

OPTIMASI CARRIER GAS UNTUK GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETER (GC-MS) MENGGUNAKAN HIDROGEN SEBAGAI ALTERNATIF HELIUM

Muhammad Rizki Maulana Suherman¹⁾, Kudrat Sunandar¹⁾, Sidik Marsudi¹⁾

1) Program Studi Teknik Kimia Institut Teknologi Indonesia

E-mail: mrsuherman2373@gmail.com

Abstrak

Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC-MS) merupakan suatu alat instrument laboratorium yang saat ini banyak digunakan hampir di semua bidang industri, dari mulai industri farmasi, makanan, minyak dan gas, hingga industri kimia. Operasional GC-MS membutuhkan carrier gas helium yang berfungsi sebagai pembawa sampel untuk dipisahkan di dalam kolom pemisah yang kemudian dideteksi oleh detektor. Helium merupakan gas alam yang keberadaannya saat ini sudah langka karena hanya dapat diproduksi dengan pertambangan gas alam sehingga menjadikan helium gas non-renewable. Pada penelitian ini dilakukanlah studi untuk menggantikan helium dengan hidrogen sebagai carrier gas GC-MS. Pengujian yang dilakukan untuk mengetahui kelayakan hidrogen sebagai carrier gas GC-MS ini antara lain dilakukan Uji Tuning Performance terhadap sistem GC-MS, Uji Kesesuaian Sistem GC-MS, Uji Linearitas, Uji Kadar Sampel, serta menganalisis perbedaan biaya analisis antara menggunakan carrier gas helium dan hidrogen. Hasil penelitian menunjukkan bahwa hidrogen mampu memenuhi syarat untuk semua parameter pengujian, meskipun terjadi penurunan sensitivitas, dengan melakukan penyesuaian metode operasional penurunan sensitivitas ini dapat teratasi. Serta, penggunaan hidrogen ini mampu menghemat biaya analisis hingga 75%. Berdasarkan hasil ini, hidrogen dinyatakan layak digunakan sebagai alternatif gas pembawa helium pada GC-MS, terutama untuk laboratorium yang memerlukan efisiensi biaya, dengan tetap memperhatikan aspek keselamatan dan pengaturan sistem gas yang tepat.

Kata kunci: GC-MS, Carrier gas, Helium, Hidrogen.

Pendahuluan

Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC-MS) merupakan salah satu instrumen yang penggunaannya sangat luas di berbagai jenis industri, seperti industri farmasi, makanan, minuman dan masih banyak lagi. Dalam penggunaan instrumen GC-MS diperlukan salah satunya keberadaan Carrier gas atau gas pembawa yang berfungsi sebagai media untuk membawa analit dalam suatu sampel hingga nantinya dapat dideteksi di dalam sistem GC-MS. Carrier gas ini umumnya bersifat inert dan murni, artinya gas ini tidak akan bereaksi dengan analit maupun matriks di dalam sampel sehingga tidak akan mengganggu hasil analisa yang didapatkan. Saat ini, Carrier gas yang sering digunakan adalah helium (He), helium yang bersifat inert, memiliki tingkat pemisahan yang baik, dan juga aman digunakan menjadi alasan mengapa hingga saat ini helium menjadi pilihan nomor satu sebagai Carrier gas GC-MS.

Helium adalah elemen kedua terbesar yang ada di alam semesta, jumlahnya mencapai 23% dari total elemen penyusun alam semesta, namun di bumi gas helium merupakan gas yang langka [1]. Helium yang dapat diproduksi saat ini kebanyakan bersumber dari deposit gas alam, hal ini karena gas helium yang berada di atmosfer sulit untuk diambil dikarenakan berat molekul helium yang sangat ringan sehingga mudah menguap ke atmosfer dan hilang ke luar angkasa dengan bebas. Gas helium di kerak bumi dihasilkan dari peluruhan radioaktif dari beberapa elemen berat seperti thorium dan uranium, proses peluruhan ini memerlukan waktu yang sangat lama. Oleh karena itu, bukan tidak mungkin dalam beberapa tahun kedepan produksi gas helium akan berkurang drastis dan menjadi gas yang langka di pasaran.

Akibat ancaman kelangkaan helium ini, maka dibutuhkan alternatif gas lain untuk digunakan sebagai Carrier gas, salah satu contohnya yaitu gas hidrogen (H₂). Sifat hidrogen yang inert serta memiliki resolusi pemisahan yang cukup bagus menjadikan hidrogen alternatif gas yang cukup baik untuk menggantikan helium. Ketersediaan hidrogen yang melimpah menjadi alasan lain mengapa gas ini sangat direkomendasikan sebagai alternatif [2].

Studi Pustaka

GC-MS (*Gas Chromatography Mass Spectrometer*) atau Kromatografi Gas-Spektrometer Massa merupakan suatu alat instrumen analitik yang menggabungkan fungsi *gas chromatography* (GC) dan *mass spectrometer* (MS) [3]. *Gas chromatography* (GC) merupakan suatu teknik analisis yang menerapkan prinsip kromatografi, yaitu pemisahan suatu senyawa dari campuran berdasarkan titik didih dan perbedaan adsorpsi terhadap fase diam yang digunakan (*stationery phase*). *Mass spectrometer* (MS) merupakan detektor yang dipasangkan dengan GC yang dapat mengidentifikasi jumlah senyawa (kuantitatif) maupun mengidentifikasi jenis senyawa (kualitatif) dari hasil pemisahan GC. Informasi yang didapatkan dari hasil pembacaan suatu senyawa dengan menggunakan MS berupa berat molekul serta struktur molekul dari senyawa yang belum diketahui (*Unknown compounds*). Suatu fase gerak yang berbentuk gas mengalir dibawah tekanan yang terkontrol melewati pipa-pipa yang dipanaskan, campuran senyawa (sampel) diinjeksikan melalui suatu portal injeksi (Injektor), kemudian fase gerak akan membawa sampel melalui sebuah kolom yang disalut dengan fase diam cair atau dikemas dengan fase diam cair yang disalut pada suatu penyangga padat. Kolom ini dijaga atau diprogram bertahap suhunya menggunakan oven yang dikontrol dengan *software*, ketika di dalam kolom, terjadi pemisahan antar komponen yang bergantung pada lamanya waktu relatif yang dibutuhkan oleh masing-masing komponen terhadap fase diam dalam kolom [4].

Helium merupakan gas alam yang paling ringan. Secara fisik tidak berwarna, tidak berbau, tidak berasa, dan tidak beracun. Gas helium merupakan gas yang langka di bumi, hanya ada sekitar 0,000524% jumlah helium yang ada di atmosfer bumi. Alasan mengapa gas helium menjadi langka dikarenakan sifat helium yang sangat ringan, sehingga akan sangat mudah menguap dan hilang ke atmosfer lalu ke ruang angkasa, sehingga gravitasi bumi sekalipun tidak mampu untuk menarik gas helium ini. Selain keberadaannya di atmosfer bumi, gas helium banyak ditemukan juga dalam deposit gas alam dengan jumlah sekitar 0,008 ppm berat helium. Helium dalam deposit gas ini banyak ditemukan dibawah kerak bumi, helium dibawah kerak bumi ini dihasilkan dari proses peluruhan elemen-elemen radioaktif seperti thorium dan uranium. Proses peluruhan ini memakan waktu yang sangat lama dengan kondisi lingkungan tertentu. Helium yang dihasilkan di kerak bumi inilah yang banyak ditambang dan digunakan untuk berbagai keperluan salah satunya digunakan sebagai *Carrier gas* GC-MS.

Hidrogen merupakan unsur teringan dan unsur kimia yang paling sederhana dengan satu proton dan satu elektron. Hidrogen berbentuk gas dan memiliki sifat fisik tidak berwarna, tidak berbau, dan mudah terbakar. Hidrogen merupakan salah satu gas yang keberadaannya sangat melimpah di bumi. Hidrogen dapat dihasilkan juga menggunakan proses yang mudah, salah satunya menggunakan elektrolisis air. Elektrolisis air dilakukan dengan memberikan tegangan listrik sehingga molekul hidrogen dalam air akan terpisah dan menjadi gas hidrogen dan oksigen. Dengan mudahnya menghasilkan hidrogen, menjadikan hidrogen ini sebagai gas yang dapat diperbaharui atau *renewable gas*. Namun, terlepas dari mudahnya mendapatkan gas hidrogen ini terdapat kekurangan dari gas hidrogen yaitu dalam proses penyimpanannya, sifat hidrogen yang tidak berbau dan tidak berwarna menjadikan hidrogen akan sulit dideteksi jika terjadi kebocoran dan memudahkan terjadinya kebakaran bahkan ledakan. Sifat hidrogen yang inert menjadikan hidrogen sebagai salah satu alternatif dari penggunaan helium sebagai *Carrier gas* dalam GC-MS. Salah satu keunggulan dari hidrogen dibanding helium yaitu hidrogen dapat mempercepat waktu analisa dan memiliki resolusi pemisahan yang cukup baik [5].

Metodologi Penelitian

Pembuatan Baku Standar Etilen Glikol (EG) dan Dietilen Glikol (DEG)

Pembuatan standar etilen glikol dan dietilen glikol ini diawali dengan dibuat masing-masing larutan baku induknya. Larutan baku induk etilen glikol dibuat dengan cara ditimbang kurang lebih 100 mg standar etilen glikol, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL, selanjutnya ditambahkan pelarut methanol sebanyak 50 mL, dilakukan sonikasi dengan alat sonikator selama

5 – 10 menit hingga etilen glikol terlarut sempurna. Kemudian diencerkan hingga 100 mL dan dihomogenkan. Untuk larutan baku dietilen glikol, pembuatannya sama seperti pembuatan larutan baku induk etilen glikol. Sehingga didapatkan dua larutan standar induk yaitu standar induk etilen glikol 1000 ppm dan standar induk dietilen glikol 1000 ppm.

Pembuatan Kurva Linearitas Etilen Glikol dan Dietilen Glikol

Larutan baku EG-DEG kemudian diencerkan dan dibuat menjadi deret standar atau kurva linearitas dengan konsentrasi 6, 8, 10, 12, dan 14 ppm (standar baku EG dan DEG dicampurkan dalam satu labu ukur 100 mL). Setelah didapatkan deret standar campuran EG dan DEG, selanjutnya deret standar tersebut disaring dengan menggunakan filter membrane PTFE 0,45 μ m ke dalam vial GC-MS.

Pembuatan Larutan Sampel Obat OBH Merk “X”

Larutan sampel dibuat dengan cara ditimbang kurang lebih 5 g sampel, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL. Kemudian ditambahkan pelarut methanol 30 mL dan disonikasi hingga larut selama 5 menit. Diencerkan dengan methanol hingga 50 mL, kemudian disaring dengan membrane filter PTFE 0,45 μ m ke dalam vial GC-MS.

Pengukuran dengan GC-MS

Dilakukan *Tuning Performance* pada sistem GC-MS untuk mengetahui sistemnya sudah, lalu diinjeksikan larutan baku EG-DEG 10 ppm sebanyak 6 replikasi injeksi untuk Uji Kesesuaian Sistem (UKS), larutan kurva linearitas EG-DEG untuk Uji Linearitas, dan juga larutan sampel obat sirup sebanyak 2 replikasi injeksi. Proses injeksi dilakukan dengan dua sistem GC-MS yang berbeda, yaitu sistem dengan *carrier gas* helium dan sistem dengan *carrier gas* hidrogen.

Hasil dan Pembahasan

Tabel 1. Perbandingan Hasil Pengujian Antara *Carrier Gas* Helium dan Hidrogen

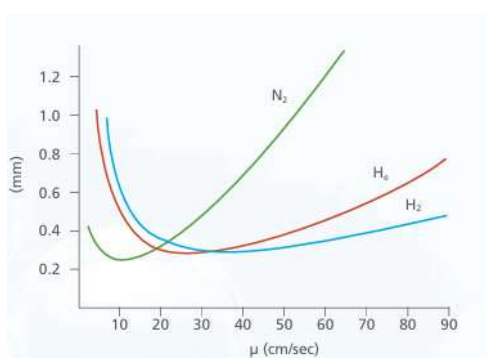
Parameter	Helium	Hidrogen	Keterangan
<i>Tuning Performance</i>	Sistem GC-MS OK	Sistem GC-MS OK	-
Uji Kesesuaian Sistem (UKS)			
Waktu retensi (menit)	EG : 7,7860	EG : 7,7650	Hasil merupakan rata-rata dari 6 replikasi injeksi standar EG-DEG 10 ppm.
	DEG : 14,7740	DEG : 14,7700	
Keterulangan waktu retensi (%RSD)	EG : 0,02%	EG : 0,05%	
	DEG : 0,01%	DEG : 0,01%	
Keterulangan Area Kromatogram (%RSD)	EG : 3,76%	EG : 3,99%	
	DEG : 0,78%	DEG : 0,78%	
Sensitivitas (S/N)	EG : 120,39	EG : 105,06	
	DEG : 147,98	DEG : 89,41	
Plat teoritis kolom	EG : 43439	EG : 40043	
	DEG : 613765	DEG : 624768	
Uji Linearitas			
Linearitas (R)	EG : 0,9994	EG : 0,9981	Hasil didapatkan dari injeksi kurva linearitas EG-DEG (4, 6, 10, 12, dan 14 ppm).
	DEG : 0,9995	DEG : 0,9960	

Uji Injeksi Sampel			
Kadar EG-DEG sampel (ppm)	EG dan DEG Tidak terdeteksi	EG dan DEG Tidak terdeteksi	Hasil didapatkan dari replikasi 2 kali injeksi sampel sirup.
Analisis biaya penggunaan GC-MS			
Biaya analisis GC-MS per satu tahun	Rp 32.773.241	Rp 8.247.332	-

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui apakah hidrogen mampu menjadi alternatif helium sebagai *carrier gas* untuk alat GC-MS dengan melihat dari beberapa aspek parameter, yaitu dari efektifitas hasil analisis, efisiensi biaya analisis, serta aspek keamanan saat pengoperasian alat.

Untuk mengetahui tingkat efektivitas hidrogen sebagai *carrier gas* GC-MS, dilakukan terlebih dahulu *Tuning Performance* sebelum melakukan Uji Kesesuaian Sistem (UKS), uji linearitas, dan uji injeksi sampel. *Tuning Performance* dilakukan untuk mengetahui apakah sistem GC-MS sudah aman digunakan atau belum. Dari uji *Tuning Performance* didapatkan hasil saat menggunakan helium maupun hidrogen sistem GC-MS aman untuk digunakan dan dapat dilanjutkan ke pengujian berikutnya.

Pada Uji Kesesuaian Sistem (UKS) mendapatkan hasil yang tidak jauh signifikan ketika menggunakan helium maupun hidrogen sebagai *carrier gas*. Pada parameter waktu retensi, hasil menunjukkan waktu retensi saat menggunakan hidrogen lebih cepat dibandingkan saat menggunakan helium, dimana waktu retensi dengan hidrogen didapatkan nilai 7,7650 menit untuk senyawa EG dan 14,7700 untuk senyawa DEG, jika dibandingkan dengan hasil saat menggunakan helium yaitu 7,7860 menit untuk senyawa EG dan 14,7740 untuk senyawa DEG. Hasil ini sesuai dengan pernyataan [5] bahwa hidrogen mampu mempercepat waktu analisa, hal ini disebabkan karena hidrogen memiliki kurva yang lebih landai dibanding helium pada kurva Van Deemter, yang artinya hidrogen memiliki kecepatan linear gas lebih panjang namun tetap mempertahankan nilai *Height of packing Equivalent to a Theoretical Plate* (HETP) tetap rendah, sehingga pemisahan menggunakan hidrogen dapat lebih cepat namun dengan resolusi yang sama baiknya dengan helium.



Gambar 1. Kurva Van Deemter

Kekurangan dari penggunaan hidrogen sebagai *carrier gas* pada penelitian ini yaitu pada parameter sensitivitas, dimana nilai sensitivitas ini diambil dari rasio perbandingan nilai *Signal-to-Noise* (S/N), yaitu perbandingan nilai sinyal *peak* utama dengan *noise* tertinggi pada *baseline* kromatogram. Nilai S/N untuk hidrogen didapatkan 105,06 (EG) dan 89,41 (DEG), jauh lebih rendah dibanding S/N helium yaitu 120,39 (EG) dan 147,98 (DEG). Hal ini dapat disebabkan karena kualitas gas hidrogen yang digunakan yaitu *grade Ultra High Purity* (UHP) dengan kemurnian 99,95%, sedangkan untuk helium digunakan *grade khusus GC-MS* dengan kemurnian 99,99%, yang berarti gas hidrogen sedikit lebih kotor yang mengakibatkan nilai *noise* lebih tinggi. Namun, hal ini dapat

diatasi dengan mengatur *Detector Voltage* pada GC-MS sedikit lebih naik, sehingga nilai S/N untuk hidrogen bisa lebih tinggi.



Gambar 2. Grafik perbandingan biaya analisis

Hasil analisis biaya penggunaan GC-MS saat menggunakan hidrogen menghasilkan efisiensi biaya kurang lebih hingga 75% dibandingkan saat menggunakan helium untuk *carrier gas*. Saat menggunakan hidrogen biaya yang diperlukan untuk analisis GC-MS selama satu tahun didapatkan nilai Rp 8.247.332,00., empat kali lebih murah dibandingkan helium yang menghabiskan biaya hingga Rp 32.773.241,00. Dengan catatan, hasil perhitungan ini merupakan estimasi kasar biaya yang dikeluarkan untuk analisis GC-MS selama satu tahun, tidak termasuk biaya operasional lainnya seperti listrik, *reagent*, *maintenance*, dan lain-lain.

Hasil uji linearitas didapatkan bahwa saat menggunakan *carrier gas* hidrogen nilai linearitas (R) jauh lebih rendah yaitu 0,9981 (EG) dan 0,9960 (DEG), sedangkan ketika menggunakan helium didapatkan nilai linearitas 0,9994 (EG) dan 0,9995 (DEG). Walaupun demikian, nilai linearitas untuk hidrogen masih masuk ke dalam rentang kriteria penerimaan berdasarkan hasil uji coba validasi metode yang dilakukan oleh Pusat Pengujian Obat dan Makanan Nasional (PPOMN) yaitu dengan nilai linearitas $\geq 0,9950$ [6]. Untuk hasil injeksi sampel sirup, helium maupun hidrogen memberikan hasil yang sama, yaitu cemaran EG-DEG sama-sama tidak terdeteksi di dalam sampel ketika menggunakan *carrier gas* helium maupun hidrogen, sehingga tidak mempengaruhi kesimpulan akhir analisis.

Dari semua parameter yang diujikan, hidrogen mampu memberikan hasil yang cukup optimal untuk dijadikan alternatif helium sebagai *carrier gas* GC-MS. Dikarenakan sifat gas hidrogen yang mudah terbakar, maka saat menjadikan hidrogen sebagai *carrier gas* diperlukan beberapa modifikasi atau penambahan aksesoris pada GC-MS untuk memastikan keamanan operator yang menggunakannya. Salah satunya bisa dilakukan penambahan *Hydrogen Gas Sensor* di dalam sistem GC-MS, dimana ketika terjadi kebocoran gas hidrogen dan terjadi akumulasi di dalam sistem GC-MS, *Gas Sensor* ini akan mendeteksi kebocoran dan otomatis akan menghentikan kerja sistem [7].



Gambar 3. Konfigurasi GC-MS dengan *hydrogen gas sensor*

Kesimpulan

Pada penelitian ini telah dilakukan serangkaian pengujian untuk mengetahui tingkat efektivitas hidrogen sebagai *carrier gas* alternatif pengganti helium pada sistem GC-MS. Berikut ini adalah beberapa kesimpulan yang diperoleh dari penelitian ini :

- a. Hidrogen mampu menghasilkan efektifitas yang sama dengan helium, pada Uji Kesesuaian Sistem (UKS) hidrogen mampu menghasilkan waktu retensi yang lebih cepat dibandingkan dengan helium sehingga dapat mempercepat waktu analisis, namun pada parameter sensitivitas helium menghasilkan nilai yang lebih tinggi dari hidrogen, tetapi dengan penyesuaian pada sistem GC-MS, permasalahan sensitivitas ini dapat teratasi. Untuk parameter lain seperti uji linearitas dan uji injeksi sampel, didapatkan hasil yang tidak jauh berbeda antara hidrogen dan helium.
- b. Hidrogen mampu memberikan efisiensi biaya analisis GC-MS hingga 75% dibandingkan dengan saat menggunakan helium sebagai *carrier gas*.
- c. Hidrogen dapat dinyatakan layak sebagai alternatif helium sebagai *carrier gas* GC-MS, dengan catatan perlu adanya penambahan *Hydrogen Gas Sensor* pada sistem GC-MS untuk mendeteksi jika terdapat kebocoran gas hidrogen yang mudah terbakar.

Daftar Pustaka

- [1] Grynia, Eugene., dan Peter J. Griffin. (2019,25 Maret). “Helium in Natural gas – Occurre and Production” Tersedia di: www.degruyter.com/document/doi/10.7569/jnge.2016.692506/html [25 Nov 2024]
- [2] Fernandez-Alba., dkk. (2024). “Beyond Helium : Hydrogen As a Carrier Gas In Multiresidue Pesticide Analysis In Fruits and Vegetables by GC-MS/MS”. *The Royal Society of Chemistry* 16(11), hlm. 1564-1569.
- [3] Hotmian., dkk. (2021). “Analisis GCMS (Gas Chromatography – Mass Spectrometry) Ekstrak Methanol Dari Umbi Rumput Teki (*Cyperus rotundus L.*).” *Pharmacon*, 10(2), hlm. 849 – 856.
- [4] Shimadzu Corporation. (2024). “*Gas Chromatography-Mass Spectrometry.*” Tersedia di : <https://www.shimadzu.com/an/products/gas-chromatograph-mass-spectrometry/index.html> [10 Nov 2024].
- [5] Nnanji, dkk. (2015). “Hydrogen as a GC/MS carrier and buffer gas for use in forensic”
- [6] Anonim, “Metode Analisis PPPOMN Nomor 44/OB/MA-PPPOMN/22: Penetapan Kadar Cemaran Etilen Glikol dan Dietilen Glikol dalam Sediaan Sirup secara Kromatografi Gas Spektrometri Massa (GC-MS),” 2022.
- [7] Shimadzu (Asia Pacific) Pte Ltd., *Hydrogen: A Guide for Setting Up Your System With a Helium Alternative (S-GCMS-B31)*. 2024.