

PEMBENTUKAN HIDRIDA PADA TEKNIK TANDEM KROMATOGRAFI PASANGAN ION FASA TERBALIK-HG- FAAS UNTUK SPESIASI SENYAWA ORGANOTIN

Herlinawati ¹⁾, Buchari ²⁾, M.Bachri Amran ³⁾

¹⁾Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Medan, Jl. Willem Iskandar Psr.V, Medan, 20371, Indonesia.
^{2)dan3)}Kimia Analitik dan Spesiasi, Institut Teknologi Bandung, Jl. Ganeca Bandung, Indonesia.

herlinazalfa77@gmail.com

ABSTRAK

Reaksi pembentukan hidrida pada penggunaan teknik tandem kromatografi pasangan ion – fasa terbalik-HG-FAAS (*Reversed Phase – Ion Pair Chromatography-Hydride Generation-Flame Atomic Absorption Spectrometry*) untuk spesiasi senyawa organotin telah dilakukan. Fasa gerak dekana sulfonat/asam asetat/metanol (23:2:75) dan fasa diam silika C₁₈ mampu memisahkan senyawa tributiltin (TBT) dan dibutiltin (DBT). Hasil pemisahan senyawa DBT dan TBT pada kondisi pemisahan diatas memberikan kinerja pemisahan memadai yang ditunjukkan oleh nilai besaran-besaran dasar kromatografi yang baik. Beberapa parameter yang berpengaruh pada pembentukan hidrida adalah jenis dan konsentrasi asam, laju alir NaBH₄ dan HCl, dan konsentrasi NaBH₄ telah dilakukan untuk memperoleh kinerja pemisahan senyawa DBT dan TBT yang baik. Maka dari hasil penelitian diperoleh kondisi optimum pembentukan hidrida untuk memperoleh pemisahan senyawa dibutin (DBT) dan tributiltin (TBT) yang terbaik adalah menggunakan HCl 2 M, laju alir NaBH₄-HCl 2,35 mL/menit, dan konsentrasi NaBH₄ 0,6%.

HYDRIDE FORMATION OF CHROMATOGRAPHY COMBINATION TECHNIQUE OF REVERSED PHASE-ION PAIR -HG-FAAS FOR ORGANOTIN COMPOUNDS SPECIATION

ABSTRACT

Reaction hydride formation of chromatography combination technique of Reversed Phase-Ion Pair-Hydride Generation-Flame Atomic Absorption Spectrometry (RP IP-HG-FAAS) for organotin compounds speciation has been carried out. Mobile phase of decane sulphonate/acetic acid/methanol (23:2:75) and stationary phase of C₁₈ silica can be separated to tributyltin (TBT) and dibutyltin (DBT) compounds. Several parameters that influence of hydride formation are kind and concentration of acid, flow rate of NaBH₄-HCl, and concentration of NaBH₄ has been created to afford a fine separation performance DBT and TBT compounds. From result of research was found optimum condition of hydride formation to find good separation of DBT and TBT compound are used HCl 2M, flow rate NaBH₄-HCl 2,35 mL/minute, and concentration of NaBH₄ 0,6%.

Keywords: Hydride reaction, organotin compound, chromatography, reversed phase.

1. PENDAHULUAN

Sejumlah besar senyawa organotin selain bermanfaat di industri, juga memiliki kontribusi pada pencemaran lingkungan. TBT dalam air laut dapat mematikan beraneka ragam organisme laut, khususnya pada kehidupan organisme yang sedang

dalam pertumbuhan (Takeuchi, dkk, 2000).

Sedangkan senyawa DBT dapat berada dalam air minum melalui pipa PVC dengan konsentrasi rendah (maksimum 53 ppt) dan tidak dianjurkan terdapat dalam air minum karena dapat menimbulkan keracunan (Grady, 2001). Sifat toksik senyawa organotin tergantung pada spesi (bentuk) kimianya

dan jenis makhluk hidup yang mengkonsumsi. Begitu juga dengan senyawa TBT dan DBT yang memiliki toksisitas berbeda. Senyawa butiltin dilaporkan dapat membahayakan pada sistem kekebalan manusia atau sebagai pengganggu aktivitas hormon (Philip, 2002).

Senyawa organotin monosubstitusi, disubstitusi, dan trisubstitusi biasanya digunakan sebagai katalis, biosida, penstabil panas pada plastik PVC (*Polyvinyl Chloride*) termasuk pipa air dan beberapa bahan kemasan makanan, pada bahan pengawet (kayu dan tekstil), sebagai fungisida, dan sebagai salah satu komponen pada cat *antifouling* (Grady, 2001). Berdasarkan keberadaan, sumber dan sifat senyawa organotin seperti uraian di atas dan agar dapat diperoleh informasi mengenai toksisitas suatu bahan, perlu dicari suatu metoda untuk penentuan spesi kimia bahan bersangkutan. Penentuan spesi atau yang lebih dikenal dengan istilah spesiasi lebih berguna dari pada menentukan total Sn (timah) karena reaktivitas dan bioavailabilitas tidak hanya tergantung pada jumlah totalnya. Banyak metode analitik yang telah dikembangkan untuk penentuan senyawa organotin dalam matrik lingkungan. Diantaranya adalah spesiasi senyawa MMT, DMT, dan TMT dengan teknik HPLC-HG-DCP, penentuan TBT-Cl, TPhT-Ac, TMT-Cl dengan HPLC-ICP-MS, yang mampu menghasilkan resolusi yang baik dan relatif lebih mudah ditandem dengan detektor yang selektif dan sensitif (Quevauviller, dkk, 1995).

Namun pada penelitian ini dicoba menggunakan metoda kromatografi pasangan ion fasa terbalik yaitu dengan teknik tandem kromatografi pasangan ion fasa terbalik -HG-FAAS untuk penentuan senyawa DBT dan TBT. Metoda ini diteliti mengingat sejauh yang diketahui sampai saat ini, belum ada laporan mengenai penggunaan teknik tandem kromatografi pasangan ion fasa terbalik-HG-FAAS untuk penentuan senyawa organotin. Metoda yang dikembangkan ini menggunakan *Hydride Generation* karena TBT dan DBT konsentrasinya kecil dan memiliki serapan yang rendah di FAAS, sehingga perlu dibuat reaksi pembentukan hidrida terlebih dahulu agar kepekaan FAAS terhadap senyawa TBT dan TBT meningkat. Untuk memperoleh pemisahan senyawa DBT dan TBT yang baik maka dalam penelitian ini dipelajari beberapa kondisi optimum pada proses pembentukan hidrida (jenis dan konsentrasi asam, laju alir NaBH_4 dan HCl, dan konsentrasi NaBH_4). Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan metode spesiasi senyawa DBT dan TBT dengan teknik tandem kromatografi pasangan ion fasa terbalik-HG-FAAS agar memperoleh pemisahan yang baik.

2. METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah tributiltinklorida, dibutilindiklorida, natrium dekana sulfonat, metanol p.a, NaBH_4 , NaOH, HCl pekat, CH_3COOH , dan air ultra pure (18 M Ω). Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah Kromatografi

Cair Kinerja Tinggi (KCKT) HP[®]1050, kolom silika C_{18} 20 cm, Analog Digital Converter Power Chrom[®] version 2.2, peralatan SSA Nyala (Shimadzu AA-630-12) pada $\lambda = 224,6$ nm, pompa peristaltic (Ismatec[®]), pipa tygon[®] berdiameter dalam antara 0,07 – 0,10 cm, mikropipet 1000 μL , peralatan Ultrasonic Bath, dan pH meter.

Larutan standar DBT dan TBT masing-masing diinjeksikan pada alat HPLC dengan menggunakan detektor FAAS pada $\lambda = 224,6$ nm dan menggunakan fasa gerak kromatografi pasangan ion dekana sulfonat dengan laju alir 1 mL/menit. Kemudian setelah melewati fasa diam (kolom silika C_{18}), senyawa organotin bercampur dengan HCl dan NaBH_4 yang melalui generator hidrida secara *on-line* sehingga terjadi proses pembentukan senyawa hidrida. Selanjutnya senyawa organotin hasil hidrida diaspirasikan ke FAAS secara *on-line* juga sehingga hasil serapannya dapat terlihat berupa kromatogram melalui pengolahan data (Power Chrom versi 2,2). Setelah larutan standar DBT dan TBT diinjeksikan, dilanjutkan dengan campuran larutan standar DBT dan TBT diinjeksikan dengan cara yang sama untuk melihat pemisahan campuran senyawanya.

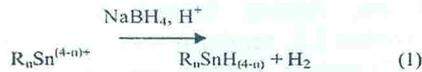
Untuk memperoleh kondisi optimum pada proses pembentukan hidrida digunakan beberapa parameter yaitu jenis dan konsentrasi asam, laju alir NaBH_4 dan HCl, dan konsentrasi NaBH_4 . Adapun fasa gerak yang digunakan pada kromatografi pasangan ion fasa terbalik adalah campuran dekana sulfonat/asam asetat/metanol.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil yang diperoleh bahwa pemisahan yang memadai dari senyawa DBT dan TBT diperoleh dengan menggunakan fasa gerak dekana sulfonat/asam asetat/metanol (23:2:75) pada pH = 1. Kinerja pemisahan memadai yang ditunjukkan oleh nilai besaran-besaran dasar kromatografi yang baik. Faktor kapasitas (k') yang diperoleh untuk DBT dan TBT masing-masing secara berurutan adalah 1,43 dan 3,32. Nilai resolusi (R_s) sebesar 1,40 dan selektivitas (α) sebesar 2,32 menunjukkan efektivitas dari sistem kromatografi yang dikembangkan.

Deteksi pada teknik ini dilakukan dengan detektor FAAS yang memiliki lampu katoda berongga khusus sesuai dengan unsur yang ingin dianalisis yaitu spesifik untuk unsur logam Sn. Sehingga serapan atau puncak kromatogramnya hanya muncul satu puncak serapan untuk setiap standar DBT dan TBT. Walaupun FAAS merupakan detektor yang selektif unsur, namun kepekaannya terhadap unsur Sn sangat rendah. Untuk meningkatkan kepekaan tersebut, senyawa-senyawa organotin setelah terpisah pada kolom kromatografi diderivatisasi dahulu menjadi senyawa hidridanya sebelum diatomkan pada FAAS. Dari pembentukan hidrida ini diharapkan agar serapan puncak senyawa organotin pada kromatogram yang diperoleh menjadi

meningkat. Reaksi pembentukan hidrida yang terjadi adalah :

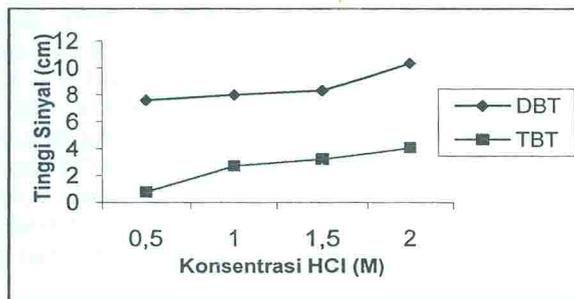


[n = 1, 2, 3 ; R = metil, etil, butil.]

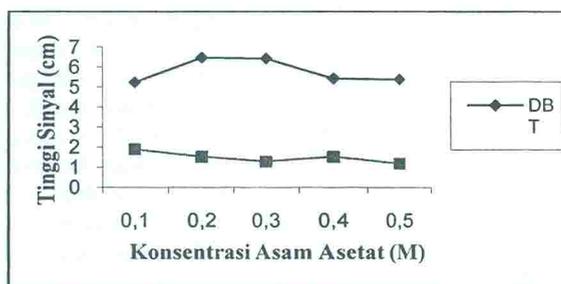
Untuk memperoleh pemisahan senyawa organotin yang baik perlu dilakukan upaya untuk mencari kondisi optimum pembentukan hidridanya dengan menggunakan beberapa parameter yaitu jenis dan konsentrasi asam, laju alir NaBH₄ dan HCl pada FIA, dan konsentrasi NaBH₄.

Pada penelitian ini dicoba menggunakan dua jenis asam yaitu HCl dan CH₃COOH dengan beberapa konsentrasi untuk memperoleh kondisi pembentukan hidrida yang optimum. Hal ini disebabkan jenis dan konsentrasi asam merupakan salah satu kondisi pembentukan hidrida yang harus dipilih sesuai dengan unsur yang ingin ditentukan.

Kondisi asam tersebut baik konsentrasi dan jenisnya akan berpengaruh terhadap besarnya serapan senyawa organotin pada FAAS sehingga bila serapannya besar maka sinyal pada kromatogram yang diperoleh tinggi. Hasil yang diperoleh pada proses pembentukan hidrida yang menggunakan HCl menghasilkan serapan yang tinggi pada konsentrasi 2 M. Sedangkan bila menggunakan CH₃COOH menghasilkan serapan yang tinggi pada konsentrasi 0,2 M dapat terlihat pada Gambar 1. Kemudian dari kedua jenis asam tersebut dibandingkan lagi yang lebih tinggi serapannya (Tabel 1). Dari perbandingan kedua jenis asam tersebut sinyal DBT dan TBT yang paling tinggi adalah dengan menggunakan HCl 2 M.



(a)



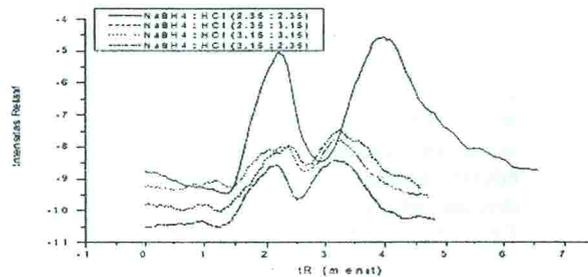
(b)

Gambar 1. Pengaruh jenis asam dan konsentrasi terhadap tinggi sinyal senyawa DBT dan TBT pada kromatografi pasangan ion fasa terbalik. (a). HCl (b). CH₃COOH.

Tabel 1. Perbandingan jenis asam dan konsentrasi yang optimum

No	Larutan standar (100 ppm)	Tinggi sinyal dengan CH ₃ COOH 0,2 M (cm)	Tinggi sinyal dengan HCl 2 M (cm)
1	DBT	6,47	10,37
2	TBT	1,53	4,07

Pada Gambar 2 menunjukkan hasil pemisahan senyawa DBT dan TBT dengan memvariasikan laju alir NaBH₄ dan HCl.



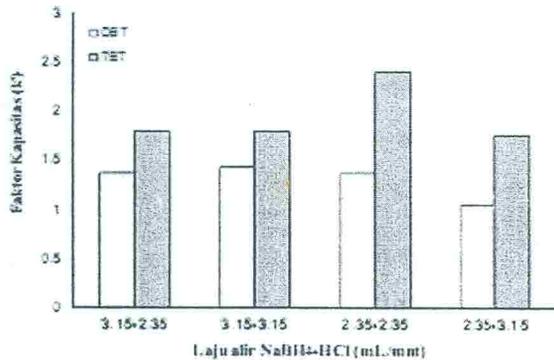
Gambar 2. Kromatogram senyawa DBT dan TBT dengan variasi laju alir NaBH₄-HCl (mL/menit). 1. senyawa DBT, 2. senyawa TBT.

Dari gambar 2 tersebut dapat terlihat bahwa pemisahan senyawa DBT dan TBT yang terbaik adalah pada laju alir NaBH₄ 2,35 mL/menit dan HCl 2,35 mL/menit dibandingkan dengan yang lainnya. Karena pada laju alir tersebut terjadinya ketidakseimbangan antara laju alir eluen dengan laju alir NaBH₄-HCl lebih kecil sehingga dapat menghasilkan pemisahan yang lebih baik bila dibandingkan dengan laju alir NaBH₄-HCl yang lebih besar yaitu 3,15 mL/menit yang menghasilkan pemisahan kurang baik. Karena kemungkinan terjadinya ketidakseimbangan yang terlalu besar antara laju alir NaBH₄-HCl dengan laju alir eluen yang membawa senyawa organotin dari kolom. Sehingga hasil pembentukan hidrida senyawa organotin dapat memberikan kepekaan FAAS terhadap senyawa organotin menurun.

Begitu juga bila dibandingkan dengan laju alir NaBH₄ yang lebih kecil dari laju alir HCl yang menghasilkan pemisahan kurang baik, ini disebabkan pada saat senyawa organotin yang keluar dari kolom menuju ke proses pembentukan hidrida yang lebih dulu bereaksi dengan HCl baru kemudian dengan NaBH₄ menghasilkan pembentukan hidrida yang tidak sempurna. Karena lebih banyak bereaksi dengan HCl yang hanya merupakan suatu medium asam agar menghasilkan Sn dalam bentuk gas (SnH₂) daripada NaBH₄ yang merupakan zat pereduksinya sendiri.

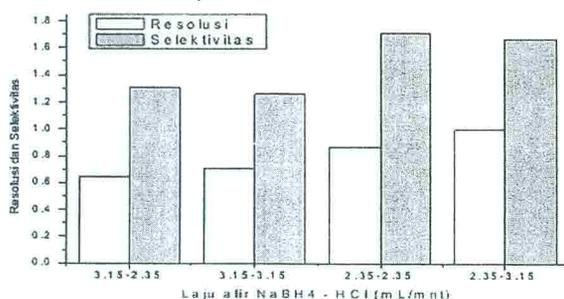
Sedangkan pada laju alir NaBH_4 yang lebih besar dari laju alir HCl menghasilkan pemisahan yang lebih baik dibandingkan dengan laju alir NaBH_4 yang lebih kecil dari laju alir HCl. Hal ini kemungkinan disebabkan lebih banyak bereaksi dengan NaBH_4 yang merupakan zat pereduksinya sendiri daripada HCl yang hanya merupakan suatu medium asam agar menghasilkan Sn dalam bentuk gas (SnH_2). Sehingga pembentukan senyawa hidridanya lebih sempurna dan kepekaan FAAS terhadap senyawa organotin menjadi lebih tinggi.

Demikian juga bila dilihat dari besaran-besaran dasar kromatografi yang diperoleh yaitu faktor kapasitas (k'), resolusi (R_s), dan selektivitas (α) pada Gambar 3 dan 4. Gambar 3 menunjukkan bahwa faktor kapasitas (k') yang paling berbeda jauh selisihnya antara senyawa DBT dan TBT adalah pada laju alir NaBH_4 -HCl (2,35-2,35). Artinya dengan nilai k' yang diperoleh tersebut pemisahan semakin baik. Karena interaksi dengan fasa diamnya tidak lama di kolom bila nilai k' yang lebih kecil dan terelusi lebih cepat daripada yang memiliki nilai k' yang lebih besar, tetapi puncak tidak saling tindih disebabkan memiliki perbedaan nilai k' yang lebih besar. Puncak komponen pertama tidak terlalu melebar dibandingkan dengan puncak komponen yang kedua yang memiliki nilai k' yang lebih besar.



Gambar 3. Kurva hubungan laju alir NaBH_4 -HCl (mL/menit) terhadap faktor kapasitas (k') senyawa DBT dan TBT.

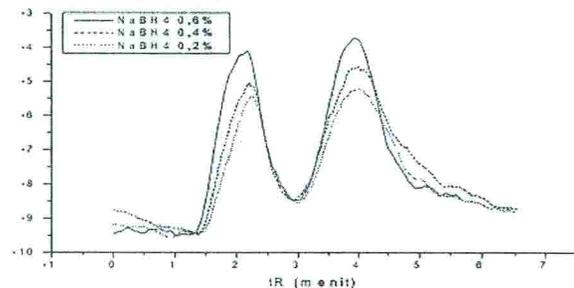
Begitu juga halnya yang dapat dilihat pada Gambar 4. apabila dilihat dari nilai resolusi dan selektivitasnya.



Gambar 4. Kurva hubungan laju alir NaBH_4 -HCl (mL/menit) terhadap resolusi (R_s) dan selektivitas (α) senyawa DBT dan TBT.

Pada gambar 4 terlihat bahwa yang memperoleh nilai resolusi paling tinggi adalah pada laju alir NaBH_4 -HCl (2,35-3,15). Hal ini disebabkan pada laju alir NaBH_4 -HCl (2,35-3,15) puncak yang dihasilkan lebar alasnya lebih kecil daripada laju alir NaBH_4 -HCl (2,35-2,35), sehingga menghasilkan nilai resolusi yang lebih tinggi tetapi pemisahan yang dihasilkan masih ada yang tumpang tindih sehingga masih kurang bagus. Sedangkan nilai selektivitasnya yang paling tinggi adalah pada laju alir NaBH_4 -HCl (2,35-2,35). Nilai selektivitas tersebut diperoleh karena tidak dipengaruhi oleh lebar alas puncak dan puncak-puncak yang dihasilkan lebih terpisah dengan baik serta tidak terjadinya tumpang tindih satu sama lain.

Untuk kondisi optimum pembentukan hidrida selanjutnya adalah variasi konsentrasi NaBH_4 . Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Kromatogram senyawa DBT dan TBT dengan variasi konsentrasi NaBH_4

1. senyawa DBT,
2. senyawa TBT.

Pada gambar 5 terlihat bahwa pemisahan senyawa DBT dan TBT yang terbaik pada konsentrasi NaBH_4 0,6%. Hasil kromatogram ini juga memperlihatkan pemisahan semakin lebih baik dengan semakin meningkatnya konsentrasi NaBH_4 . Hal ini dapat dilihat dari puncak yang semakin tinggi dan lebar alasnya semakin kecil. Pemisahan yang semakin baik tersebut menunjukkan bahwa semakin besarnya konsentrasi NaBH_4 semakin sempurna terjadinya pembentukan senyawa hidrida sehingga dapat lebih meningkatkan kepekaan FAAS terhadap senyawa organotin. Akibatnya puncak yang dihasilkan lebih tinggi, pemisahan lebih jelas dan terlihat lebih simetris.

4. KESIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan bahwa untuk memperoleh pemisahan senyawa dibutiltin (DBT) dan tibutiltin (TBT) yang baik dengan teknik tandem kromatografi pasangan ion fasa terbalik-HG-FAAS (*Reversed Phase - Ion Pair Chromatography-Hydride Generation-Flame Atomic Absorption Spectrometry*) perlu dilakukan optimasi kondisi

pembentukan hidrida. Pemisahan yang memadai dari senyawa dibutiltin (DBT) dan tributiltin (TBT) diperoleh dengan menggunakan fasa gerak dekana sulfonat/asam asetat/metanol (23:2:75) pada pH = 1 dengan kondisi optimum pembentukan hidridanya menggunakan HCl 2M, laju alir NaBH₄-HCl 2,35 mL/menit, dan konsentrasi NaBH₄ 0,6%. Teknik ini telah dikembangkan dan dievaluasi memberikan kinerja pemisahan memadai yang ditunjukkan oleh nilai besaran-besaran dasar kromatografi yang baik.

Disarankan perlu dikembangkan teknik deteksi lain untuk mempelajari kinerja analitik senyawa organotin. Mengingat senyawa organotin terdapat dalam lingkungan, perlu dilakukan pemisahan senyawa organotin lainnya dalam sampel lingkungan.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Grady. O.K, R.N (2001) *Organotin in PVC and CPVC Water Piping*, Organotin Environmental Programme.
- [2] Krull. I.S. dan K.W.Panaro (1985) *Trace Analysis for Methylated Organotins by HPLC-Hydride Generation-DCP Emission Spectroscopy (HPLC-HY-DCP)*, Applied Spectroscopy, 39,183.
- [3] Morin. P, M.B.Amran, S.Favier, R. Heimbürger, dan M.Leroy (1991), *Speciation of Arsenical Species by Anion-Exchange and Ion-Pair Reversed-Phase Liquid Chromatography*, Fresenius Journal Analytical Chemistry, 339 : 504-509.
- [4] MacDonald, John C., *High Performance Liquid Chromatography of Inorganics and Organometallics*, Department of Chemistry, Fairfield University.
- [5] Philip. J (2002) *Position Paper on Organotin Residues in Hindered Phenol Stabilizers*, Mayzo Corporation.
- [6] Quevauviller. Ph., E.A.Maier, dan B.Griepink (1995) *Quality Assurance for Environmental Analysis, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, Vol 17, Elsevier Science.
- [7] Takeuchi. M, Kazuko M., dan Toshiyuki H (2000) *Determination of Organotin Compounds in Environmental Samples*, Journal Analytical Science, Vol.16 : 349-358.