

KARAKTERISASI KOLOM MONOLIT *METHACRYLATE*-BASED POLYMER YANG DIMODIFIKASI DENGAN TRIMETILAMIN

Fitri Mairizki¹, Rahmiana Zein², Edison Munaf²

¹STIKes Al-Insyirah, Pekanbaru, Riau

²Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Andalas, Padang, Sumatera Barat

E-mail : fitri_mairizki@yahoo.com

Submitted : 04-09-2017, Reviewed: 02-10-2017, Accepted: 05-10-2017

ABSTRAK

Kolom monolit methacrylate-based polymer memberikan polaritas yang lebih tinggi dan stabilitas yang lebih baik pada rentang pH yang luas sehingga menjadi fasa diam yang banyak digunakan pada kromatografi ion. Oleh karena itu, tujuan penelitian ini adalah untuk menentukan karakteristik kolom monolit methacrylate-based polymer yang dimodifikasi dengan trimetilamin meliputi bentuk morfologi permukaan, gugus fungsi, permeabilitas, dan kapasitas penukar ion. Kolom monolit dibuat pada fused-silica capillary (80 mm, 0,32 mm i.d. x 0,45 mm o.d.) dengan reaksi polimerisasi in situ menggunakan glisidil metakrilat sebagai monomer; etilen dimetakrilat sebagai crosslinker; 1-propanol, 1,4-butanadiol, dan air sebagai porogen; trimetilamin sebagai modifier. Bentuk morfologi permukaan kolom monolit dikarakterisasi dengan Scanning Electron Microscope (SEM) dan gugus fungsi dikarakterisasi dengan Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FT-IR). Kolom monolit memiliki kestabilan mekanik yang baik dengan permeabilitas sebesar $9,88 \times 10^{-7}$ mL/m dan kapasitas penukar ion sebesar 82,10 mmol/mL.

Kata kunci : kromatografi ion; methacrylate-based polymer; trimetilamin

ABSTRACT

Methacrylate-based polymer monolithic column provide higher polarity and better stability over a wide pH range so its widely used as stationary phase in ion chromatography. Therefore, the aim of this research was to determine the characteristic of methacrylate-based polymer monolithic column modified with trimethylamine including surface morphology, functional group, permeability, and ion exchange capacity. Methacrylate-based polymer monolithic column was prepared in fused-silica capillary (80 mm, 0,32 mm i.d. x 0,45 mm o.d.), by in situ polymerization reaction using glycidyl methacrylate as monomer; ethylene dimethacrylate as crosslinker; 1-propanol, 1,4-butanediol, and water as porogene; trimethylamine as modifier. The morphology of the monolithic column was characterized by using Scanning Electron Microscope (SEM) and functional group was characterized by using Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FT-IR). Monolith column has good mechanical stability with permeability was 9.88×10^{-7} mL/m and ion exchange capacity was 82,10 mmol/mL.

Keywords : ion chromatography; methacrylate-based polymer; trimethylamine

PENDAHULUAN

Kromatografi ion pertama kali diperkenalkan pada tahun 1975 oleh Small *et al.* sebagai suatu metode analitik yang baru. Dalam waktu yang singkat, kromatografi ion telah berkembang dengan pesat sebagai salah satu teknologi untuk pemisahan dan penentuan anion

dan kation anorganik, karbohidrat, senyawa-senyawa organik kecil, peptida atau protein. Beberapa peneliti telah memisahkan anion anorganik menggunakan bovin serum albumin (BSA) sebagai fasa diam dan asam tartarat sebagai fasa gerak (Zein *et al.*, 1996), bovin serum albumin (BSA) sebagai fasa diam dan 2,6-antrakuinondisulfonat sebagai fasa gerak (Munaf *et al.*, 1996) serta IC-Anion SW sebagai fasa diam dan natrium klorida sebagai fasa gerak (Lim *et al.*, 2003). Pemisahan anion dan kation secara simultan juga telah dilakukan dengan memodifikasi fasa diam menggunakan heparin (Takeuchi *et al.*, 1998), dekstran sulfat (Takeuchi *et al.*, 1999) dan chondroitin sulfat C (Amin *et al.*, 2005).

Berbagai jenis fasa diam telah dikembangkan untuk pemisahan spesies ionik. Selama dua dekade terakhir, kolom monolit telah berhasil diaplikasikan sebagai media pemisah pada kromatografi ion karena kolom monolit memiliki beberapa kelebihan yaitu pembuatan yang sederhana, ketersediaan berbagai jenis prekursor, struktur berpori yang unik, tekanan sistem yang rendah dan memiliki permeabilitas yang lebih baik. Kolom monolit yang memiliki struktur berpori dapat mengurangi panjang jalur difusi dan hambatan aliran dibandingkan dengan kolom kemas (Wang *et al.*, 2012). Kolom monolit menunjukkan efisiensi kromatografi yang lebih besar terutama untuk pemisahan makromolekul seperti protein atau peptida, nukleotida, dan oligonukleotida. Oleh karena itu, kolom monolit telah digunakan secara luas pada bidang lingkungan, farmasi dan aplikasi genomik (Gu *et al.*, 2007). Baru-baru ini, beberapa peneliti mulai menggunakan kolom monolit untuk pemisahan spesies ion khususnya anion anorganik (Hutchinson *et al.*, 2006; Watanabe *et al.*, 2009; Takahashi *et al.*, 2012).

Pada umumnya, kolom monolit terdiri dari dua jenis yaitu *silica-based* dan *organic polymer-based*. *Organic polymer-based* lebih stabil pada kondisi pH yang ekstrim dan lebih mudah dimodifikasi untuk berbagai tujuan. Oleh karena itu, pada saat ini *organic polymer-based* menjadi fasa diam yang menjanjikan pada kromatografi ion (Wang *et al.*, 2012).

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

Sejak diperkenalkan pada tahun 1990-an, monolit polimetakrilat telah muncul sebagai alternatif baru dalam teknologi kolom kromatografi. Kombinasi dari berbagai sifat kimia, berpori dan diameter internal yang kecil menyebabkan monolit polimetakrilat menjadi peluang baru yang menarik pada kromatografi untuk analisis matriks kompleks dan pemisahan yang cepat.

Glisidil metakrilat memiliki cincin epoksi yang sangat reaktif, yang dapat dikonversi dengan mudah menjadi gugus penukaran anion dengan reaksi pembukaan cincin sehingga glisidil metakrilat dipilih sebagai monomer dalam campuran polimerisasi. Lima anion anorganik (iodat, bromat, nitrit, bromat dan nitrat) telah dipisahkan menggunakan kolom monolit *organic polymer-based* dengan *glycidil methacrylate* sebagai monomer dan trietilamin sebagai modifier dengan ukuran kolom 75x0,1 mm i.d. serta 10 mM natrium perklorat sebagai

fasa gerak. Kelima anion anorganik dapat terpisah dengan baik tetapi *baseline* dan puncak yang dihasilkan masih kurang bagus (Bruchet *et al.*, 2011). Oleh karena itu, dalam penelitian ini, kolom monolit *methacrylate based-polymer* dibuat dengan menggunakan glisidil metakrilat sebagai monomer dan trimetilamin sebagai modifier untuk menghasilkan gugus penukar anion kuat. Kolom monolit yang telah dibuat kemudian dikarakterisasi untuk mengetahui bentuk morfologi permukaan, gugus fungsi, permeabilitas, dan kapasitas penukar ion.

METODOLOGI

1. Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah seperangkat peralatan Kromatografi Cair Sistem Kapiler yang menggunakan detektor UV dan kolom *fused-silica capillary tube* (80 mm, 0,32 mm i.d. x 0,45 mm o.d.), PTFE 1/16 mm i.d. x 0,25 mm o.d. dan PTFE 1 mm i.d. x 2 mm o.d., *waterbath*, oven, *Scanning Electron Microscopy* S-4800, *Fourier Transform Infrared* 460 Plus dan peralatan gelas lainnya yang digunakan di laboratorium.

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah natrium hidroksida (NaOH), hidrogen klorida (HCl), aseton, 3-trimetoksil-propil-metakrilat (γ -MAPS), 2,2¹-isobutironitril (AIBN), glisidil metakrilat (GMA), etilen dimetakrilat (EDMA), 1-propanol, 1-4-butanadiol, metanol, larutan trimetilamin, tetrahidrofuran, tembaga(II) sulfat pentahidrat (CuSO₄.5H₂O), dan air distilasi.

2. Pembuatan Kolom Monolit

Kolom monolit penukar anion dipersiapkan dengan prosedur sebagai berikut :

a. Perlakuan Awal Terhadap *Fused Silica Capillary*

NaOH 1 M, air dan HCl 1 M dialirkan ke dalam kolom dengan laju alir 4 μ L/menit selama 30 menit secara berurutan. γ -MAPS (30%) dilarutkan dalam aseton dan dialirkan ke dalam kolom dan kedua ujung kolom ditutup. Kolom yang telah berisi larutan γ -MAPS diletakkan di dalam *waterbath* dengan suhu 60°C selama 24 jam. Kemudian kolom dibilas kembali dengan aseton dengan laju alir 4 μ L/menit selama 30 menit dan dikeringkan dengan mengalirkan gas nitrogen selama 30 menit.

b. Pembentukan Polimer dalam Kolom

Campuran (0,06 mL GMA + 0,02 mL EDMA + 0,07 mL 1-propanol + 0,04 mL 1-4 butanadiol + 0,01 mL air) di tambahkan dengan 2 mg AIBN. Campuran diaduk sempurna dengan menggunakan getaran ultrasonik selama 5 menit. Campuran kemudian dilewatkan ke dalam kolom, kedua ujung kolom ditutup dan diletakkan di dalam *waterbath* dengan suhu 60°C selama 24 jam. Setelah itu, kolom monolit glisidil metakrilat tersebut dibilas dengan metanol dengan laju alir 4 μ L/min selama 2 jam.

c. Modifikasi Penukar Anion dari Kolom Monolit

Larutan 50% v/v trimetilamin dalam tetrahidrofuran dilewatkan ke dalam monolit glisidil metakrilat dengan laju alir 2 μ L/min selama 2 jam dan kemudian kolom diletakkan di dalam oven dengan suhu 80°C selama 5 jam. Setelah itu, kolom dibilas dengan metanol dengan laju alir 2 μ L/menit selama 3 jam (Bruchet *et al.*, 2011).

3. Karakterisasi Kolom Monolit dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Karakterisasi menggunakan SEM bertujuan untuk mengetahui bentuk morfologi dari kolom monolit yang telah dibuat. Potongan kecil dari sampel kolom monolit diletakkan pada tempat sampel. Proses penglihatan dan pemotoan morfologi permukaan kolom monolit menggunakan SEM dilakukan dengan mengoperasikan komputer yang telah terhubung langsung dengan peralatan SEM.

4. Karakterisasi Kolom Monolit dengan *Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FT-IR)*

Karakterisasi menggunakan FT-IR bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada kolom monolit yang telah dibuat. Material isi kolom monolit (1/3 bagian) dan KBr murni (2/3 bagian) dicampurkan, kemudian digerus agar diperoleh bubuk yang halus dan homogen. Campuran ini kemudian ditempatkan dalam cetakan pelet dan ditekan dengan menggunakan alat tekanan mekanik. Kemudian pelet KBr yang terbentuk diambil dan ditempatkan dalam tempat sampel pada alat FT-IR untuk dianalisis.

5. Pengukuran Permeabilitas Kolom

Permeabilitas kolom ditentukan dengan mengukur tekanan kolom. Pengukuran tekanan kolom dilakukan dengan mengalirkan fasa gerak air dengan laju alir 0,5, 1, 2, 3 dan 4 $\mu\text{L}/\text{menit}$. Kurva permeabilitas dibuat berdasarkan laju alir ($\mu\text{L}/\text{menit}$) dan tekanan (MPa) yang dihasilkan. Permeabilitas kolom dapat dihitung menggunakan rumus :

$$K^{\circ} = \frac{V\eta L}{\pi r^2 \Delta P}$$

Keterangan : K° = permeabilitas kolom (mL/m)

V = laju alir linear fasa gerak (mL/s)

η = viskositas dinamik fasa gerak (Pa s)

L = panjang kolom (m)

r = jari-jari kolom (m)

ΔP = selisih tekanan (Pa)

6. Pengukuran Kapasitas Penukar Ion

Kapasitas penukar ion dari kolom monolit diukur melalui metoda *breakthrough* yaitu dengan merangkaikan kolom pada sistem kromatografi ion dengan menggunakan detektor UV pada panjang gelombang 210 nm dan melewatkan air kemudian CuSO_4 10 mM ke dalam kolom dengan dengan laju alir 4 $\mu\text{L}/\text{menit}$. Kapasitas penukar ion dihitung berdasarkan waktu *breakthrough* dengan menggunakan rumus :

Kapasitas penukar ion = $\frac{\text{konsentrasi fasa gerak}}{\text{volume kolom}}$

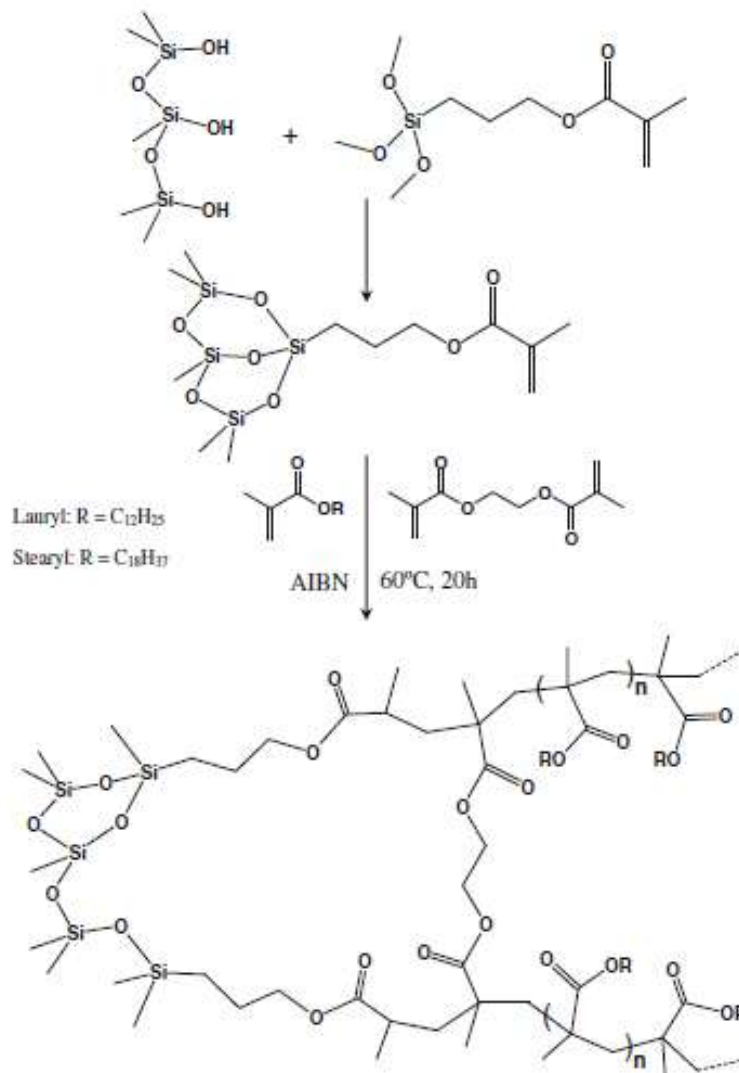
Keterangan : Konsentrasi fasa gerak = $M = \frac{\text{mol} \times \bar{e}}{V}$

Volume kolom = $\pi \times r^2 \times \text{panjang kolom}$

HASIL DAN PEMBAHASAN

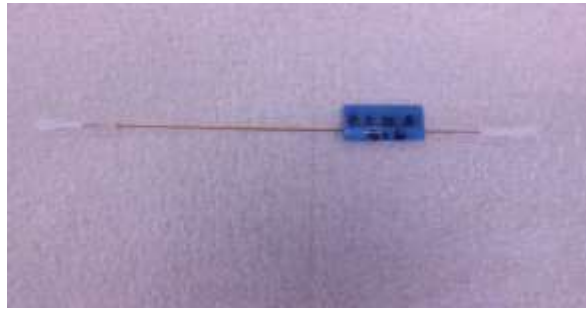
1. Pembuatan Kolom Monolit

Kolom monolit *methacrylate based-polymer* penukar anion dibuat melalui reaksi polimerisasi *in situ* yang terdiri dari tiga tahap. Pertama, perlakuan awal terhadap *fused silica capillary* menggunakan γ -MAPS. Kedua, pembentukan matriks polimer menggunakan AIBN sebagai inisiator, GMA sebagai monomer, EDMA sebagai *crosslinker* serta campuran porogen yang terdiri dari 1-propanol, 1,4 butanadiol dan air. Terakhir, modifikasi kolom monolit menggunakan trimetilamin untuk memperoleh gugus penukar anion. Komposisi dari monomer, *crosslinker* dan porogen, serta kondisi reaksi polimerisasi dan modifikasi akan mempengaruhi struktur dari kolom monolit. Skema perkiraan reaksi pembentukan kolom monolit *methacrylate-based polymer* secara umum dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Skema perkiraan reaksi pembentukan kolom monolit *methacrylate-based polymer*

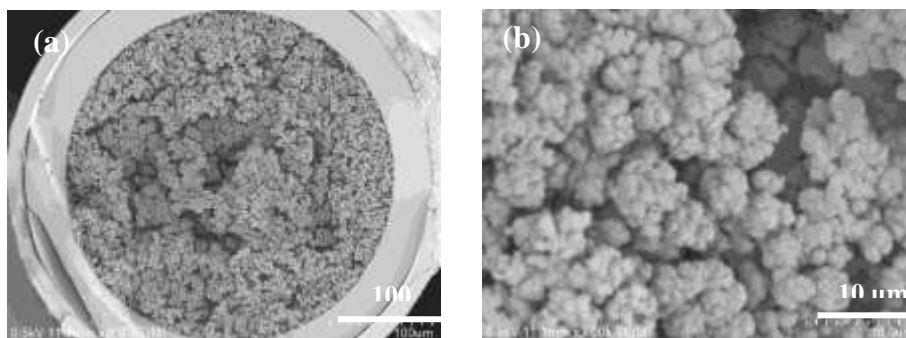
Bentuk kolom monolit *methacrylate based-polymer* penukar anion yang dibuat dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Kolom monolit *methacrylate based-polymer* penukar anion (80 mm, 0,32 mm i.d. x 0,45 mm o.d.)

2. Karakterisasi Kolom Monolit dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Bentuk morfologi permukaan kolom monolit merupakan parameter penting yang dapat mempengaruhi kemampuan dan efisiensi pemisahan. Bentuk morfologi permukaan kolom monolit dikarakterisasi menggunakan SEM. Hasil karakterisasi SEM kolom monolit *methacrylate based-polymer* yang dimodifikasi dengan trimetilamin dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Hasil SEM kolom monolit *methacrylate based-polymer* yang dimodifikasi dengan trimetilamin (80 mm, 0,32 mm i.d. x 0,45 mm o.d.). (a) Perbesaran 300 x, (b) Perbesaran 3000 x.

Dari hasil SEM pada Gambar 3(a) dapat dilihat bahwa kolom monolit yang dibuat terdiri dari tiga lapisan. Lapisan pertama merupakan poliimida sebagai lapisan terluar. Lapisan kedua merupakan *fused silica* sebagai dinding dalam kolom. Lapisan ketiga merupakan polimer yang dibuat sebagai material pengisi kolom. Bentuk morfologi permukaan dari kolom monolit padat dan polimer yang terbentuk menempel dengan baik pada dinding dalam *fused silica capillary* yang digunakan. Keberhasilan melekatnya polimer yang terbentuk pada dinding dalam *fused silica capillary* yang digunakan sangat dipengaruhi oleh keberhasilan dalam tahap

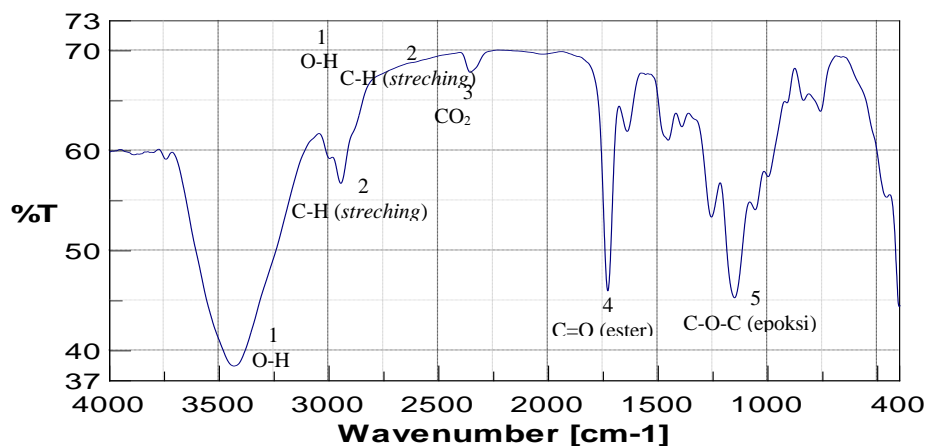
perlakuan awal terhadap *fused silica capillary* tersebut. Pada perlakuan awal terhadap *fused silica capillary*, γ -MAPS dilewatkan agar gugus methoxysilyl pada γ -MAPS bereaksi dengan gugus silanol pada permukaan dinding dalam *fused silica capillary* membentuk ikatan -Si-O-Si-C- sehingga polimer yang akan dibentuk dapat menempel pada dinding dalam *fused silica capillary* tersebut.

Dari hasil SEM pada Gambar 3(b) dapat dilihat bahwa pada permukaan kolom monolit terdapat partikel-partikel kecil yang memiliki bentuk sferis dan homogen. Partikel-partikel kecil yang tersebar memadati kolom monolit diperkirakan memiliki ukuran partikel sekitar 0,67 μm . Partikel-partikel kecil tersebut beragregat membentuk skeleton. Pori-pori pada skeleton (*mesopore*) tidak terlihat jelas karena ukurannya yang sangat kecil. Sedangkan pori-pori antara skeleton (*macropore/throughpore*) dapat terlihat dengan jelas..

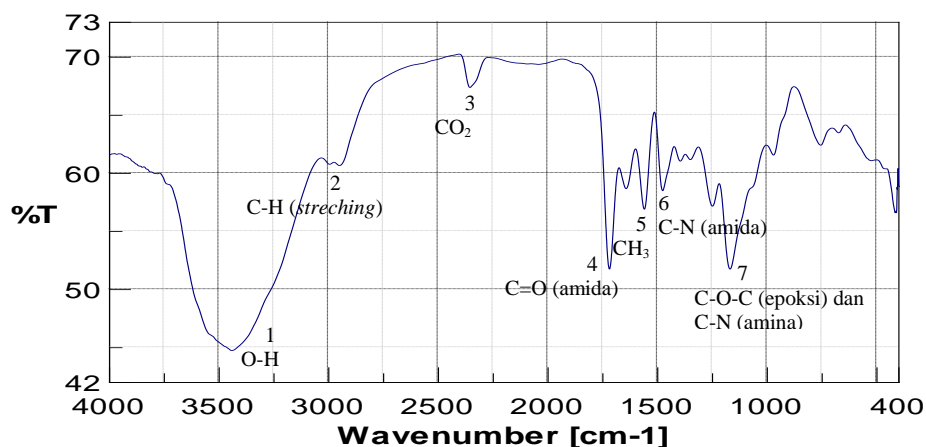
Ukuran partikel material pengisi kolom akan mempengaruhi hasil pemisahan. Semakin kecil ukuran partikel, maka luas permukaan akan semakin besar sehingga semakin banyak gugus penukar anion yang terdapat di dalam kolom. Ukuran kolom juga akan mempengaruhi hasil pemisahan. Semakin kecil ukuran kolom, maka massa kolom akan semakin sedikit yang berarti jumlah fasa diam yang terdapat di dalam kolom juga semakin sedikit. Interaksi antara analit yang akan dipisahkan dengan fasa diam akan semakin kecil sehingga analit dapat terpisah dengan waktu retensi yang lebih cepat. Hal ini dapat menyebabkan analit tidak terpisah sempurna atau puncak analit yang dihasilkan masih *tailing* (Nischang dan Bruggemann, 2010).

3. Karakterisasi Kolom Monolit dengan *Fourier Transform Infra Red Spectroscopy* (FT-IR)

Karakterisasi dengan FT-IR bertujuan untuk memperkirakan gugus fungsi yang terdapat pada kolom monolit *methacrylate based-polymer* penukar anion yang telah dibuat. Selain itu, dari spektrum FT-IR juga dapat diperkirakan reaksi yang mungkin terjadi di dalam kolom monolit. Hasil karakterisasi FT-IR kolom monolit *methacrylate based-polymer* sebelum dan sesudah dimodifikasi dengan trimetilamin dapat dilihat pada Gambar 4 dan 5.



Gambar 4. Spektrum FT-IR kolom monolit *methacrylate based-polymer* sebelum dimodifikasi dengan trimetilamin



Gambar 5. Spektrum FT-IR kolom monolit *methacrylate based-polymer* setelah dimodifikasi dengan trimetilamin

Dari Gambar 4 dapat dilihat bahwa kolom monolit *methacrylate based-polymer* sebelum dimodifikasi memiliki lima puncak yaitu puncak pertama pada bilangan gelombang 3433,64 cm^{-1} , puncak kedua pada bilangan gelombang 2946,70 cm^{-1} , puncak ketiga pada bilangan gelombang 2356,59 cm^{-1} , puncak keempat pada bilangan gelombang 1729,83 cm^{-1} , dan puncak kelima pada bilangan gelombang 1152,26 cm^{-1} .

Daerah serapan yang terdapat pada bilangan gelombang antara 3000-3600 cm^{-1} merupakan daerah serapan untuk gugus fungsi O-H, daerah serapan yang terdapat pada bilangan gelombang antara 2853-2962 cm^{-1} merupakan daerah serapan untuk C-H (*stretching*), daerah serapan yang terdapat pada bilangan gelombang sekitar 2350 cm^{-1} merupakan daerah serapan untuk CO₂, daerah serapan yang terdapat pada bilangan gelombang antara 1700-1750 cm^{-1} merupakan daerah serapan untuk C=O (ester), dan daerah serapan yang terdapat pada bilangan gelombang antara 1000-1250 cm^{-1} merupakan daerah serapan untuk C-O-C (epoksi) (Silverstein *et al.*, 2005). Dengan demikian, dapat diperkirakan bahwa kolom monolit *methacrylate based-polymer* sebelum dimodifikasi memiliki gugus fungsi O-H, C-H (*stretching*), CO₂, C=O (ester), C-O-C (epoksi). Ikatan dan gugus fungsi tersebut diperkirakan berasal dari adanya reaksi polimerisasi yang melibatkan inisiator, monomer, *crosslinker*, dan porogen.

Dengan membandingkan spektrum FT-IR dari kolom monolit sebelum dan sesudah dimodifikasi, maka dapat diperkirakan reaksi yang telah terjadi di dalam kolom. Dari spektrum FT-IR kolom monolit setelah dimodifikasi dapat dilihat bahwa telah terjadi perubahan intensitas dan bentuk puncak yang dihasilkan jika dibandingkan dengan spektrum FT-IR kolom monolit sebelum dimodifikasi dimana dalam hal ini konsentrasi sampel yang diukur untuk FT-IR dianggap sama.

Berdasarkan kecenderungan senyawa yang bereaksi dengan gugus fungsi yang reaktif, maka diperkirakan ada dua reaksi yang mungkin terjadi pada kolom monolit *methacrylate based-polymer* setelah dimodifikasi trimetilamin. Kemungkinan pertama adalah reaksi antara

trimetilamin dengan gugus C-O-C (epoksi) dari monomer menghasilkan senyawa amina. Kemungkinan kedua adalah reaksi antara trimetilamin dengan C=O (ester) dari monomer menghasilkan senyawa amida.

Dari Gambar 5 dapat dilihat bahwa kolom monolit *methacrylate based-polymer* setelah dimodifikasi dengan trimetilamin memiliki tujuh puncak. Puncak pertama pada bilangan gelombang 3443,28 cm^{-1} diperkirakan merupakan puncak dari gugus fungsi O-H. Puncak kedua pada bilangan gelombang 2950,55 cm^{-1} diperkirakan merupakan puncak dari C-H (*stretching*). Puncak ketiga pada bilangan gelombang 2355,62 cm^{-1} diperkirakan merupakan puncak dari CO₂. Puncak keempat pada bilangan gelombang 1720,19 cm^{-1} diperkirakan merupakan puncak dari C=O (amida). Hal ini didukung dengan adanya puncak kelima pada bilangan gelombang 1561,12 cm^{-1} yang diperkirakan merupakan puncak CH₃ dari trimetilamin dan puncak keenam pada bilangan gelombang 1477,21 cm^{-1} yang diperkirakan merupakan puncak C-N (amida). Dengan demikian, dapat diperkirakan bahwa di dalam kolom monolit tersebut telah terjadi reaksi antara trimetilamin dengan gugus C=O (ester) dari monomer menghasilkan senyawa amida dengan amida kuarterner sebagai gugus penukar anion.

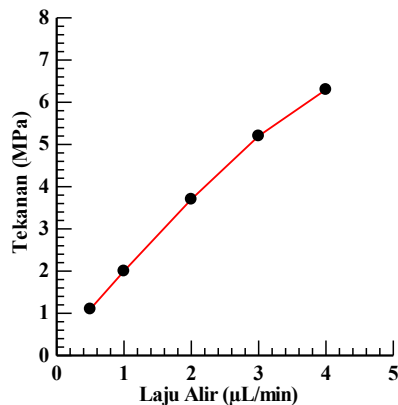
Puncak ketujuh pada bilangan gelombang 1169,62 cm^{-1} diperkirakan merupakan puncak C-O-C (epoksi) dan C-N (amina) dimana puncak C-N (amina) *overlapping* dengan puncak C-O-C (epoksi). Hal ini dapat dilihat dari intensitas puncak yang menurun dan bentuk puncak yang berubah dibandingkan bentuk puncak pada kolom monolit *methacrylate based-polymer* sebelum dimodifikasi. Oleh karena itu, dapat diperkirakan bahwa di dalam kolom monolit tersebut juga telah terjadi reaksi antara trimetilamin dengan C-O-C (epoksi) dari monomer menghasilkan senyawa amina dengan amina kuarterner sebagai gugus penukar anion.

4. Pengukuran Permeabilitas Kolom

Permeabilitas merupakan kemampuan fasa diam untuk dialiri oleh fasa gerak. Pada penelitian ini, permeabilitas dari kolom monolit ditentukan dengan mengukur tekanan pada berbagai laju alir menggunakan air sebagai fasa gerak. Kolom monolit *methacrylate based-polymer* yang dimodifikasi dengan trimetilamin dibuat menggunakan porogen yang terdiri dari 1-propanol (35%), 1-4 butanadiol (25%) dan air (5%). Nilai permeabilitas dari kolom yang diperoleh adalah $9,88 \times 10^{-7}$ mL/m. Kolom monolit dikatakan memiliki permeabilitas yang baik jika nilai permeabilitasnya sekitar 19×10^{-7} mL/m (Chen *et al.*, 2012). Dengan demikian dapat dikatakan bahwa kolom monolit *methacrylate based-polymer* yang dimodifikasi dengan trimetilamin memiliki permeabilitas yang cukup baik.

Nilai permeabilitas dari kolom monolit sangat dipengaruhi oleh jenis dan komposisi porogen. Porogen dengan berat molekul lebih kecil akan membentuk pori dengan ukuran yang lebih kecil, sedangkan porogen dengan berat molekul lebih besar akan membentuk pori dengan ukuran yang lebih besar. Komposisi porogen yang tinggi dalam campuran larutan polimerisasi akan memberikan permeabilitas yang lebih besar sehingga fasa gerak dan larutan sampel dapat mengalir melewati kolom pada tekanan yang lebih rendah. Akan tetapi, komposisi porogen yang rendah dalam campuran larutan polimerisasi akan memberikan permeabilitas yang lebih kecil sehingga fasa gerak dan larutan sampel mengalir melewati kolom pada tekanan yang lebih tinggi (Fan *et al.*, 2004).

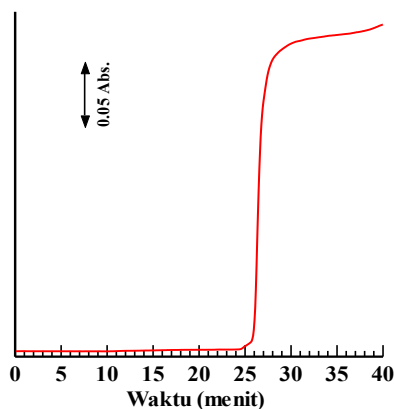
Semakin tinggi laju alir yang digunakan maka tekanan yang dihasilkan juga semakin tinggi. Plot laju alir terhadap tekanan menunjukkan hubungan yang linier berupa garis lurus dengan koefisien determinasi (R^2) 0,992 seperti yang terlihat pada Gambar 6. Hal ini menunjukkan bahwa kolom monolit memiliki kestabilan mekanik yang baik.



Gambar 6. Kurva permeabilitas kolom monolit *methacrylate based-polymer* penukar anion. Kolom = 80 mm, 0,32 mm i.d. x 0,45 mm o.d., fase gerak = air.

5. Pengukuran Kapasitas Penukar Ion

Kapasitas penukar ion merupakan jumlah ion yang dapat ditukar untuk setiap 1 cm^3 atau 1 mL fasa diam. Pada penelitian ini, kapasitas penukar ion dari kolom monolit diukur melalui metode *breakthrough* dengan melewati air kemudian CuSO_4 10 mM ke dalam kolom dengan laju alir 4 $\mu\text{L}/\text{menit}$. Kapasitas penukar ion dihitung berdasarkan waktu *breakthrough*. Kurva *breakthrough* dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Kurva *breakthrough* kolom monolit *methacrylate based-polymer* penukar anion. Kolom = 80 mm, 0,32 mm i.d. x 0,45 mm o.d., fase gerak = CuSO_4 10 mM, laju alir = 4 $\mu\text{L}/\text{menit}$, detektor = UV 210 nm, 1000 mV = 0,001 Abs.

Dari kurva *breakthrough* didapatkan waktu *breakthrough* 26,4 menit sehingga kapasitas penukar ion dari kolom monolit adalah 82,10 mmol/mL. Semakin tinggi nilai kapasitas penukar ion, maka semakin banyak jumlah gugus fungsi yang berperan dalam proses pertukaran ion.

SIMPULAN

Kolom monolit dibuat pada *fused-silica capillary* (80 x 0,32 mm d.d.) dengan reaksi polimerisasi *in situ* menggunakan glisidil metakrilat sebagai monomer; etilen dimetakrilat sebagai *crosslinker*; 1-propanol, 1,4-butanadiol, dan air sebagai porogen; trimetilamin sebagai modifier. Bentuk morfologi permukaan kolom monolit padat dan polimer yang terbentuk menempel dengan baik pada dinding dalam *fused silica capillary* yang digunakan. Partikel-partikel kecil yang tersebar memadati kolom monolit diperkirakan memiliki ukuran partikel sekitar 0,67 μm . Dari hasil FT-IR diperkirakan bahwa di dalam kolom monolit telah terjadi reaksi antara trimetilamin dengan C-O-C (epoksi) dari monomer menghasilkan senyawa amina dengan amina kuarterner sebagai gugus penukar anion. Kolom monolit memiliki kestabilan mekanik yang baik dengan permeabilitas sebesar $9,88 \times 10^{-7}$ mL/m dan kapasitas penukar ion sebesar 82,10 mmol/mL.

UCAPAN TERIMA KASIH

Peneliti mengucapkan terima kasih kepada *Japan Student Services Organization* (JASSO) untuk beasiswa yang telah diberikan dalam pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Alothman, Z. A., A. Aqel, H. A. Al abdoelmoneim, A. Y. Badjah-Hadj-Ahmed dan A. A. Al-Warthan. 2011. Preparation and evaluation of long chain alkyl methacrylate monoliths for capillary chromatography. *Chromatographia*, 74 :1-8.
- Amin, M., L.W. Lim dan T. Takeuchi. 2005. Peak parking technique for the simultaneous determination of anions and cations. *Anal. Bioanal. Chem.*, 381 : 1426-1431.
- Bruchet, A., V. Dugas, C. Mariet, F. Goutelard dan J. Randon. 2011. Improved chromatographic performances of glycidyl methacrylate anion-exchange monolith for fast nano-ion exchange chromatography. *J. Sep. Sci.*, 34 : 2079-2087.
- Chen, M. L., L.M. Li, B.F. Yuan, Q. Ma, Y.Q. Feng. 2012. Preparation and characterization of methacrylate-based monolith for capillary hydrophilic interaction chromatography. *J. Chromatogr. A*, 1230 : 54-60.
- Fan, Y., Y. Q. Feng, S. L. Da, Z. G. Shi. 2004. Poly (methacrylic acid-ethylene glycol dimethacrylate) monolithic capillary for in-tube solid phase microextraction coupled to high performance liquid chromatography and its application to determination of basic drugs in human serum. *Anal. Chim. Acta*, 523 :251-258.
- Gu, C., L. Lin, X. Chen, J. Jia, J. Rend dan N. Fang. 2007. Fabrication of a poly(styrene-octadecene-divinylbenzene) monolithic column and its comparison with poly(styrene-divinylbenzene) monolithic column for the separation of protein. *J. Sep. Sci.*, 30 : 1005-1012.
- Hutchinson, J.P., E.F. Hilder, M. Macka, N. Avdalovic dan P.R. Haddad. 2006. Preparation and characterization of anion-exchange latex-coated silica monoliths for capillary electrochromatography. *J. Chromatogr. A*, 1109 : 10-18.

- Lim, W.L., J. Jin dan T. Takeuchi. 2003. Determination of inorganic anions in natural water by microcolumn chromatography with on-column enrichment. *Anal. Sci.*, 19 : 447-449.
- Munaf, E., R. Zein, T. Takeuchi dan T. Miwa. 1996. Microcolumn ion chromatography of inorganic anions using bovine serum albumin stationary phase with indirect photometric detection. *Chromatographia*, 43 : 304-308.
- Nischang, I. dan O. Bruggemann. 2010. On the separation of small molecules by means of nano-liquid chromatography with methacrylate-based macroporous polymer monoliths. *J. Chromatogr. A*, 1217 : 5389-5397.
- Svobodova, A., T. Krizek, J. Sirc, P. Salek, E. Tesarova, P. Coufal dan K. Stulik. 2011. Monolithic columns based on a poly(styrene-divinylbenzene-methacrylic acid) copolymer for capillary liquid chromatography of small organic molecules. *J. Chromatogr. A*, 1218 : 1544-1547.
- Takahashi, M., T. Hirano, S. Kitagawa, dan H. Ohtani. 2012. Separation of small inorganic anions using methacrylate-based anion-exchange monolithic column prepared by low temperature UV photo-polymerization. *J. Chromatogr. A*, 1232 : 123-127.
- Takeuchi, T. 1996. *Advances in liquid chromatography : microcolumn liquid chromatography*. World Scientific. Singapur.
- Takeuchi, T., Safni, T. Miwa, Y. Hashimoto dan H. Moriyama. 1998. Ion chromatography using anion exchangers modified with heparin. *Analisis*, 26 : 61-64.
- Takeuchi, T., Safni, T. Miwa, Y. Hashimoto dan H. Moriyama. 1999. Ion chromatography using anion exchangers modified with dextran sulfate. *Chromatographia*, 50 : 70-74.
- Wang, N., S. He dan Y. Zhu. 2012. Low level bromated analysis by ion chromatography on a polymethacrylate-based monolithic column followed by a post-column reaction. *Eur Food Res. Technol.*, 235: 685-692.
- Watanabe, Y., T. Ikegami, K. Horie, T. Hara, J. Jaafar dan 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. Chromatogr. A*, 1216 : 7394-7401.
- Zein, R., E. Munaf, T. Takeuchi dan T. Miwa. 1996. Microcolumn ion chromatography of inorganic UV-absorbing anions using bovine serum albumin as stationary phases. *Anal. Chim. Acta*, 335 : 261-266.