

Prekonsentrasi Dan Analisis Senyawa Renik Fenol Pada Sampel Perairan: Optimasi Kinerja Adsorben Pada Ekstraksi Padat-Cair

Armid¹⁾

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

Abstract

Dissolved phenol in aquatic system has potential risk on human health. Accordingly, quantification of phenol compound presents in aquatic samples by improved-method is of significantly required in the field of Environmental Chemistry. This study aims to evaluate the usefulness of Sep Pak C18 cartridge as the adsorbent of phenol compound prior to analyzed by Gas Chromatography. Study is focused on the sample pH and flow rate optimization to gain the best performance of cartridge. Results indicated that adjusting the pH of 1-2 and the flow rate of 5 ml/minute of sample was highly recommended. Such a method is relatively accurate within the range of concentration 1.2 ppb □ 15 ppm of dissolved phenol, thus it may be considered as an alternative method to analyze phenol which exists within trace level in the aquatic systems. The method has been successfully applied to analyze phenol in seawater samples from Losari Beach, Makassar.

Key words : Phenol, Adsorbent, Sep Pak C18, solid-liquid extraction

Received : 14 September 2011

Accepted : 21 October 2011

Abstrak

Kandungan berlebih senyawa fenol pada lingkungan perairan mempunyai potensi untuk membahayakan kesehatan manusia. Oleh karena itu analisis kuantitatif fenol dan pengembangan metodenya merupakan salah satu kajian penting dalam bidang Kimia Lingkungan. Tujuan penelitian ini adalah untuk melakukan optimasi pH dan laju alir sampel yang diaplikasikan pada adsorben Sep Pak C18 sebagai media penyerap fenol sebelum dianalisis dengan kromatografi gas. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penyerapan fenol dari sampel perairan optimum pada pH 1-2 dengan laju alir 5 ml/menit. Metode ini relatif akurat dengan limit deteksi 1,2 ppb dan batas konsentrasi yang dapat dideteksi adalah 15 ppm. Ekstraksi padat-cair dengan menggunakan adsorben Sep Pak C18 dapat dipandang sebagai salah satu metode alternatif untuk melakukan analisis fenol yang terlarut dalam jumlah sangat kecil pada sampel perairan. Metode ini telah berhasil diaplikasikan untuk menentukan kadar fenol yang terkandung pada sampel perairan Pantai Losari, Makassar.

Kata kunci : Fenol, adsorben, Sep Pak C18, ekstraksi padat-cair

Diterima: 14 September 2011

Disetujui untuk dipublikasikan: 21 Oktober 2011

*Penulis Korespondensi/Telp. +62 401 3191929 Fax. +62 401 3190496

E-mail: armid04@yahoo.com

1. Pendahuluan

Fenol merupakan komponen senyawa yang seringkali dihasilkan sebagai residu dari kegiatan industri. Senyawa ini digunakan dalam beberapa proses industri seperti pabrik plastik, obat-obatan, antioksidan dan juga pestisida [1]. Fenol juga banyak digunakan sebagai bahan kebutuhan sehari-hari sebagai bahan pembersih, deodoran dan desinfektan [2] sehingga sangat potensial untuk terbuang ke lingkungan air. Keberadaan fenol dalam lingkungan air menimbulkan masalah yang serius karena fenol dapat mengalami klorinasi menghasilkan senyawa karsinogenik seperti 2,4,6-triklorofenol dan 2,4-diklorofenol yang diduga dapat mengganggu kelenjar endokrin. Selain itu kehadiran fenol khususnya 2,4-diklorofenol dan 2,6-diklorofenol juga dapat menyebabkan bau dalam air [3]. Mengingat bahaya yang ditimbulkan oleh fenol terhadap lingkungan perairan, maka metode analisis kuantitatif fenol secara akurat sangat penting untuk dikembangkan.

Masalah utama yang dihadapi dalam penentuan fenol adalah rendahnya konsentrasi zat ini dalam perairan dan sering berada pada limit deteksi dari peralatan yang tersedia. Teknik

pemekatan konsentrasi berbasis ekstraksi merupakan salah satu cara untuk mengatasi masalah ini. Ekstraksi cair-cair pada awalnya dipandang cukup memadai, cara ini hanya memerlukan corong pisah dan menggunakan pelarut. Namun, ekstraksi ini memerlukan pelarut organik yang sangat banyak yang residunya dapat membahayakan lingkungan. Oleh sebab itu dikembangkan lagi cara baru yaitu ekstraksi padat-cair, yaitu teknik preparasi sampel secara kromatografik yang dipakai untuk pemisahan, pemekatan dan pemurnian senyawa kimia dari larutan [4]. Ada beberapa keuntungan cara ini dibandingkan dengan ekstraksi pelarut yaitu mengurangi penggunaan pelarut yang berbahaya, lebih sedikit memerlukan waktu, dapat menghindari terbentuknya emulsi, dan dapat dilakukan otomatisasi [5]. Untuk mengambil komponen yang diinginkan maka perlu digunakan pelarut yang selektif terhadap komponen tersebut, sehingga selain dengan maksud untuk pemekatan juga berfungsi sebagai pemisahan dan pemurnian [6].

Dalam ekstraksi padat-cair, sampel ditahan atau diserap oleh suatu adsorben kemudian didesorpsi dengan cara elusi. Pemilihan fasa padat (adsorben) adalah faktor yang sangat

menentukan karena fasa padat merupakan inti dari metode ekstraksi ini yang prinsipnya mirip dengan kolom dalam kromatografi. Untuk mengekstraksi fenol dalam air dengan menggunakan metode ekstraksi padat-cair telah dikembangkan beberapa fasa padat dengan nama dagang diantaranya adalah graphitized carbon black (GCB) [7], Asetil-PS-DVB [8], Amberlit XAD-2, XAD-4, Oktadesil Si-100, Tenax, Polimer Rp-18 [9], C18 [1], Carbograph-4, Carbograph-5 [10], PLR-PS, Eviro-chrom P, dan LIChrrolutEN [11].

Penelitian ini dimaksudkan untuk melakukan ekstraksi padat-cair dengan menggunakan cartridge Sep Pak C18 untuk mengekstraksi fenol dari dalam sampel perairan. Kajian difokuskan pada optimasi pH dan laju alir sampel air untuk menghasilkan kerja cartridge yang maksimal dan analisis fenol dengan kromatografi gas. Metode yang telah dioptimasi kemudian diaplikasikan pada sampel air laut yang berasal dari Pantai Losari, Makassar.

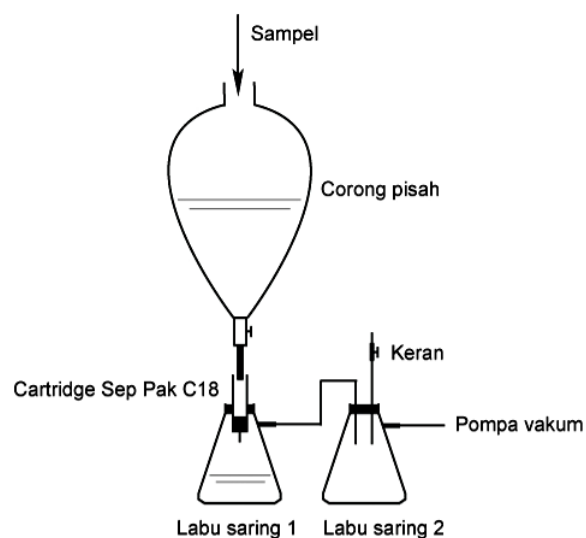
2. Bahan dan Metode

2.1 Alat dan bahan

Peralatan gelas laboratorium yang digunakan adalah corong pisah, labu ukur, beker gelas berbagai ukuran, pipet volume, pipet tetes, dan erlenmeyer

bercucuk. Pemekatan konsentrasi fenol dilakukan dengan seperangkat alat yang diset dan dihubungkan dengan Cartridge Sep Pak C18 (Waters Ltd.) dan pompa vakum (Guangdong Vacuum 2X-05, China) (Gambar 1). Instrumentasi pengukuran berupa pH meter (TOA Electronic, Japan) dan Kromatografi Gas (Hitachi, Japan).

Bahan yang digunakan adalah buatan Merck kecuali dinyatakan lain: fenol, HNO₃, metanol, etanol, dietileter, aseton dan kloroform.



Gambar 1. Rangkaian peralatan adsorpsi fenol pada cartridge Sep Pak C18

2.2 Pembuatan larutan standar

Larutan standar fenol 1000 ppm dibuat dengan cara melarutkan 1 gram fenol ke dalam labu ukur 1 liter kemudian diencerkan dengan akuabides sampai volume tepat 1 liter. Untuk memperoleh larutan kerja yang konsentrasinya lebih kecil dibuat dengan cara mengencerkan

larutan standar 1000 ppm ini. Catatan: larutan kerja harus selalu dibuat dalam keadaan baru.

2.3 Aktivasi cartridge Sep Pak C18

Sebelum digunakan untuk pemekatan kadar, cartridge Sep Pak C18 diaktivasi terlebih dahulu dengan cara mengalirinya berturut-turut dengan 10 ml HCl 2M, 10 ml akuabides, dan 10 ml metanol. Aktivasi ini bertujuan untuk mengaktifkan situs aktif (gugus Si-OH) yang terdapat pada cartridge.

2.4 Optimasi pH

Dibuat 5 seri larutan fenol 0,5 ppm dengan volume masing-masing 250 ml dengan variasi pH 1, 3, 5, 7 dan 9 melalui penambahan HCl atau HNO₃. Masing-masing larutan fenol dialirkan ke Sep Pak C18 dengan laju alir 5 ml/menit. Fenol yang teradsorpsi dielusi dengan metanol dan kemudian eluat dianalisa menggunakan Kromatografi Gas. Data yang diperoleh ditampilkan dalam bentuk grafik guna menggambarkan seberapa jauh variabel pH berpengaruh terhadap ekstraksi fenol. Penggunaan Kromatografi Gas diawali dengan optimasi laju alir gas pembawa dan suhu kolom.

2.5 Optimasi laju alir

Sebanyak 5 seri larutan fenol 0,5 ppm dengan volume masing-masing 250

ml dibuat pada pH optimum. Masing-masing larutan dialirkan ke Sep Pak C18 dengan variasi laju alir 2, 4, 6, 8, 10 ml/menit. Fenol yang teradsorpsi dielusi dengan metanol dan kemudian eluat dianalisa menggunakan Kromatografi Gas. Data yang diperoleh ditampilkan dalam bentuk grafik guna menggambarkan seberapa laju alir sampel berpengaruh terhadap ekstraksi fenol menggunakan cartridge Sep Pak C18.

2.6 Analisis konsentrasi fenol

Konsentrasi fenol dianalisis menggunakan alat Kromatografi Gas (Hitachi, Japan) dengan menggunakan kolom Carbowax 20 (panjang 2 m), fasa gerak gas nitrogen dan detektor ionisasi nyala (Flame Ionization Detector). Penentuan konsentrasi dilakukan melalui kurva kalibrasi standar. Untuk mengetahui *figure of merits* dari metoda yang dikembangkan dilakukan analisis regresi linear ($p < 0.05$).

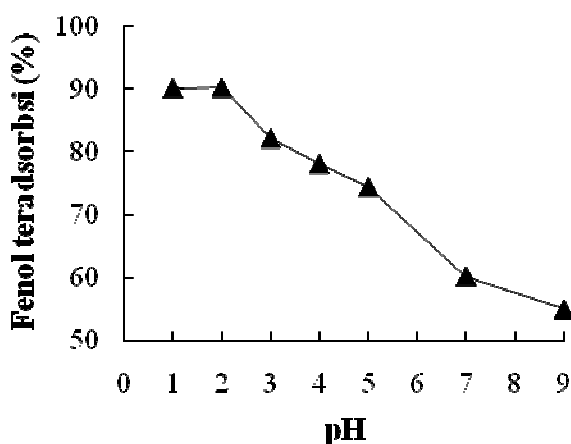
2.7 Aplikasi pada sampel air alami

Metode pengukuran fenol yang telah dioptimasi diaplikasikan pada sampel air laut yang berasal dari Pantai Losari, Makassar. Sampling dilakukan secara acak (*random sampling*) dengan metode *grab* di 8 lokasi yang berada di sekitar monument anjungan Pantai Losari.

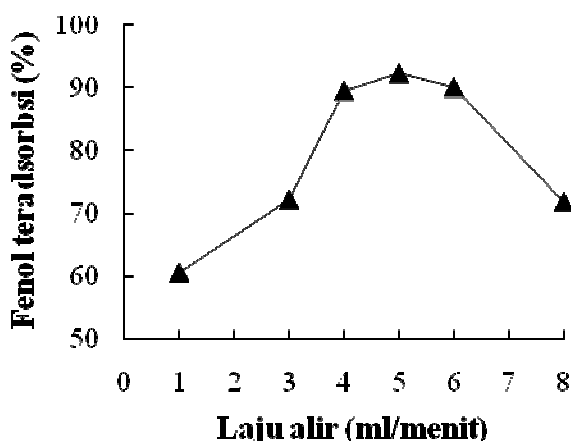
Sampel air laut sebanyak 5 liter diset pada pH optimum, kemudian di alirkan pada Sep Pak C18 dengan laju alir optimum. Fenol yang teradsorbsi dielusi dengan metanol dan eluat dianalisa menggunakan Kromatografi Gas

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Hasil Pengamatan



Gambar 2. Pengaruh pH terhadap persentasi fenol teradsorbsi



Gambar 3. Pengaruh laju alir sampel terhadap persentasi fenol teradsorbsi

Tabel 1. Konsentrasi fenol di sepanjang anjungan Pantai Losari ($n = 3$; $p < 0,05$)

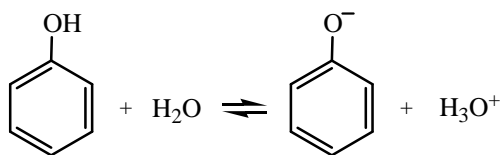
Lokasi	Konsentrasi Fenol (ppb)	SD
1	4,923	0,012
2	2,321	0,013
3	3,312	0,012
4	3,911	0,011
5	2,789	0,011
6	3,111	0,014
7	4,165	0,012
8	3,889	0,011

3.2 Pembahasan

Keberadaan senyawa fenol yang larut dalam lingkungan perairan alami sangat penting mendapat perhatian serius disebabkan sifat toksik yang tinggi dari senyawa ini. Pengembangan metode pengukuran senyawa fenol harus terus ditumbuhkembangkan oleh para ahli lingkungan untuk menciptakan metode pengukuran yang relatif lebih cepat dan dengan akurasi yang tinggi. Ekstraksi padat-cair merupakan salah satu dari banyak metode analisis yang menawarkan akurasi yang baik namun harus didukung dengan teknik preparasi adsorben yang mumpuni. Penelitian ini merupakan salah satu langkah awal untuk mengaplikasikan penggunaan adsorben Sep Pak C18 dengan fokus utama pada optimasi pH dan laju alir sampel yang akan dianalisis.

pH larutan sampel merupakan faktor penting yang akan mempengaruhi

keberhasilan metode pengukuran disebabkan karena keberadaan fenol yang terlarut dalam air sangat dipengaruhi oleh pH medium (Gambar 4). Jika pH larutan dinaikkan maka keseimbangan akan bergeser ke kanan sehingga konsentrasi fenol dalam bentuk ionik akan meningkat. Gambar 2 memperlihatkan profil perubahan jumlah fenol yang teradsorpsi pada cartridge Sep Pak C18 dengan pH sampel yang berbeda.



Gambar 4. Reaksi kesetimbangan fenol dalam air

Sebanyak ~90% fenol akan teradsorpsi dengan maksimum pada kisaran pH 1-2 dari larutan sampel. Di atas pH 2, fenol yang teradsorpsi semakin menurun. Hal ini mengindikasikan bahwa sampel yang akan dianalisis dengan metode ini wajib menjaga pH mediumnya pada kisaran pH 1-2.

Proses adsorpsi pada sistem padat-cair didasarkan pada sifat polaritas dari adsorben dan molekul yang akan dianalisa. Permukaan adsorben yang bersifat polar akan mengikat molekul yang sifatnya polar, demikian juga dengan adsorben yang bersifat non polar akan mengikat molekul yang bersifat non

polar. Pada fenol terdapat gugus polar (hidroksil) dan gugus non polar (fenil), sedangkan pada cartridge Sep Pak C18 terdapat gugus silan (Si-O), sehingga interaksi yang mungkin terjadi adalah interaksi ikatan hidrogen. Dengan berkurangnya konsentrasi fenol dalam bentuk molekul, maka jumlah fenol yang teradsorb semakin berkurang dikarenakan ikatan hidrogen hanya terjadi pada fenol dalam bentuk molekul. Di samping itu, penahanan relatif dari suatu zat terlarut pada adsorben berbanding terbalik dengan kelarutannya. Adanya fenol dalam bentuk ionik (ion fenolat) akan menaikkan kelarutannya dalam air karena interaksi antara muatan negatif dari fenolat dengan kutub positif dari atom H dalam air lebih kuat daripada ikatan hidrogen yang terbentuk antara molekul fenol dengan air. Oleh sebab itu, jika pH dinaikkan maka kelarutan fenol dalam air (atau konsentrasi fenol dalam bentuk ionik) akan meningkat, namun fenol yang teradsorb akan berkurang. Schmidt dkk [8] melaporkan bahwa dalam ekstraksi fenol yang menggunakan fasa padat resin polimer yang dimodifikasi penting untuk menjaga sistem pada pH 2 untuk memastikan bahwa semua fenol berada dalam bentuk molekulnya.

Demikian halnya adalah laju alir yang sangat mempengaruhi jumlah fenol yang dapat teradsorb. Hal ini erat kaitannya dengan waktu kontak antara fenol dengan cartridge Sep Pak C18; semakin besar laju alirnya maka waktu kontak akan semakin pendek sehingga jumlah fenol yang teradsorpsi akan menurun. Pada penelitian ini, laju alir untuk menghasilkan fenol yang teradsorpsi dengan tinggi dicapai pada laju alir 5 ml/menit (Gambar 3). Laju alir sangat dipengaruhi oleh fasa padat (adsorben) yang digunakan dan untuk mendapatkan laju alir yang maksimum pengecekan pada interval laju alir dari yang terendah hingga harga yang diperkirakan maksimal sangat penting untuk dilakukan.

Tabel 1 memperlihatkan kadar fenol yang terlarut di sekitar Pantai Losari yang dianalisis berdasarkan kurva kalibrasi dan Tabel 2 memperlihatkan nilai-nilai *figure of merits* dari kurva kalibrasi berdasarkan data larutan standar hasil analisis Kromatografi Gas dengan menggunakan metode yang telah dioptimasi.

Tabel 2. Hasil analisis kurva kalibrasi

Persamaan regresi	: $y = 76,144x - 0,0113$
Koefisien korelasi	: 0,998
Lereng kurva	: $76,144x \pm 0,529$
Titik potong kurva	: $0,0113 \pm 0,0025$
Limit deteksi	: 1,2 ppb

Kisaran konsentrasi : 0,0012 – 15 ppm

Hasil penelitian menunjukkan bahwa kadar fenol terlarut di perairan Pantai Losari berada pada range 2~5 ppb.

4. Kesimpulan

Sep Pak C18 merupakan adsorben yang layak dipakai untuk pemekatan fenol pada aplikasi sampel-sampel perairan dengan metode ekstraksi padat-cair. Untuk mendapatkan hasil analisis yang maksimal, pH larutan sampel dipertahankan pada kisaran 1~2 dan laju alir sampel diatur pada kecepatan 5 ml/menit. Dengan prosedur ini, kisaran konsentrasi yang bisa terukur ($p < 0,05$) adalah 1,2 ppb – 15 ppm.

5. Pustaka

- Galceran, M.T., dan Jauregui, O., 1995, Determination of Phenol in Sea Water by Liquid Chromatography with Electrochemical Detection after Enrichment by Using SPE Cartridge and Disk, *Anal Chim. Acta*, 304, 75-84.
- Golgerank, L.R., 1990, *Toxicologic Emergencis*, Fourth Editions,

- Prentice-Hall International Inc., New York.
3. Nukatsuka, I., Nakamura, S., Watanabe, K., dan Ohzeki., 2000, Determination of Phenol in Tap Water and River Water samples by Solid-Phase Spectrophotometry, *Anal. Sci.*, 16, 269–273.
 4. Wells, M.J.M., Rener D.D., dan Wells-Knecty, C.W., 1994, Development and Optimization of a Solid Phase Extraction Scheme for Determination of the Pesticide Metribuzine, Antrazine, Metachlor, and Esfenvalerate in Agricultural Runoff Water, *J. Chromatogr. A.*, 659, 337–348.
 5. Johnson, W.E., Fendinger, N.J., dan Plimmer J.R., 1991, Solid-Phase Extraction of Pesticide from Water : Possible Interferences from Dissolved Organic Material, *Anal. Chem.*, 63, 1510–1513.
 6. Manes, G.F., Molto, J.C., dan Pico, Y., 1993, Solid-Phase Extraction in Multi Residu Pesticide Analysis of Waaater, *J. Chromatogr. A.*, 642, 135–161.
 7. Borra, C., Corcia, A.D., Marchetti, M., dan Samperi, R., 1986, Evaluation of Graphitized Carbon Black Cartridge for Rapid Organic Trace Enrichment from Water : Application to Priority Pollutan Phenols, *Anal Chem.*, 58, 2048–2052.
 8. Schmidt, L., Sun, J.J., Fritz J., Hagen, D.F., Markell, C.G., dan Wisted, E.E., 1993, Solid-Phase Extraction oh Phenols Using Membranes Loaded with Modified Polymeric Resin, *J. Chromatogr. A.*, 641, 57–61.
 9. Makuch, B., gazda, K., dan Kaminski, M., 1993, Determination of Phenol and Monochlorophenols in Water by Reversed-Phase Liquid Chromatography, *Anal. Chim. Acta*, 284, 53–58.
 10. Grescenzi, C., 1996, Evaluation of Two New Examples of Graphitized Carbon Blacks for Use in Solid-Phase Extraction Cartridge, *J. Chromatogr. A.*, 733, 41–55.
 11. Masque, N., Galia, M., Marce, R. M., dan Borrull, f., 1997, Solid –Phase Extraction of Phenols and Pesticides in Water with a Modified Polymeric Resin, *Analyst*, 122, 425–428.