT METHACRYLATE POLIMER-BASED MODIFIKASI DIMETILAMINA DAN DIETILAMINA UNTUK ANALISA ION NITRIT DAN NITRAT

Nama : Robi Prasmi Kardi  
NIM/TM : 15036076/2015  
Program Studi : Kimia  
Jurusan : Kimia  
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

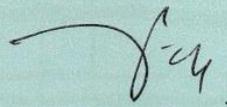
Padang, 25 Juli 2019

Mengetahui:  
Ketua Jurusan Kimia



Dr. Mawardi, M.Si.  
NIP. 196111231989031002

Disetujui Oleh :  
Pembimbing



Budhi Oktavia, M.Si, Ph.D.  
NIP. 197210241998031001

## PENGESAHAN LULUS UJIAN SKRIPSI

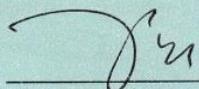
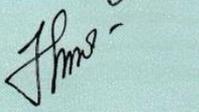
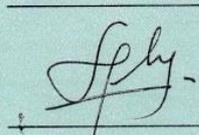
Nama : Robi Prasmi Kardi  
NIM/TM : 15036076/2015  
Program Studi : Kimia  
Jurusan : Kimia  
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

### PEMBUATAN KOLOM MONOLIT METHACRYLATE POLIMER-BASED MODIFIKASI DIMETILAMINA DAN DIETILAMINA UNTUK ANALISA ION NITRIT DAN NITRAT

Dinyatakan lulus setelah dipertahankan di depan Tim Penguji Skripsi  
Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Negeri Padang

Padang, 25 Juli 2019

#### Tim Penguji

	Nama	Tanda Tangan
Ketua	: Budhi Oktavia, M.Si., Ph.D.	
Anggota	: Hary Sanjaya, S.Si., M.Si	
Anggota	: Dra. Sri Benti Etika, M.Si	

# **Pembuatan Kolom Monolit Methacrylate Polimer-Based Modifikasi Dimetilamina Dan Dietilamina Untuk Analisa Ion Nitrit Dan Nitrat**

**Robi Prasmi Kardi**

## **ABSTRAK**

Kolom monolit methacrylate polimer-based mempunyai polaritas yang lebih tinggi dan stabilitas yang lebih baik pada pengerjaan dalam keadaan rentangan derajat keasaman (pH) yang luas sehingga dapat digunakan sebagai suatu alternatif fasa diam pada kromatografi ion. Pemakaian kolom monolit memiliki keuntungan dibandingkan dengan kolom konvensional, salah satunya adalah ukuran kolom yang relatif lebih kecil dengan fasa diam dan fasa gerak yang sedikit dengan volume yang kecil serta laju alir yang rendah. Sehingga dapat menghasilkan limbah dengan volume yang sedikit terutama bila digunakan untuk analisa dengan fasa gerak yang bersifat racun serta volume sampel yang dianalisa juga menjadi lebih sedikit.

Penelitian ini diawali dengan pembuatan kolom monolit methacrylate polimer-based pada *fused silica capillary column* dengan reaksi polimerisasi insitu menggunakan glycidil methacrylate sebagai monomer; etilen dimethacrylate sebagai crosslinker; 1-propanol, 1,4-butanadiol dan air sebagai porogen; dimetilamina dan dietilamina sebagai pemodifikasi gugus penukar anion. Kolom monolit yang telah dipolimerisasi, bentuk morfologinya akan dikarakterisasi menggunakan SEM, gugus fungsinya dikarakterisasi dengan FTIR kemudian diukur permeabilitasnya. Kolom monolit methacrylate polimer-based akan diaplikasikan pada analisa dan pemisahan anion Nitrit dan Nitrat menggunakan kromatografi ion.

Kolom monolit methacrylate polimer-based yang telah dipolimerisasi mampu menganalisa anion nitrit dan nitrat berdasarkan hasil dari pengkarakterisasian yang telah dilakukan. Karakterisasi menggunakan SEM terlihat polimer menempel dengan baik pada dinding dalam kolom kapiler serta adanya partikel-partikel kecil yang tersebar merata pada permukaan kolom. Hasil karakterisasi dengan FTIR menunjukkan adanya perbedaan gugus fungsi antara kolom monolit sebelum dan sesudah dimodifikasi. Pengukuran permeabilitas kolom monolit yang dimodifikasi dengan dimetilamina diperoleh  $10,5 \times 10^{-7}$  mL/m dan kolom yang dimodifikasi dengan dietilamina yaitu  $9,88 \times 10^{-7}$  mL/m. Kromatogram hasil analisa anion nitrit dan nitrat dengan kolom monolit modifikasi dietilamina didapatkan waktu retensi ion nitrit 9 dan ion nitrat 11 dengan menggunakan NaCl sebagai fasa gerak pada konsentrasi 50mM.

**Kata Kunci : Kolom Monolit, Methacrylate Polymer-Based, Penukar Anion, Dimetilamina, Dietilamina**

# **Fabrication of Monolithic Methacrylate Polymer-Based Column Modified With Dimethylamine and Diethylamine to Analyze Nitrite and Nitrate Ions**

**Robi Prasmi Kardi**

## **ABSTRACT**

Methacrylate Polymer-based monolithic columns have higher polarity and better stability in workshop in a wide range of pH levels so that they can be used as an alternative stationary phase in ion chromatography. The use of monolithic columns has advantages compared to conventional columns, one of which is the relatively smaller column size with a small stationary phase and mobile phase with a small volume and low flow rate. So that it can produce waste with a small volume especially when used for analysis with toxic mobile phases and the volume of samples analyzed also becomes less.

This study was initiated by making methacrylate polymer-based monolithic column in the fused silica capillary column with an insitu polymerization reaction using glycidyl methacrylate as a monomer; ethylene dimethacrylate as a crosslinker; 1-propanol, 1,4-butanadiol and water as porogen; dimethylamine and diethylamine as anion exchanger modifiers. The monolithic column that has been polymerized, the morphological form will be characterized using SEM, the functional group is characterized by FTIR then measured its permeability. The methacrylate polymer-based column will be applied to the analysis and separation of Nitrite and Nitrate anions using ion chromatography.

The monolithic methacrylate polymer-based column that has been polymerized is able to analyze nitrite and nitrate anions based on the results of the characterization that has been done. Characterization using SEM shows that the polymer sticks well to the walls in the capillary column and the presence of small particles that are spread evenly on the surface of the column. The results of the characterization by FTIR showed a difference in functional groups between the monolith column before and after modification. The measurement of permeability of monolithic column modified by dimethylamine was obtained from  $10.5 \times 10^{-7}$  mL/m and the column modified with diethylamine was  $9.88 \times 10^{-7}$  mL/m. The chromatogram analyzed by nitrite and nitrate anions with monolithic column modified diethylamine obtained retention time of nitrite ion 9 and nitrate ion 11 by using NaCl as the mobile phase at a concentration of 50mM.

Keywords : Monolithic Column, Methacrylate Polymer-Based, Anion Exchanger, Dimethylamine, Diethylamine

## KATA PENGANTAR

Puji syukur alhamdulillah penulis ucapkan kepada Allah SWT yang telah memberi kekuatan dan kesabaran kepada penulis dalam menyelesaikan skripsi yang berjudul **“Pembuatan Kolom Monolit Methacrylate Polimer-Based Modifikasi Dimetilamina dan Dietilamina Untuk Analisa Ion Nitrit dan Nitrat”**. Skripsi ini diajukan untuk melengkapi dan memenuhi persyaratan kelulusan dalam rangka memperoleh gelar sarjana S-1 pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang. Penulisan skripsi ini tidak terlepas dari bantuan, pentunjuk, arahan dan masukan yang berharga dari berbagai pihak. Untuk itu pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih yang tulus kepada:

1. Bapak Budhi Oktavia, Ph.D selaku pembimbing sekaligus penasehat akademik yang telah memberikan bimbingan dan pengarahan hingga selesainya penelitian dan penulisan skripsi ini.
2. Bapak Dr. Mawardi, M.Si selaku Ketua Jurusan Kimia Universitas Negeri Padang.
3. Bapak Hary Sanjaya, S.Si, M.Si selaku Ketua Program Studi Kimia Universitas Negeri Padang dan sekaligus sebagai penguji.
4. Ibu Dra. Sri Benti Etika, M.Si selaku penguji.
5. Seluruh Staf Pengajar dan Tenaga Administrasi di Jurusan Kimia FMIPA.
6. Laboran jurusan kimia Universitas Negeri Padang.
7. Kedua orang tua penulis beserta saudari tercinta yang telah memberikan semangat serta dorongan kepada penulis dalam melakukan setiap aktivitas penelitian.

8. Saudari Faizah Khairiyah yang telah memberikan semangat serta masukan kepada penulis dalam penyelesaian penulisan dan penelitian ini.

9. Teman-teman kimia tahun 2015 yang telah memberikan masukan dan dorongan kepada penulis dalam penyelesaian penulisan dan penelitian ini.

Untuk kesempurnaan penelitian dan penulisan skripsi yang telah penulis lakukan, maka dengan kerendahan hati penulis mengharapkan masukan dan saran yang membangun dari semua pihak. Atas masukan dan saran yang diberikan penulis ucapkan terima kasih.

Padang, Juli 2019

Penulis

## DAFTAR ISI

ABSTRAK .....	i
ABSTRACT .....	ii
KATA PENGANTAR .....	iii
DAFTAR ISI.....	v
DAFTAR GAMBAR .....	vii
DAFTAR TABEL.....	viii
DAFTAR LAMPIRAN.....	ix
BAB I PENDAHULUAN.....	1
A. Latar Belakang .....	1
B. Identifikasi Masalah .....	4
C. Batasan Masalah.....	4
D. Rumusan Masalah .....	5
E. Tujuan Penelitian.....	5
F. Manfaat Penelitian .....	6
BAB II KERANGKA TEORITIS.....	7
A. Kolom Monolit.....	7
B. Kromatografi Ion .....	10
C. Jenis-jenis Kromatografi Ion .....	12
1. Kromatografi Penukar Ion .....	12
2. Kromatografi Eklusi-Ion.....	13
3. Kromatografi Pasangan Ion .....	13
D. Sistem Kromatografi Ion.....	13
E. Air Tanah.....	15
1. Komposisi Air Tanah.....	16
2. Jenis-jenis Air Tanah .....	16
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	18
A. Tempat dan Waktu Penelitian .....	18
B. Peralatan dan Bahan .....	18
1. Alat.....	18
2. Bahan.....	18
C. Pembuatan Kolom Monolit .....	18
1. Perlakuan Awal.....	18
2. Polimerisasi.....	19
3. Modifikasi Kolom Monolit Dengan Dimetilamina dan Dietilamina.....	19

D. Karakterisasi Kolom Monolit.....	20
1. Scanning Electron Microscopy (SEM) Morfologi.....	20
2. Karakterisasi menggunakan <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR).....	20
3. Permeabilitas.....	20
E. Pengaruh Fasa Gerak Pada Penggunaan Kolom Monolit.....	21
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN .....	22
A. Pembuatan Kolom Monolit .....	22
B. Karakterisasi Kolom Monolit .....	23
1. Karakterisasi dengan <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM) .....	23
2. Karakterisasi dengan <i>Fourier Transform Infra Red Spectroscopy</i> (FTIR).....	25
3. Pengukuran Permeabilitas Kolom .....	27
C. Aplikasi Kolom Monolit Modifikasi Dietilamina .....	28
BAB V PENUTUP.....	30
A. Kesimpulan.....	30
B. Saran.....	30
DAFTAR KEPUSTAKAAN .....	31
LAMPIRAN .....	34

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar</b>	<b>Halaman</b>
1. Struktur Glycidyl Methacrylate (GMA).....	8
2. Struktur senyawa Dimetilamina (DMA) dan Dietilamina (DEA) .....	10
3. Mekanisme Kromatografi Ion Secara Umum .....	14
4. Skema Perkiraan Reaksi Pembentukan Kolom Monolit .....	23
5. Kolom Monolit Penukar Anion.....	23
6. Hasil SEM Kolom Monolit Penukar Anion .....	24
7. Spektum FT-IR Kolom Monolit Sebelum Dimodifikasi .....	25
8. Spektum FT-IR Kolom Monolit Setelah Dimodifikasi DMA .....	26
9. Spektum FT-IR Kolom Monolit Setelah Dimodifikasi DEA .....	26
10. Kurva yang Menunjukkan Permeabilitas Kolom.....	28
11. Kromatogram Anion Nitrit dan Nitrat.....	29

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel</b>	<b>Halaman</b>
1. Komposisi Dari Campuran Monomer Polimerisasi Kolom Monolit. ....	22

## DAFTAR LAMPIRAN

<b>Lampiran</b>	<b>Halaman</b>
1. Desain Penelitian Secara Umum .....	34
2. Pembuatan Larutan.....	35
3. Perhitungan Pembuatan Larutan .....	39
4. Daftar Singkatan Kata .....	44

# BAB I PENDAHULUAN

## A. Latar Belakang

Kromatografi ion diperkenalkan pertama kali pada tahun 1975 oleh Small 1975 sebagai suatu metoda analisa yang baru. Dalam kurun waktu yang singkat kromatografi ion pun telah berkembang dengan pesat sebagai salah satu teknologi yang sering digunakan untuk pemisahan dan penentuan anion serta kation anorganik dalam berbagai analit. Penelitian yang dilakukan oleh Jiang pada tahun 2009 dalam jurnal “ *Determination of trace inorganic anions in seawater samples by ion chromatography using silica columns modified with cetyltrimethylammonium ion*” telah berhasil menganalisa anion anorganik pada sampel air laut dengan menggunakan silika yang telah dimodifikasi dengan ion *cetyltrimethylammonium* sebagai fasa diam (Jiang et al, 2009).

Kromatografi ion telah berkembang dari menggunakan kolom konvensional yang relatif besar menjadi kolom dengan ukuran yang lebih kecil (mikro) (Karim et al, 2008). Pada tahun 1981, Daido Ishii telah menggunakan kolom mikro untuk pemisahan sampel dalam serum. Pemakaian kolom mikro memiliki keuntungan dibandingkan dengan kolom konvensional, salah satunya adalah ukuran kolom yang relatif lebih kecil dengan fasa diam dan fasa gerak yang sedikit dengan volume yang kecil serta laju alir yang rendah. Sehingga dapat menghasilkan limbah dengan volume yang sedikit terutama bila digunakan untuk analisa dengan fasa gerak yang bersifat racun serta volume sampel yang dianalisa juga menjadi lebih sedikit. Komponen analit dapat dipisahkan karena adanya

pengaruh perbedaan gaya elektrostatik antara ion analit dengan gugus fungsi pada fasa diam yang selanjutnya komponen analit dapat terdeteksi pada detektor (Ishii dan Takeuchi, 2016).

Teknik monolit dilakukan dengan cara memasukan fasa diam ke dalam kolom dengan mencampurkan beberapa jenis larutan monomer (asam amino, nukleotida, monosakarida dan asam lemak). Inisiator untuk menginisiasi terbentuknya polimer dengan ukuran partikel tertentu tergantung pada jenis inisiator yang digunakan. Larutan cross-linker yang merupakan senyawa mempunyai berat molekul rendah dengan gugus hidroksil atau gugus amine yang berfungsi untuk membuat polimer menjadi lebih elastis dan swelling power yang kecil. Porogen berfungsi untuk membuat poros pada senyawa polimer yang terbentuk. Kemudian monomer ini akan membentuk polimer dengan jenis makromolekul dari unit-unit dasar monomernya (Zein, Seydohutomo, 2012).

Kolom monolit berhasil diaplikasikan sebagai media pemisah pada kromatografi ion karena memiliki beberapa kelebihan yaitu pembuatannya sederhana, ketersediaan berbagai jenis prekursor, memiliki struktur pori yang khas, tekanan sistem yang rendah dan memiliki permeabilitas yang lebih baik. Kolom monolit yang memiliki struktur berpori akan mengurangi jalur difusi dan hambatan aliran dibandingkan dengan kolom kemas (Wang et al, 2012). Secara umum, kolom monolit terdiri dari dua jenis yaitu *silica-based* dan *organic polymer-based*. Kolom monolit *organic polymer-based* lebih stabil pada kondisi pH yang ekstrim dan lebih mudah dimodifikasi. *Methacrylate polymer-based* dan *styrene polymer-based* merupakan monolit *organic polymer-based* yang paling

sering digunakan. *Methacrylate polymer-based* memberikan polaritas yang lebih tinggi dan stabilitas yang lebih baik pada rentang pH yang luas (2-12) dibandingkan dengan *styrene polymer-based* (Allothman et al, 2011). Penambahan monomer methacrylate dalam campuran polimerisasi bisa meningkatkan luas permukaan monolit sehingga kinerja pemisahan molekul-molekul kecil dapat ditingkatkan (Svobodova et al, 2011).

*Glycidyl methacrylate* mempunyai cincin epoksi yang sangat reaktif dan dapat dikonversi menjadi gugus penukar ion dengan reaksi pembukaan cincin dari senyawanya. Penelitian yang dilakukan oleh Bruchet pada tahun 2011 dalam jurnal "*Improved chromatographic performances of glycidyl methacrylate anion-exchange monolith for fast nano-ion exchange chromatography*" telah berhasil memisahkan anion anorganik ( $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ , dan  $\text{NO}_3^-$ ) menggunakan kolom monolit *organic polymer-based* dan *glycidyl methacrylate* sebagai monomer dan *trimethylamine* sebagai modifier dan Natrium Perklorat sebagai fasa gerak. Anion anorganik tersebut dapat terpisah dengan baik tetapi *baseline* dan puncak yang dihasilkan masih kurang bagus (Bruchet et al, 2011).

Berdasarkan hal tersebut maka peneliti tertarik mempelajari aplikasi penggunaan kolom monolit untuk pemisahan anion  $\text{NO}_2^-$  dan  $\text{NO}_3^-$  yang terdapat pada air tanah di Indonesia. Diketahui Indonesia sebagai salah satu negara agraris dan penggunaan pupuk serta limbah pertanian yang tinggi mengakibatkan kadar anion  $\text{NO}_2^-$  dan  $\text{NO}_3^-$  pada air tanah meningkat. Konsentrasi anion  $\text{NO}_2^-$  dan  $\text{NO}_3^-$  yang tinggi pada air tanah dapat membahayakan kesehatan apabila dikonsumsi. Dikarenakan anion tersebut dapat membentuk senyawa N-nitroso yang bersifat karsinogenik, mutagenik, teratogenik dan dapat menyebabkan

metamoglobinemia. Kolom monolit *Methacrylate polymer-based* dibuat dari monomer *glycidil methacrylate* (GMA), cros-linker *ethylene dimethacrylate* (EDMA), inisator 2,2-azo-bis (*Isobutyronitrile*) (AIBN), porogen 1,4 butanadiol, 1-propanol, air dengan gugus pemodifikasi Dimetilamina (DMA) dan Dietilamina (DEA).

## **B. Identifikasi Masalah**

Berdasarkan latar belakang diatas, maka dapat diidentifikasi masalah sebagai berikut :

1. Kolom monolit methacrylate polimer-based memberikan polaritas yang tinggi dan stabilitas yang baik pada pH yang ekstrim sehingga penerapannya perlu diperluas.
2. Adanya gugus pemodifikasi pada kolom monolit mampu meningkatkan kinerja analisa dan pemisahan ion dalam analit pada kondisi optimum.

## **C. Batasan Masalah**

Adapun batasan masalah pada penelitian ini adalah :

1. Kondisi optimum pembentukan kolom monolit dari campuran monomer *glycidil methacrylate* (GMA), cros-linker *ethylene dimethacrylate* (EDMA), inisator 2,2-azo-bis (*Isobutyronitrile*) (AIBN), porogen 1,4 butanadiol, 1-propanol, air dengan gugus pemodifikasi Dimetilamina (DMA) dan Dietilamina (DEA).
2. Sampel yang dianalisa dalam penelitian ini yaitu anion  $\text{NO}_2^-$  dan  $\text{NO}_3^-$  dalam air tanah.

#### D. Rumusan Masalah

Adapun rumusan masalah yang akan diteliti adalah :

1. Apakah kolom monolit yang terbuat dari monomer *glycidil methacrylate* (GMA), cross-linker *ethylene dimethacrylate* (EDMA), inisator 2,2-azo-bis (*Isobutyronitrile*) (AIBN), porogen 1,4 butanadiol, 1-propanol, air dengan modifier (gugus fungsi) Dimetilamina (DMA) dan Dietilamina (DEA) dapat digunakan untuk memisahkan anion  $\text{NO}_2^-$  dan  $\text{NO}_3^-$ ?
2. Apa fasa gerak yang dapat digunakan untuk pemisahan anion  $\text{NO}_2^-$  dan  $\text{NO}_3^-$ ?
3. Berapakah konsentrasi fasa gerak yang tepat untuk memisahkan anion  $\text{NO}_2^-$  dan  $\text{NO}_3^-$ ?
4. Apakah kolom monolit modifikasi DMA dan DEA dapat digunakan untuk memisahkan  $\text{NO}_2^-$  dan  $\text{NO}_3^-$  pada air tanah?

#### E. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk :

1. Membuat kolom monolit modifikasi menggunakan monomer *glycidil methacrylate* (GMA), cross-linker *ethylene dimethacrylate* (EDMA), inisator 2,2-azo-bis (*Isobutyronitrile*) (AIBN), porogen 1,4 butanadiol, 1-propanol, air dengan modifier (gugus fungsi) Dimetilamina (DMA) dan Dietilamina (DEA).
2. Menentukan fasa gerak serta kondisi optimum fasa gerak untuk memisahkan anion  $\text{NO}_2^-$  dan  $\text{NO}_3^-$  dengan kolom monolit.

## **F. Manfaat Penelitian**

Penelitian ini diharapkan dapat :

1. Menghasilkan kolom monolit untuk pemisahan anion dengan waktu yang lebih singkat.
2. Memberikan manfaat untuk pengembangan kromatografi ion.

## **BAB II**

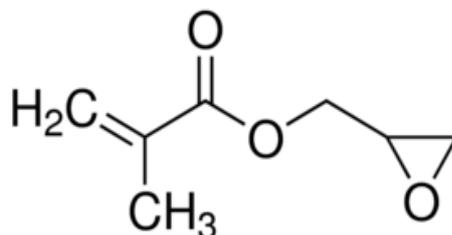
### **KERANGKA TEORITIS**

#### **A. Kolom Monolit**

Kolom monolit merupakan sebuah kolom yang telah dimodifikasi sedemikian rupa dari kolom kapiler sebagai wadah untuk menciptakan atau mensintesis kolom baru yang akan digunakan sebagai media pemisah atau penganalisa anion maupun kation dari berbagai analit dengan menggunakan kromatografi ion. Dimana hal terpenting dalam sistem kromatografi ion adalah kolom pemisah dan detektor. Kolom monolit memiliki efisiensi pemisahan yang tinggi pada pengerjaan di tekanan rendah, mudahnya mengatur permeabilitas dan muatan permukaan serta memiliki rasio fasa yang lebih tinggi dibandingkan kolom *open tubular* (Zang et al, 2012). Kolom monolit lebih cepat dan efisien untuk pemisahan pada tekanan yang relatif lebih rendah karena monolit memiliki porositas yang besar, sehingga memiliki gaya hidrodinamik besar yang dapat meningkatkan laju pemisahan dibandingkan dengan kolom packing (Pan et al, 2006).

Monolit *polymethacrylate* telah diperkenalkan sejak tahun 1990-an sebagai kolom untuk kromatografi. Hjerten pada tahun 1989 pertama kalinya memperkenalkan kolom monolit sebagai jenis kolom baru pada kromatografi. Sejak saat itu, kolom monolit menjadi jenis kolom yang banyak digunakan dalam penelitian sebagai fasa diam pada kromatografi cair. Teknik monolit merupakan cara memasukkan fasa diam kedalam kolom dengan membuat beberapa jenis larutan monomer, cross linker dan parogen lalu senyawa yang memiliki gugus fungsi penukar anion atau kation. Beberapa jenis monomer yang telah digunakan

*glycidyl methacrylate* (GMA), GMA yang memiliki porositas tinggi yang awalnya dikembangkan untuk pemisahan dengan kolom kapilari (Liu et al, 2009).



Gambar 1. Struktur Glycidyl Methacrylate (GMA)

Kolom monolit memiliki beberapa keunggulan diantaranya : memiliki permeabilitas yang baik, transfer masanya cepat, sangat stabil, dan sangat mudah dimodifikasi serta memiliki waktu retensi yang lebih baik dan jumlah siklus yang optimal (Nordborg et al, 2014). Kolom monolit memiliki ketahanan yang kuat terhadap laju alir yang tinggi dengan tetap mempertahankan efisiensi puncak sangat baik. Kolom monolit lebih permeabel dan dapat dikerjakan pada keadaan tekanan yang rendah, karena pori-porinya yang besar, sehingga aliran hidrodinamik lebih besar yang dapat digunakan untuk meningkatkan kecepatan pemisahan.

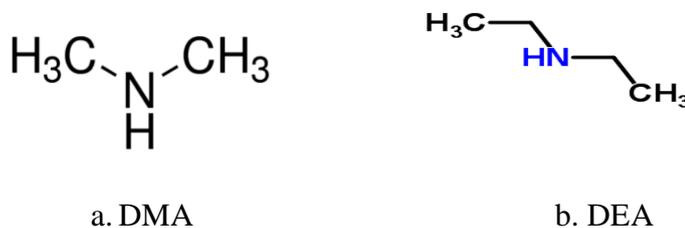
Kolom monolit dikelompokkan menjadi polimer anorganik dan organik berdasarkan bahan penyusunnya. Bahan monolit polimer anorganik dalam kolom terdiri dari senyawa silika (Hu, 1992). Sedangkan bahan monolit organik dapat dikelompokkan menjadi tiga kelompok yaitu : *styrene*, *methacrylate*, dan *acrylamide*. Kolom monolit organik secara luas digunakan sebagai fasa diam dalam pemisahan senyawa organik telah terbukti sebagai fasa diam yang baik dengan kestabilan kimia pada rentang pH yang luas. Terdapat tiga jenis monolit yang sering digunakan saat ini yaitu : (1) monolit polimer anorganik yang

didasarkan pada silica, karbon dan zirkonia, (2) monolit polimer organik sintesis, seperti *polymethacrylate*, *polyacrylamide*, *polystyrene-divinylbenzene*, dan (3) monolit polimer alami, seperti agarosa dan selulosa (Chen, 2012). Berdasarkan klasifikasi IUPAC, terdapat tiga tipe porositas dari kolom monolit, yaitu (1) mesopori, yang memiliki diameter porositas lebih kecil dari 2 nm ; (2) makropori, yang memiliki diameter berkisar 2 -50 nm ; dan (3) *throughpore*, yang memiliki diameter lebih dari 50 nm (Putri et al, 2014). Struktur berpori pada kolom monolit secara bersamaan dapat menurunkan panjang jalur difusi dan ketahanan aliran dibandingkan dengan kolom kemasan. Tidak terdapatnya partikel-partikel intra pada kolom monolit mengakibatkan fasa gerak dipaksa mengalir melalui pori-pori besar pada kolom monolit. Akibatnya transportasi masal memiliki efek positif pada kinerja pemisahan (Wang et al, 2012).

Kolom monolit *methacrylate polymer-based* memiliki keunggulan jika dibandingkan dengan jenis polimer lainnya, yaitu proses preparasi yang sederhana, selektivitas yang beragam, fungsionalisasinya mudah, dan sangat stabil meski pada kondisi pH yang ekstrim (pH 2 - 12) (Mairizki, 2013), serta memiliki stabilitas mekanikal yang baik dan permeabilitas yang tinggi (Wu, 2010). Penambahan monomer *methacrylate* dalam campuran polimerisasi dapat meningkatkan luas permukaan monolit sehingga kinerja pemisahan molekul dapat ditingkatkan (Wang, 2012).

Selektivitas pemisahan oleh fasa diam monolit dipengaruhi oleh gugus fungsi. Fasa diam kromatografi ion harus memiliki sisi aktif sehingga interaksi gaya elektrostatis antara ion dan fasa diam dapat terjadi (Takeuchi, 2013). Senyawa GMA memiliki cincin epoksi yang sangat reaktif, sehingga dengan mudah dapat

dikonversi menjadi gugus fungsi penukar anion melalui reaksi pemutusan cincin senyawa (Wang, 2012). Fungsi diberikannya gugus modifikasi atau modifier adalah untuk menghasilkan gugus penukar anion kuat pada kolom. Gugus modifier penukar anion umumnya digunakan senyawa-senyawa amina. Penukar anion yang akan digunakan yaitu Dimetilamina dan Dietilamina merupakan suatu amina sekunder. Penambahan zat inisiator dalam pembuatan kolom monolit polimer berfungsi untuk mengikat erat zat pengisi kolom monolit agar tidak terlepas setelah proses polimerasi (Nordborg, 2014).



Gambar 2. Struktur senyawa Dimetilamina (DMA) dan Dietilamina (DEA)

## B. Kromatografi Ion

Kromatografi adalah suatu teknik pemisahan dimana komponen yang akan dipisahkan terdistribusi diantara fase gerak dan fase diam. Komponen yang terlarut dalam fase gerak akan melewati kolom yang merupakan fase diam. Komponen yang memiliki ikatan kuat dengan kolom akan cenderung bergerak lebih lambat dibanding molekul yang berikatan lemah. Pemisahan dapat terjadi berdasarkan pola pergerakan komponen didalam kolom yang berbeda-beda. Kromatografi diperkenalkan pertama kali oleh Tsweet pada tahun 1903 dalam percobaan pemisahan pigmen daun. Pada mulanya pemisahan senyawa secara kromatografi hanya terbatas antara fasa diam padat dan fasa gerak cair yang dikenal dengan kromatografi padat-cair (KPC) (Joachim, 2016).

Kromatografi lapis tipis (KLT) diperkenalkan oleh Izmailov dan Schaiber pada tahun 1938. Selanjutnya Stahl pada tahun 1958 mengembangkan kembali KLT sehingga dikenal sampai saat ini. Tahun 1941, Martin dan Synge menerbitkan jurnal yang berisi tentang teori plat sebagai pengukuran resmi terhadap efisiensi proses kromatografi. Tahun 1952, James dan Martin pertama kali menerbitkan jurnal tentang kromatografi gas yang mengawali perkembangan pesat teknik analisa kromatografi (Budianto, 2008).

Kromatografi ion adalah suatu metoda analisa untuk pemisahan senyawa berdasarkan ion-ion penyusunnya. Secara modern kromatografi ion pertama kali diperkenalkan oleh Small et al pada tahun 1975. Pemisahan pada kromatografi ion berdasarkan perbedaan afinitas penukar ion dari masing-masing analit. Analit dapat dipisahkan secara kromatografi ion dikarenakan perbedaan interaksi elektrostatis analit dengan fasa diam pada kolom *paked* sebelum bergerak ke detektor. Untuk meningkatkan pendeteksian ion, kolom pemisah eluen ditempatkan setelah kolom *suppresor*. Kolom *suppresor* berfungsi untuk menurunkan hantaran background eluen secara kimiawi yang secara bersamaan meningkatkan hantaran listrik dari ion analit (Li, 2014). Teknik kromatografi ion telah berkembang pesat dan banyak digunakan untuk menganalisa dibidang farmasi, bioteknologi, lingkungan, pertanian, dan bidang industri lainnya (Joachim, 2016).

Terdapat dua jenis penukar ion :

#### 1.1.Penukar Anion

Penukar Anion memiliki kemampuan untuk menyerap atau menukar anion yang terdapat dalam suatu larutan. Gugus fungsi yang berperan

dalam mekanisme reaksi penukaran anion biasanya berupa gugus amina aktif, misalnya amina primer, sekunder, tersier dan kuarterner.

### 2.1. Penukar Kation

Penukar kation mempunyai kemampuan untuk menyerap atau menukar kation seperti alkali atau alkali tanah yang terdapat dalam suatu larutan. Gugus fungsi yang berperan dalam mekanisme reaksi penukar kation biasanya berupa gugus hidraoksil dan gugus karboksilat.

Metoda kromatografi ion dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya jenis kolom dan eluen yang digunakan. Eluen yang digunakan dipengaruhi oleh jenis deteksi serta analit yang akan dianalisa. Proses pemisahan tidak akan terjadi jika tidak terdapat kesesuaian antara analit dan fasa diam. Kesesuaian bahan penyusun fasa diam kromatografi tergantung pada kombinasi porositas dan luas permukaan yang memiliki gugus fungsi. Keberadaan gugus fungsi pada permukaan fasa diam diperlukan untuk memungkinkannya terjadi interaksi antara analit dengan fasa diam. Karakterisasi gugus fungsi pada permukaan fase diam memegang peranan penting dalam pemilihan jenis kolom dan optimasi metoda kromatografi ion ( Nordborg, 2014).

## C. Jenis-jenis Kromatografi Ion

Kromatografi ion merupakan bagian dari kromatografi cair. Kromatografi ion dapat dikelompokkan menjadi tiga tipe berdasarkan mekanisme pemisahannya :

### 1. Kromatografi Penukar Ion

Metoda analisa kromatografi penukar ion didasarkan pada proses penukaran ion yang terjadi antara fasa gerak dan gugus penukar ion pada sampel yang akan dianalisa. Fasa diam terdiri dari polimer resin dengan bahan dasar *styrene*,

etilvinilbenzena, *methacrylate* atau polivinil alkohol yang dimodifikasi. Pemisahan anion terjadi pada gugus amonium rangkap empat yang terikat pada polimer, sedangkan pemisahan kation terjadi pada gugus sulfonat, karboksilat, fosfonat atau campurannya yang berfungsi sebagai sisi penukar ion.

## **2. Kromatografi Eklusi-Ion**

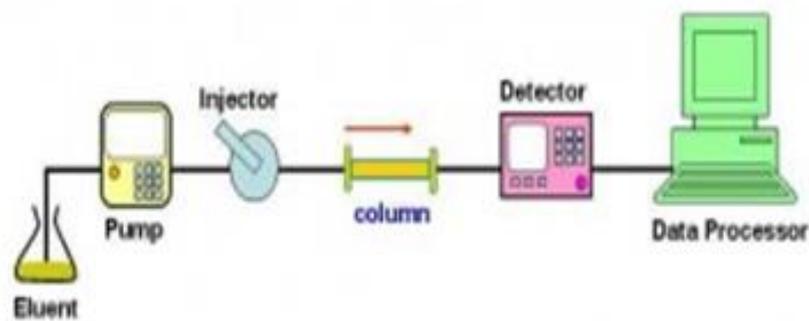
Mekanisme kromatografi eklusi-ion diatur berdasarkan eksklusi donnan, eksklusi sterik, proses penyerapan dan tergantung pada jenis yang digunakan. Kromatografi eklusi-ion sangat berguna untuk pemisahan asam organik dan anorganik yang lemah dari asam terdisosiasi sempurna yang mengelusi sebagai satu puncak dalam volume eklusi kolom.

## **3. Kromatografi Pasangan Ion**

Metoda kromatografi pasangan ion sangat didominasi oleh mekanisme penyerapan. Fasa diam yang digunakan terdiri dari resin divinilbenzena berpori netral dengan polaritas rendah dan luas permukaan spesifik yang tinggi. Selektivitas kolom pemisah dipengaruhi oleh fasa gerak. Kromatografi pasangan ion secara khusus digunakan untuk pemisahan anion dan kation dengan permukaan aktif, senyawa sulfur dan logam transisi kompleks.

## **D. Sistem Kromatografi Ion**

Skema peralatan kromatografi ion menyerupai sistem HPLC konvensional. Pompa digunakan untuk mengalirkan fasa gerak melewati sistem kromatografi. Aliran bebas *pulse* eluen diperlukan untuk menguji konduktivitas yang sensitif, UV/Vis dan detektor amperometri.



Gambar 3. Mekanisme Kromatografi Ion Secara Umum

Sampel yang akan dianalisa diinjeksikan ke dalam sistem melalui katup injektor. Sistem kromatografi ion menggunakan tiga katup aliran dimana dua katup terhubung langsung dengan sampel. Sampel yang akan dianalisa dialirkan pada tekanan atmosfer. Setelah katup dibuka, sampel akan berpindah ke kolom pemisah. Besarnya volume sampel yang diinjeksikan yaitu 5 – 10  $\mu\text{L}$ . Pada umumnya, tabung kolom terbuat dari bahan inert seperti PEEK (Polieter Keton) dan pemisahan dilakukan pada suhu ruang.

Analit dideteksi dan diukur menggunakan sistem detektor. Performa detektor yang digunakan harus memenuhi persyaratan :

- a. Sensitifitas
- b. Linearitas
- c. Resolusi (detektor volume Sel)
- d. Noise (batas deteksi)

Sistem kromatografi ion tanpa peralatan *suppressor* pertama kali digunakan oleh Gjerde et al dan menggunakan eluen yang memiliki konduktifitas sangat rendah. Metode ini dapat digunakan untuk menentukan berbagai macam matriks sampel. Sedangkan untuk analisa anion, kromatografi ion mode *suppressor* sangat sering digunakan (Michlaski, 2017).

## **E. Air Tanah**

Air tanah merupakan kandungan air yang terdapat dalam lapisan tanah atau bebatuan di bawah permukaan tanah. Air tanah merupakan salah satu sumber daya air selain air sungai dan air hujan dan termasuk salah satu sumber air bersih. Kebutuhan air bersih semakin lama semakin tinggi seiring terjadinya peningkatan jumlah penduduk. Karena tidak lepas dari fungsinya untuk memenuhi kebutuhan pokok hajat kehidupan seperti air minum, rumah tangga, irigasi, industri, perkotaan dan lain-lain (Zeffitni, 2012).

Air tanah berasal dari air hujan yang meresap ke bawah permukaan tanah melalui peresapan. Dalam perjalanannya membawa unsur-unsur kimia salah satunya yaitu senyawa nitrogen (nitrit, nitrat dan amonia). Senyawa nitrogen didalam air secara alami berasal dari proses metabolisme organisme perairan serta dekomposisi senyawa-senyawa organik oleh bakteri. Selain itu senyawa nitrit dan nitrat dapat dihasilkan karena pengaruh dari aktivitas manusia.

Sumber alami nitrit dan nitrat dialam yaitu melalui siklus nitrogen sedangkan sumber dari aktivitas manusia berasal dari penggunaan pupuk nitrogen, limbah industri dan limbah organik manusia. Pada kondisi aneorob, nitrat adalah bentuk nitrogen yang cukup stabil tetapi dapat direduksi menjadi nitrit melalui proses nitratasi. Konsentrasi nitrit yang tinggi pada air minum dapat membahayakan kesehatan. Dikarenakan nitrit dapat membentuk senyawa N-nitroso yang bersifat karsinogenik, mutagenik, teratogenik dan dapat menyebabkan metamoglobinemia.

Dosis letal nitrat pada orang dewasa adalah sekitar 4 – 30 mg (atau sekitar 4 – 300 mg) dapat mengakibatkan metamoglobinemia. Sedangkan dosis letal dari nitrit pada orang dewasa dapat bervariasi antara 0,7 dan 6 g (atau sekitar 10

sampai 100 mg). Batas normal kadar nitrat pada air bersih menurut Permenkes No.416/1990 adalah sebesar 50 mg/L dan pada air minum adalah 10 mg/L sedangkan batas kadar maksimum nitrit pada air minum yaitu 1 mg/L.

### **1. Komposisi Air Tanah**

Komposisi zat terlarut dalam air tanah dapat dikelompokkan menjadi empat yaitu :

1. Unsur utama ( major constituents)

Dengan kandungan 1,0 – 1000 mg/l yakni : Natrium, Kalsium, Magnesium, Bikarbonat, Sulfat, klorida dan Silika.

2. Unsur sekunder ( secondary constituents)

Dengan kandungan 0,01 – 10 mg/l yakni : Besi, Strontium, Kalium, Karbonat, Nitrat, Florida dan Boron.

3. Unsur minor ( minor constituents)

Dengan kandungan 0,0001 – 0,1 mg/l yakni : Atimon, Aluminium, Arsen, Barium, Brom, Cadmium, Krom, Kobalt, Tembaga, Germanium, Iodium, Timbal, Litium, Mangan, Nikel, Fosfat, Uranium, Vanadium dan Seng

4. Unsur langka ( trace constituents)

Dengan kandungan biasanya kurang dari 0,001 mg/l yakni : Berilium, Bismut, Cerium, Cesium, Galium, Aurum, Platina, Zink, Timah, Tungsten dan Zirkon.

### **2. Jenis-jenis Air Tanah**

Air tanah terdiri atas beberapa jenis yaitu :

1. Air Tanah Freatik

Merupakan air tanah yang dangkal, contohnya air sumur yang terletak diantara permukaan dan lapisan kedap air (Impermeabel).

2. Air Tanah Dalam ( Artesis)

Merupakan air tanah dalam, terletak diantara lapisan akuifer dngan lapisan batuan kedap air (akuifer terkekang).

3. Air Tanah Meteorit (Vados)

Merupakan air tanah yang berasal dari proses presipitasi (hujan) dari awan yang mengalami kondensasi bercampur debu meteorit.

4. Air Konat

Merupakan air tanah yang terjebak pada lapisan batuan purba sehingga disebut fosil water.

(Hermanto, 2012)

## **BAB V**

### **PENUTUP**

#### **A. Kesimpulan**

Adapun kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini yaitu :

1. Kolom monolit methacrylate polimer-based yang dimodifikasi menggunakan monomer *glycidil methacrylate* (GMA), cross-linker *ethylene dimethacrylate* (EDMA), inisator 2,2-azo-bis (*Isobutyronitrile*) (AIBN), porogen 1,4 butanadiol, propanol, air dengan modifier (gugus fungsi) Dimetilamina (DMA) dan Dietilamina (DEA) telah disintesis mampu untuk menganalisa anion nitrit dan nitrat yang terdapat pada larutan sampel berdasarkan hasil dari karakterisasinya.
2. Fasa gerak yang digunakan untuk memisahkan anion  $\text{NO}_2^-$  dan  $\text{NO}_3^-$  dengan menggunakan kolom monolit yang telah disintesis yaitu NaCl dengan konsentrasi 50 mM.

#### **B. Saran**

Diharapkan penelitian ini dapat dijadikan pedoman dalam penggunaan kolom monolit sebagai media pemisah pada kromatografi ion karena permeabilitas dan stabilitas dari kolom monolit terbukti dapat menganalisa kandungan anion nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) dan nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) dalam larutan sampel.

## DAFTAR KEPUSTAKAAN

- Alothman, Z.A., A. Aqel, H. A. Al abdoelmoneim, A.Y. Badjah-Hadj-Ahmed and A.A. Al-Warthan. 2011. Preparation and evaluation of long chain alkyl methacrylate monoliths for capillary chromatography. *Chromatographia*, 74 :1-8
- Bruchet, A., V. Dugas., C. Mariet., F. Goutelard., and J. Randon. 2011. Improved Chromatographic Performances of Glycidyl Methacrylate Anion-Exchange Monolith for Fast Anion-Exchange Chromatography. *J. Sep. Sci* 34 : 2079 – 2087
- Budianto, E., dan A. Sarwono. 2008. Pengaruh Variasi Inisiator dan Teknik Polimerisasi terhadap Ukuran Partikel pada Kopolimerisasi Emulsi Stirena-butyl Akrilat-metil methacrilat. *Makasa Sains* 12 (2) : 61 – 68
- Chen, M.L., L.M. Li., B.F. Yuan and Y.Q. Feng. 2012. Preparation and Characterization of Methacrylate-based Monolith For Capillary Hydrophilic Interaction Chromatography. *Journal Chromatography A*. 1230 : 54-60
- Hu, W., T. Takeuchi., and H. Haraguchi. 1992. Ion Chromatography of Inorganic Cations using Microcolumns Coated with Micellar Bile Salt. *Analytical Chimica Acta* 267 : 141 – 146
- Hermanto, Bambang. 2012. *Super Trik Geografi*. Yogyakarta : Pustaka Widyatama
- Ishii, D., and T. Takeuchi. 2016. *Micro High - Performance Liquid Chromatography*. Japan : Purdue University Librarie. Pp : 87 – 112
- Jiang., C.F. Chen., C.W. Tsao., C.C. Chang., C.C. Chu and D.L. Devoe. 2009. Determination of trace inorganic anions in seawater samples by ion chromatography using silica columns modified with cetyltrimethylammonium ion. *Analytical Chemistry* 81 : 2545-2554
- Joachim Weiss. 2016. *Handbook of Ion Chromatography*. Fourth Edition. Germany : Wiley – VCH. 1545p
- Karim, Z., M. Mumtaz., A. Siddique. 2008. Simultaneous Determination of Common Inorganic Anions in Water Samples by Ion Chromatography. *Journal of Basic and Applied Sciences* 4(2) : 63 – 66