ANALISIS ION LOGAM KALSIUM (Ca) DAN MAGNESIUM (Mg) MELALUI PEMBENTUKAN KOMPLEKS DENGAN OKSIN MENGGUNAKAN HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY (HPLC)

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu persyaratan guna memperoleh gelar Sarjana Sains

Oleh:
PATRICIA HELENA
15036027/2015

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

PERSETUJUAN SKRIPSI

ANALISIS ION LOGAM KALSIUM (Ca) DAN MAGNESIUM (Mg) MELALUI PEMBENTUKAN KOMPLEKS DENGAN OKSIN MENGGUNAKAN HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY (HPLC)

Nama	**: Patricia Helena**
NIM	**: 15036027**
Program Studi	**: Kimia**
Juruan	**: Kimia**
Fakultas	**: Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam**

Padang, Agustus 2019

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia

Dr. Mawardi, M.Si
NIP. 19611123 198903 1 002

Disetujui Oleh,
Pembimbing

Budhi Okavia, M.Si., Ph.D
NIP. 19721024 199803 1 001

PENGESAHAN LULUS UJIAN SKRIPSI

Nama	:	Patricia Helena
NIM	:	15036027
Program Studi	:	Kimia
Jurusan	:	Kimia
Fakultas	:	Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Analisis Ion Logam Kalsium (Ca) Dan Magnesium (Mg) Melalui Pembentukan Kompleks Dengan Oksin Menggunakan High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

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

Padang, Agustus 2019

Tim Penguji

	Nama	Tanda Tangan
1. Ketua	: Budhi Oktavia, M.Si.,Ph.D	
2. Anggota	: Drs. Bahrizal, M.Si	
3. Anggota	: Hary Sanjaya, M.Si	

Analisis Ion Logam Kalsium (Ca) dan Magnesium (Mg) Melalui Pembentukan Kompleks dengan Oksin Menggunakan High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

Patricia Helena

ABSTRAK

Kromatografi cair kinerja tinggi merupakan teknik pemisahan campuran berdasarkan tingkat polaritas suatu senyawa. Ion logam Ca dan Mg dapat membentuk kompleks dengan oksin yang dapat dideteksi menggunakan detector UV-Vis pada HPLC. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan keadaan optimum pembentukan kompleks Ca-Oksinat dan Mg-Oksinat. Metoda yang digunakan adalah metoda kromatografi menggunakan HPLC. Reaksi ion Ca^{2+} atau Mg^{2+} dengan oksin akan membentuk kompleks khelat netral berwarna kuning. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kompleks Ca-Oksinat membentuk kompleks berwarna kuning dengan absorbansi maksimum pada panjang gelombang 390 nm. Konsentrasi optimum pembentukan kompleks 15 ppm dengan pH ion logam Ca^{2+} 4 pada waktu pengadukan 20 menit dan mencapai kestabilan pembentukan kompleks pada menit ke 40 menit. Sedangkan kompleks Mg-Oksinat membentuk kompleks berwarna kuning dengan aborbansi maksimum pada panjang gelombang 380 nm. Konsentrasi optimum pembentukan kompleks 20 ppm dengan pH ion logam Mg^{2+} 4 pada waktu pengadukan kompleks 25 menit dan mencapai kestabilan pembentukan kompleks pada menit ke-45 menit. Hasil pengujian pada HPLC digunakan fasa gerak oksin dalam ethanol : air dengan variasi 50:50. Puncak Mg-Oksinat muncul pada waktu retensi 2.5 menit sedangkan Ca-Oksinat muncul pada waktu retensi 1.5 menit

Kata Kunci: *Oksin, Ca^{2+}, Mg^{2+}, HPLC*

Analysis of Calcium (Ca) and Magnesium (Mg) Metal ions through the Formation of Complexes with Using High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

Patricia Helena

ABSTRACT

Liquid chromatography produces high Ca and Mg metal ions can make complexes with oxides that can be detected using a UV-Vis detector on HPLC. This study aims to obtain the optimal structure of Ca-Oxinate and Mg-Oxinate. The method used is the chromatography method using HPLC. The reaction of Ca^{2+} or Mg^{2+} ions with oxine will form a neutral yellow chelate complex. The result showed that the Ca-Oxinate complex formed a yellow complex with maximum absorbance at a wavelength of 390 nm. The optimal concentration of the formation of a complex of 15 ppm with the pH of the metal ion Ca^{2+} 4 at the time of stirring 20 minutes and achieving stability of the complex production at the 40 minute. While the Mg-Oxinate complex make a yellow complex with a maximum absorption at wavelength of 380 nm. The optimal concentration of complex formation is 20 ppm with the pH of the Mg^{2+} 4 metal ion at the time of stirring the complex for 25 minutes and achieving stability of complexe preparation at 45 minutes. The test results on HPLC used the mobile phase of oxine in ethanol: water with a variation of 50:50. The Mg-Oxinate peaks appear at a retention time of 2.5 minutes while the Ca-Oxinate appear at a retention time of 1.5 minutes.

Keyword : Oxine, Ca^{2+}, Mg^{2+}, HPLC

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis ucapkan kepada Allah SWT yang telah memberi kekuatan dan kesabaran kepada penulis dalam menyelesaikan skripsi yang berjudul **" Analisis Ion Logam Kalsium (Ca) dan Magnesium (Mg) Melaui Pembentukan KOmpleks dengan Oksin Menggunakan High Performance Liquid Chromatography (HPLC) ".** Skripsi ini diajukan untuk melengkapi dan memenuhi persyaratan kelulusan dalam meraih 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. Allah SWT yang telah memberikan kesehatan dan kelancaran selama pembuatan proposal penelitian ini.
2. Bapak Budhi Oktavia,S.Si, M.Si, Ph.D selaku pembimbing sekaligus penasehat akademik yang telah memberikan bimbingan dan pengarahan hingga selesainya proposal penelitian ini.
3. Bapak Dr. Mawardi, M.Si selaku Ketua Jurusan Kimia Universitas Negeri Padang.
4. Bapak Hary Sanjaya, M.Si selaku Ketua Progaran Studi Kimia Universitas Negeri Padang dan dosen penguji skripsi.
5. Bapak Drs. Bahrizal, M.Si selaku dosen penguji skripsi.

6. Ibu, kakak dan adik tercinta yang telah memberikan semangat serta dorongan kepada penulis dalam melakukan setiap aktivitas penelitian.
7. Teman-teman kimia tahun 2015 yang telah memberikan masukan dan dorongan kepada penulis dalam menyelesaikan skripsi ini.

Semoga bantuan dan bimbingan yang telah Bapak/ Ibu berikan menjadi amal shaleh serta mendapatkan balasan yang berlipat ganda dari Allah SWT. Untuk kesempurnaan skripsi ini , 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, Agustus 2019

Penulis

DAFTAR ISI

Halaman

ABSTRAK i
KATA PENGANTAR iii
DAFTAR ISI v
DAFTAR GAMBAR vii
DAFTAR TABEL viii
DAFTAR LAMPIRAN ix
BAB I PENDAHULUAN 1
A. Latar Belakang 1
B. Batasan Masalah 5
C. Rumusan Masalah 5
D. Tujuan Penelitian 6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA 7
A. Mineral 7
B. Kalsium (Ca) 7
C. Magnesium (Mg) 10
D. Oksin (8-Hydroxyquinoline) 12
E. Kompleks Khelat 13
F. High Performance Liquid Chromatography (HPLC) 15
1. Prinsip Kerja 15
2. Fase Diam 16
3. Fase Gerak 16
4. Instrumentasi 18
5. Waktu Retensi 22
6. Keuntungan Menggunakan HPLC 22
BAB III METODE PENELITIAN 26
A. Waktu dan Tempat Penelitian 26
B. Jenis Penelitian 26
C. Objek Penelitian 26
D. Alat dan Bahan 26
1. Peralatan 26

2. Bahan 26
E. Prosedur Penelitian 26
1. Pembuatan Larutan Induk dan Pereaksi 26
2. Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Kompleks Logam Oksinat 28
3. Penentuan Waktu Pengadukan Optimum Pembentukan Kompleks Logam Oksinat 29
4. Penentuan Konsentrasi Ion Logam Optimum pada Pembentukan Kompleks Logam Oksinat 29
5. Penentuan pH Optimum pada Pembentukan Kompleks Logam Oksinat 29
6. Penentuan Waktu Kestabilan Kompleks Logam Oksinat 30
7. Prosedur Kerja Penentuan Puncak Ion Ca^{2+} dan ion Mg^{2+} menggunakan HPLC 30
BAB IV HASIL dan PEMBAHASAN 32
A. Panjang Gelombang Maksimum Kompleks Logam Oksinat 32
B. Waktu Pengadukan Optimum untuk Membentuk Kompleks Logam Oksinat 33
C. Pengaruh pH pada Pembentukan Komplek Logam Oksinat 35
D. Konsentrasi Ion Logam Optimum untuk Membentuk Kompleks Logam Oksinat 37
E. Waktu Kestabilan Kompleks Logam Oksinat 38
F. Puncak Kompleks Logam Oksinat Menggunakan HPLC 40
BAB V PENUTUP 43
A. Kesimpulan 43
B. Saran 44
DAFTAR PUSTAKA 45
LAMPIRAN 48

DAFTAR GAMBAR

Gambar **Halaman**

1. Struktur Oksin 13
2. Skema alat HPLC secara umum 18
3. Skema pompa reciprocating 19
4. Diagram skematik Loop Injektor 20
5. Detektor UV untuk HPLC 21
6. Panjang gelombang senyawa kompleks Mg-Oksinat 32
7. Panjang gelombang maksimum senyawa kompleks Ca-Oksinat 33
8. Kurva hubungan antara variasi waktu pengadukan dengan nilai absorbansi senyawa kompleks Mg-Oksinat 34
9. Kurva hubungan antara variasi waktu pengadukan dengan nilai absorbansi senyawa kompleks Ca-Oksinat 34
10. Kurva hubungan variasi pH dengan nilai absorbansi senyawa kompleks Mg-Oksinat 35
11. Kurva hubungan variasi pH dengan nilai absorbansi senyawa kompleks Ca-Oksinat 36
12. Kurva hubungan variasi konsentrasi ion logam terhadap nilai absorbansi senyawa kompleks Mg-Oksinat 37
13. Kurva hubungan variasi konsentrasi ion logam kalsium terhadap nilai absorbansi senyawa kompleks Ca-Oksinat 38
14. Kurva hubungan variasi waktu pendiaman senyawa kompleks Mg-Oksinat dengan nilai absorbansi 39
15. Kurva hubungan variasi waktu pendiaman senyawa kompleks Ca-Oksinat dengan nilai absorbansi 39
16. Kromatogram Kompleks Ca-Oksinat 40
17. Kromatogram Kompleks Mg-Oksinat 41
18. Senyawa Kompleks Ca-Oksinat 55
19. Senyawa Kompleks Mg-Oksinat 56
20. Variasi Waktu Pengadukan pada Pembentukan Senyawa Kompleks Ca-Oksinat 57
21. Variasi Waktu Pengadukan pada Pembentukan Senyawa Kompleks Mg-Oksinat 58
22. Variasi pH ion Ca^{2+} pada Pembentukan Senyawa Kompleks Ca-Oksinat 59
23. Variasi pH ion Mg^{2+} pada Pembentukan Senyawa Kompleks Mg-Oksinat 60
24. Variasi Konsentrasi ion Ca^{2+} pada Pembentukan Senyawa Kompleks Ca-Oksinat. 62
25. Variasi Konsentrasi ion Mg^{2+} pada Pembentukan Senyawa Kompleks Mg-Oksinat. 63
26. Waktu kestabilan kompleks Ca-Oksinat. 64
27. Waktu kestabilan kompleks Mg-Oksinat 65

DAFTAR TABEL

Tabel **Halaman**

1. Data nilai absorbansi senyawa kompleks Ca-Oksinat berdasarkan variasi panjang gelombang 55
2. Data nilai absorbansi senyawa kompleks Mg-Oksinat berdasarkan variasi panjang gelombang 56
3. Data nilai absorbansi senyawa kompleks Ca-Oksinat berdasarkan variasi waktu pengadukan..... 57
4. Data nilai absorbansi senyawa kompleks Mg-Oksinat berdasarkan variasi waktu pengadukan..... 59
5. Data nilai absorbansi senyawa kompleks Ca-Oksinat berdasarkan variasi pH ion Ca^{2+} 60
6. Data nilai absorbansi senyawa kompleks Mg-Oksinat berdasarkan variasi pH ion Mg^{2+} 61
7. Data nilai absorbansi senyawa kompleks Ca-Oksinat berdasarkan variasi konsentrasi ion Ca^{2+} 62
8. Data nilai absorbansi senyawa kompleks Mg-Oksinat berdasarkan variasi konsentrasi ion Mg2+..... 63
9. Data nilai absorbansi senyawa kompleks Ca-Oksinat berdasarkan variasi waktu pengukuran absorbansi 64
10. Data nilai absorbansi senyawa kompleks Ca-Oksinat berdasarkan variasi waktu pengukuran absorbansi 65

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran **Halaman**

1. Desain Penelitian 48
2. Pembuatan Larutan 49
3. Perhitungan Pembuatan Larutan 52
4. Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Kompleks Ca-Oksinat 55
5. Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Mg-Oksinat 56
6. Penentuan Waktu Optimum Pengadukan pada Pembentukan Senyawa Kompleks Ca-Oksinat 57
7. Penentuan Waktu Optimum Pengadukan pada Pembentukan Senyawa Kompleks Mg-Oksinat 58
8. Penentuan pH Optimum pada Pembentukan Senyawa Kompleks Ca-Oksinat59
9. Penentuan pH Optimum pada Pembentukan Senyawa Kompleks Mg-Oksinat 60
10. Penentuan Konsentrasi Optimum pada Pembentukan Senyawa Kompleks Ca-Oksinat 61
11. Penentuan Konsentrasi Optimum pada Pembentukan Senyawa Kompleks Mg-Oksinat 62
12. Penentuan Waktu Kestabilan Kompleks pada Pembentukan Senyawa Kompleks Ca-Oksinat 63
13. Penentuan Waktu Kestabilan Kompleks pada Pembentukan Senyawa Kompleks Ca-Oksinat 65
14. Penentuan Puncak Kompleks Logam Oksinat 66
15. Struktur Mg-Oksinat 67
16. Struktur Ca-Oksinat..... 68

BAB I
PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Mineral adalah suatu zat yang terdapat di alam dengan komposisi kimia yang khas dan biasanya mempunyai struktur kristal yang jelas, yang kadang-kadang terdapat dalam bentuk geometris tertentu. Proses sirkulasi air terjadi mulai dari penguapan air di laut dan sungai menjadi awan, kemudian turun ke bumi kembali sebagai air hujan. Ketika hujan jatuh kepermukaan tanah dan merembes ke dalam, maka air yang tadinya adalah berupa molekul-molekul H_2O mulai membawa berbagai kandungan zat yang ada dalam tanah, diantaranya yaitu berupa mineral-mineral, baik itu mineral organik maupun mineral anorganik (Tiwow, Hafid, dan Supriadi 2016).

Mineral anorganik umumnya berasal dari dalam tanah, mineral ini tidak dapat dimanfaatkan oleh manusia atau binatang, tetapi tumbuhan dapat memprosesnya. Tumbuhan akan menyerap mineral anorganik dari dalam tanah melalui akarnya dan melalui proses fotosintesis diubah menjadi mineral organik. Mineral anorganik yang masuk kedalam tubuh manusia tidak dapat diproses dan akan dikeluarkan kembali melalui air seni. Dalam hal ini tentu akan memperberat kerja ginjal. Macam-macam mineral anorganik dalam air misalnya Kalsium Karbonat ($CaCO_3$), Besi (Fe), Magnesium (Mg), Natrium (Na), dan lain sebagainya.(Morii et al. 2007)

Kalsium dan magnesium adalah logam alkali tanah yang banyak terdapat pada perairan dan saat terjadi pergerakan atau dengan adanya pencemaran, maka kandungan kalsium dalam air permukaan dapat meningkat.

Akibatnya, parameter-parameter kualitas air akan turut berubah bahkan dengan adanya gas CO_2 dari udara akan menyebabkan terbentuknya garam kalsium dan magnesium yang stabil di dalam air (Susana 2013).

Kalsium adalah unsur terbanyak kelima di bumi, sangat banyak terdapat sebagai kalsium karbonat dalam deposit masif kapur (*chalk*), gamping atau batu kapur (*limestone*) dan marmer yang tersebar secara luas di mana-mana. Kalsium karbonat dikenal secara populer sebagai antasit. Walaupun antasit menyediakan salah satu unsur esensial yang diperlukan tubuh, namun menimbulkan kerugian. Reaksi dengan asam lambung menghasilkan gas karbon dioksida dan ion kalsium yang ternyata mempunyai efek yang berlawanan dengan ion magnesium, ion kalsium menimbulkan efek sembelit sedangkan ion magnesium menimbulkan efek pencahar atau pencuci. Antasit tertentu mengandung kedua jenis kation ini untuk saling menetralkan efek yang ditimbulkan (Morii et al. 2007).

Kalsium merupakan logam putih perak yang agak lunak. Logam ini melebur pada 845^{o}C dan terserang oleh oksigen atmosfer dan udara lembab; pada reaksi ini terbentuk kalsium oksida atau kalsium hidroksida. Kalsium menguraikan air dengan membentuk kalsium hidroksida dan hidrogen. Kalsium membentuk kation kalsium (II) (Ca^{2+}) dalam larutan-larutan air. Garam-garamnya

biasanya berupa bubuk putih dan membentuk larutan yang tak berwarna kecuali bila anionnya berwarna (Morii et al. 2007)

Magnesium di alam didapatkan sebagai salah satu komponen dari sejumlah campuran garam (rangkap) seperti karnalit ($MgCl_2.KCl.6H_2O$) dan

dolomit ($MgCO_3.CaCO_3$). Magnesium adalah ion paling umum ketiga yang dijumpai dalam air laut setelah natrium dan klorida sehingga air laut merupakan sumber paling besar untuk industri logam ini. Kenyataannya, 1 km^3 air laut mengandung kira-kira satu juta ton ion magnesium (Yu, Wu, and Yang , 2017).

Metode analisis logam dapat dilakukan secara kualitatif dan kuantitatif. Analisis kualitatif biasanya didasarkan pada reaksi pengendapan logam menggunakan pereaksi tertentu seperti asam klorida, hidrogen sulfida, amonium sulfida dan amonium karbonat. Analisis kuantitatif dapat dilakukan dengan menggunakan beberapa metode yaitu Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), Inductively Coupled Plasma Atomic Emision Spectrophotometry (ICP-AES) metoda ini membutuhkan biaya yang relative mahal dan kurang praktis (Deswati, 2013). Sehingga dalam penelitian ini digunakan teknik kromatografi yang lebih praktis untuk analisis kandungan logam berat.

Teknik kromatografi khususnya menggunakan *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) telah lama dikembangkan secara luas untuk pemisahan, penentuan serta preparasi senyawa organologam dan senyawa koordinasi logam (Wang, 1997). Namun senyawa koordinasi lebih sering dianalisis dikarenakan ketersediaan pengompleks yang banyak dan beragam. Salah satu pengompleks yang sering digunakan adalah 8-Hydroxyquinoline.

Keunggulan penggunaan HPLC dalam analisis logam yakni HPLC dapat mendeteksi dan memisahkan semua jenis logam yang terdapat di dalam sampel bahkan memisahkan senyawa yang sangat serupa dengan resolusi yang

sangat baik dalam waktu pemisahan dan deteksi yang cepat. Detektor serapan UV yang digunakan dapat menganalisis komponen dalam sampel dengan kadar yang sangat kecil yaitu dalam jumlah nanogram (10^{-9} g), bahkan hingga dalam jumlah pikogram (10^{-12}g) bila menggunakan detektor flouresensi dan elektrokimia (Christian, 2004).

Penggunaan suatu pengompleks dalam analisis kuantitatif logam menggunakan HPLC dapat meningkatkan sensitivitas pemisahan dan selektifitas pemisahan ion logam (Pimrote, 2012). Logam dapat diubah menjadi senyawa kompleks melalui ekstraksi pembentukan khelat netral dalam pelarut organik yang mengandung suatu pengompleks (Day, 2002). Kebanyakan pereaksi pengompleks tersebut adalah asam lemah yang bereaksi dengan kebanyakan logam membentuk kompleks tidak bermuatan yang larut dalam pelarut organik seperti eter, hidrokarbon, keton, kloroform dan karbon (Skoog, 2004). Diantaranya adalah oksin (8-hydroxyquinoline) yang membentuk kompleks khelat stabil dengan beberapa jenis ion logam (Nagaosa, 1995).

Oksin biasa diberi notasi HOx, merupakan ligan bidentat yang mempunyai dua atom donor pada atom oksigen pada gugus hidroksi fenolik dan nitrogen pada rantai sikliknya sehingga dapat membentuk kompleks khelat netral dengan logam. Komplek ini terbentuk melalui penggantian atom hidrogen pada gugus hidroksil oleh logam dan ikatan koordinasi atom nitrogen dengan logam membentuk senyawa cincin khelat yang tidak bermuatan. Kompleks logam ini tidak dapat larut dalam air tetapi larut di dalam pelarut organik seperti kloroform (Day, 2002). Kompleks logam-oksinat merupakan

kompleks berwarna sehingga konsentrasi logam dapat dideteksi menggunakan detektor UV-Vis pada instrument HPLC.

Berdasarkan hal tersebut maka peneliti tertarik untuk menentukan keadaan optimum pada pembentukan kompleks ion Ca^{2+} dan Mg^{2+} menggunakan oksin. Keadaan optimum pembentukan kompleks logam-oksinat yang didapatkan digunakan dalam analisis ion Ca^{2+} dan Mg^{2+} menggunakan HPLC dengan detektor UV-Vis.

B. Batasan Masalah

Adapun batasan masalah pada penelitian ini adalah :

1. Kondisi optimum pembentukan kompleks ion Ca^{2+} dan ion Mg^{2+}dengan oksin yang ditentukan adalah panjang gelombang maksimum, konsentrasi optimum, pH optimum, waktu pengadukan optimum, serta waktu optimum kestabilan kompleks terbentuk.
2. Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah teknik kromatografi menggunakan *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC).
3. Fasa gerak optimum yang digunakan pada analisis ion logam Ca dan Mg dengan HPLC adalah oksin dalam etanol-air dengan perbandingan 50:50

C. Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang diatas, maka rumusan masalah pada penelitian ini adalah :

1. Bagaimana pengaruh variasi pH,variasi konsentrasi, variasi waktu pengadukan, waktu kestabilan kompleks serta panjang gelombang dalam pembentukan kompleks ion Ca dan Mg dengan oksin ?

2. Bagaimana puncak kompleks ion Ca dan Mg dengan oksin menggunakan HPLC ?

D. Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah :

1. Untuk menentukan pengaruh waktu pengadukan, variasi pH, konsentrasi ion logam, waktu kestabilan kompleks dan panjang gelombang dalam pembentukan kompleks ion Ca^{2+} dan ion Mg^{2+} dengan oksin.
2. Untuk menentukan puncak kompleks logam Ca-Oksinat dan Mg-Oksinat menggunakan HPLC.

E. Manfaat Penelitian

Adapun manfaat penelitian ini adalah :

1. Mendapatkan kondisi optimum pembentukan kompleks ion logam Ca dan Mg menggunakan Oksin sebagai pengompleks.
2. Mendapatkan waktu retensi munculnya puncak logam Ca-Oksinat dan Mg-Oksinat pada HPLC
3. Sebagai sumber referensi untuk penelitian tentang analisis kandungan logam Ca dan Mg.

BAB II
TINJAUAN PUSTAKA

A. Mineral

Mineral adalah suatu zat yang terdapat dalam alam dengan komposisi kimia yang khas dan biasanya mempunyai struktur kristal yang jelas, yang kadang-kadang terdapat dalam bentuk geometris tertentu. Proses sirkulasi air terjadi mulai dari penguapan air di laut dan sungai menjadi awan, kemudian turun ke bumi kembali sebagai air hujan. Ketika hujan jatuh ke permukaan tanah dan merembes ke dalam, maka air yang tadinya adalah berupa molekul-molekul H_2O saja, mulai membawa berbagai kandungan zat yang ada dalam tanah, diantaranya yaitu berupa mineral-mineral, baik itu mineral organik maupun mineral anorganik (Tiwow, Hafid, and Supriadi, 2016)

Mineral anorganik umumnya berasal dari dalam tanah, mineral ini tidak dapat dimanfaatkan oleh manusia atau binatang, tetapi tumbuhan dapat memprosesnya. Tumbuhan akan menyerap mineral anorganik dari dalam tanah melalui akarnya dan melalui proses fotosintesis diubah menjadi mineral organik. Mineral anorganik yang masuk kedalam tubuh manusia tidak dapat diproses dan akan dikeluarkan kembali melalui air seni. Dan hal ini tentu akan memperberat kerja ginjal. Macam-macam mineral anorganik dalam air misalnya Kalsium Karbonat ($CaCO_3$), Besi (Fe), Magnesium (Mg), Natrium (Na), dan lain sebagainya (Morii et al, 2007).

B. Kalsium (Ca)

Kalsium merupakan logam putih perak yang agak lunak. Logam ini melebur pada 845°C dan terserang oleh oksigen atmosfer dan udara lembab.

Pada reaksi ini terbentuk kalsium oksida atau kalsium hidroksida. Kalsium menguraikan air dengan membentuk kalsium hidroksida dan hydrogen. Kalsium membentuk kation (Ca^{2+}) dalam larutan-larutan air. Garam-garamnya biasanya berupa bubuk putih dan membentuk larutan yang tak berwarna kecuali bila anionnya berwarna (Morii et al. 2007).

Sacara umum dari kation-kation yang ditemukan dalam banyak ekosistem air tawar kalsium mempunyai konsentrasi tinggi. Kalsium adalah unsur kimia yang memegang peranan penting dalam banyak proses geokimia. Cole (1988) mengemukakan bahwa perairan yang miskin akan kalsium biasanya juga miskin akan kandungan ion-ion lain yang sangat dibutuhkan oleh organisme akuatik. Sumber utama kalsium di perairan adalah batuan dan tanah. Kalsium pada batuan terdapat dalam bentuk mineral batu kapur (*limenestone*), *pyroxenes, amphiboles, calcite, dolomite, gypsum, dan apatite* $[Ca_5(PO_4)_3)(FClOH)]$ (Sano, Hao, and Kuwahara 2018).

Air yang mengandung karbondioksida tinggi akan mudah melarutkan kalsium dari mineral-mineral karbonatnya.

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

Apabila karbondioksida hilang dari perairan akan mengakibatkan terjadinya reaksi yang sebaliknya. Karbondioksida yang masuk ke dalam perairan melalui kesetimbangan dengan atmosfer konsentrasinya tidak cukup besar untuk melarutkan kalsium dalam perairan alami, terutama air tanah (Sulistyorini, Edwin, and Arung, 2016)

Ion kalsium bersama-sama dengan magnesium akan menyebaban kesadahan air, baik yang bersifat kesadahan sementara maupun kesadahan

tetap. Kesadahan sementara disebabkan oleh adanya ion-ion kalsium dan bikarbonat dalam air dan dapat dihilangkan dengan jalan mendidihkan air tersebut karena akan terjadi reaksi:

$$Ca^{2+} + 2HCO^{3-} \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Sedangkan kesadahan tetap disebakan oleh adanya kalsium atau magnesium yang proses pelunaknya melaui proses kapur- soda abu, proses zeolit dn proses resin organik. Air sadah juga tidak menguntungkan atau mengganggu proses pencucian menggunakan sabun, karena sabun yang digunakan pada air sadah sebelum berfungsi untuk menurunkan tegangan permukaan sabun tersebut harus bereaksi terlebih dahulu dengan setiap ion kalsium dan magnesium yang berada dalam air tersebut. Hal ini bukan saja menyebabkan pemborosan dalam penggunaan sabun tetapi juga akan menyebabkan terjadinya gumpalan-gumpalan yang mengendap sebagai lapisan tipis pada alat-alat yang dicuci sehingga mengganggu proses pembersihan dan pembilasan oleh air (Sulistyorini, Edwin, and Arung 2016)

Ion kalsium mempunyai kecendrungan relatif kecil untuk membentuk ion kompleks. Dalam kebanyakan sistem perairan air tawar, jenis kalsium yang pertama-tama larut adalah Ca^{2+}. Oleh Karen itu pada konsentrasi HCO_3^- yang sangat tinggi, pasangan ion Ca^{2+}- HCO_3^- dapat terbentuk dalam jumlah yang cukup banyak. Hal yang sama dalam air yang kandungan sulfatnya tinggi pasangan ion Ca^{2+},SO_4^{2-} dapat terjadi (Tiwow, Hafid, and Supriadi 2016)

Kalsium adalah unsur terbanyak kelima di bumi, sangat banyak terdapat sebagai kalsium karbonat dalam deposit masif kapur, gamping atau batu kapur (limestone) dan mamer yang tersebar secara luas dimana-mana. Kalsium

karbonat dikenal secara popular sebagai antasit. Walaupun antasit menyediakan salah satu unsur esensial yang diperlukan tubuh, namun menimbulkan kerugian. Reaksi dengan asam lambung menghasilkan gas karbondioksida dan ion kalsium yang mempunyai efek berlawanan dengan ion magnesium seperti sembelit sedangkan ion magnesium menimbulkan efek pencahar atau pencuci (Bosch et al. 2016)

Pada perairan yang diperuntukkan bagi air minum, kadar kalsium sebaiknya tidak lebih dari 75 mg/L. Kadar kalsium pada perairan tawar biasanya kurang dari 15 mg/liter, pada perairan yang berada sekitar batuan karbonat antara 30-100 mg/liter (Morii et al. 2007).

C. Magnesium (Mg)

Magnesium merupakan unsur kedelapan paling berlimpah dan memenuhi 2% dari kandungan kerak bumi dilihat dari segi berat dan merupakan unsur ketiga terbanyak yang terlarut dalam air laut. Kelimpahan unsur magnesium bergantung pada sensitifitas dari model geokimia yang digunakan, terutama berat relativitas. Magnesium (Mg) adalah logam alkali tanah yang cukup berlimpah pada perairan alami (Qin, Zhang, and Qin, 2017) .Bersama dengan kalsium, magnesium merupakan penyusun utama kesadahan. Garam-garam magnesium bersifat mudah larut dan cenderung bertahan sebagai larutan, meskipun garam- garam kalsium telah mengalami presipitasi. Sumber utama magnesium di perairan adalah ferro magnesium dan magnesium karbonat yang terdapat dalam batuan. Beberapa industri yang menggunakan magnesium adalah industri kimia, semen, tekstil, kertas, bahan peledak dan sebagainya. Mineral-mineral seperti dolomit adalah sumber

magnesium yang paling umum dalam air (Kravchenko et al, 2015).

Dari 1 km^3 air laut terdapat kira-kira satu juta ton magnesium (0,001 ppm), dengan 10^3 km^3 air laut di bumi maka kebutuhan akan logam magnesium lebih dari cukup. Magnesium bersifat sangat reaktif, namun kerektifannya tidak seperti yang diharapkan berdasarkan nilai potensial reduksinya (-2,37 V). Kurang reaktifnya magnesium disebabkan oleh cepatnya pembentukan oksidanya yang membungkus permukaan logam magnesium sehingga melindungi kontak lebih lanjut dengan oksigen yang ada di udara. Salah satu perbedaan sifat kimiawi magnesium dari logam alkali tanah lain dalam kelompoknya adalah sifat dekomposisi garam kloridanya. Magnesium klorida monohidrat terdekomposisi menjadi garam klorida basa pada pemanasan (Wu et al, 2018)

Pada umumnya konsentrasi magnesium dalam air tawar lebih kecil dibandingkan kalsium. Telah diteli bahwa di lautan magnesium dalam bentuk larutan lebih lama dibandingkan kalsium, hal ini disebabkan senyawa Mg^{2+} mengendap lebih lambat dibandingkan senyawa Ca^{2+}. Magnesium tidak bersifat toksik, bahkan menguntungkan bagi fungsi hati dan system syaraf. Akan tetapi, Cole (1988) mengatakan bahwa kadar $MgSO_4$ yang berlebihan dapat mengakibatkan anesthesia pada organisme vertebrata dan avertebrata. Kadar magnesium pada perairan alami bervariasi antara 1-100 mg/liter. Kadar magnesium maksimum yang diperkenankan untuk kepentingan air minum adalah 50 mg/liter (Karasinski et al. 2017).

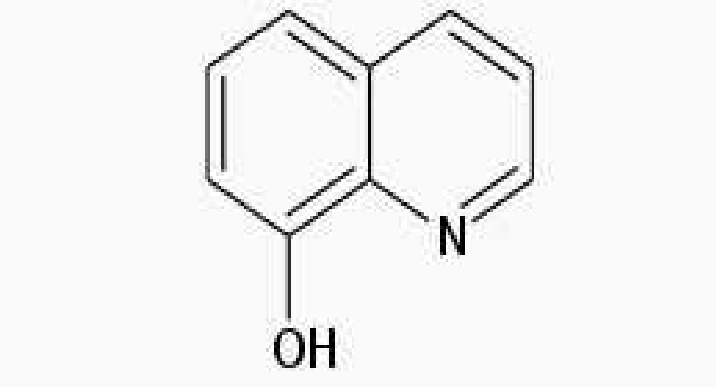
D. Oksin (8-Hydroxyquinoline)

Oksin mempunyai berat molekul 145,15 g/mol dengan rumus molekulnya C_9H_7ON, merupakan senyawa kristal putih dengan titik lebur 74-76ºC. Hampir tidak larut dalam air dan eter, tetapi sangat larut dalam alkohol, kloroform, benzena dan larutan asam mineral. Oksin merupakan suatu amfoter dalam larutan, karena mempunyai gugus nitrogen dan gugus hidroksi fenolik. Reaksi kimia antara oksin dengan logam membentuk senyawa kompleks inner, yang mana ion logam membentuk ikatan koordinasi dengan atom Nitrogen (N) atau atom oksigen (O) dari gugus karboksil sehingga membentuk lingkar lima yang stabil (Singh et al, 2018).

Oksin merupakan ligan yang dapat digunakan sebagai reagen dalam ekstraksi pelarut untuk berbagai macam ion logam, yang selektivitasnya dapat ditingkatkan dengan memilih daerah pH yang seesuai. Senyawa ini larut dalam pelarut organik mempunyai titik leleh 74ºC sampai 76ºC serta titik didih sekitar 267ºC. Oksin membentuk sepit dengan logam-logam divalen dan trivalen yang mempunyai rumus umum $M(C_9H_6ON)_2$dan $M(C_9H_6ON)_3$. Oksinat dari logam yang bervalensi lebih tinggi dapat agak berbeda komposisinya yaitu $Ce(C_9H_6ON)_4$, $Th(C_9H_6ON)_4.(C_9H_6ON)$, $WO_2(C_9H_6ON)_2$, $MoO_2(C_9H_6ON)_2$, $U_3O_6(C_9H_6ON)_6.(C_9H_6ON)$. Oksin umumnya digunakan sebagai larutan 1 persen (0,07 M) dalam kloroform, tetapi konsentrasi konsentrasi setinggi 10 persen menguntungkan dalam beberapa keadaan (misalnya untuk stronsium) (Vogel, 1990).

Oksin memiliki satu gugus hidroksi fenolik, satu atom nitrogen basa yang bersifat amfoter dalam larutan-air, zat ini terekstraksi lengkap dari

larutan air oleh klorofrom pada pH<5 dan pH>9. Koefisien distribusi dari senyawa netral itu antara kloroform dan air adalah 720 pada 18ºC. Kegunaan reagensia yang peka ini telah diperluas dengan memakai zat-zat penopeng (sianida, EDTA, sitrat, tartrat, dan sebagainya) dan pengendalian pH (Pudjaatmaka dan Setiadi, 1994). Senyawa organik 8-Hidroksikuinolin mempunyai atom donor elektron yaitu O pada gugus OH dan N pada rantai sikliknya. Adanya donor elekron dari ligan memungkinkan terjadinya ikatan dengan atom pusat untuk membentuk kompleks (Saputra, 2014).Struktur oksin terlihat pada gambar 1 berikut :



Gambar 1. Struktur Oksin (Day, 2002)

E. Kompleks Khelat

Senyawa kompleks merupakan senyawa kovalen koordinasi yang dihasilkan dari reaksi asam basa lewis antara unsur pusat (atom/ion logam) sebagai aseptor pasangan elektron dengan ligan sebagai donor psangan elektron. Ligan merupakan molekul sederhana yang dalam senyawa kompleks bertindak sebagai donor pasangan elektron (basa lewis) kepada atom pusat yang menyediakan orbital kosong dan membentuk ikatan koordinasi (Underwood, 1980). Sedangkan khelat merupakan tipe senyawa koordinasi dimana ion logam bergabung dengan basa pada lingkaran koordinasi dari ion

logam membentuk senyawa siklik. Gugus fungsional dari basa harus dapat mebentuk cincin yang stabil. Reaksi pembentukannya secara umum dapat dituliskan sebagai berikut:

$M^{n+} + n\ R^- \leftrightarrow MR_n$

Dalam persamaan reaksi diatas M^{n+} adalah ion logam, R^- adalah anion pembentuk kompleks khelat MR_n. Kompleks yang terbentuk berupa struktur cincin, dimana ion logam disepit oleh ligan,sehingga membentuk kompleks khelat yang tidak bermuatan dan bersifat non polar. Kebanyakan pengkelat (R^-) membentuk senyawa kompleks berwarna dan ini dapat dijadikan dasar untuk penentuan ion logam secara spektrofotometri. Kompleks khelat seringkali tidak larut dalam air, tetapi larut di dalam pelarut-pelarut organik seperti kloroform, karbon tetraklorida, metilen klorida dan lain-lain (Skoog, 2004).

Dalam kompleks khelat atom pusat terperangkap dalam struktur kurungan oleh ligan yang dikoordinasikannya, sehingga kompleks khelat menunjukkan kestabilan yang jauh lebih besar dari kompeks biasa (unidentat) (Underwood. 1980). Umumnya pereaksi pengkhelat adalah asam-asam organik lemah yang terionisasi dalam air. Pada pembentukan kompleks logam khelat terjadi reaksi pendesakan proton (ion H^+) dari asam oleh ion logam, dan muatan ion logam dinetralkan oleh muatan dari anion sisa asam. Pada senyawa kompleks terdapat bilangan koordinasi. Bilangan koordinasi logam dipengaruhi oleh ukuran relative ion logam dan ligan yang terikat. Ion kompleks yang memiliki bilangan koordinasi empat dapat berad dalam dua bentuk struktur yaitu tetrahedral dan segiempat datar. Struktur tetrahedral

lebih umum terdapat pada senyawa bukan transisi sedangkan untuk struktur segiempat datar banyak dijumpai dalam senyawa transisi.

F. High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

HPLC dikembangkan pada akhir tahun 1960-an dan awal tahun 1970-an. HPLC merupakan suatu metode kromatografi yang menggunakan suatu padatan, cairan, resin penukar ion *(ion exchange resin)*atau polimer berpori *(porous polymer)*pada kolom sebagai fasa diamnya, sedangkan fasa geraknya berupa suatu cairan yang melewati kolom pada tekanan tinggi. Teknik analisis menggunakan HPLC sudah sangat luas digunakan untuk analisis sampel dan pemurnian dalam variasi sampel baik dalam bidang farmasi, bioteknologi, lingkungan, polimer dan industri makanan (Settle, 1997).

1. Prinsip Kerja

Pada hakekatnya kromatografi merupakan metode pemisahan dimana komponen yang akan dipisahkan terdistribusi diantara dua fase yang tidak saling bercampur yaitu fasa diam dan fasa gerak (Wellings, 2006). Dalam HPLC fase gerak yang digunakan berupa cairan sehingga dibutuhkan bantuan pompa bertekanan tinggi agar zat cair tersebut dapat melewati kolom secara cepat. Dengan bantuan pompa tersebut fase gerak cair dialirkan melalui kolom menuju detektor. Cuplikan (sampel) dimasukkan ke dalam aliran fase gerak dengan cara penyuntikkan. Di dalam kolom terjadi pemisahan komponen-komponen campuran di dalam cuplikan.

Zat terlarut dipisahkan berdasarkan perbedaan kekuatan interaksinya terhadap fasa diam. Zat terlarut yang kurang kuat interaksinya dengan fasa diam akan keluar dari kolom terlebih dahulu. Sebaliknya, zat terlarut yang

kuat interaksinya dengan fasa diam akan tertahan lebih lama di dalam kolom. Setiap komponen campuran yang keluar dari kolom dan di deteksi oleh detektor kemudian di rekam dalam bentuk kromatogram. Pada kromatogram HPLC jumlah peak menyatakan jumlah komponen dalam campuran sedangkan luas peak menyatakan konsentrasi komponen dalam campuran. Untuk mengontrol kerja sistem HPLC dan mengumpulkan serta mengolah data hasil pengukuran digunakan sebuah komputer (Hendayana, 2000).

2. Fase Diam

Pada kromatografi cair-cair, fasa diamnya adalah cairan yang dilapisi pada permukaan zat padat penyangga dan dipakai sebagai bahan isian (packing material) untuk kolom yang terdiri dari 3-10 µm partikel silika porous. Fasa diam secara parsial dapat larut dalam fasa gerak, yang menyebabkan fasa diam tersebut dapat keluar dari kolom terus menerus. Untuk mencegah kehilangan fasa diam tersebut, maka fasa diam tersebut berikatan secara kovalen dengan partikel silika di dalam kolom (Vidushi and Meenakshi, 2017)

Oktadesil silika (ODS atau C18) yang mana R=-$(CH_2)_{17}CH_3$merupakan fasa diam yang paling banyak digunakan pada HPLC kareena mampu memisahkan senyawa-senyawa dengan kepolaran yang rendah, sedang maupun tinggi. ODS bersifat sengat non polar dan merupakan pilihan yng digunakan dalam HPLC fase terbalik (Boukhobza and Crans 2018).

3. Fase Gerak

Fasa gerak dalam HPLC adalah berupa zat cair yang biasa disebut eluen atau pelarut yang berfungsi membawa komponen-komponen campuran

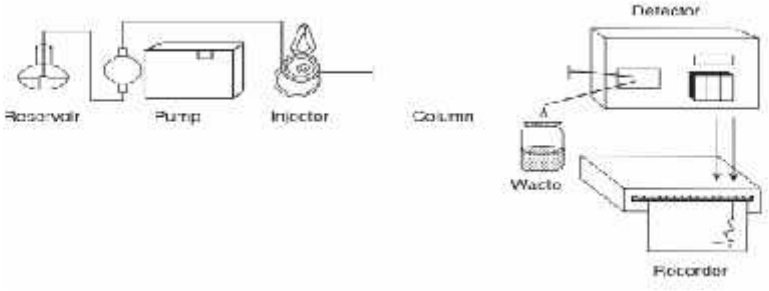
menuju detektor (Hendayana, 2010). Eluen biasanya terdiri atas campuran pelarut yang dapat bercampur yang secara keseluruhan berperan dalam daya elusi dan resolusi. Untuk HPLC fase normal (fase diam HPLC lebih polar daripada fase gerak), kemampuan elusi meningkat dengan meningkatnya polaritas pelarut. Sementara untuk HPLC fase terbalik (fase diam kurang polar dibanding fase gerak), kemampuan elusi menurun dengan meningkatnya polaritas pelarut. Umumnya fasa gerak yang digunakan dalam HPLC fasa terbalik adalah campuran metanol atau asetonitril dalam air dengan berbagai perbandingan (Catalani et al, 2015).

Zat cair yang digunakan sebagai fasa gerak harus memiliki sifat sebagai berikut :

a. Memiliki viskositas yang rendah karena menghasilkan tekanan yang lebih rendah serta memungkinkan proses kromatografi yang lebih cepat karena perpindahan massa berlangsung lebih cepat.
b. Memiliki transparasi yang sempurna pada panjang gelombang detektor UV yang digunakan.
c. Perbedaan indeks bias antara pelarut dengan sampel harus besar jika bekerja dengan batas-batas deteksi tertentu.
d. Tidak bereaksi dengan kolom
e. Dapat melarutkan cuplikan
f. Memungkinkan memperoleh kembali cuplikan dengan mudah jika diperlukan

4. Instrumentasi

Instumentasi HPLC pada dasarnya terdiri atas enam komponen pokok yaitu : wadah fase gerak, injektor, pompa, kolom, detektor dan rekorder. Skema alat HPLC secara umum terlihat pada gambar 3 berikut :



Gambar 2. Skema alat HPLC secara umum (Mc Master, 2007)

a. Wadah Fasa Gerak

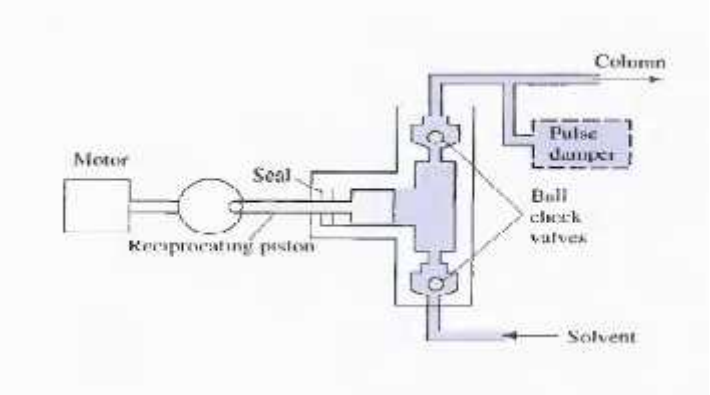
Wadah fase gerak harus lebih bersih dan lembab (inert) yang biasanya terbuat dari gelas dengan volume yang bervariasi bergantung dari jumlah / volume fase gerak yang dibutuhkan. Wadah tersebut harus memungkinkan untuk proses menghilangkan gas atau udara yang ada didalam pelarut tersebut. Cara yang dipakai dapat bermacam-macam, misalnya dengan pemanasan, perlakuan vakum, atau dengan mengalirkan gas bersifat inert seperti helium (Adnan, 1997).

b. Pompa

Pompa dalam HPLC berfungsi untuk mengalirkan fasa gerak cair melalui kolom yang berisi serbuk halus. Pompa yang biasa digunakan dalam HPLC adalah pompa reciprocating. Kelebihan pompa jenis ini adalah volume internalnya kecil sekitar 35 – 400 µL, tekanan hingga 10000 psi, kemampuan untuk adaptasi menggunakan elusi gradien, aliran yang konstan sehingga

terbebas dari tekanan balik kolom dan akibat dari kekentalan solvent (Skoog, 2004).

Berikut diperlihatkan skema pompa reciprocating yang biasa digunakan dalam HPLC :



Gambar 3. Skema pompa reciprocating (Skoog, 2004)

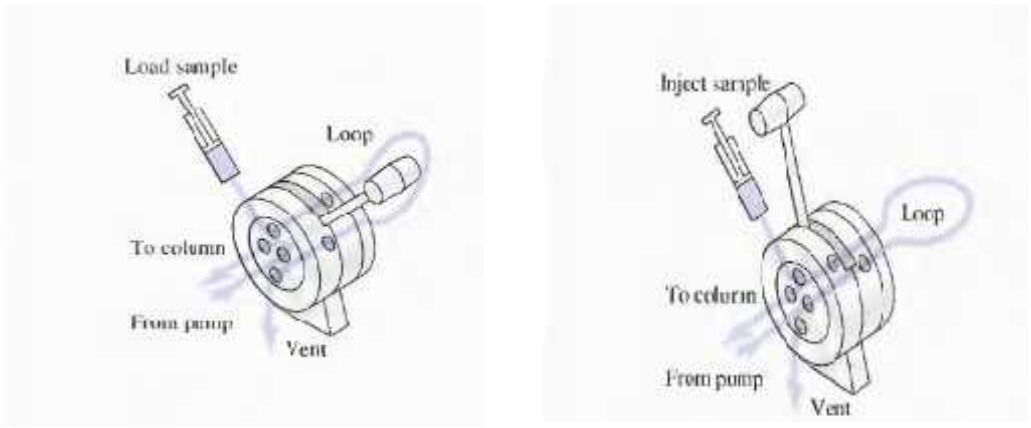
c. Injektor

Injektor merupakan tempat memasukkan sampel atau cuplikan yang akan dianalisa ke dalam HPLC. Sampel cair dan larutan disuntikkan secara langsung ke dalam fasa gerak yang mengalir di bawah tekanan menuju kolom menggunakan alat penyuntik yang terbuat dari tembaga tahan karat dan katup teflon yang dilengkapi dengan keluk sampel (sampel loop) internal atau eksternal.

Sistem dengan pipa dosis (Sampel Loop) merupakan pilihan yang tepat pada HPLC khususnya untuk analisis timbal. Untuk memasukkan cuplikan ke dalam aliran fasa gerak menggunakan sistem sampel loop diperlukan dua langkah yakni sejumlah cuplikan disuntikan ke dalam loop dalam posisi load. Kemudian kran diputar untuk mengubah posisi load menjadi injeksi dan fasa gerak membawa culikan ke dalam kolom. Loop di ganti-ganti ddan tersedia

dalam berbagai ukuran volume dari 5 hingga 500 µL. Dengan sistem ini memungkinkan memasukkan cuplikan sample pada tekanan 7000 psi dengan ketelitian tinggi (Hendayana, 2010). Salah satu contoh injektor “Load Inject” adalah yang memakai nama dagang “Rheodyne”. Paling terkenal adalah Rhyodyne 7125 yang dipakai pada HPLC HP-1050 (Mulja,1995).

Diagram sistem loop dalam pemasukkan sampel diperlihatkan dalam gambar berikut:



(a) (b)

Gambar 4. Diagram skematik Loop Injektor (a) posisi load (b) posisi inject (Skoog, 2004)

d. Kolom

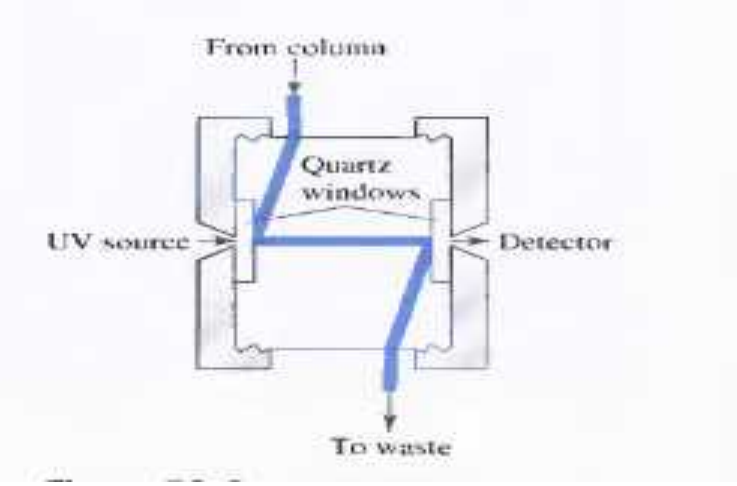
Kolom pada HPLC terbuat dari stainless steel dan ada juga yang terbuat dari gelas berdinding tebal. Kolom pada HPLC terdiri dari kolom utama dan kolom pengaman. Kolom utama biasanya berukuran panjang sekitar antara 5 sampai 30 cm dan diameter berkisar antara 4 sampai 10 mm dan diletakkan setelah sistem pemasukkan cuplikan. Kolom utama berisi fasa diam yang jenisnya bervariasi sesuai keperluan. Kolom jenis C-18 dan C-8 merupakan jenis kolom yang banyak dipakai dalam HPLC. Pada kolom pengaman (guard column) yang diletakkan sebelum sistem pemasukkan cuplikan memiliki dua

fungsi yaitu untuk menyaring kotoran yang terbawa dalam fasa diam dan menjenuhkan fasa diam untuk menghindari terjadinya erosi fasa diam oleh aliran pelarut (Hendayana, 2010).

e. Detektor

Detektor yang digunakan pada HPLC adalah Detektor UV-VIS, karena sebagian besar senyawa mempunyai serapan khusus pada daerah ultraviolet dan pada daerah sinar tampak pada panjang gelombang 190-800 nm oleh spesies solut yang mempunyai struktur-struktur atau gugus-gugus kromoforik. Detektor UV dilengkapi dengan pengatur panjang gelombang sehingga panjang gelombang UV yang digunakan dapat dipilih sesuai dengan jenis cuplikan yang diukur. Panjang gelombang yang biasanya digunakan adalah 254 nm karena kebanyakan senyawa organik menyerap sinar UV padda panjang gelombang tersebut (Hendayana, 2010).

Skema detektor UV-Vis untuk HPLC terlihat pada gambar 6 berikut :



Gambar 5. Detektor UV untuk HPLC (Skoog, 2004)

f. Rekorder

Alat pengumpul data seperti komputer, integrator atau rekorder dihubungkan dengan detektor. Alat ini akan mengukur sinyal elektronik yang dihasilkan oleh detektor lalu memplotkannya seebagai suatu kromatogram yang selanjutnya dapat dievaluasi oleh pengguna.

5. Waktu Retensi

Waktu yang dibutuhkan oleh senyawa untuk bergerak melalui kolom menuju ke detektor disebut sebagai waktu retensi. Waktu retensi diukur berdasarkan waktu dimana sampel diinjeksikan sampai sampel menunjukkan ketinggian puncak yang maksimum dari senyawa tersebut. Senyawa senyawa yang berbeda memiliki waktu rentensi yang berbeda. Untuk beberapa senyawa, waktu retensi akan sangat bervariasi dan bergantung pada :

a. Tekanan yang digunakan (karena itu akann berpengaruh pada laju alir dari pelarut)
b. Kondisi dari fasa diam (tidak haya terbuat dari material apa, tetapi juga pada ukuran partikel)
c. Komposisi yang tepat dari pelarut
d. Temperatur pada kolom

6. Keuntungan Menggunakan HPLC

Sebelum diperkenalkannya HPLC, kromatografi cairan tidak sepopuler kromatografi gas. Dengan makin meluasnya penggunaan teknik kromatografi untuk analisis senyawa-senyawa organik, logam berat, termasuk bahan makanan maka penggunaan HPLC menjadi makin banyak. Makin populernya

penggunaan HPLC disebabkan teknik ini mempunyai beberapa keuntungan sebagai berikut :

a. Kecepatan

Waktu pemisahan dengan HPLC dapat dilakukan dalam 15-30 menit. Bahkan untuk senyawa yang sederhana waktu pemisahan dapat dicapai dalam kurang dari 5 menit.

b. Daya pisah

HPLC mampu memisahkan senyawa yang sangat serupa dengan resolusi yang baik. Kemampuan sampel berinteraksi secaraa selektif dengan fasa diam dan fasa gerak memberikan parameter tambahan untuk mencapai pemisahan yang dikehendaki. HPLC juga dapat digunakan untuk analisis kuantitatif dengan baik dan dengan presisi yang tinggi dengan koefisien variasi dapat kurang dari 1%.

c. Kepekaan

Detektor serapan UV yang biasa di pakai dalam HPLC dapat mendeteksi berbagai jenis senyawa dalam jumlah nanogram (10^{-9} g). Detektor flouresensi dan elektrokimia dapat mendeteksi dalam jumlah pikogram (10^{-12} g).

d. Kolom yang dapat dipakai kembali

Berbeda dengan kromatografi cair klasik, kolom HPLC dapat dipakai kembali. Banyak jenis analisis yang dapat dilakukan pada kolom yang sama sebelum kolom itu diganti. Akan tetapi, kolom yang digunakan tersebut dapat turun mutunya tergantung pada jenis cuplikan yang disuntikkan, kemurnian pelarut dan jenis pelarut yang digunakan.

e. Mudah memperoleh kembali cuplikan

Sebagian besar detektor yang dipakai pada HPLC tidak merusak cuplikan sehingga komponen cuplikan dapat dikumpulkan dengan mudah ketika melewati detektor (Johnson, 1991).

f. Mudah dalam pengumpulan sampel

Umumnya detektor yang digunakan dalam HPLC tidak menyebabkan destruktif (kerusakan) pada komponen sampel yang diperiksa, oleh karena itu komponen sampel tersebut dapat dengan mudah dikumpulkan setelah melewati detektor. Solvennya dapat dihilangkan dengan menguapkan kecuali untuk kromatografii penukar ion memerlukan prosedur khusus (Efendy, 2004).

Untuk memastikan keefektifan system operasional akhir, perlu dilakukan uji kesesuaian sebelum digunakan . pada hakekatnya pengujian semacam itu berdasar atas konsep bahwa elektronik, peralatan zat uji dan kondisi operasional analitik membentuk suatu system analitik tunggal yang dapat diuji fungsinya secara keseluruhan. Data spesifik dikumpulkan dari penyuntikan ulang larutan uji dan larutan baku. Data data ini disesuaikan terhadap nilai maksimum dan minimum, seperti efisiensi, presisi internal, factor ikutan, resolusi, waktu retensi, bentuk kurva kalibrasi, respond an perolehan kembali.

1) Resolusi

Resolusi didefenisikan sebagai perbedaan antara waktu retensi 2 puncak yang saling berdekatan dibagi dengan rata-rata lebar puncak.

Nilai Rs harus mendekati 1.5 atau lebih karena akan memberikan pemisahan puncak yang baik.

2) Asymetry Factor

Jika puncak yang akan dikuantifikasi adalah asimetri maka suatu perhitungan asimetrisitas merupakan cara yang berguna untuk mengontrol atau mengkarakterisasi system kromatografi.

3) Efisiensi Kolom

Ukuran efisiensi kolom adalah jumlah lempeng yang didasarkan pada konsep lempeng teoritis pada distilasi. Efisinsi kolom berkaitan dengan pelebaran puncak dari pita awal ketika melewati kolom. Makin besar nilai N maka efisiensi kolom semakin baik.

BAB V
PENUTUP

A. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Pengukuran senyawa kompleks Ca-Oksinat dilakukan pada panjang gelombang 390 nm dan senyawa kompleks Mg-Oksinat dilakukan pada panjang gelombang 380 nm.
2. Waktu optimum pengadukan pada pembentukan senyawa kompleks Ca-Oksinat adalah 20 menit dan 25 menit untuk pembentukan senyawa kompleks Mg-Oksinat.
3. pH optimum pada pembentukan senyawa kompleks Ca-Oksinat dan Mg-Oksinat adalah pH 4.
4. Konsentrasi Ion logam optimum untuk pembentukan senyawa kompleks Ca-Oksinat adalah 15 ppm dan 20 ppm untuk pembentukan senyawa kompleks Mg-Oksinat
5. Waktu kestabilan pembentukan senyawa kompleks Ca-Oksinat adalah waktu ke-45 menit dan waktu ke 40 menit untuk senyawa kompleks Mg-Oksinat.
6. Analisis senyawa kompleks Ca-Oksinat pada HPLC menggunakan fasa gerak oksin dalam etanol: air dengan perbandingan 50:50, laju alir 0.5 mL/menit, kolom ODS C18 dengan volume injeksi ion logam 20 µL menghasilkan puncak kromatogram pada waktu retensi 2.5 menit untuk Mg-Oksinat dan 1.5 menit untuk Ca-Oksinat.

B. Saran

Bagi pembaca yang tertarik dengan penelitian ini, penulis menyarankan :

1. Penelitian lebih lanjut mengenai analisi senyawa kompleks Ca-Oksinat dan Mg-Oksinat dengan menggunakan HPLC dapat dilakukan dengan menggunakan kolom lain seperti C8, Silika dan kolom lainnya.
2. Penelitian ion yang lain yang juga bereaksi dengan oksin.
3. Penelitian menggunakan variasi fasa gerak lain untuk pemiahan senyawa kompleks Ca-Oksinat dan Mg-Oksinat.

DAFTAR PUSTAKA

Adnan, Mochammad. 1991. *Teknik Kromatografi Untuk Analisis Bahan Makanan.* Yogyakarta : ANDI.

Arpadjan, S. 2012. *Field Sampling, speciation, and determination of dissolved iron (II) and iron (III) in waters.* Bulgarian chemical Communications. Vol 44. Pp 299-306.

Bosch, A. C., O'Neill, B., Sigge, G. O., Kerwath, S. E., & Hoffman, L. C. (2016). Heavy metal accumulation and toxicity in smoothhound (Mustelus mustelus) shark from Langebaan Lagoon, South Africa. *Food Chemistry*, *190*, 871–878.

Boukhobza, I., & Crans, D. C. (2018). Application of HPLC to measure vanadium in environmental, biological and clinical matrices. *Arabian Journal of Chemistry*.

Catalani, S., Fostinelli, J., Gilberti, M. E., & Apostoli, P. (2015). Application of a metal free high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS) for the determination of chromium species in drinking and tap water. *International Journal of Mass Spectrometry*, *387*, 31–37.

Christian, Gary. 2004. *Analytical Chemistry*. University Washington : John Wiley and Sons Inc.

Day dan Underwood. 2002. *Analisa Kimia Kuantitatif*. Jakarta : Erlangga

Deswati, 2013. Optimasi Penentuan Besi, Kobalt dan Nikel dalam Air Laut secara Votammetri Stripping Adsorptif (AdSV). *Jurnal Prosiding Semirata FMIPA di Universitas Lampung*. Padang.

Efendi. 2004. *Kromatografi Cair Kinerja Tinggi Dalam Bidang Farmasi*. Bandung : UPI.

Hendayana, Sumar. 2000. *Metode Kromatografi dan Elektroforesis Modern*. Bandung : PT. REMAJA ROSDAKARYA.

Johnson, L. Edward and Stevenson, Robert. 1991. *Dasar Kromatografi Cair*. Bandung : Institut Teknologi Bandung.

Karasinski, J., Bulska, E., Wojciechowski, M., Halicz, L., & Krata, A. A. 2017. High precision direct analysis of magnesium isotope ratio by ion chromatography/multicollector-ICPMS using wet and dry plasma conditions. *Talanta*, *165*, 64–68.