

Pembuatan Kolom Monolitik Berbasis Polimer Organik untuk Pemisahan Anion menggunakan Kromatografi Cair Kinerja Tinggi

Dewi Annisa¹⁾, Aprilia Nur Tasfiyati¹⁾, Hermin Sulistyarti¹⁾, Akhmad Sabarudin^{1)*}

¹⁾ Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya, Malang

Diterima 22 Januari 2015, direvisi 25 Maret 2014

ABSTRAK

Kolom monolitik berbasis metakrilat telah dipreparasi pada kolom silicosteel tersilanasi (100 × 0,5 mm i.d) dengan reaksi polimerisasi *in situ*, menggunakan monomer glisidil metakrilat (GMA), *crosslinker* etilen dimetakrilat (EDMA), porogen (1-propanol, 1,4-butandiol, air) dan inisiator AIBN. Monolit poli-(GMA-co-EDMA) dimodifikasi dengan dietilamin dan benzil klorida yang berperan sebagai agen pembentuk situs positif dalam penukar anion kuat. Morfologi permukaan monolit dipelajari menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Berdasarkan hasil karakterisasi dari 4 variasi monolit dalam penelitian ini, monolit poli-(GMA-co-EDMA) dengan %T 40, %C 25 dan waktu polimerisasi 24 jam mempunyai kestabilan mekanis dan permeabilitas yang baik, *molecular recognition sites* yang memadai (ditandai dengan *binding capacity* yang mencapai 10,119 mg/mL), serta memiliki proporsi *flow-through pore* dan *mesopores* yang seimbang (45,04% dan 41,32%). Kolom monolit ini dapat memisahkan sampel campuran anion yang terdiri dari ion fluorida, bromida, sulfat dan nitrat dengan metode deteksi UV secara tidak langsung.

Kata kunci : kolom monolit, poli-(GMA-co-EDMA), penukar anion kuat, KCKT, ion anorganik, deteksi UV secara tidak langsung

ABSTRACT

Methacrylate-based monolithic columns have been prepared in silanized silicosteel column (100 × 0.5 mm id) by *in situ* polymerization reaction, using glycidyl methacrylate (GMA) as monomer, ethylene dimethacrylate (EDMA) as crosslinker, porogen (1-propanol, 1,4 butandiol, water) and initiator AIBN. Monolith poly-(GMA-co-EDMA) was then modified with diethylamine and benzyl chloride to obtain ammonium quartener as strong anion exchanger. From the characterization of 4 monolith in this study, monolithic columns poly-(GMA-co-EDMA) with %T 40, %C 25 and polymerization time 24 h has good mechanical stability and permeability, adequate molecular recognition sites (indicated by binding capacity value of 10,119 mg/mL), and has good proportion of flow throughpore and mesopores (45,04% and 41,32% respectively). It can successfully separate the mixture sample of anion consisting of fluoride, bromide, sulfate and nitrate ions by indirect UV detection.

Keywords : monolithic columns, poly-(GMA-co-EDMA), strong anion exchanger, HPLC, inorganic ions, indirect UV detection

PENDAHULUAN

Saat ini kromatografi cair kinerja tinggi (KCKT) merupakan teknik yang paling baik dan umum digunakan untuk kebutuhan

*Corresponding author:

E-mail: sabarjpn@gmail.com / sabarjpn@ub.ac.id

pemisahan, isolasi, dan pemurnian pada berbagai jenis senyawa alam maupun sintetis. Pemisahan spesies ion memiliki peranan yang sangat penting di berbagai bidang keilmuan secara luas diantaranya yaitu ilmu biologi, farmasi, kedokteran, pertanian, kimia, lingkungan dan lainnya. Kromatografi penukar anion dan kation juga sangat diperlukan untuk pemisahan ion dan molekul berukuran kecil,

peptida, protein, oligonukleotida dan DNA [1].

KCKT mendapatkan banyak perhatian dari berbagai peneliti dikarenakan teknik ini membutuhkan jumlah sampel dan konsumsi reagen yang rendah. Kebutuhan terhadap analisa secara cepat di berbagai riset yang berhubungan dengan proteomik, genomik, dan metalomik telah memajukan perkembangan teknik dan peralatan KCKT. Perkembangan tersebut bertujuan memberikan hasil pemisahan dan deteksi yang lebih baik.

Salah satu perkembangan yang sedang dilakukan oleh banyak peneliti yaitu modifikasi kolom. Secara umum terdapat dua jenis kolom monolitik yaitu monolit berbasis silika dan polimer organik. Kunggulan kolom monolitik berbasis polimer organik diantaranya yaitu pembuatannya yang lebih sederhana, transfer

massa dan permeabilitas yang lebih baik, serta keberadaan *flow-trough pore* sehingga dapat menghasilkan pemisahan analitik dengan cepat dan resolusi yang baik [2].

Keuntungan tersebut memungkinkan monolit berbasis polimer organik digunakan untuk kebutuhan deteksi ion-ion anorganik dalam memonitor kualitas sampel air lingkungan, untuk analisa sampel cairan tubuh seperti ludah dan untuk mengevaluasi pemurnian air. Salah satu keuntungan dari penggunaan kromatografi ion ialah kemampuannya untuk memisahkan anion organik maupun anorganik secara simultan dalam sekali *running*. Oleh karena itu, deteksi anion organik maupun anorganik menggunakan kromatografi ion menjadi lebih sederhana dan sensitif [3].

Tabel 1. Komposisi Kolom Monolit

Kolom	%T	%C	Volume Monomer (mL)		Volume Porogen (mL)			Massa Inisiator (g)	Suhu (°C)	Waktu (jam)
			GMA	EDMA	1-propanol	1,4-butandiol	Air	AIBN		
IA	40	25	0,600	0,200	0,700	0,400	0,100	0,008	60	18
IB	40	25	0,600	0,200	0,700	0,400	0,100	0,008	60	24
IIA	40	35	0,520	0,280	0,700	0,400	0,100	0,008	60	18
IIB	40	35	0,520	0,280	0,700	0,400	0,100	0,008	60	24

METODE PENELITIAN

Bahan dan Instrumen. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi GMA (glisidil metakrilat) 97%, EDMA (etilen dimetakrilat) 98%, 2,2'-azobis-isobutyronitrile (AIBN), akuabides, 1-propanol anhidrat, 1,4-butandiol 99%, benzil klorida, dietilamin 99,8%, aseton 99,5%, 3-meta-krioksipropil trimetoksisilan (MAPS) 98%, piridin p.a, etanol p.a, metanol 99,9%, toluen p.a, asam klorida (HCl) 37%, asam nitrat (HNO₃) 65%, natrium hidroksida (NaOH), tetrahidrofur (THF) 99,8%, N,N'-dimetil formamida (DMF) 99,8%, kalium hidrogen ftalat, kolom *silicosteel* (i.d 0,5 mm), kolom PTFE i.d 0,5 mm, polistiren standar dengan berat molekul 500-1800000.

Karakterisasi meliputi uji permeabilitas, DBC, distribusi pori dengan metode *inversed size exclusion chromatography* (ISEC) serta aplikasi sampel anion menggunakan KCKT Shimadzu tipe prominence 20A. Karakterisasi morfologi permukaan monolit diuji dengan

scanning electron microscopy (SEM) Hitachi High-Tech TM3000.

Preparasi Kolom Monolitik Penukar Anion Berbasis Metakrilat. Kolom *silicosteel* mula-mula disilanasi dengan tahapan sebagai berikut [4]: kolom *silicosteel* diisi dengan 0,2M NaOH selama 30 menit sebanyak dua kali dan dibilas dengan air. Selanjutnya kolom *silicosteel* diisi dengan 0,2M HCl selama 30 menit sebanyak dua kali dan dibilas dengan akuades dan aseton. Kemudian, kolom *silicosteel* yang telah diaktivasi, diisi dengan campuran MAPS: aseton: piridin dengan perbandingan 30:65:5 (v/v), dan kedua ujung kolom ditutup selama 12 jam pada suhu ruang dan diulang sebanyak dua kali. Setelah proses silanisasi selesai, kolom *silicosteel* dicuci dengan aseton dan dipotong sepanjang 10 cm.

Kolom monolit dipreparasi secara polimerisasi *in situ*. Campuran polimerisasi terdiri dari GMA, EDMA, 1-propanol, 1,4-butandiol, air dan AIBN. Campuran larutan divortex hingga homogen selama 10 menit

kemudian dimasukkan ke dalam kolom *silicosteel* tersilanasi. Setelah diisi larutan polimer maka ditutup rapat kedua ujung kolom. Kemudian kolom monolit dimasukkan ke dalam oven dengan suhu 60°C. Komposisi polimer monolit yang dibuat disajikan dalam Tabel 1.

Modifikasi pada Polimer Monolit.

Kolom monolitik poli-(GMA-co-EDMA) dialiri dengan larutan yang terdiri 10% (v/v) dietilamin dan 90% (v/v) metanol pada suhu 75°C dengan laju alir 50 µL/menit selama 2 jam dan dibilas etanol. Kemudian dilanjutkan modifikasi dengan larutan yang terdiri dari 10% (v/v) benzil klorida dan 90% (v/v) N,N'-dimetil formamida pada suhu 40°C selama 2 jam. Setelah modifikasi selesai, polimer monolit dicuci menggunakan etanol dan akuades [5].

Observasi Morfologi. Observasi morfologi kolom monolit dilakukan dengan menggunakan SEM pada perbesaran 5000 kali.

Uji Permeabilitas. Kolom monolit poli-(GMA-co-EDMA) yang dihasilkan, diuji permeabilitasnya dengan cara dihubungkan dengan pompa KCKT dan dialiri etanol p.a pada kecepatan alir sebesar 0,05 mL/menit. Tekanan balik yang terdeteksi menunjukkan permeabilitas dari monolit yang dihasilkan. Nilai permeabilitas (K) dihitung menurut hukum Darcy dengan menggunakan persamaan (1).

$$K = \frac{\mu \eta L}{\Delta P} = \frac{\mu L F m}{\Delta P \pi r^2} \quad (1)$$

- K = permeabilitas (m^2)
 μ = kecepatan linear dari fase gerak (m/s)
 η = viskositas dari fase gerak
 L = panjang dari kolom monolitik (m)
 ΔP = tekanan balik (Pa)
 Fm = kecepatan alir fasa gerak (m^3/s)
 R = jari-jari kolom (m)

Uji Swelling Shrinking. Monolit pada kolom yang tidak tersilanasi dikeluarkan dan dikeringkan dalam oven. Monolit yang sudah kering dibagi menjadi 3 bagian dengan ukuran sama besar. Kemudian direndam dua bagian monolit masing-masing ke dalam tetrahidrofuran (THF) dan 0,02M asam ftalat pH 3,8 selama 30 menit. Setelah itu dilakukan pengukuran diameter monolit tersebut

kemudian dibandingkan sebelum perendaman dan setelah 30 menit perendaman dengan tetrahidrofuran (THF) dan 0,02M asam ftalat pH 3,8.

Uji Dynamic Binding Capacity (DBC). Uji DBC ditentukan melalui elusi frontal dengan menggunakan larutan asam nitrat (HNO_3) 0,01 M dan dideteksi kenaikan absorbansinya pada panjang gelombang 230 nm. DBC dihitung pada 10% dari nilai absorbansi akhir pada kenaikan kurva absorbansi yang dihasilkan menggunakan persamaan (2) [5].

$$DBC = \frac{(V_1 - V_0)C_0}{V_c} \quad (2)$$

- V_1 = volume breakthrough 10% (mL)
 V_0 = volume ekstra dari sistem HPLC (mL)
 C_0 = konsentrasi HNO_3 (mg/mL)
 V_c = volume yang jumlah kolom (mL)

Uji Distribusi Pori. Untuk mengetahui distribusi *flow-through pores* (> 50 nm), *mesopore* (2 – 50 nm), dan *micropore* (< 2 nm), maka dilakukan ISEC menggunakan polistiren standar (MW = 500, 2000, 3000, 10000, 20000, 30000, 70000, 150000, 300000, 560000, 1000000, 1800000). Volume untuk injeksi sampel diatur 2 µL, dengan temperatur kolom 27°C, deteksi pada panjang gelombang 254 nm, dan THF digunakan sebagai solven. Untuk perhitungan proporsi *flow-through pores*, *mesopore*, dan *micropore* dihitung diameter pori yang berkorelasi langsung dengan berat molekul polistiren menggunakan persamaan (3) [6]

$$M_w = 2,25 \emptyset_n^{1.7} \quad (3)$$

- M_w = berat molekul
 \emptyset = diameter pori (angstrom)
 n = bilangan bulat, urutan ukuran pori ($\emptyset_{n+1} > \emptyset_n$)

Aplikasi Monolit untuk Pemisahan Anion Monovalen dan Divalen. Untuk pemisahan anion digunakan model sampel campuran yang terdiri dari ion fluorida (F^-), bromida (Br^-), sulfat (SO_4^{2-}) dan nitrat (NO_3^-) dengan konsentrasi sebesar 0,01 M. Pemisahan anion dilakukan secara isokratik dengan fase gerak 0,02 M asam ftalat pH 3,8 pada suhu 27°C, laju alir 0,02 mL/menit, dan dideteksi pada 254 nm menggunakan metode UV secara

tidak langsung dengan volume injeksi sampel sebesar 2 μL .

HASIL DAN PEMBAHASAN

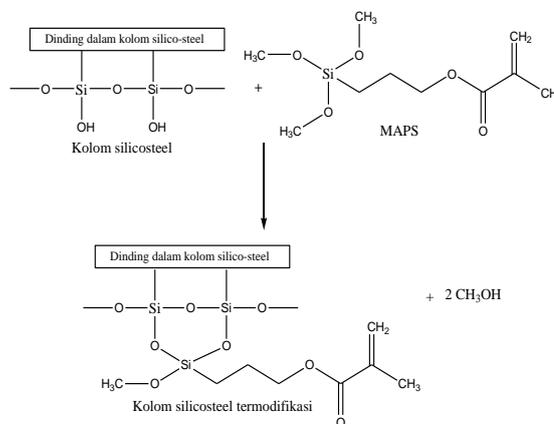
Preparasi Kolom Monolitik Penukar Anion Berbasis Metakrilat. Preparasi kolom monolitik penukar anion diawali dengan modifikasi menggunakan γ -MAPS pada dinding bagian dalam kolom *silicosteel* yang disebut dengan proses silanasi seperti reaksi yang terjadi pada Gambar 1 [9].

Pada proses silanasi tersebut, gugus siloksan pada permukaan bagian dalam *silicosteel* dihidrolisis terlebih dahulu untuk meningkatkan densitas gugus silanol sebagai jangkar untuk silanasi berikutnya. Selanjutnya, gugus metoksi pada senyawa tersebut bereaksi dengan gugus silanol pada permukaan dinding kolom. Kemudian gugus metakrilat bereaksi dengan gugus vinil yang terdapat pada larutan monomer.

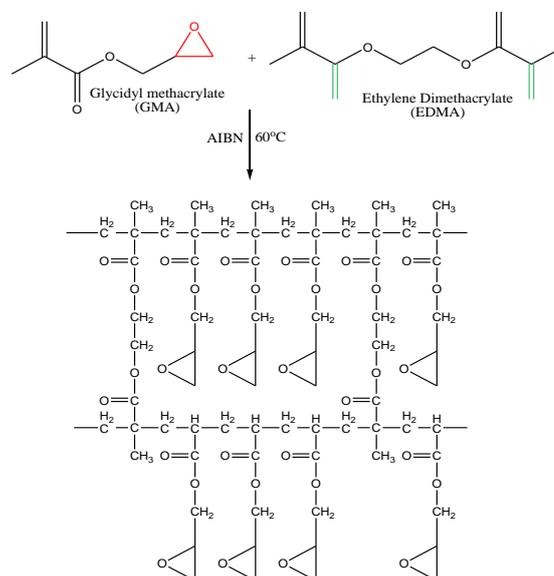
Selanjutnya, monolit poli-(GMA-co-EDMA) dipolimerisasi dalam kolom *silicosteel* dengan *inner diameter* sebesar 0,5 mm dan panjang 10 cm secara *in situ*. Reaksi polimerisasi kolom monolitik poli-(GMA-co-EDMA) tersaji pada Gambar 2 [7]. Kolom monolitik dengan *inner diameter* yang kecil berpotensi menghasilkan polimer yang seragam. Kolom monolitik dengan *inner diameter* yang besar kurang menguntungkan dalam pembentukan monolitik polimer organik. Hal tersebut disebabkan pengaruh gravitasi pada proses pembentukan polimer (*gravitational settling effect*) selama proses polimerisasi berlangsung sehingga homogenitas polimernya rendah [8].

Kemudian, monolitik poli-(GMA-co-EDMA) dimodifikasi dengan dietilamin dan benzil

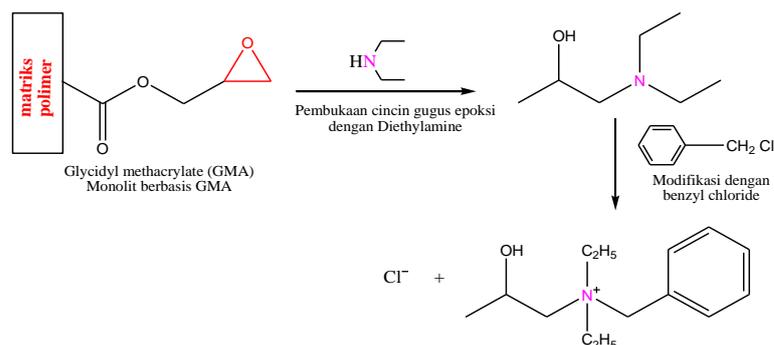
klorida untuk memperoleh gugus penukar anion. Gugus epoksi pada polimer monolitik poli-(GMA-co-EDMA) direaksikan dengan larutan dietilamin dan sesudah itu dengan larutan benzil klorida untuk mengimobilisasi basa amonium kuarterner pada polimer monolitik, seperti pada Gambar 3.



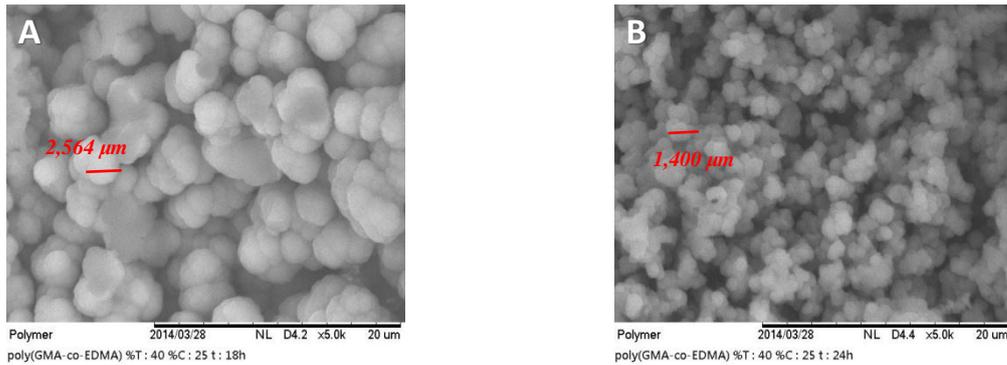
Gambar 1. Reaksi silanasi kolom monolitik



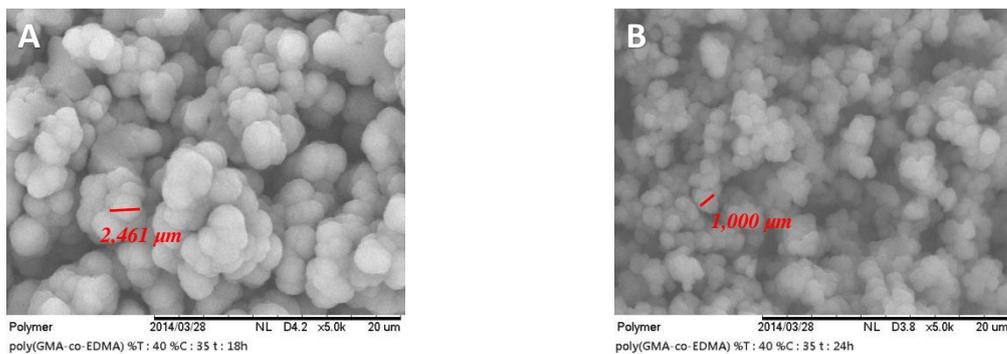
Gambar 2. Polimerisasi poli-(GMA-co-EDMA)



Gambar 3. Reaksi pembukaan cincin epoksida dengan DEA dan benzil klorida



Gambar 4. Mikrograf kolom monolit IA (A) dan IB (B) dengan perbesaran 5000×



Gambar 5. Mikrograf kolom monolit IIA (A) dan IIB (B) dengan perbesaran 5000×

Tabel 2. Data permeabilitas kolom monolit poli-(GMA-co-EDMA)

Kolom Monolit	Tekanan Balik (Pa)	Permeabilitas (m ²)
IA	$0,4 \times 10^{-6}$	$2,55 \times 10^{-13}$
IB	$0,4 \times 10^{-6}$	$2,55 \times 10^{-13}$
IIA	$1,1 \times 10^{-6}$	$9,26 \times 10^{-14}$
IIB	$2,5 \times 10^{-6}$	$4,08 \times 10^{-14}$

Tabel 3. Data *swelling shrinking* kolom monolit poli-(GMA-co-EDMA)

Kolom Monolit	THF (% Swelling)	Asam Ftalat (% Swelling)
IA	11,09	11,82
IB	7,14	19,11
IIA	27,20	20,00
IIB	25,00	33,30

Observasi Morfologi. Hasil *scanning* polimer monolit poli-(GMA-co-EDMA) menunjukkan kecenderungan terjadinya penurunan ukuran *globule* monolit seiring dengan kenaikan komposisi %T, %C dan waktu polimerisasi. Penurunan ukuran *globule* disebabkan karena peningkatan jumlah monomer pada volume yang sama sehingga polimer yang terbentuk lebih rapat dan padat. Kerapatan polimer poli-(GMA-co-EDMA) terlihat dengan semakin kecil ukuran makropori yang terbentuk. Sedangkan mikropori dan mesopori yang terdapat dalam *globule* tidak

terlihat sehingga uji karakterisasi ISEC dibutuhkan untuk mengetahui kedua tipe pori tersebut. Hasil *scanning* permukaan penampang melintang monolit poli-(GMA-co-EDMA) dengan perbesaran 5000 kali disajikan pada Gambar 4.

Uji Permeabilitas. Dari data pada Tabel 2 (permeabilitas kolom saat laju alir 0,01 mL/menit) tersebut diketahui terjadi penurunan permeabilitas kolom seiring dengan naiknya %T dan %C, hal tersebut terjadi karena porogen yang ditambahkan pada campuran polimer juga

semakin sedikit. Komposisi porogen merupakan faktor yang berperan dalam pembentukan pori pada monolit karena semakin sedikit porogen maka semakin sedikit pori yang terbentuk dan semakin rapat monolit yang dihasilkan [10, 11].

Waktu polimerisasi juga berpengaruh terhadap pembentukan polimer karena semakin lama waktu yang dibutuhkan untuk polimerisasi maka semakin banyak *globule* yang terbentuk dan makropori (*flow-through pore*) yang terbentuk juga semakin sedikit sehingga tekanan baliknya akan naik sedangkan permeabilitasnya akan turun sesuai dengan persamaan (1) dimana nilai tekanan balik akan berbanding terbalik dengan nilai permeabilitas. Rendahnya nilai permeabilitas biasanya dikarenakan proporsi mikropori lebih tinggi dibandingkan proporsi mesopori dan makropori. Penurunan jumlah *flow-through pore* mengarahkan pada peningkatan efisiensi kolom.

Uji Swelling Shrinking. Kestabilan kimia suatu polimer dapat dilihat dari perubahan ukuran dari polimer itu sendiri setelah mengalami interaksi dengan bahan kimia lainnya seperti air ataupun pelarut organik lainnya. Polimer juga dapat mengalami *swelling* atau *shrinking* dikarenakan perubahan *solvent*, meskipun kromatografi berbasis polimer pada umumnya sangat *inert* dari degradasi kimia. Permeabilitas merupakan salah satu indeks yang baik untuk mencerminkan pembengkakan atau penyusutan dari sebuah monolit [12]. Jika terjadi pembengkakan monolit berarti jumlah *throughpores* akan berkurang, sehingga permeabilitas rendah, dan sebaliknya. Permeabilitas yang rendah berpengaruh terhadap efisiensi dan resolusi pemisahan dalam kromatografi. Jika kestabilan kimia monolit rendah maka akan sukar diaplikasikan pada pemisahan analit yang diinginkan. Hasil pengukuran sebelum dan setelah direndam dengan THF dan 0,02M asam ftalat pH 3,8 disajikan dalam Tabel 3.

Dari empat variasi monolit yang memiliki kestabilan kimia memadai saat berinteraksi dengan asam ftalat ialah kolom monolit poli-(GMA-co-EDMA) IA, IB dan IIA dengan nilai persentase *swelling* kurang dari 20%. Semakin rendah nilai persentase *swelling* maka semakin kecil ukuran *globule* pada monolit yang

menyebabkan nilai permeabilitasnya tinggi sehingga lebih disukai untuk pemisahan karena laju alir yang digunakan akan rendah.

Uji Dynamic Binding Capacity (DBC). Uji DBC dilakukan untuk tiga komposisi polimer monolit seperti yang tersaji pada Tabel 4. Dari hasil perhitungan DBC pada ketiga kolom monolit terlihat bahwa dengan kenaikan komposisi %C dengan komposisi %T dan lama polimerisasi yang sama terjadi penurunan nilai DBC, yaitu untuk %T = 40 dan %C = 25 dan 35 masing-masing sebesar 4,76 mg/mL dan 3,01 mg/mL. Penurunan nilai DBC tersebut dikarenakan kenaikan *crosslinker* pada monolit kurang berperan terhadap pembentukan *molecular recognition sites* sehingga analit yang terikat juga sedikit. Nilai %C yang tinggi menunjukkan komposisi *crosslinker* yang tinggi, sehingga secara otomatis akan menurunkan jumlah monomer fungsional GMA. Jika jumlah monomer GMA berkurang, maka cincin epoksi yang dimodifikasi dengan dietilamin juga semakin sedikit dan situs positif yang dibentuk benzil klorida juga semakin berkurang, menyebabkan *molecular recognition sites* menjadi lebih sedikit. Peningkatan komposisi %C pada monolit dapat menyebabkan kerapatan monolit semakin tinggi sehingga permeabilitas semakin menurun. Nilai permeabilitas yang rendah dari suatu kolom monolit mengakibatkan waktu yang dibutuhkan untuk pemisahan analit juga semakin tinggi.

Kenaikan nilai DBC terlihat pada komposisi %T dan %C sama namun waktu polimerisasi yang berbeda. Nilai DBC kolom monolit IA dan IB masing-masing sebesar 4,76 mg/mL dan 10,12 mg/mL. Dari data tersebut terlihat bahwa semakin lama waktu polimerisasi, semakin tinggi pula nilai DBC yang terukur. Nilai DBC yang tinggi seiring dengan tingginya waktu polimerisasi yang dibutuhkan menunjukkan bahwa banyaknya waktu yang dibutuhkan untuk polimerisasi berpengaruh terhadap pembentukan monomer fungsional pada monolit. Semakin optimum waktu polimerisasi yang dibutuhkan maka semakin tinggi pula monomer fungsional yang terbentuk.

Dari ketiga komposisi polimer monolit pada Tabel 4 maka yang digunakan untuk uji karakterisasi dan aplikasi pemisahan selanjutnya adalah kolom monolit IA dan IB.

Kedua komposisi polimer monolit tersebut memiliki nilai DBC yang lebih tinggi dibandingkan kolom monolit IIA. Nilai DBC yang besar menandakan monolit dengan

komposisi tersebut memiliki daya ikat yang lebih tinggi sehingga memenuhi syarat untuk diaplikasikan pada pemisahan sampel anion yang diinginkan.

Tabel 4. Data DBC kolom monolit poli-(GMA-co-EDMA)

Kolom Monolit	Waktu 10% <i>breakthrough</i> (menit)	Volume 10% <i>breakthrough</i> (mL)	DBC (mg/mL)
IA	12,35	0,617	4,76
IB	15,74	0,787	10,12
IIA	11,24	0,562	3,01

Tabel 5. Data distribusi pori kolom monolit poli-(GMA-co-EDMA)

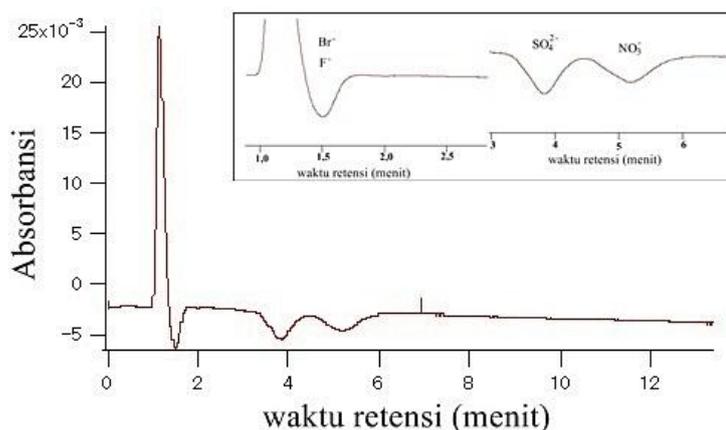
Kolom Monolit	Mikropori	Mesopori	Makropori
IA	14,24%	24,83%	60,93%
IB	13,64%	41,32%	45,04%

Uji Distribusi Pori. Rasio yang ideal antara jumlah mesopori dan makropori sebaiknya tidak terlalu jauh dalam pembuatan kolom monolitik. Hal tersebut dikarenakan mesopori dan makropori memiliki peranan masing-masing dalam kolom monolit. Makropori berperan terhadap transfer massa konvektif dalam kolom monolit sedangkan mesopori berperan menyediakan luas permukaan yang memadai untuk terjadinya interaksi. Sebaliknya, jika proporsi makropori dan mesopori yang terbentuk sangat kecil maka jumlah mikropori yang terbentuk akan semakin tinggi. Proporsi mikropori yang terlalu besar tidak diharapkan dalam preparasi kolom monolit berbasis organik. Jika jumlah mikropori dominan dibandingkan jumlah makropori dan mesopori maka akan menyebabkan *irreversible adsorption*, sehingga analit yang dialirkan ke kolom melalui sistem KCKT terikat kuat dalam mikropori, dengan adanya fenomena tersebut maka kolom yang telah dipakai tidak dapat digunakan kembali.

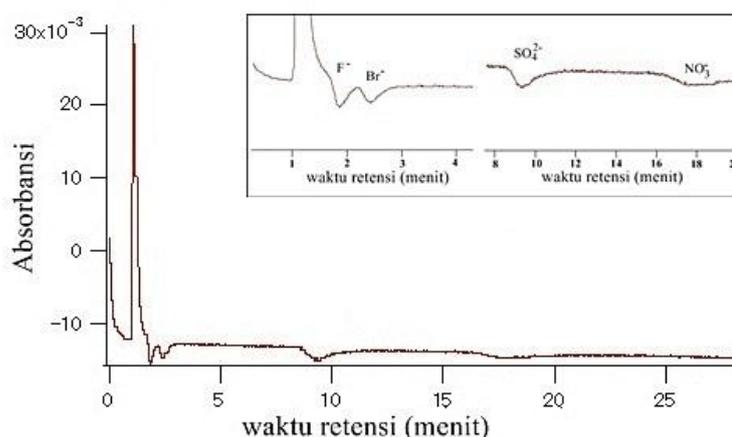
Data pada Tabel 5 memberikan informasi bahwa proporsi makropori pada kedua kolom monolit yang telah dibuat memiliki persentase yang lebih tinggi dibandingkan proporsi mikropori dan mesopori. Persentase makropori untuk kolom monolit IA dan kolom IB masing-masing sebesar 60,93% dan 45,04%. Sedangkan proporsi mikropori memiliki persentase yang lebih kecil dibandingkan proporsi mesopori dan makropori pada kedua kolom tersebut. Persentase mikropori untuk kolom monolit IA dan IB masing-masing sebesar 14,24% dan 13,64%. Selain itu pada

kolom monolit dengan komposisi IB dapat diamati bahwa terjadi keseimbangan antara proporsi makropori dan mesopori dengan persentase masing-masing sebesar 45,04% dan 41,32%. Sehingga keseimbangan yang terjadi antara proporsi makropori dan mesopori yang terjadi pada kolom monolit IB tersebut dapat dikatakan ideal.

Aplikasi Monolit untuk Pemisahan Anion Monovalen dan Divalen. Kolom monolit yang digunakan dalam aplikasi pemisahan keempat ion tersebut adalah kolom monolit IA dan IB. Pada Gambar 6 dan 7 ditampilkan pemisahan dari empat anion tersebut dari kolom monolitik yang berbeda. Kondisi operasional pemisahan yang digunakan meliputi fasa gerak berupa larutan 0,02M asam ftalat pH 3,8 dengan laju alir 0,01 mL/menit dan dideteksi pada panjang gelombang 254 nm. Selain itu, volume injeksi yang digunakan sebesar 2 μ L dengan konsentrasi sampel sebesar 0,01M. Dari kedua kolom monolit tersebut, kolom monolit IA (Gambar 6) tampak kurang mampu memisahkan ion F^- dan Br^- namun mampu memisahkan ion SO_4^{2-} dan NO_3^- dengan baik. Sedangkan pada kolom monolit IB (Gambar 7) mampu memisahkan keempat ion tersebut dengan baik meskipun intensitas yang tampak masih belum memadai pada puncak serapan ion nitrat dikarenakan didasarkan pada dari nilai DBC, kolom monolit IB memiliki nilai DBC yang lebih tinggi dibandingkan kolom monolit IA. Dengan nilai kapasitas ikat yang besar maka memberikan pemisahan yang lebih sempurna.



Gambar 6. Aplikasi kolom monolit IA pada model sampel anion



Gambar 7. Aplikasi kolom monolit IB pada model sampel anion

KESIMPULAN

Komposisi porogen, total monomer (%T), dan *cross linker* (%C) berpengaruh terhadap karakteristik kolom monolit poli-(GMA-co-EDMA) yang telah dibuat dengan modifikasi dietilamin dan benzil klorida yang ditandai dengan tingginya nilai permeabilitas seiring bertambahnya komposisi porogen, %T, %C dan lama waktu polimerisasi. Pertambahan komposisi %C kurang menyediakan *molecular recognition sites* monolit dikarenakan dengan bertambahnya komposisi %C maka komposisi %T sebagai penyedia *molecular recognition sites* akan semakin kecil. Proporsi *mesopore* dan *flow-through pore* yang seimbang ditemukan pada komposisi %T 40, %C 25 dan lama waktu polimerisasi 24 jam yaitu masing-masing sebesar 41,32% dan 45,04%. Monolit yang telah dibuat dapat diaplikasi untuk pemisahan anion. Kolom monolit dengan

komposisi %T 40, %C 25 dan lama waktu polimerisasi 24 jam mampu memisahkan empat anion sekaligus yaitu F⁻, Br⁻, SO₄²⁻ dan NO₃⁻.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didanai oleh Hibah Unggulan Universitas (No. 023.04.2.414989/2013-2014) dari Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan, Indonesia.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Watanabe, Y., T. Ikegami, K. Horie, T. Hara, J. Jaafar, N. Tanaka, (2009). Improvement of separation efficiencies of anion-exchange chromatography using monolithic silica capillary columns modified with polyacrylates and

- polymethacrylates containing tertiary amino or quaternary ammonium groups, *J.Chromatography*, **1216**: 7394–7401.
- [2] Ueki, Y., T. Umemura, J. Li, T. Otake, K. Tsunoda, (2004), Preparation and Application of Methacrylate-Based Cation-Exchange Monolithic Columns for Capillary Ion Chromatography, *Anal. Chem*, **76(23)**: 7007–7012.
- [3] Kozaki, D., M. Mori, N. Nakatani, K. Arai, (2013). Indirect UV Detection – Ion-exclusion / Cation – exchange Chromatography of Common Inorganic Ions with Sulfosalicylic Acid Eluent, *Anal.Sci*, **29**: 121–126.
- [4] Sabarudin, A., J. Huang, S. Sakagawa, T. Umemura, (2012). Preparation of Methacrylate-Based Anion-Exchange Monolithic Microbore Column for Chromatographic Separation of DNA Fragments and Oligonucleotides, *Anal.Chim. Acta*, **736**: 108-114.
- [5] Umemura, T., Y. Ueki, K-I. Tsunoda, A. Katakai, M. Tamada, H. Haraguchi, (2006), Preparation and characterization of methacrylate-based semi-micro monoliths for high-throughput bioanalysis, *Anal.Bioanal.Chem*, **386**: 566-571.
- [6] Al-Bokari, M., D. Cherrak, G. Guiochon, (2002). Determination of the porosities of monolithic columns by inverse size-exclusion chromatography, *J.Chromatogr. A*. **975**: 275 284.
- [7] Jancar, J. (2013), Separation of Small Molecules on Monolithic Chromatographic Materials, *Disertasi*, University of Nova Gorica.
- [8] Shu, S., H. Kobayashi, N. Kojima, A. Sabarudin, T. Umemura, (2011). Preparation and characterization of lauryl methacrylate – based monolithic microbore column for reversed-phase liquid chromatography, *J. Chromatogr. A*, **1218 (31)**: 5228–5234.
- [9] Wang, N., S. He, W. Yan, Y. Zhu, (2013). Incorporation of Multiwalled Carbon Nanotube into a Polymethacrylate - Based Monolit for Ion Chromatography, *J.Appl.Polym. Sci*: 741–749.
- [10] Svec, F., T.B. Tennikova, Z. Deyl, (2003). Monolithic Material: Preparation, Properties and Application, *J. Chromatography* **67**: 1-773.
- [11] Singco, B., C. Lin, Y. Cheng, Y. Shih, dan H. Huang, (2012). Ionic liquids as porogens in the microwave-assisted synthesis of methacrylate monoliths for chromatographic application, *Anal. Chim. Acta*, **746**: 123–133.
- [12] Corradini, D. (2011), *Handbook of HPLC Second*. T. M. Philips, ed., Boca Raton: CRC Press.