
Studi Metode *Diffusive Gradient In Thin Film* dengan *Binding Gel* Titanium Dioksida-Chelex untuk Penyerapan Logam Besi(II) dan Fosfat Secara Simultan

Asep Saefumillah, Amalia Ekaputri Hidayat

Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Indonesia, Kampus UI Depok, Depok 16424, Indonesia

Email : asep.saefumillah@gmail.com; amalia.ekaputri@gmail.com

Received: October 2017; Revised: November 2017; Accepted: November 2017; Available Online: November 2017

Abstrak

Tingginya konsentrasi fosfor sebagai fosfat ke dalam sistem akuatik mengakibatkan eutrofikasi yang berujung pada terjadinya algae blooming. Input fosfat dalam sistem akuatik ini dicurigai dipengaruhi oleh pelepasan fosfat yang terikat pada besi(III) hidroksida ketika tereduksi menjadi besi(II) di sedimen, sehingga diperlukan pengukuran fosfat dan besi(II) secara simultan. Teknik *diffusive gradient in thin film* (DGT) merupakan salah satu metode pengukuran in-situ yang dikembangkan untuk pengukuran fosfat dan logam. Teknik DGT diteliti menggunakan binding gel campuran TiO₂-Chelex. Metode baru ini memperkenalkan penggunaan TiO₂ hasil sintesis melalui metode sol-gel sebagai agen pengikat fosfat dan resin Chelex-100 sebagai agen pengikat logam Fe(II). DGT yang terdiri dari *diffusive layer* dan *binding layer* diuji kemampuannya dalam menyerap logam labil besi(II) dan fosfat secara terpisah, kemudian diuji homogenitasnya. DGT dengan binding gel TiO₂-Chelex diuji pada sejumlah variasi waktu pengukuran, konsentrasi larutan, dan pH. Hasil analisis menggunakan spektrofotometer AAS untuk logam besi dan spektrofotometer UV-Vis untuk fosfat menunjukkan bahwa waktu optimum untuk pengukuran DGT adalah 24 jam. DGT dengan binding gel TiO₂-Chelex optimum mengukur fosfat pada larutan dengan pH 5.2 dan pH 6 dan optimum mengukur besi(II) pada pH netral (pH 7). DGT TiO₂-Chelex memiliki kapasitas pengukuran 5.86 mg/L untuk fosfat dan 53.41 mg/L untuk logam besi(II). Sehingga dapat disimpulkan bahwa, binding gel campuran TiO₂-Chelex yang telah dibuat dalam sistem DGT dapat menyerap logam Fe(II) dan fosfat secara simultan dengan baik.

Kata kunci: *Diffusive gel*, fosfat, besi(II), metode DGT, TiO₂

Abstract

The high phosphorus as phosphate input into aquatic systems causes eutrophication which leads to the occurrence of algae blooming. Phosphate input in aquatic systems is influenced by the release of suspected phosphate bound to iron(III) when reduced to iron(II) in the sediment. Diffusive gradients in thin films (DGT) technique is one of the in-situ measurement methods developed for the measurement of phosphate and metals. DGT technique was studied using gel bindings mixture of TiO₂-Chelex. This new method introduces the use synthesis of TiO₂ via sol-gel method and resin Chelex-100 as phosphate and iron(II) binding agents, respectively. DGT composed of *diffusive* and *binding layer* was tested for their ability to absorb iron(II) and phosphate separately, and homogeneity. DGT with bindings TiO₂-Chelex gel was tested at various measurement time, solution concentration, and pH. The results of the analysis using AAS for iron and UV - Vis spectrophotometer for phosphate showed that the optimum time for DGT measurement is 24 hours. Optimum measurement of DGT with bindings gel TiO₂-Chelex was reached at pH around pH 5.2 and 6 for phosphate, and neutral (pH 7) for iron(II). TiO₂-Chelex DGT measurement capacity was 5.86mg/L and 53.41 mg/L for phosphate and iron (II), respectively. In conclusion, the TiO₂-Chelex mixed binding gel that was made can absorb iron (II) and phosphate simultaneously.

Keywords: Diffusive gel, phosphate, iron(II), DGT technique, TiO₂

DOI: <http://dx.doi.org/10.15408/jkv.v3i2.6078>

1. PENDAHULUAN

Fosfor (P) merupakan nutrisi pembatas pada produktivitas biologis dalam ekosistem akuatik. Fosfor berada di perairan dalam bentuk ortofosfat (H_2PO_4^-) yang dianggap sebagai bentuk yang paling sederhana yang mampu diserap secara biologis oleh biota akuatik (Teasdale *et al.*, 2011). Pelepasan fosfor dari sedimen dapat berkontribusi besar dalam peningkatan jumlah fosfor di perairan, yang dapat berakibat pada pertumbuhan alga. Mekanisme dibalik pelepasan fosfor dari sedimen dapat dijelaskan oleh konsep tradisional yang diusulkan Mortimer, yaitu pengaruh reaksi redoks pada pelepasan fosfor ke permukaan sedimen perairan berdasarkan interaksinya terhadap siklus besi. Mortimer menjelaskan bahwa redoks dari besi mengendalikan pelepasan fosfor di sedimen, dimana P diikat oleh Fe(III) oksihidroksida dan dilepaskan ketika Fe(III) tereduksi menjadi Fe(II) pada keadaan anoksik (miskin oksigen).

Pengamatan terhadap fenomena tersebut dapat memberikan bukti secara langsung yang mendukung hipotesis bahwa pelepasan fosfor sebenarnya dikendalikan oleh siklus besi di sedimen. Namun, penelitian-penelitian yang sudah dilakukan selama ini belum dapat dikatakan valid karena analisis yang dilakukan secara *ex situ*. Oleh sebab itu dibutuhkan teknik analisis secara *in situ*, yaitu penyerapan dilingkungan aslinya.

Pada tahun 1993, Bill Davison dan Hao Zhang menemukan metode analisis dengan menggunakan DGT (Diffusive Gradient in Thin Film). Teknik DGT ditetapkan sebagai teknik *in situ* yang sangat baik dan metode *passive sampling* yang sesuai untuk mengukur spesi labil yang terakumulasi di lingkungan akuatik. Teknik DGT dikembangkan untuk pengukuran *in situ* terhadap spesi fosfor dan logam labil yang reaktif. Dengan teknik DGT, konsentrasi rata-rata solut yang terukur selama waktu tertentu dapat diketahui, kontaminasi sampel dapat dikurangi, dan memungkinkan untuk prekonsentrasi solut tanpa merusak sampel. Spesifisitas dari teknik DGT terletak pada agen pengikat yang spesifik terhadap suatu solut tertentu. Berbagai senyawa pengikat pada binding gel telah digunakan, antara lain untuk monitoring ortofosfat menggunakan TiO_2 (Zhang *et al.*, 1998) dan kation logam labil menggunakan resin Chelex-100 gel (Zhang dan Davison, 1995).

Prinsip yang diterapkan oleh metode ini adalah spesi analit berdifusi melalui lapisan poliakrilamida (lapisan difusi) yang diketahui ketebalannya, kemudian diikat oleh suatu adsorben, dan dielusi untuk diketahui konsentrasinya. Konsentrasi spesi analit yang diikat oleh DGT dianggap sama dengan konsentrasi yang mungkin berdifusi ke biota akuatik. Dengan menggunakan nilai koefisien difusi untuk menentukan spesi analit yang terikat, maka DGT dapat digunakan untuk mengukur fosfat atau logam labil dalam larutan secara akurat tanpa kalibrasi.

Pengukuran spesi Fe(II) dan P sebagai ortofosfat secara simultan dapat dilakukan dengan memodifikasi *binding layer* dari DGT tersebut agar dapat mengikat Fe(II) dan fosfat secara simultan. *Binding gel* dengan *binding agent* tunggal sudah pernah dikembangkan untuk pengukuran Fe(II) atau fosfat. Inna (Husna, 2012) telah melakukan pengembangan metode DGT dengan membandingkan *binding gel* TiO_2 dengan *binding gel* ferrihidrit untuk pengukuran fosfat di lingkungan perairan. Pada penelitian sebelumnya Zhang *et al.*, melakukan spesiasi logam dengan metode DGT resin gel dan spesiasi fosfat dengan metode DGT TiO_2 dan DGT ferrihidrit. Selain itu, sudah pernah dilakukan pengembangan DGT dengan binding gel campuran ferrihidrit-Chelex 100 untuk spesiasi kation dan anion secara simultan, namun penggunaan ferrihidrit menunjukkan kapasitas DGT yang rendah pada pengukuran P (Mason, 1993). Xu *et al.*, (2013) juga melakukan penelitian pada tahun 2012 mengenai pengembangan DGT dengan binding gel campuran ZrO -Chelex untuk spesiasi Fe(II) dan P terlarut secara simultan di sedimen, namun dibutuhkan penelitian lebih lanjut agar dapat membuktikan fenomena teori yang diajukan oleh Mortimer.

Oleh karena itu, diperlukan suatu metode pengukuran kadar fosfat di lingkungan. Berbagai riset telah dilakukan untuk mengukur kadar fosfat dalam sampel akuatik. Metode yang dapat dilakukan untuk mengukur kadar fosfat, salah satunya adalah dengan metode DGT (*Diffusive Gradient in Thin Film*). Metode DGT ini merupakan metode *in situ* yang sangat baik dan mudah untuk mengukur spesi labil di lingkungan akuatik. Prinsip dasar dari metode ini pengikatan spesi analit pada suatu *binding gel* atau adsorben setelah berdifusi melalui suatu hidrogel kemudian dielusi dengan suatu asam untuk

mengetahui konsentrasinya. Pada teknik DGT, konsentrasi rata-rata solut yang terukur selama waktu tertentu dapat diketahui, kontaminasi sampel dapat dikurangi, dan memungkinkan melakukan prekonsentrasi tanpa merusak sampel. Konsentrasi spesi analit yang diikat oleh *binding gel* pada DGT dapat dianggap sama dengan konsentrasi yang mungkin berdifusi dari air ke biota akuatik sehingga metode ini dapat digunakan untuk memprediksi bioavailabilitas suatu logam labil, sulfat, dan fosfat (Zhang dan Davison, 1995). Pengukuran spesi Fe(II) dan P sebagai ortofosfat secara simultan dapat dilakukan dengan memodifikasi *binding layer* dari DGT tersebut agar dapat mengikat Fe(II) dan fosfat secara simultan.

Pada penelitian ini, penulis akan menggunakan teknik DGT untuk pengukuran Fe(II) dan fosfat dengan *binding gel* campuran TiO₂-Chelex 100. Selain itu penulis juga akan menentukan kemampuan DGT TiO₂-Chelex 100 gel jika dibandingkan dengan metode DGT dengan *binding gel* tunggal TiO₂ dan resin Chelex 100 gel sebagai metode awal yang ditetapkan untuk pengukuran Fe(II) dan fosfat dengan perangkat DGT.

2. METODE PENELITIAN.

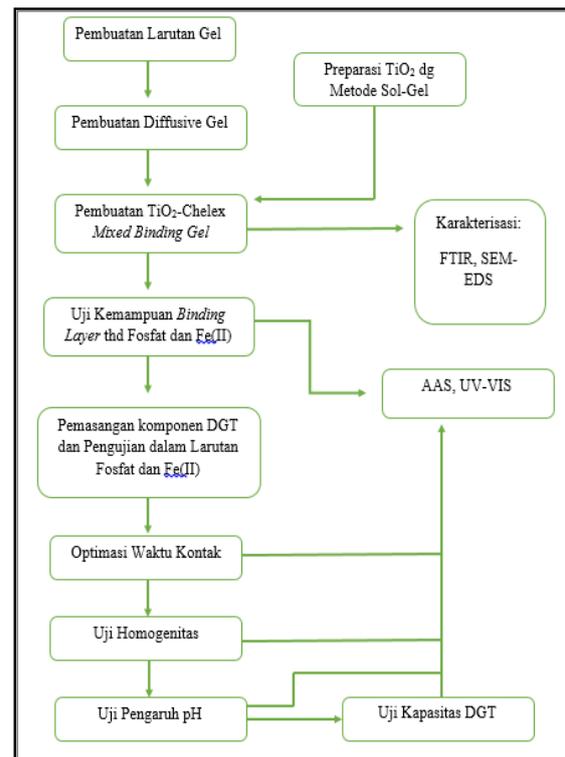
Prosedur Penelitian

Pada penelitian ini, dilakukan sintesis TiO₂ terlebih dahulu menggunakan metode sol-gel. Kemudian dilakukan sistesis *diffusive gel* dan *binding gel* TiO₂-Chelex menggunakan TiO₂ hasil sintesis. TiO₂ berfungsi sebagai *binding agent* fosfat dan resin Chelex-100 berfungsi sebagai *binding agent* Fe(II). *Diffusive gel* dan *binding gel* disusun pada perangkat DGT sehingga dapat dikontakkan pada larutan uji. Untuk mengetahui kondisi optimum dan pengaruh kondisi dari proses pengukuran fosfat dan Fe(II) secara simultan menggunakan teknik DGT ini, maka dilakukan beberapa uji yaitu uji homogenitas, uji optimasi waktu kontak, uji pengaruh variasi pH, dan uji pengaruh konsentrasi. Bagan Kerja. Seperti dapat dilihat pada gambar 1.

Analisis Sampel

Pengukuran konsentrasi P menggunakan Spektrofotometer UV-Visible pada $\lambda = 720$ nm. Nilai absorbansi diamati berdasarkan terbentuknya kompleks biru fosfomolibdenum. Pengukuran konsentrasi Fe menggunakan Atomic Absorption Spectrofotometer. *Diffusive*

gel dan *binding gel* dikarakterisasi menggunakan FTIR dan SEM-EDS.



Gambar 1. Bagan kerja penelitian

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis TiO₂ Metode Sol-Gel

Sintesis titanium dioksida dilakukan dengan mereaksikan TTIP (titanium tetraisopropoksida), DEA (dietanol amin), etanol, dan PEG 1000 (polietilen glikol dengan berat molekul 1000). Sintesis dimulai dengan mencampurkan etanol dengan DEA dan TTIP. Etanol berfungsi sebagai pelarut, DEA sebagai *complexing agent* dan TTIP sebagai prekursor titania. Selanjutnya diaduk menggunakan stirrer selama dua jam agar campuran homogen. DEA sebagai *complexing agent* akan mengontrol laju hidrolisis dan kondensasi dari TTIP yang berlangsung cepat dengan tujuan untuk memperoleh besar pori sesuai dengan yang diinginkan.

Setelah pengadukan selama dua jam, selanjutnya ditambahkan etanol:air (4.5:0.1) untuk memulai hidrolisis dan PEG 1000 sebagai template yang mempengaruhi pembentukan struktur pori TiO₂. Semakin banyak jumlah PEG serta semakin besar berat molekulnya maka ukuran pori yang terbentuk juga semakin besar (Teasdale *et al.*, 2010).

Kemudian diaduk lagi dengan stirrer selama dua jam untuk mempercepat reaksi.

Setelah total empat jam reaksi, maka akan dihasilkan larutan berwarna bening kekuningan. Larutan ini kemudian dibiarkan selama 4-7 hari hingga berubah bentuk menjadi gel dan pengeringan untuk menghilangkan air dari gel. Selanjutnya dilakukan kalsinasi untuk mengubah sifat-sifat fisik/kimia yaitu menghilangkan template PEG yang ada dalam rongga TiO₂ sekaligus mengubah fasa amorf menjadi fasa anatase menghasilkan kristal TiO₂. Proses kalsinasi dilakukan dalam kurun waktu 4-8 jam. Kalsinasi terhadap gel TiO₂ yang awalnya berwarna kuning dilakukan hingga diperoleh kristal berwarna putih dengan butiran mengkilap yang kasar.

Pembuatan dan Pemasangan Perangkat DGT

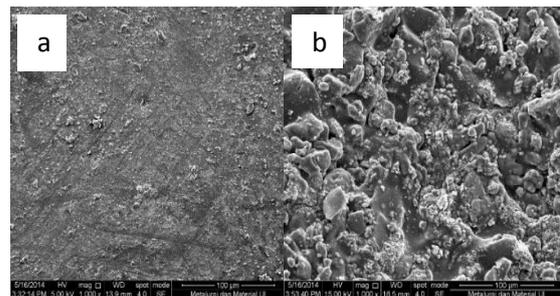
Pembuatan *diffusive gel* dan *binding gel* harus diawali dengan pembuatan larutan gel terlebih dahulu. Untuk membuat satu cetakan *diffusive gel* maupun *binding gel* dibutuhkan larutan gel sebanyak 5 mL. Prosedur pembuatan larutan gel ini mengikuti prosedur dari Hao Zhang (1998), dimana larutan gel terdiri dari *cross-linker*, air, dan akrilamida. *Cross-linker* yang digunakan merupakan hasil paten dari DGT Research dengan konsentrasi 2%, namun pada pembuatan larutan gel, *cross-linker* yang dibutuhkan adalah dengan konsentrasi 0.3%, maka dari itu dibutuhkan penambahan air untuk menurunkan konsentrasi dari *cross-linker*. Setelah larutan gel tercampur homogen maka dilakukan penambahan inisiator. Inisiator untuk reaksi ini adalah larutan ammonium persulfat 10%. Sesuai seperti yang dikatakan oleh Hao Zhang (2005), bahwa konsentrasi ammonium persulfat yang tepat digunakan adalah sebesar 10%. Setelah penambahan inisiator, dilakukan penambahan katalis. Katalis yang digunakan untuk reaksi ini yaitu TEMED (N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamin). Pengadukan setelah ditambahkan TEMED kurang lebih 15–20 detik. Dengan pengadukan akan menyebabkan tumbukan dapat mempercepat polimerisasi.

Larutan *diffusive gel* yang telah dibuat dengan segera dimasukkan dalam cetakan dengan hati-hati sampai cetakan terisi gel secara menyeluruh, dan tidak terbentuk gelembung. Jika terbentuk gelembung pipet dihentikan sementara hingga gelembung hilang agar semua bagian sama.

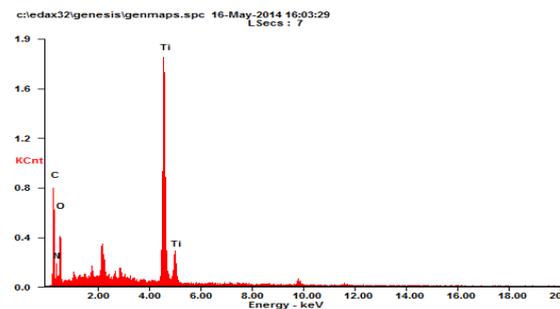
Pemindahan ke cetakan harus segera dilakukan setelah pengadukan karena polimerisasi berlangsung sangat cepat. Apabila terlalu lama pengadukan dan tidak segera dimasukkan ke dalam cetakan maka campuran akan mengental sehingga tidak dapat lagi di pipet ke dalam cetakan. Apabila sudah terjadi hal demikian, maka campuran sudah tidak dapat digunakan untuk pembuatan *diffusive gel*.

Karakterisasi gel dengan SEM-EDS

Karakterisasi gel menggunakan alat *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy* (SEM-EDS) bertujuan untuk melihat penampakan morfologi dari *diffusive gel* dan *mixed binding gel*, serta komposisi unsur-unsur penyusunnya. Permukaan *diffusive gel* dan *binding gel* TiO₂ dapat dilihat pada Gambar 2. Untuk hasil EDS yang menunjukkan karakter dari spesimen yang digunakan seperti yang terlihat pada Gambar 3.



Gambar 2. Permukaan *diffusive gel* (a), permukaan *binding gel* (b)

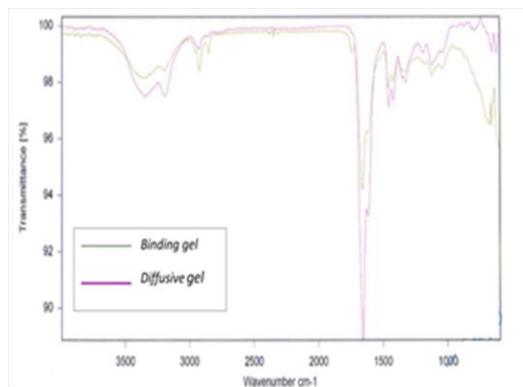


Gambar 3. Grafik analisis kualitatif SEM-EDS *binding gel* campuran

Dari Gambar 3 diketahui bahwa pada *binding gel* campuran ditemukan unsur C yang dipastikan berasal dari poliakrilamida, O yang berasal dari poliakrilamida, TiO₂, dan Chelex-100, Ti dari TiO₂ serta N dari Chelex-100.

Karakterisasi gel dengan FTIR

Untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada *diffusive gel* dan *binding gel*, dilakukan karakterisasi FTIR.



Gambar 4. Spektrum FTIR *binding gel* dan *diffusive gel*

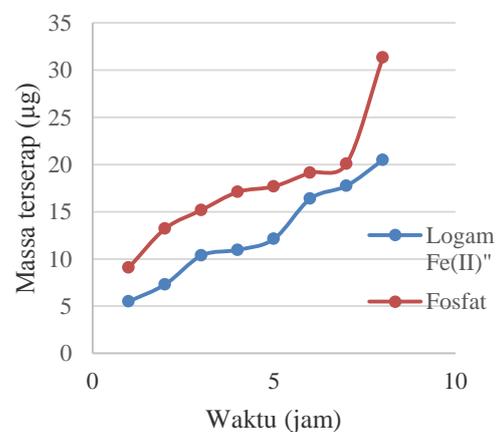
Pada Gambar 4, bilangan gelombang yang diperoleh dari hasil FTIR *diffusive gel* antara lain pada sekitar 3200 cm^{-1} menunjukkan adanya amida primer. Terlihatnya gugus amida karena gel terbentuk merupakan poliakrilamida yang mengandung gugus amida. Terdapat puncak pada bilangan gelombang 2927 cm^{-1} menunjukkan adanya uluran C-H. Bilangan gelombang ini berasal dari rantai C-H pada polimer. Bilangan gelombang 1656 cm^{-1} menunjukkan adanya uluran C=O yang berasal dari poliakrilamida. Dari spektrum tersebut juga tidak ditemukan adanya serapan untuk C=C yang artinya polimerisasi telah berhasil dilakukan.

Untuk spektra FT-IR yang dihasilkan dari *binding gel* campuran tidak jauh berbeda dengan spektra *diffusive gel*. Hal ini dikarenakan baik *diffusive gel* maupun *binding gel* campuran terbuat dari poliakrilamida. Pada daerah sekitar 1700 cm^{-1} menunjukkan adanya -COO^- yang berasal dari gugus iminodiasetat dari resin Chelex dan terdapat puncak pada daerah sekitar 600 cm^{-1} yang menunjukkan gugus Ti-O.

Uji Kemampuan Mixed Binding Gel TiO_2 -Chelex pada Larutan Fosfat

Pengujian kemampuan *binding gel* dilakukan bertujuan untuk menguji apakah *mixed binding gel* yang telah dibuat benar-benar dapat menyerap logam dan fosfat, serta mengetahui apakah selama 8 jam massa logam

yang terserap resin masih linear, atau hanya dengan waktu kurang dari 8 jam massa resin yang terserap sudah konstan. Percobaan ini dilakukan pada masing-masing larutan logam Fe(II) dan fosfat (P-PO_4^{2-}) secara terpisah dengan konsentrasi 5 mg/L . *Binding gel* yang digunakan untuk percobaan ini tidak digunakan ukuran seperti DGT dengan diameter 2.5 cm , tetapi *binding gel* yang digunakan dipotong dengan ukuran 1×1 . *Binding gel* yang telah dipotong direndam dalam fosfat selama 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, dan 8 jam. Namun untuk larutan logam, sebelumnya dilakukan *purging* dengan gas N_2 selama beberapa menit untuk menghilangkan sisa oksigen dalam larutan. Pengontakan *binding gel* dengan larutan logam, dilakukan dalam keadaan diisolasi dengan gas N_2 .

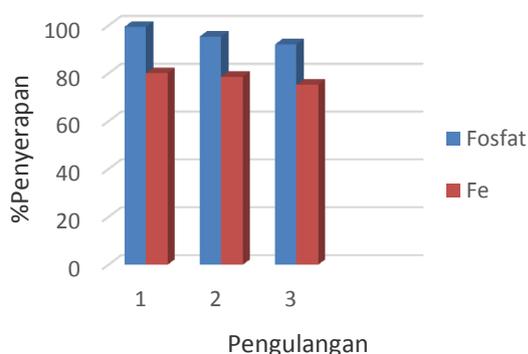


Gambar 5. Grafik hubungan waktu dengan massa logam dan fosfat terserap

Sesuai data pada Gambar 5, terlihat dalam waktu 7 jam sudah dihasilkan efisiensi lebih dari 50%, yaitu 50.02%. Untuk massa logam besi dalam resin dari 1 sampai 8 jam, terlihat semakin meningkat dengan pertambahan waktu, walau konstan pada waktu tertentu. Dari hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa *binding gel* campuran TiO_2 -Chelex dapat digunakan untuk pengukuran logam Fe(II). Dari hasil tersebut dapat dilihat bahwa jumlah fosfat yang terikat setiap penambahan waktu perendaman cenderung semakin meningkat, walaupun konstan pada waktu tertentu seperti pada pengukuran logam Fe(II). Namun hal tersebut tetap membuktikan bahwa *binding gel* campuran TiO_2 -Chelex dapat digunakan untuk pengukuran fosfat.

Uji Homogenitas DGT TiO₂-Chelex Binding Gel

Uji homogenitas dilakukan untuk mengetahui apakah *binding gel* campuran yang telah dibuat untuk pengujian homogen atau tidak. Uji homogenitas ini dilakukan dengan campuran larutan standar Fe²⁺ dan fosfat (P-PO₄²⁻) dengan masing-masing konsentrasi 4 mg/L sebanyak 1000 ml selama 24 jam *deployment* dengan tiga kali pengulangan dalam keadaan dialiri gas N₂ dan diaduk dengan pengaduk magnetik. Dengan empat DGT yang berbeda diuji pada larutan dengan konsentrasi dan waktu *deployment* yang sama.



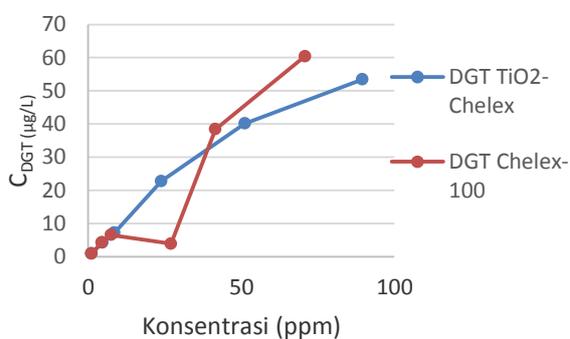
Gambar 6. Grafik uji homogenitas *binding gel* campuran terhadap %penyerapan

Dari data pada Gambar 6 di atas dapat terlihat dengan pengulangan *binding gel* campuran sebanyak tiga kali didapatkan massa dalam resin yang tidak jauh berbeda. Berbedanya konsentrasi terukur oleh DGT (C_{DGT}) dari keempat DGT dikarenakan konsentrasi larutan standar yang berbeda. Namun, C_{DGT} yang diperoleh cukup dekat. Dengan melihat hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa *binding gel* campuran yang telah dibuat cukup homogen. Dari perhitungan didapatkan standar deviasi 0.144 untuk fosfat dan 0.142 untuk logam besi, serta diperoleh % RSD sebesar 3.13% untuk fosfat dan 3.47% untuk logam besi.

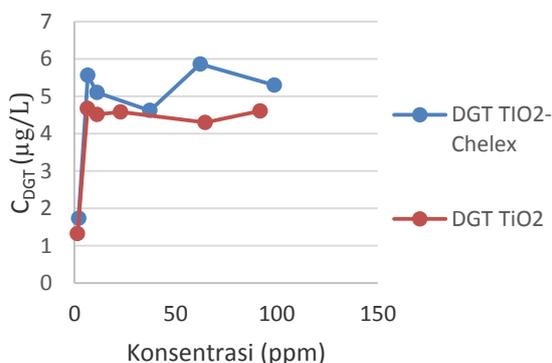
Pengaruh Konsentrasi Larutan Terhadap Konsentrasi Terukur DGT

Pengujian variasi konsentrasi ini dilakukan untuk mengetahui hasil pengukuran DGT pada berbagai konsentrasi analit dan dapat diketahui seberapa besar massa maksimum logam yang dapat diadsorb *binding*

gel. Sesuai Gambar 7 dan 8 variasi ini dilakukan dengan konsentrasi Fe(II) dan fosfat (P-PO₄²⁻) 1, 5, 10, 25, 50 dan 100 mg/L dengan waktu *deployment* 24 jam. Untuk dapat melihat apakah keberadaan resin Chelex atau TiO₂ dapat mempengaruhi pengikatan logam atau fosfat satu sama lain, maka dilakukan pula uji variasi konsentrasi ini pada *binding gel* tunggal TiO₂ dan Chelex-100. Hasil yang diperoleh dari ketiga jenis *binding gel* tersebut kemudian dibandingkan agar dapat terlihat apakah hasil pengukuran *binding gel* campuran TiO₂-Chelex terhadap spesi logam dan fosfat menyerupai hasil jika dilakukan pengukuran dengan *binding gel* tunggal TiO₂ dan Chelex-100.



Gambar 7. Grafik hubungan konsentrasi DGT terhadap konsentrasi Besi antara DGT Chelex-100 dengan DGT TiO₂-Chelex



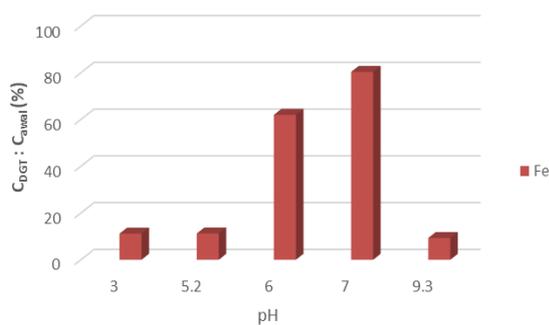
Gambar 8. Grafik hubungan konsentrasi DGT terhadap konsentrasi fosfat antara DGT TiO₂ dengan DGT TiO₂-Chelex

Dari Gambar 7 dan Gambar 8 dapat disimpulkan bahwa keberadaan TiO₂ atau Chelex-100 pada *binding gel* campuran tidak saling mengganggu untuk pengukuran fosfat maupun Fe(II) secara simultan, karena hasil dari variasi ini tidak berbeda jauh dengan hasil dari variasi konsentrasi dengan *binding gel* tunggal TiO₂ maupun Chelex 100 gel. Oleh

karena itu, dapat disimpulkan bahwa DGT TiO₂-Chelex 100 efektif dalam pengukuran fosfat dan Fe(II) secara simultan.

Pengaruh pH Larutan terhadap Pengukuran DGT

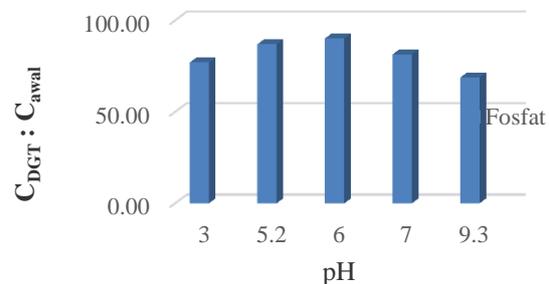
Pengujian variasi pH ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh pH terhadap pengukuran Fe(II) dan fosfat, serta untuk mengetahui range pH yang dapat ditolerir dalam pengujian fosfat dan Fe(II) dengan DGT TiO₂-Chelex. Pengujian ini dilakukan pada pH 2.9; 4.3; 6.13; 7.38; dan 8,21. Variasi pH dilakukan dengan cara menambahkan HNO₃ untuk membuat pH asam maupun menambahkan NaOH untuk membuat pH basa.



Gambar 9. Grafik hubungan pH dan C_{DGT} : C_{awal} logam besi

Dari Gambar 9. didapatkan konsentrasi yang terukur oleh DGT pada pH 6 yaitu 3,14 mg/L, yang merupakan pH optimum, sedangkan pada pH 7 diperoleh C_{DGT} sebesar 2.59 mg/L. Pada pH 3; 5.2; dan 9.3 diperoleh C_{DGT} yang lebih kecil yaitu 0.58 mg/L; 0.57 mg/L; dan yang terkecil 0.27 mg/L. Hal ini kemungkinan disebabkan bahwa adanya sebagian ion Fe²⁺ yang sudah teroksidasi dan membentuk endapan Fe(OH)₃. Fenomena ini disebabkan adanya ion-ion OH⁻ yang berasal dari larutan NaOH yang ditambahkan ketika mengatur pH larutan menjadi lebih basa. Ion-ion OH⁻ ini bereaksi dengan ion Fe²⁺ dan mengoksidasi Fe²⁺ menjadi Fe³⁺. Selain itu, adanya OH⁻ menyebabkan sebagian Fe³⁺ membentuk endapan Fe(OH)₃. Dapat dilihat dari adanya padatan halus berwarna kekuningan yang terbentuk. Pengendapan ini terjadi karena nilai ksp Fe(OH)₃ yaitu 6.3 x 10⁻³⁸. Pada pH 7-9, nilai hasil kali kelarutan dari ion-ionnya lebih besar dari harga Ksp, maka terbentuk endapan Fe(OH)₃. Hal ini menyebabkan ion Fe²⁺ yang dapat berdifusi ke

dalam resin menurun akibat ukuran Fe(OH)₃ yang lebih besar dibandingkan dengan ukuran pori-pori membran, sehingga tidak dapat berdifusi melewati *diffusive layer* dan sampai ke sisi pengikat.



Gambar 10. Grafik hubungan pH dan C_{DGT} : C_{awal} fosfat

Berdasarkan Gambar 10, dapat dilihat pada fungsi pH tertentu fraksi dari spesi fosfat akan berubah menjadi fraksi tertentu. Sebagai contoh, pada pH kurang dari 2 fraksi fosfat yang terbentuk dilingkungan adalah asam ortofosfat dan sebagian kecil adalah ortofosfat, pada pH 3 fraksi yang terbentuk dilingkungan adalah sebagian besar ortofosfat dan ada sebagian kecil dalam bentuk asam ortofosfat, dan pada pH 5 seluruh spesi fosfat berada pada fraksi ortofosfat

4. SIMPULAN

Berdasarkan percobaan yang telah dilakukan dan hasil-hasil analisis yang didapatkan, maka disimpulkan bahwa: *Binding gel* campuran TiO₂-Chelex yang telah dibuat dapat menyerap logam Fe(II) dan fosfat secara simultan. TiO₂ dan resin Chelex dalam *Binding gel* tersebar secara homogen. Waktu untuk mendapatkan konsentrasi DGT dengan *binding gel* campuran TiO₂-Chelex yang mendekati konsentrasi larutan sebenarnya adalah 24 jam. DGT dengan *binding gel* campuran TiO₂-Chelex 100 dapat mengukur larutan uji Fe(II) sampai 53.41 mg/L sedangkan kapasitas maksimumnya terhadap fosfat 5.86 mg/L. Keberadaan TiO₂ dan Chelex-100 pada *binding gel* campuran tidak saling mengganggu pengukuran fosfat maupun Fe(II) secara simultan. DGT dengan menggunakan *binding gel* campuran, paling efektif digunakan pada larutan dengan pH 2.9 untuk pengukuran fosfat dan logam Fe(II) secara simultan.

Penelitian mengenai pengembangan teknik DGT dengan binding gel TiO₂ untuk pengukuran fosfat ini belum sempurna. Untuk peninjauan yang lebih baik, perlu dilakukan aplikasi secara langsung ke lingkungan perairan dan sedimen. Selain itu, dapat dilakukan uji adsorpsi fosfat dan logam Fe(II) dengan adanya interferensi senyawa fosfat dan logam yang lain, seperti phytic acid (inositol heksakisfosfat), logam Al, Cu, dan Pb.

DAFTAR PUSTAKA

- Bu SJ, Jin ZG, Liu XX, Yang LR, Cheng ZJ. 2005. Synthesis of TiO₂ porous thin films by polyethylene glycol templating and chemistry of the process. *Journal of the European Ceramic Society*. 25(5): 673-679.
- Husna I. 2012. Pengembangan Metode DGT (Diffusive Gradient in Thin Film) dengan Binding Gel Titanium Dioksida untuk Pengukuran Fosfat di Lingkungan. [Skripsi]. Sarjana Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Indonesia.
- Mason. 1993. *Biology of Freshwater Pollution*. New York (US): John Willey and Sons.
- Teasdale P, Panther JG, Bennet WW, Welsh DD, Zhao H. 2011. Comparing dissolved reactive phosphorus measured by DGT with ferrihydrite and titanium dioxide adsorbent: anionic interferences, adsorbent capacity and deployment time. *Analytica Chimica Acta*. 698(1-2): 20-26
- Teasdale P, Panther JG, Bennet WW, Welsh DD, Zhao H. 2010. Titanium dioxide-based DGT technique for in situ measurement of dissolved reactive phosphorus in fresh and marine waters. *Environ. Sci. Technol.* 44: 9419-9424
- Xu D, Chen Y, Ding S, Wang Y. 2013. Diffusive gradient in thin films technique equipped with a mixed binding gel for simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved iron. *Environ. Sci. Technol.* 47, 10477-10484.
- Zhang H, Davison W. 2000. Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films. *Anal. Chem.* 72: 4447-4457.
- Zhang H, Davison W. 1995. Performance characteristics of diffusion gradient in thin film for the in situ measurement of trace metal in aqueous solution. *Anal Chem.* 67: 3391-3400.
- Zhang H. 2005. *Practical Guide for Making Gel and Chelex Gel*. Lancaster (UK): DGT Research Ltd, Skelmorlie, Quernmore, Lancaster LA2 0QJ.
- Zhang H, Davison W, Gadib R, Kobayashia T. 1998. In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT. *Analytical Chimica Acta*. 370(1): 29-38.