

# Penentuan waktu mati dan pengaruhnya terhadap indeks retensi pada GC dengan kolom kapiler polar

## Dead time determination and its influence to retention index in GC system using polar capillary column

Rinaldi Idroes\*<sup>1)</sup> dan Frida Oesman

Program Studi Farmasi FMIPA Universitas Syiah Kuala. Jl. T. Nyak Arief Darussalam Banda Aceh 2311

### Abstrak

Pada penelitian ini untuk penentuan waktu mati digunakan metode yang dihitung secara matematis seperti metode Iterasi dan Linearisasi terhadap kolom kapiler polar pada Kromatografi Gas (GC) jenis DN-Wax, dengan menginjeksikan deret homolog *n*-alkana (*n*-pentana hingga *n*-dekana) pada sistem GC. Nilai waktu mati yang diperoleh kemudian digunakan untuk menentukan Indeks Retensi Kovats (Indeks Retensi, RI). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa nilai Indeks Retensi mempunyai nilai *systematic error* yang lebih akurat dibanding waktu retensi ( $t_R$ ), waktu retensi terkoreksi ( $t_R'$ ) dan faktor retensi ( $k'$ ), akan tetapi indeks retensi menunjukkan nilai *random error* sedikit lebih besar jika dibandingkan dengan parameter retensi lainnya. Pada penelitian ini diperoleh nilai rata-rata waktu mati berdasarkan metode Iterasi adalah 3,52 menit dengan koefisien korelasi 0,9998. Nilai Indeks Retensi yang diperoleh berada pada tingkat kepercayaan 92,11% - 97,06% dengan nilai *systematic error* 2,04%-7,89%. Sedangkan pada metode Linearisasi nilai rata-rata waktu mati adalah 3,3 menit dengan koefisien korelasi 0,9992, akan tetapi nilai Indeks Retensi yang diperoleh mengindikasikan nilai *systematic error* yang relatif sangat besar.

**Kata kunci:** Waktu Mati, Indeks Retensi, Deret Homolog, GC

### Abstract

In this research for the determination of dead time used a method that is mathematically calculated as iteration and linearization of the polar capillary column in Gas Chromatography (GC) type DN-Wax, by injecting the homologous series of *n*-alkanes (*n*-pentane up to *n*-decane) on GC system. The dead time values obtained are then used to determine the Kovats Retention Index (Retention Index, RI). The results indicated that the retention index had values of systematic error those are more accurate than the retention time ( $t_R$ ), corrected retention time ( $t_R'$ ) and retention factor ( $k'$ ), but the retention index shows the value of random error slightly larger than with other retention parameters. In this study the average values obtained by the iteration method, the dead time was 3.52 minutes with a correlation coefficient of 0.9998. Retention index values obtained are at the confidence level 92.11%-97.06% with the systematic errors 2.04%-7.89%, while the linearization method showed the average value of the dead time 3.3 minutes with a correlation coefficient of 0.9992, but the value of retention index values obtained show that the systematic error is very large.

**Key words:** Dead time, Retention Index, Homologous Series, GC

### Pendahuluan

Waktu mati ( $t_0$ ) atau sering juga dikenal dengan terminologi Volume mati ( $V_0$ ) pada GC

didefinisikan sebagai senyawa yang tidak tertahan dalam kolom atau waktu yang dibutuhkan oleh fasa gerak yang berupa gas

untuk melewati kolom (McNair and Miller, 2009). Metode untuk penentuan waktu mati (volume mati) tergantung pada sifat fisik fasa gerak baik berupa gas atau cairan. Secara umum penentuan waktu mati dapat dilakukan dengan dua metode yaitu metode langsung dan metode tidak langsung baik pada sistem kromatografi gas (Dominguez, *et al.*, 2001) maupun pada sistem kromatografi cair (Rimmer, *et al.*, 2002). Metode langsung dilakukan dengan menginjektikan analit yang diasumsikan tidak tertahan pada kolom akan tetapi masih terdeteksi oleh detektor. Pada GC analit ideal dimaksud sukar ditemukan (Dominguez, *et al.*, 1997), akan tetapi beberapa senyawa gas seperti Neon, Nitrogen, Oksigen, dan Argon dapat digunakan dengan kesalahan minimal. Gas metana dalam hal ini tidak direkomendasikan untuk digunakan sebagai indikator waktu mati, walaupun banyak ahli kromatografi masih menggunakannya.

Hampir semua senyawa kimia tertahan dikolom, sehingga untuk penentuan waktu mati secara langsung perlahan menjadi lemah secara konseptual, sehingga semakin banyak peneliti yang kembali mulai mengembangkan metode penentuan tidak langsung. Metode penentuan secara tidak langsung ini dikembangkan dengan menginjektikan deret homolog *n*-alkana, selanjutnya waktu retensi deret homolog dihitung sehingga diperoleh waktu mati, yang diperoleh baik dengan metode linier ataupun nonlinier. Metode linier didasarkan pada korelasi linearitas logaritma waktu retensi deret homolog terhadap bilangan atom karbon (Kovats, 1958; Idroes, 2009), contohnya adalah metode Iterasi yang sangat populer dan merupakan metode linier yang pertama kali dikembangkan oleh Guardino, *et al.*, (1976). Pada kromatografi cair penentuan waktu mati dengan metode linier pertama kali dikembangkan oleh Berendsen, *et al.*, (1980) dengan menggunakan waktu retensi terkoreksi dari deret homolog selain *n*-alkana. Selanjutnya beberapa peneliti menggunakan metode ini dengan memanfaatkan deret homolog *n*-alkana (C<sub>5</sub> sampai dengan C<sub>17</sub>), dengan pelarut metanol pada Kromatografi Cair Fasa Terbalik (Moeckel, *et al.*, 1992). Metode regresi iterasi yang lebih terkini dikembangkan pada kromatografi cair (Pous-Torres, *et al.*, 2009) berbasis hubungan antara waktu retensi

terhadap komposisi fasa gerak menggunakan desain eksperimen, dimana pelarut dengan gugus fungsi yang berbeda dihasilkan nilai waktu mati yang sama pada fasa diam tertentu.

## Metodologi

### Alat dan Bahan

Instrumen yang digunakan adalah GC dengan merek Dhani 1000 dengan kolom kapiler DN-Wax x 0,25 mm ID = 0,32 mikro, gas pembawa Nitrogen. Deret homolog yang digunakan adalah *n*-alkana (*n*-pentana hingga *n*-dekana) produksi Sigma-Aldrich USA, Tetrahidrofur dan Methanol. Suhu inlet 200°C dengan tekanan 0,35 bar, sedangkan suhu kolom 60-200°C, detektor FID dengan suhu 250°C.

### Cara Kerja

Senyawa standar *n*-alkana diambil masing-masing 1 mL dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL, dan ditambahkan sejumlah Tetrahidroforan (THF) 20 mL, kemudian diencerkan hingga 100 mL dengan metanol. Diambil 1 µL larutan tersebut dan diinjeksikan ke injektor GC yang telah dihidupkan terlebih dahulu hingga diperoleh hasil (Kromatogram) dengan waktu retensi tertentu. Pengulangan dilakukan dengan tiga kali injeksi, dan hasil pengukuran ditabulasi dan selanjutnya dihitung waktu mati menggunakan metode linearisasi (Guardino, *et al.*, 1976) dan metode iterasi (Berendsen, *et al.*, 1980 dan Moeckel, *et al.*, 1992).

### Metode Linearisasi

Metode linearisasi waktu retensi terkoreksi pertama kali diperkenalkan, didiskusikan dan diaplikasikan pada sistem Kromatografi Gas (Gassiot *et al.*, 1978; Haken, *et al.*, 1973) baru kemudian diterapkan pada sistem HPLC (Al-Thamir *et al.*, 1979). Berbasis prinsip pada kromatografi kolom bahwa terdapat korelasi yang tinggi antara logaritma waktu retensi terkoreksi dengan bilangan atom karbon deret homolog. Selanjutnya Berendsen (Berendsen, *et al.*, 1980) merumuskan konsep linearisasinya sesuai persamaan (1) yang diaplikasikan saat itu pada sistem kromatografi cair, yang dilanjutkan oleh Idroes (Idroes, 2009) juga aplikasi pada sistem yang sama tetapi dengan deret homolog yang berbeda.

$$t_0 = \frac{\text{Intercept}}{1 - \text{Slope}} \dots\dots\dots(1)$$

### Metode Iterasi

Mulai tahun 1976 hingga 1986 beberapa kelompok peneliti telah mengembangkan metode iterasi dalam penentuan waktu mati (Guardino *et al.*, 1976 ; Bellas, 1975 ; Garcia Dominguez, 1977 ;

Tabel I Perhitungan waktu mati dan parameter retensi lainnya dengan metode Iterasi untuk enam senyawa *n*-alkana dengan tiga kali perulangan

Ulangan	$n_C$	$t_R$	$t_R'$	$k'$	IR	$\epsilon IR$
1	5	3,565	0,055	0,017	513,64	13,64
	6	3,598	0,094	0,026	597,20	-02,80
	7	3,658	0,159	0,044	691,92	-08,08
	8	3,768	0,270	0,075	794,86	-05,14
	9	3,972	0,457	0,133	903,88	03,88
2	10	4,290	0,775	0,224	1002,44	02,44
	5	3,553	0,055	0,014	471,01	-28,99
	6	3,587	0,094	0,023	573,22	-26,78
	7	3,648	0,159	0,041	679,07	-20,93
	8	3,762	0,270	0,073	790,48	-09,52
3	9	3,972	0,457	0,133	903,88	03,88
	10	4,300	0,775	0,227	1004,84	04,84
	5	3,575	0,055	0,020	543,05	43,05
	6	3,608	0,094	0,030	616,64	16,64
	7	3,668	0,159	0,046	703,96	03,96
	8	3,780	0,270	0,078	803,34	03,34
	9	3,975	0,457	0,134	905,09	05,09
	10	4,288	0,775	0,223	1001,96	01,96
					<b><math> \epsilon IR_{rata-rata} </math></b>	07,89
Perhitungan waktu mati / $t_0$ (menit)			: 3,5054			
Perkiraan koefisien korelasi			: 0,9956			
slope korelasi			: 0,0053			
Intersep korelasi			: -5,5282			

*Keterangan:*  $n_C$  = jumlah atom karbon;  $t_R$  = waktu retensi;  $t_R'$  = waktu retensi terkoreksi  $k'$  = faktor retensi/faktor kapasitas; IR = Indeks Retensi;  $\epsilon IR$  = Selisih IR yang dihitung terhadap IR nilai benar (sebagai nilai fiktif)

Toth and Zala, 1984; Touabet, *et al.*, 1986). Metode iterasi yang dikembangkan oleh Guardino disinyalir oleh beberapa peneliti sebagai metode yang paling akurat. Pada penelitian ini penentuan waktu mati menggunakan metode iterasi berdasarkan yang dikembangkan oleh Guardino dengan pendekatan diagram alir, yang dilakukan dengan meminimalisasi jumlah kuadrat dari selisih antara indeks retensi yang diketahui dengan yang dihitung sehingga diperoleh keakuratan model dengan nilai terbaik untuk waktu mati ( $t_0$ ), slope ( $a_1$ ) dan intersep ( $a_0$ ). Diawali dengan penentuan waktu mati harus lebih rendah dari pada nilai waktu mati yang diperoleh dari perhitungan matematis. Dengan cara ini waktu retensi terkoreksi juga ditentukan, selanjutnya  $a_1$ ,  $a_0$  dan indeks retensi (RI) dihitung dengan regresi linier. Selisih antara nilai RI yang dihitung dengan yang diketahui dijumlahkan kemudian dibandingkan dengan batas nilai atas dan bawah. Pada metode iterasi ini pemrograman dilakukan menggunakan bahasa BASIC berdasarkan rujukan *source code* yang dikembangkan oleh Furr (Furr, 1989).

## Hasil dan Pembahasan

### Metode Iterasi

Gejala dan sifat-sifat deret homolog *n*-alkana dalam penentuan waktu mati dapat dipelajari terlebih dahulu pada penelitian ini dengan menginjeksikan senyawa standar *n*-alkana (*n*-pentana, *n*-heksana, *n*-heptana, *n*-oktana, *n*-nonana, dan *n*-dekana) kedalam sistem GC pada kondisi eksperimen seperti yang tertulis pada metodologi. Software untuk perhitungan dikembangkan sendiri oleh peneliti dengan terlebih dahulu membandingkan antara nilai yang diperoleh peneliti dengan nilai yang dihasilkan berdasarkan hasil *source code* Furr (Furr, 1989), dimana hasil yang diperoleh oleh peneliti dan Furr mempunyai nilai koefisien korelasi yang sama, hal ini menunjukkan bahwa perhitungan yang dihasilkan dari software yang dikembangkan oleh peneliti *valid* dan akurat.

Tabel II Nilai rata-rata dan standar deviasi dari parameter retensi menggunakan data hasil metode Iterasi untuk tiga kali ulangan

$n_c$	$t_R \text{ rata}^2 \pm \text{sdv}$	$t_R' \text{ rata}^2 \pm \text{sdv}$	$k' \text{ rata}^2 \pm \text{sdv}$	$IR \text{ rata}^2 \pm \text{sdv}$
5	3,564 ± 0,011	0,055 ± 0,000	0,017 ± 0,003	509,237 ± 36,222
6	3,598 ± 0,011	0,094 ± 0,000	0,026 ± 0,004	595,684 ± 21,753
7	3,658 ± 0,010	0,160 ± 0,000	0,044 ± 0,003	691,651 ± 12,447
8	3,770 ± 0,009	0,270 ± 0,000	0,075 ± 0,003	796,226 ± 6,536
9	3,973 ± 0,002	0,457 ± 0,000	0,133 ± 0,001	904,283 ± 0,702
10	4,293 ± 0,006	0,775 ± 0,000	0,225 ± 0,002	1.003,079 ± 1,545

Keterangan:  $n_c$  = jumlah atom karbon;  $t_R$  = waktu retensi;  $t_R'$  = waktu retensi terkoreksi  
 $k'$  = faktor retensi/faktor kapasitas; IR = Indeks Retensi

Tabel III Nilai korelasi linier menggunakan data hasil perhitungan metode Iterasi untuk hubungan antara log  $k'$  vs  $n_c$  dengan enam senyawa n-alkana

Ulangan	$a_1 \pm \text{sdv}(a_1)$	$a_0 \pm \text{sdv}(a_0)$	$R^2$	R	SS Reg	SS Res
1	0,252 ± 0,002	-3,172 ± 0,014	0,9998	1,000	1,1104	0,0002
2	0,253 ± 0,002	-3,166 ± 0,015	0,9998	1,000	1,1177	0,0003
3	0,248 ± 0,002	-3,138 ± 0,014	0,9998	1,000	1,0738	0,0002

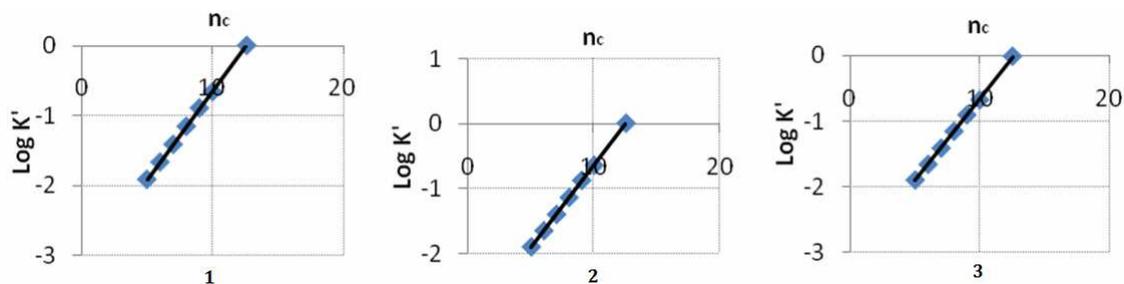
Keterangan : SS reg = Sum of square of regression; SS Res = Sum of square of residual  
 $R^2$  = Coefficient of determination; R = Coefficient of correlation  $a_1$  = Slope;  $a_0$  = Intercept

Tabel I Perhitungan waktu mati dan parameter retensi lainnya menggunakan metode Iterasi untuk enam senyawa n-alkana, mulai bilangan atom karbon ( $n_c$ ) 5 hingga bilangan atom karbon 10, untuk tiga kali perulangan. Ulangan di sini dimaksudkan adalah perulangan saat meng"input" data waktu retensi hasil eksperimen dilakukan sekaligus dengan sekali "eksekusi" program perhitungannya. Nilai waktu mati diperoleh masing-masing 3,51 menit (dengan 2 desimal) dan nilai koefisien korelasi 0,9979 dan 0,9956 pada pengulangan pertama dan kedua. Nilai waktu mati yang diperoleh pada pengulangan kedua dan ketiga bernilai sama dengan pengulangan pertama (3,51 menit dan 3,52 menit), walaupun demikian, nilai  $\epsilon IR_{\text{rata-rata}}$  pada ulangan kedua dan ketiga sedikit lebih tinggi dibandingkan dengan hanya satu kali ulangan ( $\epsilon IR$  rata-rata 7,89 vs 2,04).

Semakin kecil nilai waktu mati yang diperoleh dari perhitungan akan semakin baik,

tanpa ulangan ternyata nilai waktu matinya masih lebih baik dibandingkan dengan ulangan, 3,51 lebih kecil terhadap 3,52 menit. Temuan ini merupakan indikasi bahwa untuk menghemat biaya dan waktu, perhitungan waktu mati dengan metode Iterasi dapat dilakukan tanpa perulangan. Dimana *random error* untuk ulangan untuk data retensi pada GC relatif sangat kecil kira-kira 0,1%, sehingga dapat diabaikan.

Tabel II memperlihatkan hasil dari data retensi rata-rata parameter retensi baik waktu retensi ( $t_R$ ), waktu retensi terkoreksi ( $t_R'$ ), faktor retensi ( $k'$ ), dan indeks retensi (IR), termasuk juga standar deviasi untuk masing-masing parameter dari senyawa n-alkana yang berbeda dengan tiga kali ulangan. tabel II juga merupakan tabulasi "*random error*" dari tabel I. Jika pengamatan dilakukan secara seksama, diperoleh bahwa nilai standar deviasi untuk

Gambar 1. Data hasil Iterasi Ulangan 1 plot  $\log k'$  vs  $n_C$ Gambar 2. Data hasil Iterasi Ulangan 2 plot  $\log k'$  vs  $n_C$ Gambar 3. Data hasil Iterasi Ulangan 3 plot  $\log k'$  vs  $n_C$ Tabel IV. Perhitungan waktu mati dan parameter retensi lainnya dengan metode linearisasi untuk enam senyawa *n*-alkana dengan tiga kali perulangan

$n_C$	$t_R$	$t_R'$	$k'$	IR	$\epsilon IR$
5	3,575	0,045	0,075	802,589	302,589
6	3,608	0,079	0,085	824,316	224,316
7	3,668	0,139	0,103	858,013	158,013
8	3,780	0,246	0,137	907,535	107,535
9	3,975	0,436	0,196	970,049	70,049
10	4,288	0,771	0,290	1038,947	38,947
				<b><math> \epsilon IR_{rata-rata} </math></b>	150,241
Perhitungan waktu mati / $t_0$ (menit)			:	3,3249	
Perkiraan koefisien korelasi			:	0,9995	
slope korelasi			:	0,0057	
Intersep korelasi			:	-5,9644	

Keterangan:  $n_C$  = jumlah atom karbon;  $t_R$  = waktu retensi;  $t_R'$  = waktu retensi terkoreksi;

$k'$  = faktor retensi/faktor kapasitas; IR = Indeks Retensi;  $\epsilon IR$  = Selisih IR yang dihitung terhadap IR nilai benar (berupa nilai fiktif)

indeks retensi lebih besar dibandingkan parameter lainnya, artinya *random error* untuk indeks retensi lebih besar, atau dengan kata lain derajat ketelitian untuk nilai indeks retensi lebih rendah dibanding parameter retensi lainnya. *Systematic error* untuk nilai indeks retensi lebih kecil dibandingkan parameter retensi lainnya, artinya derajat keakuratan untuk nilai indeks retensi lebih tinggi dibanding parameter lainnya. Tinjauan aspek *systematic error* lebih prioritas dibanding aspek *random error*, artinya *systematic error* adalah prioritas yang paling utama yang harus dikaji karena menyangkut keakuratan (*accuracy*) suatu metode, sedangkan *random error* adalah prioritas kedua. Ditemukan kecenderungan bahwa untuk nilai indeks retensi dan waktu retensi rata-rata, semakin banyak

jumlah atom karbon, maka nilai standar deviasinya semakin kecil. Dapat dianalisis bahwa indeks retensi dapat dikategorikan sebagai data retensi primer seperti halnya waktu retensi, walaupun dalam formulasi dan praktek perhitungannya indeks retensi merupakan data retensi sekunder disebabkan masih membutuhkan nilai waktu mati. Gejala ini menguatkan dugaan bahwa bertambahnya jumlah bilangan karbon pada senyawa *n*-alkana tidak berpengaruh signifikan terhadap waktu retensi terkoreksi, seperti diketahui sebelumnya bahwa waktu retensi terkoreksi dan faktor retensi (faktor kapasitas) merupakan parameter retensi sekunder karena diperlukan waktu mati dalam perhitungannya.

Tabel V Nilai rata-rata dan standar deviasi dari parameter retensi menggunakan data hasil metode Linearisasi untuk tiga kali ulangan

$n_c$	$t_R \text{ rata}^2 \pm \text{sdv}$	$t_R' \text{ rata}^2 \pm \text{sdv}$	$k' \text{ rata}^2 \pm \text{sdv}$	$IR \text{ rata}^2 \pm \text{sdv}$
5	3,564 ± 0,011	0,044 ± 0,001	0,076 ± 0,001	802,237 ± 1,726
6	3,598 ± 0,011	0,078 ± 0,001	0,086 ± 0,001	823,822 ± 1,555
7	3,658 ± 0,010	0,139 ± 0,002	0,104 ± 0,001	857,139 ± 1,626
8	3,770 ± 0,009	0,248 ± 0,004	0,138 ± 0,002	905,555 ± 1,796
9	3,973 ± 0,002	0,442 ± 0,008	0,199 ± 0,004	969,211 ± 0,788
10	4,293 ± 0,006	0,787 ± 0,018	0,296 ± 0,007	1.037,921 ± 1.057

Keterangan:  $n_c$  = jumlah atom karbon;  $t_R$  = waktu retensi;  $t_R'$  = waktu retensi terkoreksi  
 $k'$  = faktor retensi/faktor kapasitas; IR = Indeks Retensi

Tabel VI. Nilai korelasi linier menggunakan data hasil perhitungan metode Linearisasi untuk hubungan antara log  $k'$  vs  $n_c$  dengan enam senyawa n-alkana

Ulangan	$a_1 \pm \text{sdv}(a_1)$	$a_0 \pm \text{sdv}(a_0)$	$R^2$	R	SS Reg	SS Res
1	0,119 ± 0,012	-1,771 ± 0,091	0,9622	0,98094	0,2480	0,0097
2	0,121 ± 0,012	-1,775 ± 0,091	0,9627	0,98116	0,2547	0,0099
3	0,118 ± 0,011	-1,768 ± 0,088	0,9641	0,98190	0,2441	0,0091

Keterangan : SS reg = Sum of square of regression; SS Res = Sum of square of residual;  
 $R^2$  = Coefficient of determination; R = Coefficient of correlation;  $a_1$  = Slope;  $a_0$  = Intercept

Gambar 1, 2, dan 3 menunjukkan korelasi linier antara logaritma faktor retensi terhadap jumlah atom karbon dengan 1, 2, dan 3 kali ulangan berturut-turut menggunakan data waktu mati dari metode Iterasi, sedangkan tabel V merupakan tabulasi nilai korelasi linier dari gambar 1, 2, dan 3 tersebut. Pada ketiga ulangan untuk nilai  $a_1$ ,  $a_0$ ,  $\text{sdv}(a_1)$ ,  $\text{sdv}(a_0)$ ,  $R^2$ , R, SS Reg, SS Res tidak berbeda signifikan untuk setiap perulangan dimana nilainya relatif sama, bahkan untuk  $R^2$  dan R nilainya sama. Sekedar ilustrasi bahwa keterkaitan antara  $R^2$  dan R adalah berbanding lurus, semakin besar nilai besar  $R^2$  maka nilai R juga semakin besar.

**Metode Linearisasi**

Pada kondisi eksperimen yang sama baik untuk metode iterasi dan linearisasi, maka diperoleh nilai waktu retensi yang sama pula, artinya untuk perhitungan waktu mati pada metode linearisasi memakai data waktu retensi yang sama yang digunakan untuk metode iterasi. Sehingga diperoleh nilai waktu mati

rata-rata dari tiga kali ulangan sebesar 3,3 menit, dengan rincian untuk ulangan pertama 3,31; kedua 3,30; dan ketiga 3,33 menit berturut-turut. Sebagai perbandingan bahwa nilai waktu mati yang diperoleh pada metode ini masih lebih kecil dari nilai waktu retensi terkecil yang diperoleh dari senyawa pertama deret n-alkana (n-pentana) dengan perolehan nilai koefisien korelasi yang juga baik.

Diperoleh hasil yang kontras untuk ketiga pengulangan dimana nilai  $\epsilon IR_{\text{rata-rata}}$  lebih besar dari 100 masing-masing 149,86 untuk ulangan pertama, 147,84 untuk ulangan kedua, dan 150,24 untuk ulangan ketiga. Nilai  $\epsilon IR$  yang diperoleh ini sangat besar yang mengindikasikan keakuratan yang sangat rendah dengan nilai *systematic error* yang sangat tinggi. Hal ini disebabkan rendahnya derajat linearitas dari hubungan log  $k'$  vs  $n_c$  metode Linearisasi dibanding dengan metode Iterasi.

Tabel V adalah presentasi hasil dari data retensi rata-rata parameter retensi baik waktu retensi, waktu retensi terkoreksi, faktor retensi,

dan indeks retensi, termasuk juga standar deviasi untuk masing-masing parameter dari senyawa *n*-alkana yang berbeda dengan tiga kali ulangan. Tabulasi "random error" dari tiga kali pengulangan ditunjukkan oleh tabel V. Hampir analog dengan tabel II, nilai standar deviasi dari parameter retensi waktu retensi, waktu retensi terkoreksi, dan faktor retensi relatif rendah. Suatu gejala menarik dimana nilai standar deviasi untuk indeks retensi metode Linearisasi diperoleh lebih kecil dibandingkan nilai indeks retensi dengan metode Iterasi. Juga ditemukan bahwa *systematic error* metode Iterasi jauh lebih baik dari pada metode Linearisasi. Untuk metode iterasi sesuai tabel III, tabel VI selanjutnya juga analog dengan tabulasi pada tabel III, dengan deskripsi analisis yang sama seperti tabel III. Korelasi linier untuk log  $k'$  vs  $n_C$  antara metode Iterasi dan Linearisasi dapat diamati pada tabel VI.

Data standar deviasi dan korelasi linier antara tabel III terhadap tabel VI jika dibandingkan diperoleh bahwa nilai  $R$ ,  $R^2$ ,  $sdv(a_1)$ ,  $sdv(a_0)$ , dan  $SS\ Res$ , pada tabel III lebih baik dari tabel VI. Dimana mengindikasikan bahwa linearitas hubungan log  $k'$  vs  $n_C$  pada metode Iterasi lebih baik dibandingkan metode Linearisasi. Keakuratan nilai indeks retensi juga dipengaruhi oleh data linearitas, jika linearitasnya semakin baik maka hasil indeks retensi yang diperoleh menjadi lebih akurat dengan nilai *systematic error* yang kecil.

## Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa indeks

retensi ( $RI$ ) mempunyai nilai *systematic error* yang lebih rendah (lebih akurat) dibanding waktu retensi ( $t_R$ ), waktu retensi terkoreksi ( $t_R'$ ) dan faktor retensi ( $k'$ ), tetapi indeks retensi (mempunyai nilai *random error* lebih besar (kurang teliti) jika dibandingkan terhadap parameter retensi lainnya. Pada kolom polar (DN-Wax) nilai rata-rata waktu mati dengan metode Iterasi diperoleh pada 3,52 menit dengan koefisien korelasi 0,9998. Nilai indeks retensi yang diperoleh mempunyai *confidence level* pada interval 92,11% - 97,06% dengan *systematic error* 2,04%-7,89%. Nilai rata-rata waktu mati dengan metode Linearisasi diperoleh 3,3 menit dengan koefisien korelasi 0,9992. Nilai indeks retensi yang diperoleh mempunyai nilai *systematic error* yang sangat besar, artinya nilai indeks retensi yang diperoleh dengan metode Iterasi lebih akurat dibandingkan dengan metode Linearisasi. Meskipun demikian nilai waktu mati yang diperoleh dengan metode linearisasi memenuhi indikator persyaratan nilai waktu mati yang baik, karena sedikit lebih rendah dibanding nilai yang diperoleh dengan metode iterasi.

## Ucapan Terima Kasih

Penulis berterima kasih pada DP2M Dikti untuk bantuan dana penelitian lewat Skim FUNDAMENTAL 2011. Selain itu juga bantuan yang diberikan oleh Athaillah, S.Si dan Mahmudi, S.Si atas bantuan perhitungannya.

## Daftar Pustaka

- Al-Thamir, W.K., Purnell, J.H., Wellington, C.A., and Laub, R.J., 1979, Evaluation of Dead Space in Chromatographic Systems, *J. Chromatography* 173, 388.
- Bellas, T.E., 1975, A Computer Program for Calculating Linear and Logarithmic Retention Indices in Gas Chromatography, *Chromatographia* 8, 38.
- Berendsen, G.E., Schoenmaker, P.J., de Galan, L., Vigh, G., Varga-Puchony, Z., and Inczedy, J., 1980, On the Determination of the hold-up time in Reversed-Phase Liquid Chromatography, *J. of Liquid Chromatography*, 3(11), 1669-1686
- Dominguez, J.A., and Masa, D.J.C., 2001, Hold-Up Volume Concept in Column Chromatography, *Pure Appl. Chem*, 73,6, 969-992
- Furr, H. C., 1989, Calculation of Chromatographic Dead Times and Retention Indices with the Aid of a Computer Program in BASIC, *Journal of Chromatographic Science*, 27

- García Domínguez, J.A., García Muñoz, J., Fernández Sánchez, E., and Molera, M.J., 1977, Retention of Methane in Gas-Liquid Chromatography - New Evaluation Methods of the Mathematical Dead Time, *J. of Chromatographic Science* 15, 520.
- Gassiot, M., Guardino, X., Albaiges, J., Firpo, G., and Rodríguez-Vinals., 1978, Letter to the Editor : Determination of the Dead Time, *J. of Chromatography* 147, 540.
- Guardino, X., Albaiges, J., Firpo, G., Rodríguez-Vinals, R., and Gassiot, M. 1976, Accuracy in the Determination of Kovats Retention Index, *J. of Chromatography* 118, 13
- Haken, J.K., Wainwright, M.S., and Smith, R.J., 1977, A Problem of Accuracy of Mathematical Dead-Time Estimation, *J. of Chromatography*, 133, 1.
- Idroes, R., 2009, Evaluasi Waktu Mati Kromatografi untuk Penentuan Indeks Retensi pada RP-HPLC Menggunakan Beberapa Deret Homolog, *Majalah Farmasi Indoensia*, 20 (3)
- J. A. García-Domínguez, J. E. Quintanilla-López, R. Lebrón-Aguilar. 1998, *J. Chrom.*, A 803, 197
- Kovats, E., 1958, Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen, Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone, *Helvetica Chimica Acta*, Vol XLI, No. 206 (1058) 1915-1932
- Lopez, Q.J.E., Aguilar, L.R., and Dominguez, G.J.A., 1997, The hold-up time in Gas Chromatography, II. Validation of the Estimation based on the Concept of a Zero Carbon Atoms Alkane, *Journal of Chromatography A*, 767, 127-136
- Mc Nair, H., Miller, J. M., 2009, Basic Gas Chromatography, second edition, John Wiley and Sons
- Möckel, H.J., Dreyer, U., and Melzer, H., 1992, On the Determination of the Column Dead Volume from Homologous Series, Fresenius *J. Analytical Chemistry*, 342, 673- 677
- Rimmer, C.A., Simmons, C.R., and Dorsey, J.G., 2002, The measurement and meaning of void volumes in reversed-phase liquid chromatography, *J. of Chrom. A*, 965, 219-232
- Torres P.S., Lapasio, T.J.R., Baeza, B.J.J., and Cogue, G.A.M.C., 2009, Alternating Iterative Regression Method for Dead Time Estimation from Experimental Designs, *Anal Bioanal Chem*, 394 : 625-636
- Toth, A. and Zala, E., 1984, Contribution to the Calculation of the Constants of the n-Alkane Retention Time Curve and Gas Hold-Up Time in Gas-Liquid Chromatography, *J. of Chromatography*, 284, 53.
- Touabet, A., Ahmed, A.Y.B.H., Maeck, M., and Meklati, B.Y. 1986, Mathematical Dead-time Determination and Calculation of the Constants of the n-Alkane Retention Time Curve on OV Poly Methyl Phenylsilicone Stationary Phase in Gas Chromatography, *J. High Res. Chromatogr. Chromatogr. Commun* 9, 456.

---

\*) Korespondensi : Rinaldi Idroes  
 Jurusan Kimia FMIPA Universitas Syiah Kuala.  
 Jl. T. Nyak Arief Darussalam Banda Aceh 2311  
 E-mail : rinaldi.idroes@gmx.de