



UNIVERSITAS INDONESIA

STUDI PEMBUATAN PERANGKAT DGT (*DIFFUSIVE GRADIENT IN THIN FILM*) DAN MODIFIKASI RESIN GEL MENGGUNAKAN KITOSAN SERTA APLIKASINYA PADA PENGUKURAN LOGAM LABIL KROM (III)

SKRIPSI

**WIWIT PURWANTI
0606069451**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JULI 2011**



UNIVERSITAS INDONESIA

STUDI PEMBUATAN PERANGKAT DGT (*DIFFUSIVE GRADIENT IN THIN FILM*) DAN MODIFIKASI RESIN GEL MENGGUNAKAN KITOSAN SERTA APLIKASINYA PADA PENGUKURAN LOGAM LABIL KROM (III)

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains

**WIWIT PURWANTI
0606069451**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JULI 2011**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini dipaparkan oleh

Nama

NPM

Program Studi

Jumlah Skripsi

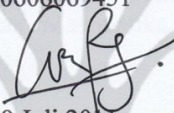
Skripsi ini merupakan hasil karya saya sendiri,

dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk

telah saya nyatakan dengan benar

Nama : Wiwit Purwanti

NPM : 0606069451

Tanda Tangan : 

Tanggal : 8 Juli 2011

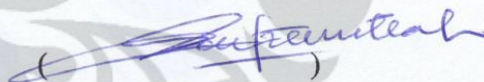
HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Wiwit Purwanti
NPM : 0606069451
Program Studi : Kimia
Judul Skripsi : Studi Pembuatan Perangkat DGT (*Diffusive Gradient in Thin Film*) dan Modifikasi Resin Gel Menggunakan Kitosan serta Aplikasinya pada Pengukuran Logam Labil Krom (III)

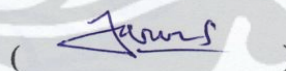
Telah berhasil dipertahankan dihadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Asep Saefumillah, Ph.D.

()

Penguji : Dr. Jarnuzi Gunlazuardi

()

Penguji : Drs. Erzi Rizal Azwar

()

Penguji : Dra. Tresye Utari, M.Si.

()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 8 Juli 2011

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT karena atas berkat dan rahmat-Nya tugas skripsi ini dapat diselesaikan tepat pada waktunya. Skripsi dengan judul **Studi Pembuatan Perangkat DGT (*Diffusive Gradient in Thin Film*) dan Modifikasi Resin Gel Menggunakan Kitosan serta Aplikasinya pada Pengukuran Logam Labil Krom (III)** ini disusun untuk memenuhi sebagian persyaratan akademis dalam meraih gelar Sarjana Sains di Program Studi Kimia Departemen kimia, FMIPA UI. Dalam penyusunan skripsi ini, penulis banyak mendapatkan banyak bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada :

1. Ayah, Ibu dan adikku tersayang, atas dukungan moril dan materiil. Aku bangga pada kalian.
2. Bapak Asep Saefumillah, Ph.D. selaku dosen pembimbing saya dalam tugas ini. Terima kasih atas waktu, kesabaran, segala bantuan serta diskusinya, meskipun penulis banyak melakukan kesalahan.
3. Dr. Ridla Bakri selaku ketua Departemen Kimia UI, Ir. Widyastuti S selaku Pembimbing Akademik, dan seluruh dosen kimia yang telah memberikan ilmu.
4. Mba Cucu dan Mba Ina atas batuan bahan kimianya, serta Pak Hedi terima kasih atas peminjaman alat-alatnya. Maaf kalau keseringan minta dan minjam. Pak Sutrisno terima kasih untuk buku-bukunya, maaf kalau sering telat mengembalikan. Staff afiliasi terima kasih atas bimbingannya.
5. Dani Wibowo, terima kasih atas segala keceriaan, kebahagiaan, semangat, dan omelannya.
6. Nadya Meilina sebagai teman satu perjuangan yang menanggung beban pikiran yang sama.

7. Nope, Nanik, Nadiroh, Narita, dan seluruh teman 2006 yang tidak dapat disebutkan satu per satu yang selalu bisa membuat hati lebih ceria.
8. Dante, Kak Omi, Kak Shabri, Kak Atin, Zetri, Ina, Kak Destya, Sherly, Kak Temmy, Mba Sofi, Nany, Arief dan teman seperjuangan lantai 3 dan 4 lainnya.
9. Ibu Pur, Ibu Eni, Ibu Nasridah, dan Ibu Yanti yang telah meraih gelarnya, serta Ibu Nurlita, Ibu Nana, Ibu Indri yang telah memberikan petuah-petuah dan semangat.
10. Ibu Barlah Rumhayati, dosen Universitas Brawijaya terimakasih atas bantuan ilmu, dan sarannya.
11. Teman-teman PERHIMAK UI, terutama 2006, aku senang bisa berada di antara kalian. Bangga menjadi bagian dari keluarga Perhimak.
12. Pak Eko, keluarga besar BTA Ciracas, BSC, dan Master 21 serta SMA Al-Falah terima kasih atas murid-murid yang bisa membuatku selalu tersenyum dan semangat.

Penulis menyadari masih terdapat banyak kekurangan dalam penulisan tugas skripsi ini. Untuk ini, saran dan kritik sangat penulis harapkan untuk memperbaiki penulisan di masa yang akan mendatang.

Penulis

2011

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Wiwit Purwanti
NPM : 0606069451
Program Studi : Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (Non-exclusive Royalty-Free Right)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

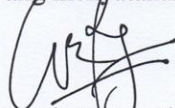
Studi Pembuatan Perangkat DGT (*Diffusive Gradient in Thin Film*) dan Modifikasi Resin Gel Menggunakan Kitosan serta Aplikasinya pada Pengukuran Logam Labil Krom (III)

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : 8 Juli 2011

Yang menyatakan


(Wiwit Purwanti)

vi

vi

ABSTRAK

Nama : Wiwit Purwanti
Program Studi : Kimia
Judul : Studi Pembuatan Perangkat DGT (*Diffusive Gradient in Thin Film*) dan Modifikasi Resin Gel Menggunakan Kitosan serta Aplikasinya pada Pengukuran Logam Labil Krom (III)

Perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi serta jumlah penduduk yang tinggi dapat memicu terjadinya pencemaran lingkungan sekitar akibat logam berat. Untuk itu diperlukannya penilaian kualitas lingkungan guna pencegahan maupun penanganan ekosistem tercemar. Hasil pengukuran logam dari AAS, teknik yang umum digunakan merupakan pengukuran kandungan logam total. Pada percobaan ini dilakukan pengukuran menggunakan DGT yang dapat mengukur logam spesi labil. Spesi labil dapat mewakili jumlah logam yang mungkin terserap biota. DGT yang terdiri dari *diffusive layer* dan *binding layer* diuji kemampuannya dalam menyerap logam labil krom (III). DGT dengan binding gel Chelex maupun kitosan diuji pada variasi waktu pengukuran, konsentrasi larutan, pH, dan adanya EDTA. Hasil analisis menggunakan AAS menunjukkan bahwa waktu optimum untuk pengukuran DGT adalah 24 jam ($C_{DGT} : C_{larutan}$ 94,68%) untuk Chelex *binding gel* dan 6 jam ($C_{DGT} : C_{larutan}$ 64,57%) untuk kitosan. Pada konsentrasi 50 mg/L DGT Chelex masih dapat mengukur secara efektif, tetapi di sekitar 100 mg/L tidak dapat terukur secara efektif. DGT kitosan hanya dapat mengukur larutan uji secara efektif sampai konsentrasi 1,1 mg/L. DGT dengan Chelex maupun kitosan binding gel optimum mengukur pada larutan dengan pH sekitar pH netral (± 7). 94,73% konsentrasi terukur oleh DGT Chelex dan 86,97% untuk kitosan binding gel. Dengan adanya EDTA, konsentrasi yang terukur DGT menjadi lebih kecil baik menggunakan Chelex maupun kitosan.

Kata kunci:

DGT, C_{DGT} , *diffusive gel*, *binding gel*, resin gel, Cr, kitosan gel

xiv + 82 : 40 gambar; 12 tabel; 2 lampiran
Daftar Pustaka : 43 (1982-2010)

ABSTRACT

Name : Wiwit Purwanti
Study Program : Chemistry
Title : Study of Preparation of DGT (Diffusive Gradient in Thin Film) Device and Modification of Resin Gel Using Chitosan and Its Application in Measurement of Labile Metal Chromium (III)

The development of science and technology and large population can lead to pollution of the surrounding environment due to pollutants. Therefore, there is a need to do environmental quality assessment for the prevention and handling of contaminated ecosystems. The measurement results based on AAS metal analysis is commonly used for the measurement of total metal content. In these experiments, measurements were conducted using DGT technique to measure the labile metal species. Labile metal species may represent the amount of metal that may be absorbed by biota. DGT diffusive layer and the binding layer are tested for their ability to absorb labile metal chromium (III). DGT with a Chelex binding gel and chitosan were tested for the effect of the measurement time, solution concentration, pH, and the presence of EDTA. Results of analysis using AAS showed that the optimum time for DGT measurement is 24 hours ($C_{DGT}: C_{larutan}$ 94.68%) for Chelex binding gel and 6 hours ($C_{DGT}: C_{larutan}$ 64.57%) for chitosan. At a concentration of 50 mg/L Chelex DGT still be able measured effectively, but for cosentration ~100 mg/L can not be measured effectively. DGT with chitosan binding gel can only measure effectively the test solution up to the concentration of 1.1 mg/L. The optimum pH for measurements with DGT and Chelex binding chitosan gel is neutral pH (± 7). 94.73% concentration of Cr(III) measured by DGT Chelex and 86.97% for chitosan binding gel. The presence of EDTA causes measured concentration either with using Chelex and chitosan becomes smaller than those without EDTA addition.

Key words:

DGT, C_{DGT} , diffusive gel, binding gel, resin gel, Cr, chitosan gel

xiv + 82 : 40 pictures; 12 tables; 2 attachments

Bibliography : 43 (1982-2010)

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISANILITAS.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH.....	vi
ABSTRAK.....	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR TABEL.....	xii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiii
BAB 1 PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Hipotesis.....	3
1.4 Tujuan Penelitian.....	4
1.5 Batasan Masalah.....	5
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA.....	6
2.1 Pencemaran Perairan.....	6
2.1.1 Sumber dan Sifat Bahan Pencemaran.....	6
2.1.2 Teknik Penilaian Kualitas Lingkungan.....	7
2.2 Logam Berat.....	8
2.2.1 Jenis Logam Berat.....	8
2.2.2 Sumber Logam Berat.....	9
2.2.3 Sifat Logam Berat.....	10
2.2.4 Logam Labil dan <i>Bioavailability</i>	11
2.2.5 Logam Krom.....	12
2.3 Difusi.....	14
2.4. <i>Diffusive Gradient in Thin Film</i> (DGT).....	15
2.4.1 Prinsip DGT.....	17
2.4.2 Perhitungan Konsentrasi Menggunakan DGT.....	18
2.4.3 Hal yang Diperhatikan pada Pengukuran DGT.....	20
2.4.4 Kelebihan dan Kekurangan DGT.....	23
2.5 Akrilamida.....	24
2.6 Resin Chelex.....	25
2.7 Kitosan.....	27
2.8 <i>Etylene Diamine Tetra Acetic Acid</i> (EDTA).....	29
2.9 Spektrofotometri Serapan Atom (SSA).....	29
2.8.1 Komponen-komponen SSA.....	30
2.8.2 Perhitungan dalam AAS.....	31
BAB 3 METODE PENELITIAN.....	32
3.1 Variabel Penelitian.....	33

3.2 Alat dan Bahan	33
3.2.1 Alat Percobaan	33
3.2.2 Bahan Percobaan	34
3.3 Prosedur Penelitian	34
3.3.1 Pembuatan Larutan Gel	34
3.3.2 Pembuatan Difussive Gel	35
3.3.3 Pembuatan Resin Gel dan Kitosan Gel	35
3.3.4 Uji Kemampuan Resin	36
3.3.5 Pemasangan Komponen DGT dan Aplikasi Komponen DGT	36
3.3.6 Uji Homogenitas Binding Gel	37
3.3.7 Pengaruh Waktu Pengukuran	37
3.3.8 Pengaruh Konsentrasi Larutan terhadap Konsentrasi Terukur DGT	37
3.3.9 Pengaruh pH terhadap Pengukuran DGT	37
3.3.10 Pengaruh Kompleks Cr ³⁺ dengan EDTA	38
3.3.11 Variasi Binding Gel	38
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	39
4.1 Pembuatan Perangkat DGT	40
4.2. Karakterisasi Gel	44
4.3 Pengujian Kemampuan Resin	49
4.4 Uji Kemampuan DGT Menggunakan Resin Binding Gel	51
4.5 Uji Kemampuan DGT Menggunakan Kitosan Binding Gel	61
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN	68
DAFTAR REFERENSI	70

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Logam kromium.....	13
Gambar 2.2. Aplikasi penggunaan logam krom.....	14
Gambar 2.3. Gambaran peristiwa difusi.....	15
Gambar 2.4. Perangkat DGT (A) dalam 3D (B) penampang melintang.....	17
Gambar 2.5. Distribusi analit pada komponen DGT.....	18
Gambar 2.6. Struktur akrilamida.....	24
Gambar 2.7. Struktur kopolimer stiren divinilbenzen.....	25
Gambar 2.8. Struktur asam iminodiasetat.....	25
Gambar 2.9. Kompleks logam dengan anion iminodiasetat.....	26
Gambar 2.10. Pengaruh pH terhadap struktur Chelex.....	26
Gambar 2.11. Struktur kitosan.....	27
Gambar 2.12. Struktur EDTA.....	29
Gambar 3.1. Alur penelitian untuk uji kemampuan DGT dalam spesiasi logam labil.....	32
Gambar 4.1. Ilustrasi dan foto cetakan.....	40
Gambar 4.2. Pembentukan radikal akrilamida.....	42
Gambar 4.3. Reaksi polimerisasi akrilamida.....	42
Gambar 4.4. Ilustrasi potongan gel (A) Diffusive gel (B) Resin Gel.....	43
Gambar 4.5. Potongan gel (A) Diffusive gel (B) Resin Gel.....	43
Gambar 4.6. Potongan kitosan gel.....	43
Gambar 4.7. Komponen DGT.....	44
Gambar 4.8. Spektrum FTIR diffusive gel.....	45
Gambar 4.9. Spektrum FTIR resin gel.....	46
Gambar 4.10. Spektra FTIR diffusive gel dan resin gel.....	46
Gambar 4.11. Spektrum FTIR serbuk kitosan.....	47
Gambar 4.12. Spektrum FTIR kitosan binding gel.....	48
Gambar 4.13. Spektra FTIR serbuk kitosan dan kitosan binding gel.....	49
Gambar 4.14. Grafik hubungan waktu dengan massa logam terserap resin.....	49
Gambar 4.15. Grafik hubungan waktu dengan massa dalam resin.....	51
Gambar 4.16. Grafik hubungan konsentrasi larutan dengan massa logam dalam resin.....	55
Gambar 4.17. Grafik hubungan konsentrasi larutan dengan C_{DGT}	55
Gambar 4.18. Grafik hubungan pH larutan dengan C_{DGT}	56
Gambar 4.19. Diagram hubungan pH dengan $C_{DGT} : C_{larutan}$	57
Gambar 4.20. Pengikatan logam oleh EDTA.....	58
Gambar 4.21. Hubungan pH larutan terhadap fraksi EDTA.....	59
Gambar 4.22. Diagram hubungan penambahan EDTA dengan C_{DGT}	60
Gambar 4.23. Ilustrasi pengikatan logam oleh kitosan.....	62
Gambar 4.24. Grafik hubungan waktu deployment dengan C_{DGT}	63
Gambar 4.25. Grafik hubungan konsentrasi larutan dengan C_{DGT}	64
Gambar 4.26. Grafik hubungan pH larutan dengan C_{DGT}	66
Gambar 4.27. Grafik hubungan adanya EDTA dengan C_{DGT}	67

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Koefisien difusi ion logam dalam DGT gel pada berbagai temperatur	19
Tabel 4.1 Pengaruh waktu terhadap efisiensi resin dalam menyerap logam Cr	50
Tabel 4.2 Uji homogenitas Chelex Binding Gel	51
Tabel 4.3 Pengaruh waktu deployment DGT	52
Tabel 4.4 Konsentrasi terukur DGT pada berbagai konsentrasi larutan	54
Tabel 4.5 Pengaruh pH larutan terhadap konsentrasi DGT	56
Tabel 4.6 Pengaruh adanya EDTA terhadap C_{DGT}	59
Tabel 4.7 Uji homogenitas DGT kitosan binding gel	61
Tabel 4.8 Pengaruh waktu deployment dengan C_{DGT}	62
Tabel 4.9 pengaruh konsentrasi larutan dengan C_{DGT}	64
Tabel 4.10 Pengaruh pH larutan terhadap C_{DGT}	65
Tabel 4.11 Pengaruh adanya EDTA terhadap C_{DGT}	67

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Foto-foto Penelitian	74
Lampiran 2. Perhitungan Data Hasil Percobaan	77



BAB 1

PENDAHULUAN

1. 1. Latar Belakang

Dengan berkembangnya ilmu pengetahuan dan teknologi maka berkembang pulalah industri-industri. Pembangunan yang pesat di bidang ekonomi di satu sisi akan memberikan dampak positif, yaitu meningkatkan kualitas hidup manusia dengan meningkatnya pendapatan masyarakat, tetapi di sisi lain akan menimbulkan dampak negatif bagi lingkungan. Lingkungan menjadi salah satu sasaran pencemaran, terutama lingkungan perairan yang sudah pasti terganggu oleh adanya limbah industri. Pencemaran lingkungan yang berasal dari limbah industri dapat menimbulkan penurunan kesehatan maupun terganggunya ekosistem. Kebanyakan dari limbah tersebut biasanya dibuang begitu saja tanpa pengolahan terlebih dahulu. Hal ini karena kurangnya atau tidak memadainya fasilitas atau peralatan untuk menangani dan mengelola limbah tersebut.

Salah satu pencemaran pada badan air adalah masuknya logam berat. Logam berat mempunyai sifat yang mudah mengikat bahan organik dan mengendap di dasar perairan dan bersatu dengan sedimen sehingga kadar logam berat dalam sedimen lebih tinggi dibanding dalam air (Hutagalung, 1991). Hutagalung (1984) mengatakan bahwa pengendapan logam berat di suatu perairan terjadi karena adanya anion karbonat hidroksil dan klorida. Di dalam ekosistem perairan pada umumnya logam berat dapat berikatan dalam senyawa kimia atau dalam bentuk logam ion, bergantung pada tempat logam tersebut berada (Anonim, 2009).

Beberapa hasil penelitian tentang logam berat yang sering mencemari habitat perairan ialah Hg, Cr, Cd, As, dan Pb (Anonim, 1976). Menurut Effendi (2003) urutan toksisitas logam berat di perairan adalah Hg, Cu, Cd, dan Zn. Davis

dan Cornwell (1991) mengemukakan, bahwa senyawa anorganik yang paling toksik dalam perairan adalah As, Ba, Cd, Cr, Hg, Se, dan Ag.

Pencemaran logam berat dapat memberikan efek buruk bagi lingkungan sekitar, baik tempat itu sendiri maupun organisme di sekitar. Logam berat yang masuk ke dalam lingkungan perairan akan mengalami pengendapan, pengenceran dan dispersi, kemudian diserap oleh organisme yang hidup di perairan tersebut. Peningkatan kadar logam berat di dalam perairan tentu saja akan diikuti oleh peningkatan kadar zat tersebut dalam organisme air seperti kerang, rumput laut dan biota laut lainnya. Pemanfaatan organisme ini sebagai bahan makanan akan membahayakan kesehatan manusia. Johan (2006) mengatakan logam berat jika sudah terserap ke dalam tubuh maka tidak dapat dihancurkan tetapi akan tetap tinggal di dalamnya hingga nantinya dibuang melalui proses ekskresi (Nordberg, et.al, 1986). Akibat dari pencemaran logam berat ini menyebabkan perubahan struktur komunitas perairan, jaring-jaring makanan, tingkah laku biota, efek fisiologi, genetika, dan resistensi terhadap penyakit (Moriarty, 1987). Timbulnya berbagai jenis penyakit tergantung pada jenis logam berat itu sendiri. Di suatu sistem yang tercemar logam, bagaimanapun logam tersebut dapat terakumulasi dalam sel dan jaringan dari organisme yang dapat mengganggu fungsi seluler dan lebih lanjut dapat merusak metabolisme hingga kematian.

Menyadari akan bahayanya logam berat bagi kesehatan, maka diperlukan pengamatan terhadap perairan sekitar yang berperan sebagai tempat akumulasi logam berat. Terdapat beberapa teknik pengukuran spesiasi senyawa dalam lingkungan perairan, dan semuanya memiliki kelebihan dan kekurangan masing-masing. Kekurangan dari sebagian besar teknik spesiasi adalah besarnya biaya operasional (peralatan) dan perlunya tenaga yang profesional dalam pengoperasiannya.

Selama ini, pengukuran logam berat pada umumnya menggunakan *Atomic Adsorption Spectroscopy* (AAS). Namun, pengukuran dengan AAS merupakan kandungan logam total, semua bentuk logam terukur AAS. Pada penelitian ini, peneliti mencoba teknik spesiasi yang merupakan teknik yang masih jarang

Universitas Indonesia

digunakan di Indonesia, sehingga diharapkan nantinya dapat dikembangkan di Indonesia, yaitu *diffusive gradient in thin film* (DGT). Banyak keunggulan yang ditawarkan dari teknik DGT. Keunggulan dari teknik DGT seperti alat yang sederhana, dan dapat digunakan secara *in situ* untuk mengukur spesi logam labil dalam lingkungan akuatik yang dapat digunakan di air (Zhang and Davison 1995), sedimen (Zhang et al 1995, Widerlund dan Davison 2007) dan tanah (Zhang et al. 2001). Spesi labil digambarkan spesi yang mungkin mudah teradsorb makhluk hidup, sehingga berpotensi mempunyai dampak negatif bagi tubuh organisme. DGT memiliki aplikasi yang luas, misalnya studi tentang *bioavailability* dan toksisitas (Røyset et al. 2005, Tusseau Vuillemin et al. 2004), pengukuran kuantitatif dari spesi *trace metal*, seperti organik labil dan anorganik (Warnken et al. 2008) dan untuk mengetahui sumber pencemaran dalam sistem perairan (Thomas 2009).

Aplikasinya yang luas di berbagai bidang lingkungan, mudahnya penggunaan, dan biaya pengoperasian yang relatif murah, menjadikan DGT potensial untuk memonitoring kualitas air (pada sistem tercemar).

1. 2. Perumusan Masalah

- Membuat komponen DGT yang terdiri dari *diffusive layer* dan *binding layer*.
- Mengujicobakan DGT yang telah dibuat. Apakah DGT yang telah dibuat dapat mengukur spesi labil logam krom?
- Apakah berbagai variasi, seperti variasi waktu, konsentrasi, dan pH, serta pengaruh adanya pengompleks akan mempengaruhi besarnya konsentrasi larutan yang terukur oleh DGT?
- Apakah terdapat perbedaan antara konsentrasi terukur DGT menggunakan Chelex *binding gel* dan kitosan *binding gel* dengan berbagai variasi tersebut?

1. 3. Hipotesis

Unit DGT yang telah dipreparasi mampu menyerap spesi logam berat pada larutan standar secara efektif. Faktor-faktor seperti waktu, konsentrasi, pH,

Universitas Indonesia

dan adanya agen pengompleks yang bervariasi akan menghasilkan penyerapan oleh DGT yang berbeda. Selain itu, dengan *binding gel* yang berbeda pun akan menghasilkan konsentrasi terukur DGT yang berbeda pula.

Dengan penambahan waktu diharapkan dapat meningkatkan konsentrasi terukur DGT (C_{DGT}) sampai waktu optimum karena dengan penambahan waktu akan meningkatkan massa logam dalam resin. Peningkatan konsentrasi dapat meningkatkan C_{DGT} karena makin banyaknya logam yang berdifusi. Tinggi rendahnya pH akan mempengaruhi besarnya C_{DGT} . Pada pH rendah akan terjadi persaingan antara ion H^+ dengan ion logam Cr^{3+} , sedangkan pada pH tinggi ion Cr^{3+} akan membentuk endapan dengan ion hidroksida. $Cr(OH)_3$ yang terbentuk diduga tidak dapat berdifusi ke dalam DGT karena ukurannya yang lebih besar dari pada pori-pori *diffusive gel*. Dengan adanya zat pengompleks (EDTA) juga diduga akan menghasilkan C_{DGT} yang rendah karena Cr^{3+} akan terkompleks sehingga ukurannya menjadi lebih besar. Ukuran molekul yang lebih besar akan mengakibatkan sulitnya molekul tersebut berdifusi ke DGT.

1. 4. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

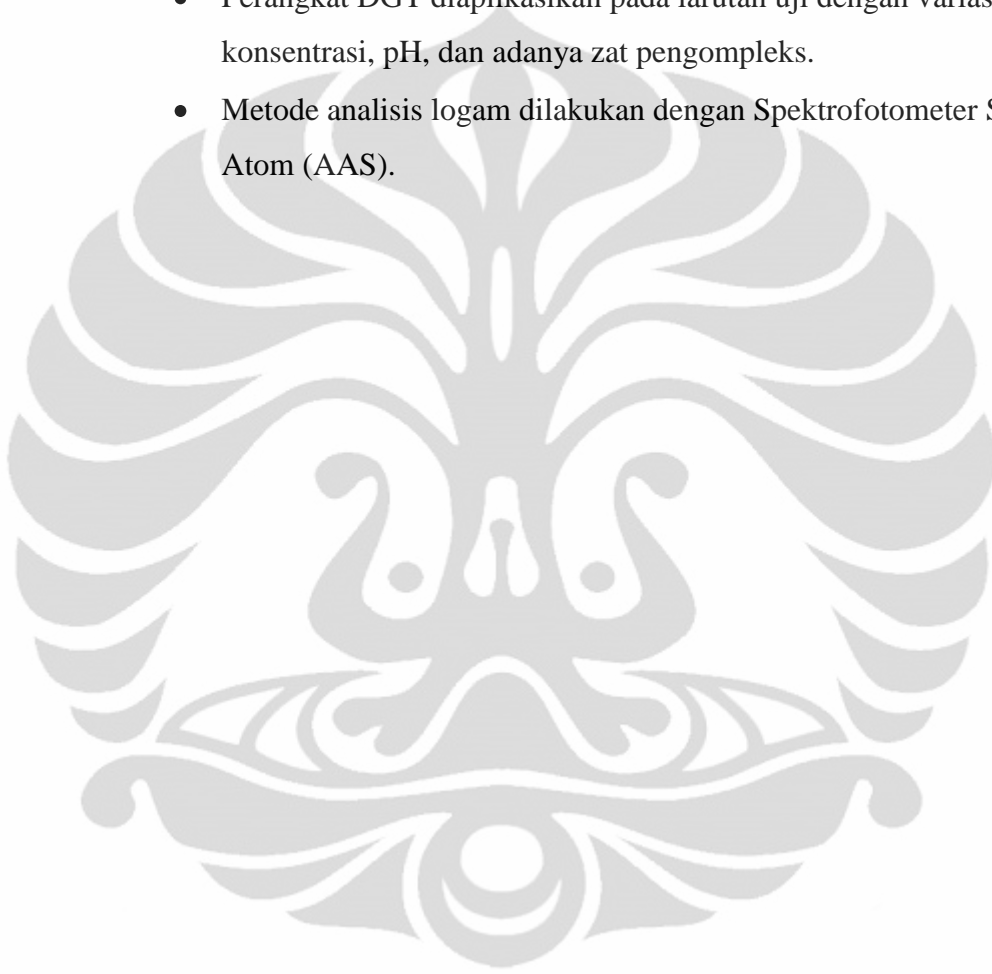
- Membuat komponen unit DGT, yaitu *diffusive layer (membrane filter dan diffusive gel)* dan *binding gel* (resin gel).
- Mencari waktu optimum untuk pengukuran dengan DGT.
- Mengetahui pengaruh pH terhadap hasil pengukuran DGT.
- Mengetahui konsentrasi larutan yang dapat terukur DGT.
- Mengetahui pengaruh adanya agen pengompleks (EDTA) terhadap konsentrasi logam yang dapat terukur DGT.
- Membuat *binding gel* lainnya (menggunakan kitosan).

1. 5. Batasan Masalah

Pada penelitian ini, penulis membatasi permasalahan ke dalam ruang lingkup :

Universitas Indonesia

- Bahan baku yang digunakan adalah akrilamid untuk pembuatan hidrogel, serta resin dan kitosan sebagai adsorben.
- Dilakukan preparasi perangkat *diffusive gradient in thin film* (DGT).
- Penelitian difokuskan untuk pengukuran logam labil krom (Cr) menggunakan perangkat DGT.
- Perangkat DGT diaplikasikan pada larutan uji dengan variasi waktu, konsentrasi, pH, dan adanya zat pengompleks.
- Metode analisis logam dilakukan dengan Spektrofotometer Serapan Atom (AAS).



BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pencemaran Perairan

Pencemaran perairan adalah suatu perubahan fisika, kimia dan biologi yang memberikan dampak negatif, pengaruh yang membahayakan terhadap kehidupan biota, sumberdaya dan kenyamanan ekosistem perairan serta kesehatan manusia dan nilai guna lainnya dari ekosistem perairan yang disebabkan secara langsung oleh pembuangan bahan-bahan atau limbah ke dalam perairan yang berasal dari kegiatan manusia.

2.1.1 Sumber dan Sifat Bahan Pencemaran

Secara garis besar sumber pencemaran perairan dapat dikelompokkan menjadi tujuh kelas yaitu limbah industri, limbah cair pemukiman (*sewage*), limbah cair perkotaan (*urban storm water*), pertambangan, pelayaran (*shipping*), pertanian dan perikanan budidaya. Bahan pencemar utama yang terkandung dalam buangan limbah dari ketujuh sumber tersebut berupa sedimen, unsur hara (*nutrient*), logam beracun (*toxic metal*), pestisida, organism eksotik, organisme patogen, sampah dan oxygen depleting substance (bahan yang menyebabkan oksigen terlarut dalam air berkurang) (Pallar, 1994).

Setelah memasuki perairan pesisir dan laut sifat bahan pencemar ditentukan oleh beberapa faktor atau beberapa jalur dengan kemungkinan perjalanan bahan pencemar sebagai berikut:

- Terencerkan dan tersebar oleh adukan turbulensi dan arus laut.
- Dipekatkan melalui proses biologis dengan cara diserap ikan, plankton nabati atau oleh ganggang laut bentik biota ini pada gilirannya dimakan oleh mangsanya dan proses fisik dan kimiawi

dengan cara absorpsi, pengendapan, pertukaran ion dan kemudian bahan pencemar itu akan mengendap di dasar perairan.

- Terbawa langsung oleh arus dan biota (ikan).

2.1.2 Teknik Penilaian Kualitas Lingkungan

Pencemaran lingkungan merupakan masalah lingkungan hidup yang dapat mengancam kelangsungan ekosistem sekitar, baik lingkungan maupun biotanya. Penilaian kualitas lingkungan menjadi sangat penting guna pencegahan maupun penanganan lingkungan tercemar. Penanganan lingkungan tercemar dilakukan agar tidak menimbulkan dampak lebih lanjut, terutama bagi kesehatan manusia.

Untuk menilai tercemar atau tidaknya suatu lingkungan tersebut diperlukan pengukuran zat pencemar (*pollutant*). Setiap teknik pengukuran mempunyai kekurangan dan kelebihan. AAS merupakan teknik pengukuran kandungan logam yang umum digunakan. Kadar logam yang terukur merupakan kandungan total suatu logam.

Anodic stripping voltammetry (ASV) dan *adsorptive cathodic stripping voltammetry (AdCSV)* memiliki kekurangan, yaitu pengukuran dilakukan di laboratorium sampai berjam-jam, bahkan berhari-hari setelah sampel dikumpulkan. Rentang waktu sampling dengan karakterisasi sampel yang terlalu lama dapat menyebabkan perubahan pada spesiasi logam (sampel). Hal ini menyebabkan beberapa data menjadi tidak akurat. Pada teknik ini juga diperlukan sejumlah elektrolit dalam larutan. Aplikasi untuk larutan dengan kekuatan ion yang rendah menjadi terbatas, dan pengukuran pada larutan dengan salinitas rendah sulit dilakukan karena pengukuran tergantung pada kekuatan ion.

Supported liquid membrane (SLM) adalah teknik yang mirip dengan mekanisme penyerapan logam oleh biota. Spesi logam labil akan dikompleks oleh ligan, melewati membran karena adanya difusi dan akan terakumulasi di larutan kedua pada sisi lain yang mengandung ligan dengan kekuatan lebih besar dari pada ligan-transporter. Dengan mengontrol kekuatan ligan, laju alir dan volume larutan, hanya spesi labil yang dapat melintas dan konsentrasi spesi labil dalam

larutan pun dapat diukur walaupun dengan konsentrasi rendah. Teknik ini memiliki kekurangan, yaitu diperlukannya optimasi pada berbagai pendekatan pada masing-masing logam dan tidak dapat dilakukan secara in situ.

2.2 Logam Berat

Logam adalah unsur alam yang dapat diperoleh dari laut, erosi batuan tambang, vulkanisme dan sebagainya. Umumnya logam-logam di alam ditemukan dalam bentuk persenyawaan dengan unsur lain, sangat jarang yang ditemukan dalam elemen tunggal. Dalam badan perairan, logam pada umumnya berada dalam bentuk ion-ion, baik sebagai pasangan ion ataupun dalam bentuk ion-ion tunggal. Sedangkan pada lapisan atmosfer, logam ditemukan dalam bentuk partikulat, dimana unsur-unsur logam tersebut ikut berterbangan dengan debu-debu yang ada di atmosfer.

Logam berat adalah unsur-unsur kimia dengan bobot jenis lebih besar dari 5 gr/cm^3 , terletak di sudut kanan bawah sistem periodik, mempunyai afinitas yang tinggi terhadap unsur S (Miettien, 1977).

2.2.1 Jenis Logam Berat

Berdasarkan sifat kimia dan fisiknya, maka tingkat atau daya racun logam berat terhadap hewan air dapat diurutkan (dari tinggi ke rendah) sebagai berikut merkuri (Hg), kadmium (Cd), seng (Zn), timah hitam (Pb), krom (Cr), nikel (Ni), dan kobalt (Co). Daftar urutan toksisitas logam paling tinggi ke paling rendah terhadap manusia yang mengkomsumsi ikan adalah sebagai berikut $\text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ag}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{As}^{2+} > \text{Cr}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Sedangkan menurut Kementerian Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup (1990) sifat toksisitas logam berat dapat dikelompokkan ke dalam 3 kelompok, yaitu bersifat toksik tinggi yang terdiri dari atas unsur-unsur Hg, Cd, Pb, Cu, dan Zn. Bersifat toksik sedang terdiri dari unsur-unsur Cr, Ni, dan Co, sedangkan bersifat toksik rendah terdiri atas unsur Mn dan Fe.

2.2.2 Sumber Logam Berat

Menurut Amin (2008) logam-logam di atmosfer berdasarkan sumber alamnya berasal dari: (1) debu-debu dari kegiatan gunung berapi, (2) erosi dan pelapukan tebing dan tanah, (3) asap dan kebakaran hutan, dan (4) aerosol dan partikulasi dari permukaan laut. Kegiatan manusia juga merupakan sumber utama pemasukan logam ke dalam lingkungan perairan.

Wittman 1979 dalam Connel & Miller (2006) mengemukakan bahwa sumber utama pemasukan logam berat adalah sebagai berikut:

a) Kegiatan pertambangan

Eksplorasi timbunan biji dalam membongkar permukaan batu bara dan sejumlah besar sisa-sisa batu atau tanah untuk mempercepat kondisi pelapukan. Hal ini menyebabkan masalah kualitas air yang serius, yang mengakibatkan tingginya kadar logam seperti besi (Fe), mangan (Mn), zink (Zn), kobal (Co), nikel (Ni), dan tembaga (Cu).

b) Cairan limbah rumah tangga

Jumlah logam runtuhan yang cukup besar disumbangkan ke dalam perairan dari cairan limbah rumah tangga adalah: sampah-sampah metabolik, korosi pipa-pipa air (Cu, Pb, Zn, dan Cd), dan produk-produk konsumen (misalnya formula deterjen yang mengandung Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Zn, Cr, dan As).

c) Limbah dan buangan industri

Beberapa logam runtuhan yang dibuang ke dalam lingkungan perairan melalui cairan limbah industri demikian juga dengan penimbunan dan pencucian lumpur industri. Emisi logam dari pembakaran bahan bakar fosil juga merupakan sumber utama logam dari udara yang ada di dalam air alamiah dan daerah aliran sungai.

d) Aliran pertanian

2.2.3 Sifat Logam Berat

Setiap logam mempunyai bentuk dan kemampuan atau daya yang terkandung didalamnya berbeda-beda, salah satunya memiliki kemampuan yang baik sebagai penghantar arus listrik (konduktor), memiliki kemampuan sebagai alloy dengan logam lainnya, dan untuk logam yang padat dapat ditempa dan dibentuk (Palar 2004).

Logam berat tidak dapat direduksi serta terakumulasi baik pada air, makhluk hidup, maupun sedimen. Sehingga jika terjadi umbalan (*up welling*) yaitu perbedaan suhu di permukaan dan dasar perairan, maka logam berat yang ada di dasar perairan akan teraduk dan terbawa ke permukaan perairan. Logam berat merupakan salah satu kontaminan yang terbawa oleh air dapat mengakibatkan kematian pada ikan yang dipelihara dan biota lainnya, serta memberikan andil dalam menimbulkan pencemaran.

Sebagian logam berat seperti timbal (Pb), kadmium (Cd), dan merkuri (Hg) merupakan zat pencemar yang berbahaya. Afinitas yang tinggi terhadap unsur S menyebabkan logam ini menyerang ikatan belerang dalam enzim, sehingga enzim bersangkutan menjadi tak aktif. Gugus karboksilat (-COOH) dan amina (-NH₂) juga bereaksi dengan logam berat (Manahan). Kadmium, timbal, dan tembaga terikat pada sel-sel membran yang menghambat proses transporasi melalui dinding sel.

Adanya logam berat di perairan, berbahaya baik secara langsung terhadap kehidupan organisme, maupun efeknya secara tidak langsung terhadap kesehatan manusia. Hal ini berkaitan dengan sifat-sifat logam berat (PPLH-IPB, 1997; Sutamihardja dkk, 1982), yaitu:

- Sulit didegradasi, sehingga mudah terakumulasi dalam lingkungan perairan dan keberadaannya secara alami sulit terurai (dihilangkan).
- Dapat terakumulasi dalam organisme termasuk kerang dan ikan, dan akan membahayakan kesehatan manusia yang mengkonsumsi organisme tersebut.
- Mudah terakumulasi di sedimen, sehingga konsentrasinya selalu lebih tinggi dari konsentrasi logam dalam air. Disamping itu sedimen

mudah tersuspensi karena pergerakan masa air yang akan melarutkan kembali logam yang dikandungnya ke dalam air, sehingga sedimen menjadi sumber pencemar potensial dalam skala waktu tertentu .

Sifat atau tingkah laku logam dalam lingkungan perairan sangat bergantung dari karakteristik logam yang bersangkutan. Sifat suatu logam akan mempengaruhi keberadaan logam tersebut dalam jaringan biologik (*bioavailability*) dan toksisitasnya terhadap biota tersebut dalam air sangat berbeda-beda tergantung pada jenis air dan sifat kimia-fisika logam berat itu sendiri.

Logam berat dapat menimbulkan efek kesehatan bagi manusia tergantung pada bagian mana logam berat tersebut terikat dalam tubuh. Daya racun yang dimiliki akan bekerja sebagai penghalang kerja enzim, sehingga proses metabolisme tubuh terputus. Lebih jauh lagi, logam berat ini akan bertindak sebagai penyebab alergi, mutagen, teratogen atau karsinogen bagi manusia. Jalur masuknya adalah melalui kulit, pernapasan dan pencernaan.

2.2.4 Logam Labil dan *Bioavailability*

Logam labil meliputi ion logam bebas maupun logam terkompleks secara lemah (relatif cepat terdisosiasi), dan labil secara kinetik (INAP, 2002). Bentuk ion logam bebas $[M^{n+}]$ merupakan kompleks ion logam terhidrat. Kompleks anorganik labil secara kinetik $[ML]$ yang mempunyai kecepatan disosiasi.

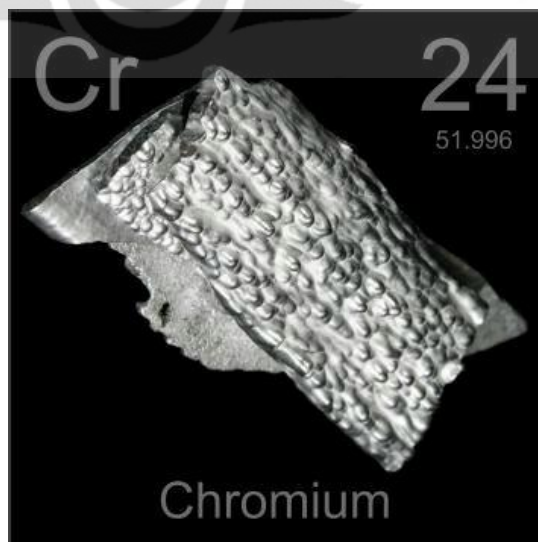
Dalam perairan, logam dapat terkompleks oleh spesi anorganik (misalnya F^- , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , dan lainnya) maupun ligan organik (misalnya asam humat). Logam yang terkompleks dengan ligan organik akan meurunkan *bioavailability* logam karena sebagian besar kompleks logam dengan ligan organik sulit untuk melewati membrane transport. Kompleks logam anorganik (misalnya karbonat) dapat berdisosiasi dengan cepat menjadi ion logam bebasnya. Jadi, spesi yang mungkin terserap biota, baik ion logam bebas maupun kompleks logam labil secara kinetik (berdisosiasi secara cepat), keberadaannya dalam biota sebanding dengan konsentrasi ion logam bebas.

Bioavailability (keberadaan dalam makhluk hidup) dan toksisitas suatu logam dalam suatu perairan sebanding dengan aktifitas ion bebasnya (M^{z+}) bukan dengan konsentrasi total (Anderson et al, 1978; Campbell, 1995). Hal ini menunjukkan bahwa logam yang terukur DGT merupakan logam yang mempunyai peluang terabsorb oleh biota. Akumulasi logam dalam organisme dapat terjadi melalui penyerapan logam melalui sumber makanan dan / atau paparan logam pada lingkungan sekitarnya (Hare dan Tessier, 1996; Wang dan Fisher, 1999). Sumber makanan yang terikat logam misalnya fitoplankton, detritus, dan partikel anorganik (misalnya dalam sedimen). Penyerapan logam dapat terjadi secara langsung melalui membran sel organisme uniseluler (Anderson dan Morel, 1979).

Bioavailability logam dan toksisitasnya cenderung menurun dengan adanya ligan organik alami dan agen pengkelat (misalnya, EDTA). Kompleks (organik) suatu logam dengan asam fulfat dan asam humat sulit untuk berdifusi (Zhang dan Davison, 2000). Penurunan ini dikarenakan berkurangnya mobilitas logam terkompleks.

2.2.5 Logam Krom

Kromium merupakan logam berwarna abu-abu dengan berat atom 51,996 dan nomer atom 24 yang berada pada golongan VIB periode ke empat.



Gambar 2.1. Logam kromium

[<http://periodictable.com/Elements/024/index.html>]

Adapun sifat-sifat yang dimiliki krom, antara lain :

a) Sifat kimia krom

- Logam yang mengkilap dan titik cairnya tinggi yang banyak dipergunakan di industri baja.
- Dapat larut dalam asam kecuali nitrit.

b) Sifat fisik krom

- Titik lebur 1903°C pada tekanan 1 atm
- Titik didih 2642°C pada 1 atm
- Massa jenis $7,19 \text{ g/cm}^3$

Salah satu sumber utama krom yang terdapat di alam adalah Cr_2O_3 . Krom dalam bentuk ini merupakan serbuk berwarna hijau yang biasa digunakan pemberi warna hijau pada cat dan keramik. Sifatnya yang keras dan berwarna cemerlang membuat logam krom sangat luas digunakan dalam proses industri. Sumber utama limbah krom adalah industri pelapisan logam, penyamakan kulit dan industri kimia. Dari proses elektroplating dihasilkan Cr(VI) dengan nilai yang jauh lebih besar dibandingkan nilai ambang batas Cr, yaitu $0,05 - 1 \text{ mg/L}$ (Nriagu, 1988).



Gambar 2.2. Aplikasi penggunaan logam krom

[<http://www.shutterstock.com/pic-2862772/stock-photo-chromium>]

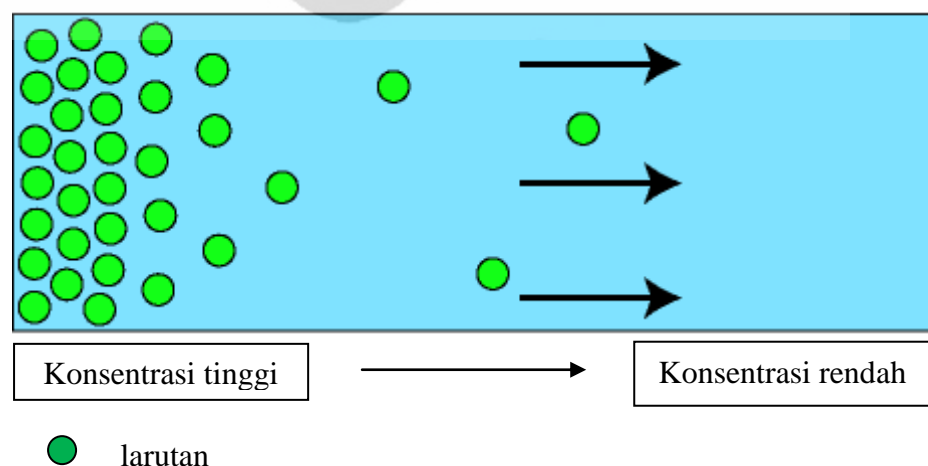
Unsur krom (VI) dalam perairan mempunyai kelarutan tinggi dan bersifat toksik, korosif serta karsinogenik karena dapat membentuk makromolekul

dalam sel, sedangkan unsur krom (III) mempunyai toksisitas yang lebih rendah dibandingkan krom (VI). Cr^{3+} diperlukan dalam jumlah kecil untuk metabolisme gula pada manusia, dan bersifat tidak korosif (Katz, 1994). Namun, pemasukkan krom secara oral dalam jumlah berlebih dapat menimbulkan kerusakan hati dan ginjal, iritasi pada kulit dan mata (Darwono, 1995).

Kromium (III) umumnya hanya toksik terhadap tumbuh-tumbuhan pada konsentrasi yang tinggi, kurang toksik bahkan non toksik terhadap binatang. Walaupun Cr(III) kurang toksik dibandingkan Cr(VI) , jika tubuh terpapar oleh Cr(III) dalam jangka waktu yang panjang dapat menyebabkan reaksi alergi kulit dan kanker (Sengupta and Clifford, 1986; Anderson, 1997).

2.3. Difusi

Difusi adalah peristiwa berpindahnya suatu zat dalam pelarut dari bagian berkonsentrasi tinggi ke bagian yang berkonsentrasi rendah. Perbedaan konsentrasi yang ada pada dua larutan disebut gradien konsentrasi. Difusi akan terus terjadi hingga seluruh partikel tersebar luas secara merata atau mencapai keadaan kesetimbangan dimana perpindahan molekul tetap terjadi walaupun tidak ada perbedaan konsentrasi (Konrad, 2009). Difusi yang paling sering terjadi adalah difusi molekuler. Difusi ini terjadi jika terbentuk perpindahan dari sebuah lapisan (*layer*) molekul yang diam dari solid atau fluida.



Gambar 2.3. Ilustrasi peristiwa difusi

Ada beberapa faktor yang mempengaruhi kecepatan difusi, yaitu ukuran partikel, ketebalan membran, luas suatu area, jarak, dan suhu. Semakin kecil ukuran partikel, semakin cepat partikel itu akan bergerak, sehingga kecepatan difusi semakin tinggi. Ketebalan membran yang semakin meningkat akan menurunkan kecepatan difusi. Kecepatan difusi akan semakin meningkat dengan meluasnya suatu area. Jika jarak antara dua konsentrasi semakin besar, maka semakin lambat kecepatan difusinya. Suhu mempengaruhi kecepatan difusi karena berhubungan dengan energi suatu partikel untuk bergerak. Semakin tinggi suhu, partikel mendapatkan energi untuk bergerak dengan lebih cepat. Maka, semakin cepat pula kecepatan difusinya.

2.4. *Diffusive Gradient in Thin Film (DGT)*

Di perairan, logam berada dalam berbagai bentuk fisik dan kimia yang akan menentukan mobilitas, *bioavailability*, dan toksisitas terhadap organisme akuatik. Oleh sebab itu, penentuan spesi limbah logam tertentu serta konsentrasi logam total sangat penting dalam mengetahui dampak lingkungan dan penentuan kualitas perairan. Suatu kemajuan terbaru dalam teknik spesiasi yaitu teknik spesiasi berbeda yang mampu menentukan spesi logam tertentu yang dapat menentukan *biological availability*. DGT yang dapat melakukan spesiasi logam secara *in situ* memiliki kemampuan untuk mengakumulasi logam labil atau logam bebas.

DGT merupakan perangkat yang terdiri dari membran filter, *diffusive gel* dan adsorben yang terkemas dalam suatu alat plastik dengan bagian atas yang terbuka sebagai wadah sampel (Zhang dan Davison 1995). Dengan adanya *diffusive gel* yang mempunyai ukuran pori tertentu menyebabkan DGT dapat melakukan spesiasi logam. Ion logam bebas maupun logam terkompleks dengan ukuran kecil dan yang dapat berdisosiasi memiliki kemampuan untuk berdifusi ke dalam DGT. Dengan ukuran yang kecil, logam tersebut memiliki mobilitas tinggi untuk dapat berdifusi. Spesi (anorganik) dengan ukuran kecil akan berdifusi

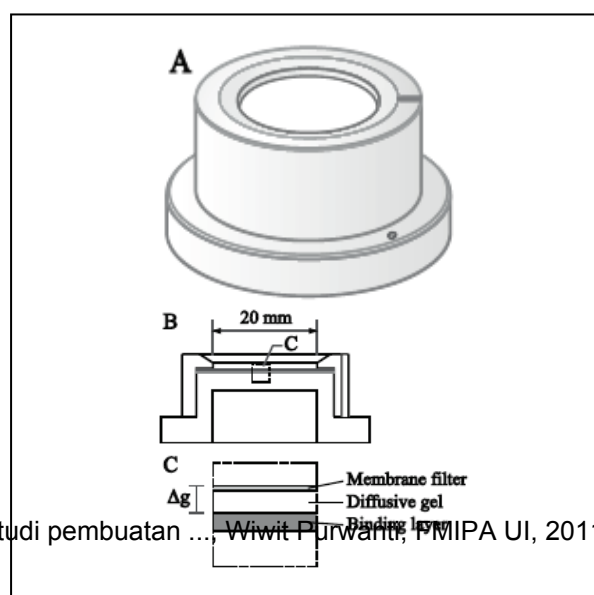
secara bebas ke dalam gel, tetapi kompleks (organik) dengan asam fulfat dan asam humat sulit untuk berdifusi (Zhang dan Davison, 2000). Ion logam yang terkompleks dengan ukuran kurang dari pori-pori *diffusive gel* akan berdifusi secara lambat di mana ukuran pori-pori *diffusive gel* adalah kurang dari 5 nm (Zhang, 1995). Logam yang terkompleks memiliki ukuran yang lebih besar sehingga mobilitasnya lebih rendah dibandingkan ion bebasnya.

Pada DGT terdapat persamaan antara proses analisis dengan terserapnya logam oleh organisme karena adanya *diffusive gel* sehingga teknik analisis spesiasi DGT ini dapat digunakan untuk memprediksi keberadaan logam pada organisme. DGT mempunyai kemiripan dengan model penyerapan logam oleh biota perairan. Dari pengukuran dengan DGT dapat diperkirakan *bioavailability* suatu logam.

Bioavailability logam dan toksisitasnya cenderung menurun dengan adanya ligan organik alami dan agen pengkelat (misalnya, EDTA). *Bioavailability* (dan toksisitas) suatu logam dalam suatu perairan sebanding dengan aktifitas ion bebasnya (M^{Z+}) bukan dengan konsentrasi total (Anderson et al, 1978; Campbell, 1995). Hal ini menunjukkan bahwa logam yang terukur DGT merupakan logam yang mempunyai peluang terabsorb oleh biota.

2.4.1 Prinsip DGT

Binding layer yang merupakan gel resin, mempunyai berbagai jenis bergantung spesi yang akan dikarakterisasi, misalnya: *Diffusive gel (open pore)*, *Restricted gel* (untuk anorganik), *Chelex gel* (untuk logam), *Fe-oxide gel* (untuk posfor), *AMP gel* (untuk Cs), dan *AgI gel* (untuk sulfida).

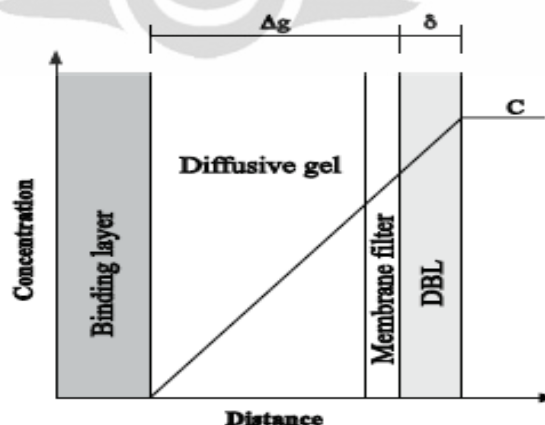


Gambar 2.4. Perangkat DGT (A) dalam 3D (B) penampang melintang

[Hao Zhang, 2003]

Analit (logam) akan berdifusi melalui *diffusive layer* yang akhirnya akan terakumulasi pada *binding layer* (resin). Hanya spesi yang berukuran cukup kecil yang dapat melewati *hydrogel/ diffusive gel* dan terakumulasi pada resin. Akumulasi berlangsung selama unit DGT di-*deployment* ditempatkan pada lokasi *sampling*. Analit yang terakumulasi dalam resin kemudian dielusikan dari *binding layer* dan diukur di laboratorium. Dengan mengetahui massa yang terakumulasi dan koefisien difusi dari analit, serta waktu *sampling* dan suhu dapat dihitung konsentrasi rata-rata selama waktu *sampling*.

Analit berdifusi melalui *diffusive layer* dan teradsorpsi ke *binding layer*. Oleh karena itu, gradien konsentrasi terjadi pada lapisan difusi, dimana konsentrasi sama dengan konsentrasi permukaan membran /air dan nol pada permukaan *binding layer*, seperti pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5. Distribusi analit pada komponen DGT

[Hao Zhang, 2003]

Universitas Indonesia

2.4.2 Perhitungan Konsentrasi Menggunakan DGT

Fluks, J , melalui lapisan difusi dapat digambarkan oleh hukum pertama Fick :

$$J = D \frac{dC}{dx}$$

Persamaan (2.1)

Dimana D adalah koefisien difusi, C adalah konsentrasi dan x merupakan jarak, dan dC/dx adalah gradien konsentrasi. Koefisien difusi ditentukan secara eksperimen dan berbeda antara analit, spesi, serta antara medium yang berbeda, seperti pada air, pada diffusive gel dan membran filter. Karena koefisien difusi bergantung pada suhu, D juga harus dikoreksi dari suhu percobaan, T (Zhang dan Davison 1995).

$$\log D = \frac{1.37023(T - 25) + 8.36 \cdot 10^{-4}(T - 25)^2}{109 + T} + \log \frac{D_{25}(273 + T)}{298}$$

Persamaan (2.2)

dimana D dan D_{25} berturut-turut adalah koefisien difusi pada suhu percobaan dan pada 25 °C.

Hao Zhang (2003) memberikan berbagai koefisien difusi berbagai logam pada berbagai temperatur, seperti pada tabel berikut :

Tabel 2.1. Koefisien difusi ion logam dalam DGT gel pada berbagai temperatur

Temp °C	D (E-6 cm ² /sec)										
	Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	6.58	2.22	2.84	2.77	2.36	2.91	2.85	2.73	2.69	3.75	2.84
2	6.83	2.30	2.95	2.88	2.45	3.02	2.96	2.83	2.80	3.89	2.94
3	7.09	2.39	3.06	2.99	2.54	3.13	3.07	2.94	2.90	4.04	3.05
4	7.35	2.48	3.18	3.10	2.63	3.25	3.18	3.05	3.01	4.19	3.17
5	7.62	2.57	3.29	3.21	2.73	3.36	3.30	3.16	3.12	4.34	3.28
6	7.89	2.66	3.41	3.32	2.82	3.48	3.42	3.27	3.23	4.49	3.40
7	8.17	2.75	3.53	3.44	2.92	3.61	3.54	3.39	3.34	4.65	3.52
8	8.45	2.85	3.65	3.56	3.02	3.73	3.66	3.50	3.46	4.81	3.64
9	8.74	2.94	3.78	3.68	3.13	3.86	3.79	3.62	3.58	4.98	3.77
10	9.04	3.04	3.90	3.80	3.23	3.99	3.91	3.74	3.70	5.14	3.89
11	9.34	3.14	4.03	3.93	3.34	4.12	4.04	3.87	3.82	5.31	4.02
12	9.64	3.25	4.16	4.06	3.45	4.26	4.18	4.00	3.94	5.49	4.15
13	9.95	3.35	4.30	4.19	3.56	4.39	4.31	4.12	4.07	5.67	4.29
14	10.27	3.46	4.43	4.32	3.67	4.53	4.45	4.26	4.20	5.85	4.42
15	10.59	3.57	4.57	4.46	3.79	4.68	4.59	4.39	4.33	6.03	4.56
16	10.92	3.68	4.72	4.60	3.91	4.82	4.73	4.52	4.47	6.21	4.70
17	11.25	3.79	4.86	4.74	4.03	4.97	4.87	4.66	4.60	6.40	4.85
18	11.59	3.90	5.01	4.88	4.15	5.12	5.02	4.80	4.74	6.60	4.99
19	11.93	4.02	5.15	5.02	4.27	5.27	5.17	4.95	4.88	6.79	5.14
20	12.28	4.14	5.30	5.17	4.39	5.42	5.31	5.07	5.02	6.99	5.29
21	12.64	4.26	5.46	5.32	4.52	5.58	5.47	5.24	5.17	7.19	5.44
22	13.00	4.38	5.61	5.47	4.65	5.74	5.63	5.39	5.32	7.40	5.60
23	13.36	4.50	5.77	5.63	4.78	5.90	5.79	5.54	5.47	7.61	5.76

Jika Δg adalah ketebalan dari lapisan difusi, fluks, J diberikan oleh berikut :

$$J = D \frac{C}{\Delta g}$$

Persamaan (2.3)

di mana C konsentrasi larutan. Massa logam yang terakumulasi dalam resin, M dapat dihitung menggunakan efisiensi elusi, f_e ,

$$M = C_e \frac{V_g + V_e}{f_e}$$

Persamaan (2.4)

dimana C_e adalah konsentrasi terukur dari analit pada larutan, V_g adalah volume dari gel binding layer dan V_e volume dari eluent. M kemudian dapat digunakan untuk menghitung fluks melalui lapisan difusi dengan luas area ter-*expos* A , selama waktu (t) tertentu, yaitu :

$$J = \frac{M}{A \cdot t}$$

Persamaan (2.5)

Dengan menggabungkan persamaan di atas didapatkan konsentrasi yang terukur oleh DGT, C , dari analit pada larutan bulk, atau yang biasa dilambangkan dengan C_{DGT} .

$$C = \frac{M \cdot \Delta g}{D \cdot t \cdot A}$$

Persamaan (2.6)

Δg dalam perhitungan ini adalah tebal diffusive gel + membran filter yang dinyatakan dalam cm. Massa dalam resin dinyatakan dalam μg , D dalam cm^2/s , t dalam s, dan A dalam cm^3 .

2.4.3 Hal yang Diperhatikan padama Pengukuran DGT

1) Binding Layer

Pada awal perkembangan, DGT dapat digunakan untuk mengukur beberapa unsur, yaitu Ni, Zn, Mn, Fe, Cu dan Cd (Zhang dan Davison 1995). Namun, dengan perkembangan penelitian, DGT dengan resin Chelex mampu mengukur 24 unsur lain (Garmo et al., 2003).

DGT dapat digunakan pada berbagai analit yang sesuai dengan *binding layer*, dengan mengasumsikan bahwa ada interaksi antara analit dan *binding layer*. Misalnya dengan mengganti Chelex penukar kation dengan ferrihydrite sintetis (oxyhydroxide besi), DGT dapat digunakan untuk menentukan ion fosfat yang labil (Zhang et al. 1998) dan untuk mengukur As (Panther et al 2008). Ferrihidrit (FH) juga dapat digunakan untuk Se di tanah (Sogn et al 2008), untuk P, As, V, W, Mo, Sb, dan juga untuk studi microniches di sedimen (Stockdale et al 2008 dan 2010). Campuran *binding layer* Chelex dan FH dapat digunakan untuk mengukur kation (Mn, Cu, Zn, Cd) dan anion (Fosfat dan molibdat) secara simultan (Mason et al 2005).

2) Diffusive Boundary Layer (DBL)

Unit DGT yang ditempatkan di perairan, pada permukaan sekitar membrane filter terdapat *diffusive boundary layer* (DBL). Untuk meningkatkan

akurasi, pengukuran ketebalan DBL (δ) dilakukan dan dimasukkan dalam perhitungan konsentrasi.

$$C = \frac{M}{A \cdot t} \left(\frac{\Delta_{gel}}{D_g} + \frac{\Delta_f}{D_f} + \frac{\delta}{D_w} \right) \quad \text{Persamaan (2.7)}$$

dimana Δ_{gel} adalah ketebalan diffusive gel, Δ_f adalah tebal membran filter, D_g adalah koefisien difusi analit dalam gel, D_f adalah koefisien difusi dalam membran filter, dan D_w adalah koefisien difusi dalam air.

3) Biofouling

Penggunaan DGT di air dapat menyebabkan tumbuhnya mikroorganisme pada lapisan difusi sehingga terbentuk biofilm dan lapisan difusi menjadi lebih tebal. Selain itu, adanya mikroorganisme dapat menyebabkan akumulasi spesi tertentu. Hal ini dapat menyebabkan penurunan konsentrasi DGT (Pitchette et al 2007, Murdock et al. 2001).

4) Temperatur

Koefisien difusi bergantung pada temperatur lingkungan, dan penentuannya dilakukan dengan persamaan 2.8 berikut (Zhang dan Davison 1995).

$$\log D = \frac{1.37023(T - 25) + 8.36 \cdot 10^{-4}(T - 25)^2}{109 + T} + \log \frac{D_{25}(273 + T)}{298} \quad \text{Persamaan (2.8)}$$

5) pH

Walaupun pengukuran DGT dapat dilakukan pada rentang pH yang luas, *binding agent* memiliki jangkauan pH yang terbatas. Resin Chelex terdiri dari kopolimer stirene divinylbenzene dan asam iminodiacetic (IDA). IDA membentuk kelat bidentat dengan kation polivalen dan memiliki afinitas tinggi terhadap ion

logam (BioRad 2000). Pada pH rendah IDA dapat terprotonasi, sehingga efisiensi pengkelat menurun. Pada $\text{pH} < 1$ dapat menyebabkan gel mengembang (Zhang dan Davison 1999). Pengembangan juga terlihat pada pH 11. Pada pH 12,9 akumulasi menurun tetapi masih terdapat serapan linier (Gimpel et al 2001). Oleh karena itu DGT mungkin masih dapat digunakan pada pH ekstrim setelah penentuan koefisien difusi pada pH tersebut.

6) Kekuatan ion

Pada awal perkembangan, DGT dapat digunakan pada air dengan kekuatan ion yang rendah, sampai 10 nM (Zhang dan Davison 1995). Namun, perkembangan penelitian menyatakan bahwa air dengan kekuatan ion $I < 1\text{mM}$ akan menghasilkan presisi dan akurasi yang rendah (Zhang dan Davison 1999, Alfaro-De la Torre 2000, Sangi et al. 2002, Peters et al. 2003, Warnken et al. 2005).

7) Kapasitas akumulasi

Adsorben yang terdapat pada binding layer memiliki kapasitas akumulasi tertentu. Hal ini bergantung pada spesi yang akan diukur. Untuk satu hari *deployment*, perangkat DGT dapat mengukur 30 – 100 mg/L, bergantung pada jenis logam (Hao zhang, 1995).

2.4.4 Kelebihan dan Kekurangan DGT

Dalam pengukuran DGT biasanya dilakukan juga beberapa teknik fraksionasi dan spsiasi lain untuk membandingkan hasil dari fraksi dan spesi yang terukur. Antara lain dikombinasi dengan metoda voltametri (Twiss dan Moffet 2002, Meylan et al. 2004, Sigg et al. 2006), *flow injection analysis* (Downard et al. 2003), *ultrafiltration* (Forsberg et al. 2006, Tonello et al. 2007), dialisis (misalnya. Gimpel et al. 2003), dan *Chemcatcher passive sampler* (Allan et al. 2007).

Kelebihan yang dimiliki teknik DGT antara lain peralatan yang sederhana sehingga tidak diperlukan biaya operasional yang tinggi dan tenaga yang profesional. Pengukuran dengan DGT dapat dilakukan secara *in situ*. Hal ini tentu saja dapat meminimalisir perubahan yang terjadi pada sampel. Kebanyakan

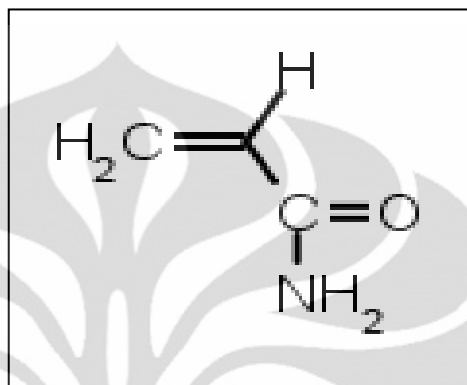
teknik spesiasi tidak dapat dilakukan secara *in situ* yang dapat mengakibatkan perubahan pada sampel karena adanya rentang waktu antara *sampling* dengan karakterisasi sampel. DGT yang ditempatkan pada permukaan air dapat mengukur spesi yang labil (Zhang dan Davison, 1995). Dengan penentuan spesi labil diharapkan mampu memperkirakan besar kecilnya *bioavailability* dan toksisitas logam berat. Spesi labil yang dapat mempengaruhi kesehatan karena besarnya kemungkinan untuk masuk dan terserap ke biota. Batas pengukuran dapat mencapai 10^{-12} mol / liter sehingga dapat menghindari masalah pencemaran. Dengan menggunakan *difussive gel* yang berbeda spesi anorganik dalam larutan dapat diukur secara terpisah dari spesi organik (Zhang dan Davison, 2000, 2001). Banyak spesi terlarut yang dapat diukur dengan DGT, seperti Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn dan logam-logam yang mungkin lainnya termasuk unsur-unsur yang jarang ditemukan di alam.

DGT mengukur secara langsung fluks rata-rata dari spesi labil selama *deployment*. Hal ini dapat diartikan secara langsung sebagai konsentrasi rata-rata dari logam labil pada suatu tempat. DGT merupakan mekanisme dari penyerapan dengan menurunkan konsentrasi di suatu tempat dan adanya difusi menyebabkan terangkatnya logam dari sedimen.

Walaupun memiliki berbagai kelebihan dari teknik lain, teknik DGT juga memiliki keterbatasan dalam pengukurannya, yaitu memiliki *range* pH optimum antara 5 sampai 9 (untuk sebagian besar logam), dan ketidakpastian besarnya koefisien difusi untuk menghitung konsentrasi logam labil. Keterbatasan ini karena berkurangnya kemampuan resin Chelex pada jangkauan pH rendah maupun tinggi. Chelex bekerja baik hanya pada jangkauan pH 5 sampai 9. Di bawah pH 5, kemampuan adsorbsinya akan berkurang, sedangkan jika pH lebih besar dari 9, resin akan mengalami swelling yang akan mempengaruhi sifat fisiknya. Untuk tembaga, bekerja secara efektif pada jangkauan pH 2 – 11, selain itu aplikasi terbatas untuk logam tertentu kurang efisien untuk konsentrasi kation yang sangat rendah ($< 2 \times 10^{-4}$ M).

2.5 Akrilamida

Akrilamida (atau amida akrilat) adalah senyawa organik sederhana dengan rumus kimia yang memiliki nama IUPAC 2-propenamida. Dalam bentuk murni akrilamida berwujud padatan kristal putih dan tidak berbau. Pada suhu ruang, akrilamida larut dalam air, etanol, eter, dan kloroform.



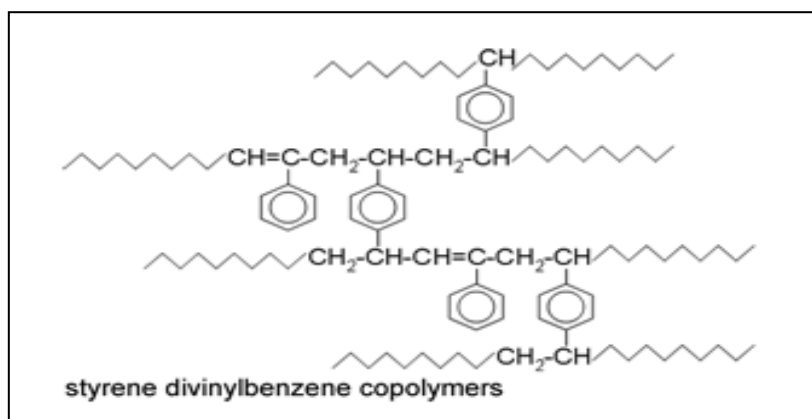
Gambar 2.6. Struktur akrilamida

[upload.wikimedia.org/wikipedia/ /Polyacrylamide]

Akrilamida dapat membentuk rantai polimer panjang yang dikenal sebagai poliakrilamida, yang juga karsinogenik. Polimer ini dipakai dalam pengental karena ia akan membentuk gel bila tercampur air. Poliakrilamida dipakai sebagai fase diam dalam elektroforesis gel (PAGE atau SDS-PAGE). Ia dipakai pula dalam penanganan limbah cair, pembuatan kertas, pengolahan bijih besi, dan dalam pembuatan bahan pengepres. Beberapa akrilamida dipakai dalam pembuatan zat pewarna, atau untuk membentuk monomer lain.

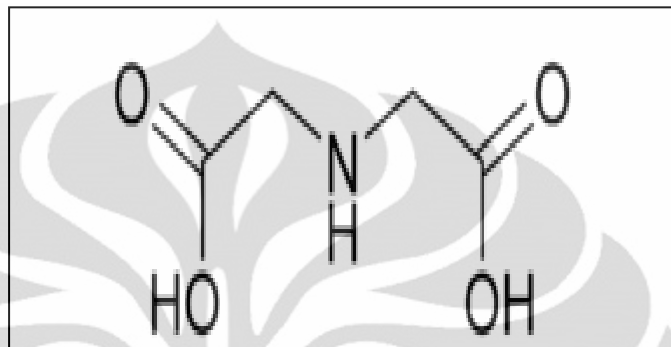
2.6 Resin Chelex

Resin Chelex merupakan kopolimer styrene divinylbenzen yang terdiri dari pasangan ion iminodiasetat.



Gambar 2.7. Struktur kopolimer stiren divinilbenzen

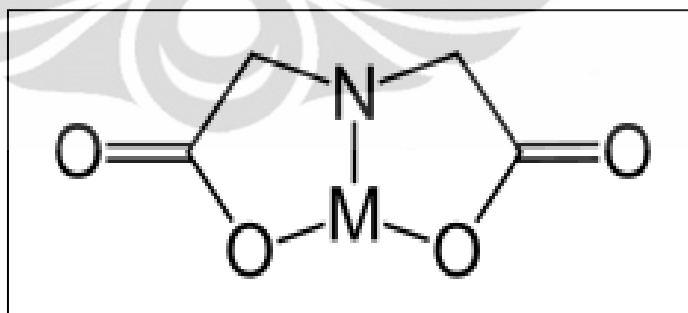
[www.nfstc.org/pdi/Subject0.htm]



Gambar 2.8. Struktur asam iminodiasetat

[en.wikipedia.org/wiki/File:Iminodiacetic_acid.png]

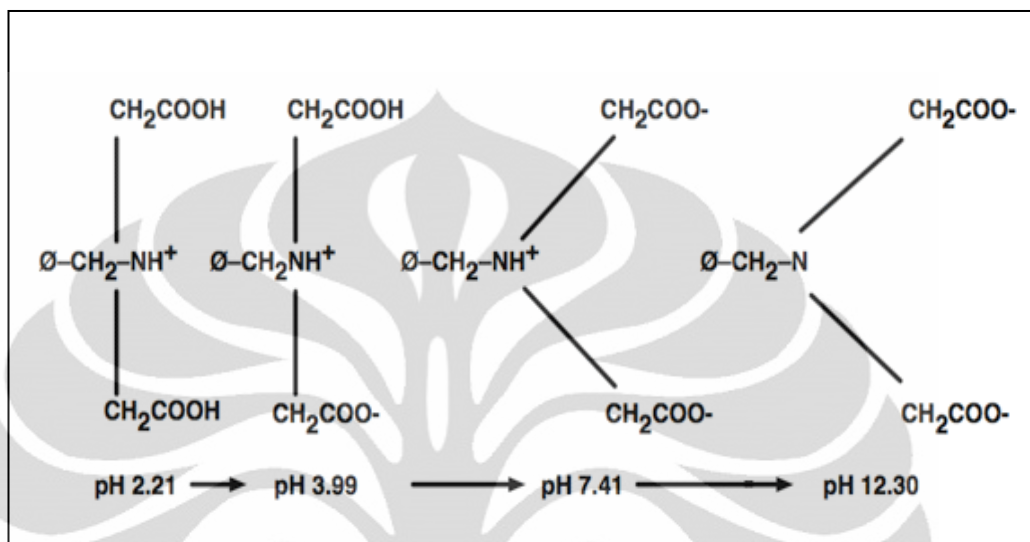
Dalam resin, ion imonodiasetat dapat bertindak sebagai pengkelat untuk mengikat ion logam polivalen.



Gambar 2.9. Kompleks logam dengan anion iminodiasetat

[en.wikipedia.org/wiki/File:Mida.svg]

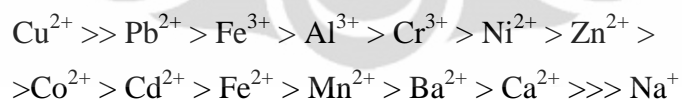
Resin Chelex dapat dipengaruhi oleh pH larutan. Pada pH yang sangat rendah, resin dapat bertindak sebagai penukar anion, seperti terlihat pada gambar berikut.



Gambar 2.10. Pengaruh pH terhadap struktur Chelex

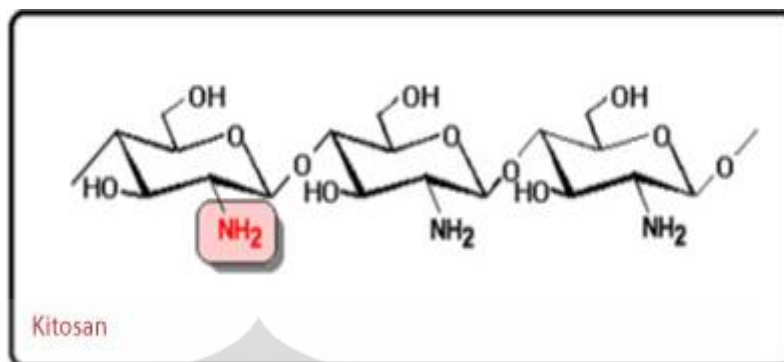
[Alfred Nobel, 2000 (Bio-Rad)]

Selektifitas resin terhadap kation logam dikarenakan adanya asam iminodiasetat. Pada larutan nitrat dan klorida, selektivitas resin terhadap ion logam seperti :



2.7 Kitosan

Kitosan mempunyai rumus umum $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n$ atau disebut sebagai (1,4)-2-Amino-2-Deoksi- β -D-glukosa.



Gambar 2.11. Struktur kitosan

[www.nfstc.org/Subject02/chitosan.htm]

Sandford dan Hutchins (1987) menyatakan sifat kationik, biologi, dan sifat larutan kitosan adalah sebagai berikut :

a. Sifat kationik

- Jumlah muatan positif tinggi : satu muatan per unit gugus glukosamin, jika banyak material bermuatan negatif (seperti protein) maka muatan positif kitosan berinteraksi kuat dengan permukaan negatif.
- Flokulan yang baik : gugus NH_3^+ berinteraksi dengan muatan negatif dari koloid.
- Mengikat ion-ion logam (Fe, Cu, Cd, Hg, Cr, Ni, dan U)

b. Sifat biologi :

- Dapat terdegradasi secara alami
- Polimer alami
- Nontoksik

c. Sifat kimia :

- Linear poliamin (poli D-glukosamin) yang dimiliki gugus amino yang baik untuk reaksi kimia dan pembentukan garam dengan asam.
- Gugus amino yang reaktif

- Gugus hidroksil yang reaktif (C3-OH, C6-OH) yang dapat membentuk senyawa turunannya.

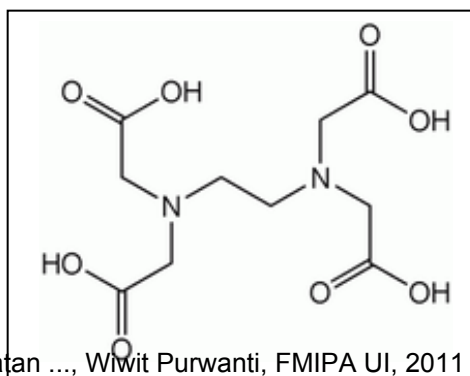
Kitosan dapat digunakan sebagai penyerap logam Cu, Pb, Ni, Hg, Cd, Cr (Gao dan Filho, 2000). Kitosan mempunyai kemampuan untuk mengadsorpsi logam dengan membentuk kompleks kitosan dengan logam (Simangunsong, 1997) dan dapat digunakan untuk mengolah limbah.

Pengikatan antara kitosan dengan ion logam dapat dilakukan dengan 3 cara yaitu: pertukaran ion, serapan dan pengkelatan. Pertukaran ion terjadi melalui pertukaran antara proton pada kitosan dengan kation logam. Adsorpsi terjadi melalui terperangkapnya ion logam dalam lingkaran rantai polimer kitosan. Pengkelatan terjadi melalui pembentukan ikatan aktif antara nitrogen kitosan dengan kation logam. Nitrogen dari kitosan bertindak sebagai basa lewis yang menyumbang sepasang elektron untuk berkoordinat dengan logam (Muzzarelli, 2001).

Karena sifat polikationiknya, kitosan dapat dimanfaatkan sebagai agensia penggumpal dalam penanganan limbah terutama limbah berprotein. Pada penanganan limbah cair, kitosan dapat menyerap logam yang beracun seperti merkuri, timah, tembaga, plutonium dan uranium dalam perairan dan untuk mengikat zat warna tekstil dalam air limbah.

2.8 *Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid (EDTA)*

EDTA merupakan asam poliprotik yang terdiri dari 4 gugus asam karboksilat dan 2 gugus amina dengan pasangan elektron bebas.



Studi pembuatan ..., Wiwit Purwanti, FMIPA UI, 2011

Gambar 2.12. Struktur EDTA

[Sumber : en.wikipedia.org/wiki/EDTA.png]

Dengan adanya elektron bebas, EDTA dapat berperan sebagai ligan heksadentat, yaitu dapat mengkoordinasi ion logam secara simultan melalui 6 donor pasangan elektron. Kemampuan EDTA sebagai donor pasangan elektron membuat EDTA termasuk salah satu basa lewis. EDTA memiliki kemampuan untuk mengkelat atau mengkompleks ion logam.

Kesetimbangan atau konstanta pembentukan kompleks EDTA dengan kation logam, khususnya logam transisi sangat besar.



2.9 Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

Pada AAS, larutan sampel dikenakan nyala dan unsur-unsur di dalam sampel diubah menjadi uap atom sehingga nyala mengandung atom unsur-unsur yang dianalisis. Beberapa atom akan tereksitasi karena termal oleh nyala, tetapi kebanyakan atom tetap tinggal sebagai atom netral dalam keadaan dasar (*Ground State*). Atom-atom dalam keadaan dasar ini kemudian menyerap radiasi yang diberikan oleh sumber radiasi yang terbuat dari unsur-unsur yang bersangkutan.

Panjang gelombang yang dihasilkan oleh sumber radiasi adalah sama dengan panjang gelombang yang diabsorpsi oleh atom dalam nyala. Absorpsi ini mengikuti hukum Lambert-Beer, yakni absorbansi berbanding lurus dengan panjang nyala yang dilalui sinar dan konsentrasi uap atom dalam nyala. Kedua variabel ini sulit untuk ditentukan tetapi panjang nyala dapat dibuat konstan sehingga absorbansi hanya berbanding langsung dengan konsentrasi analit dalam larutan sampel.

Dalam metode ini dibuat suatu deret larutan standar dengan berbagai konsentrasi dan diukur dengan SSA yang menghasilkan absorbansi. Dari data

yang didapat dibuat grafik antara konsentrasi dengan absorbansi yang akan merupakan garis lurus (linear). Konsentrasi larutan sampel dapat dicari setelah absorbansi larutan sampel diukur dan diinterpolasikan ke dalam kurva kalibrasi atau dimasukkan ke dalam persamaan garis lurus yang diperoleh dengan menggunakan program regresi linear pada kurva kalibrasi.

2.8.1 Komponen-komponen SSA

Suatu AAS terdiri dari komponen :

a. Sumber radiasi

Sebagai sumber radiasi berupa lampu katoda berongga, pada lampu berongga ini digunakan lampu berlapis logam yang sama dengan logam yang akan dianalisis, karena lampu ini mempunyai tingkat energi sama dengan atom logam yang akan dianalisis maka akan mengabsorpsi panjang gelombang dari lampu katoda berongga. Sesudah atom logam mengabsorpsi panjang gelombang maka akan tereksitasi tidak stabil dan akan kembali pada keadaan dasar sambil memancarkan radiasi kembali.

b. Atomisasi

Atomisasi dapat dilakukan dengan nyala api yang berfungsi mengubah unsur logam yang akan dianalisis menjadi atom bebas yang masih dalam keadaan dasarnya.

c. Monokromator

Berfungsi untuk meneruskan panjang gelombang emisi dari lampu katoda berongga yang diabsorpsi paling kuat oleh atom-atom di dalam nyala api dan menahan garis-garis emisi lain dari lampu katoda berongga yang tidak digunakan untuk analisis.

d. Detektor

Berfungsi sebagai pengolah sinar radiasi menjadi sinyal-sinyal listrik.

e. Amplifier

Berfungsi sebagai penguat sinyal listrik yang dihasilkan oleh detektor.

f. Rekorder

Berfungsi untuk menampilkan bentuk sinyal listrik menjadi satuan yang dapat dibaca.

2.8.2 Perhitungan dalam AAS

Jika suatu cahaya mengenai medium yang mengandung atom-atom dalam keadaan dasar suatu unsur, maka sebagian cahaya akan diadsorbsi. Banyaknya cahaya yang diadsorbsi sebanding dengan banyaknya atom dalam keadaan dasar.

$$\ln I_t / I_o = k b C \quad \rightarrow \quad 2,303 \log I_t / I_o = - k b C$$

$$\log I_t / I_o = k / 2,303 b C = - \epsilon b C$$

Dimana ϵ merupakan absortivitas molar, k adalah konstanta, dan b adalah panjang nyala api.

Transmitan adalah perbandingan intensitas cahaya yang ditransmisikan ketika melewati sampel (I_t) dengan intensitas cahaya mula-mula sebelum melewati sampel (I_o).

$$T = I_t / I_o \quad \rightarrow \quad \log T = - \epsilon b C$$

$-\log T$ disebut juga sebagai absorbansi, A , sehingga didapatkan :

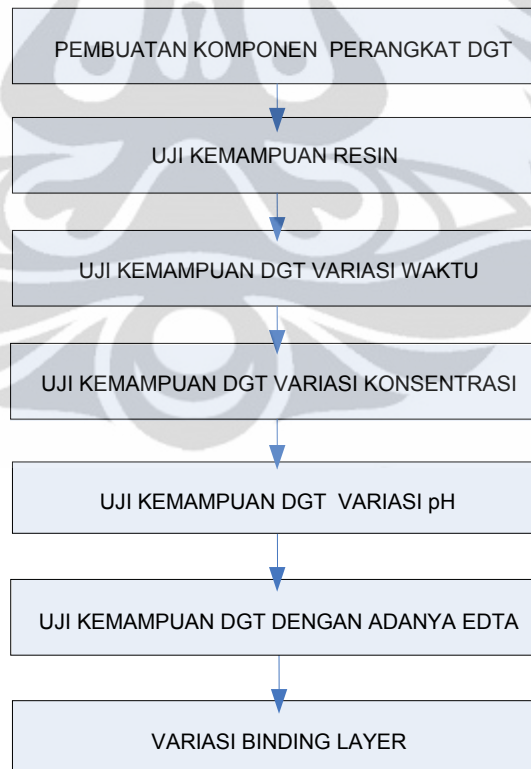
$$\boxed{-\log T = A = \epsilon b C}$$

BAB 3

METODE PENELITIAN

Secara umum, penelitian ini terdiri dari beberapa tahapan yaitu tahap pembuatan komponen DGT yang terdiri dari *diffusive gel* dan *binding gel*, pengujian kemampuan resin, dan uji kemampuan DGT yang telah dipreparasi pada larutan standar Cr^{3+} . Penelitian (pembuatan komponen DGT dan uji aplikasi DGT) dilakukan di Laboratorium Penelitian Kimia Analisis dan Kimia Fisik, Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Indonesia. Analisis sampel dengan AAS dilakukan di Laboratorium Afiliasi Departemen Kimia, FMIPA UI.

Alur pembuatan komponen DGT dan aplikasinya ditunjukkan pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1. Alur penelitian untuk uji kemampuan DGT dalam pengukuran logam labil krom (III)

3.1 Variabel Penelitian

- Variabel bebas atau kondisi operasi yang diubah pada penelitian ini adalah waktu reaksi, konsentrasi, dan pH. Selain itu dilakukan variasi *binding layer* dengan menggunakan kitosan.
- Variabel terikat atau parameter yang akan diamati sebagai hasil dari penelitian dalam penelitian ini adalah konsentrasi logam yang terukur oleh DGT.

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat Percobaan

Alat-alat yang digunakan adalah:

- AAS 6300 SHIMADZU dan FTIR Prestige-21 SHIMADZU yang digunakan sebagai alat untuk menganalisa sampel.
- Termometer digunakan untuk memastikan suhu saat percobaan sedang dilakukan.
- *Magnetic stirrer* sebagai alat pengaduk larutan sampel yang diuji.
- Oven digunakan untuk memanaskan larutan gel dalam cetakan yang dibuat.
- Plat kaca sebagai cetakan gel.
- Labu erlenmeyer 100 mL sebagai tempat uji kemampuan resin.
- *Beaker glass* 1000 mL sebagai tempat uji DGT, dan 500 mL untuk tempat hidrasi gel.
- Tabung reaksi sebagai tempat elusi resin.
- Pipet volumetri untuk mengukur larutan yang digunakan
- Labu ukur 10, 25, 50, 100, 250, dan 1000 mL untuk pembuatan larutan uji maupun untuk larutan standar.
- pH meter digunakan untuk mengukur pH.

3.2.1 Bahan Percobaan

Bahan-bahan yang digunakan adalah:

- Acrylamide 40% (Sigma)
- DGT gel cross-linker (2%) (DGT Research, Lancaster)
- Ammonium persulphate (Sigma)
- N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine (TEMED) 99% (Sigma)
- Resin Chelex-100, 200-400 mesh (DGT Research, Lancaster)
- Membran cellulose nitrat (Whatman)
- Aquademineralisasi
- $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- NaNO_3 (Merck)
- HNO_3 (Merck)
- Kitosan (IPB)
- Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)

3.3 Prosedur Penelitian

3.3.1 Pembuatan Larutan Gel

Pembuatan larutan gel berdasarkan pada prosedur Hao Zhang (2005). Larutan gel ini merupakan larutan 15% *acrylamide* dan 0,3% *cross-linker*. Untuk membuat 100 mL larutan gel, 15 mL *DGT cross-linker* dicampur dengan 47,5 mL aquademineralisasi pada *beaker glass*. Campuran diaduk dengan batang pengaduk sampai homogen dan kemudian ditambahkan 37,5 mL larutan *acrylamide* 40% dan diaduk sampai homogen (kurang lebih 1 menit).

Pada percobaan ini pembuatan larutan gel dilakukan sebanyak 5 mL untuk langsung digunakan dalam pembuatan *diffusive gel* atau *binding gel*. Pembuatan larutan gel sebanyak 5 mL dilakukan dengan mencampurkan 0,75 mL *DGT cross-linker*, 1,9 mL *acrylamide* 40%, dan 2,35 mL aquademineralisasi (dengan urutan sesuai prosedur Hao Zhang).

3.3.2 Pembuatan *Difussive Gel*

Universitas Indonesia

Larutan gel 5 mL ditambahkan dengan 35 μL *ammonium persulphate* dan diaduk sampai homogen, kemudian ditambahkan 12,5 μL larutan TEMED dalam wadah, diaduk sampai homogen (kurang lebih 15 – 20 detik). Dengan segera larutan dipipet kedalam cetakan kaca yang telah dibersihkan dengan asam. Pemipetan dilakukan dengan hati-hati sehingga membentuk struktur yang halus, jika terjadi gelembung pemipetan dihentikan dan gelembung dihilangkan. Larutan yang telah dimasukkan dalam cetakan kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 42 – 46 °C sampai satu jam hingga terbentuk gel (tidak cair). Gel yang telah terbentuk dicuci dengan aquademineralisasi kemudian direndam selama 24 jam untuk hidrasi. Aquademineralisasi untuk merendam diganti 3 – 4 kali selama 24 jam. Gel kemudian disimpan dalam NaNO_3 0,01 – 0,1 M hingga akan digunakan.

3.3.3 Pembuatan Resin Gel dan Kitosan Gel

Resin sebanyak 2 gram direndam dengan aquademin dan didiamkan selama satu jam, kemudian didekantasi. Larutan gel sebanyak 5 mL ditambahkan resin Chelex yang telah didekantasi kemudian diaduk sampai homogen. Campuran ditambahkan 30 μL *ammonium persulphate* dan 7,5 μL TEMED. Pengadukan dilakukan sampai homogen dan memastikan resin tersuspensi. Campuran resin kemudian dipipet ke dalam cetakan telah dibersihkan dengan HNO_3 , dan dipanaskan dalam oven pada suhu 42 – 46 °C selama satu jam hingga terbentuk gel (tidak terdapat cairan). Gel Chelex direndam dalam aquademineralisasi selama 24 jam untuk hidrasi, dan dilakukan penggantian aquademineralisasi. Setelah hidrasi resin gel direndam dalam aquademineralisasi hingga akan digunakan.

Untuk variasi *binding gel*, selain menggunakan resin Chelex juga digunakan kitosan. Pembuatan kitosan gel sama seperti pembuatan resin Chelex gel, hanya saja mengganti Chelex dengan kitosan. Kitosan sebelum digunakan terlebih dahulu dilakukan penyaringan untuk mendapatkan ukuran kitosan yang halus (dengan saringan teh). Kitosan yang digunakan sebanyak 0,2 gram untuk 5 mL larutan gel. Tidak seperti Chelex, sebelum digunakan kitosan tidak direndam dengan aquademineralisasi terlebih dahulu, tetapi langsung digunakan.

3.3.4 Uji Kemampuan Resin

Pada uji kemampuan resin gel ini, terlebih dahulu resin dipotong 1 x 1 cm. Larutan logam Cr^{3+} dengan konsentrasi 1,5 mg/L sebanyak 10 mL ditempatkan dalam erlenmeyer 100 mL, kemudian resin yang telah dipotong direndam dalam larutan logam dengan waktu kontak tertentu. Waktu kontak yang divariasikan sebesar 1, 2, 3, dan 4 jam. Setelah waktu yang diinginkan, resin dielusikan dengan 2 mL HNO_3 1M selama 24 jam. Eluen sebanyak 1 mL kemudian diencerkan sampai 10 mL untuk uji AAS.

3.3.5 Pemasangan Komponen DGT dan Aplikasi Komponen DGT

Untuk penggunaan perangkat DGT terlebih dahulu menggunakan resin Chelex gel. Pada preparasi perangkat DGT ini, lembaran gel (*diffusive* dan *resin gel*) terlebih dahulu dipotong dengan diameter 25 mm (menggunakan DGT *cutter*), dan membran filter direndam dalam aquademin terlebih dahulu. DGT moulding dicuci dan dibilas dengan aquademineralisasi. Potongan resin gel (*binding gel*) diletakkan terlebih dahulu pada *moulding* DGT dengan sisi resin menghadap ke atas, kemudian diikuti dengan meletakkan *diffusive gel* dan *membran filter*. DGT ditutup dengan benar (sampai kencang).

Saat komponen DGT diujikan pada larutan, terlebih dahulu diambil *aliquot* larutan. Suhu diukur sebelum dan setelah percobaan. Setelah DGT diuji selama waktu tertentu, perangkat DGT diangkat dari larutan dan dibilas dengan aquademineralisasi. *Moulding* DGT dibuka dengan hati-hati untuk diambil *diffusive* dan resin gelnya. Kedua gel tersebut kemudian dielusikan dengan 3 mL HNO_3 1M selama 24 jam. Eluent tersebut kemudian diencerkan dengan 1 mL eluent menjadi 10 mL untuk uji AAS.

3.3.6 Uji Homogenitas *Binding Gel*

Uji homogenitas dilakukan sebanyak 3 kali pengulangan. Larutan yang digunakan adalah larutan Cr^{3+} 1,5000 mg/L yang mengandung NaNO_3 0,01 M sebanyak 800 mL dalam beaker 1000 mL.

3.3.7 Pengaruh Waktu Pengukuran Larutan terhadap Konsentrasi DGT

Larutan yang akan diuji disiapkan, yaitu logam Cr^{3+} 1,5000 mg/L yang mengandung NaNO_3 0,01M, volume larutan yaitu 800 mL. Larutan 800 mL tersebut ditempatkan pada *beaker* 1 liter.

Perangkat DGT yang telah disiapkan, dimasukkan pada larutan yang akan diuji. Posisi DGT diatur agar terletak di tengah dan pada posisi melayang atau tidak terapung (kurang lebih $\frac{3}{4}$ tinggi larutan), dan DGT diikat dengan tali. Larutan diaduk dengan *stirrer* selama waktu yang diinginkan. Uji DGT ini dilakukan selama 6, 12, dan 24 jam.

3.3.8 Pengaruh Konsentrasi Larutan terhadap Konsentrasi Terukur DGT

Larutan yang akan diuji disiapkan, yaitu mengandung Cr^{3+} 1 mg/L dan NaNO_3 0,01 M dengan volume larutan 800 mL. Larutan tersebut ditempatkan dalam *beaker* 1 liter. Perangkat DGT diujikan pada larutan selama waktu tertentu (waktu optimum) dengan konsentrasi yang berbeda, yaitu 1, 2, 3, 4, 5, 25, 50, dan 100 mg/L.

3.3.9 Pengaruh pH Larutan terhadap Pengukuran DGT

Larutan Cr^{3+} 1,5000 mg/L yang mengandung NaNO_3 0,01M dengan volume larutan 1 liter diatur pH-nya sekitar 2,0; 4,0; 7,0; dan 11,0. Pengaturan pH dilakukan dengan penambahan HNO_3 dan NaOH . Sebanyak 800 mL larutan dituangkan dalam *beaker* 1000 mL. Perangkat DGT diujikan pada masing-masing larutan tersebut selama waktu optimum.

3.3.10 Pengaruh kompleks Cr^{3+} dengan EDTA

Larutan Cr^{3+} 1,5 mg/L yang ditambahkan NaNO_3 dengan konsentrasi 0,01M dengan volume 800 mL diatur pH-nya sekitar 2. Larutan EDTA ditambahkan pada larutan tersebut dengan perbandingan $\text{Cr}^{3+} : \text{EDTA} = 1 \text{ mol} : 1 \text{ mol}$. Perangkat DGT diujikan pada larutan tersebut. Percobaan juga dilakukan dengan perbandingan mol 1 : 3, serta variasi pH 11 dengan perbandingan mol yang sama dengan pH 2, yaitu 1 : 1 dan 1 : 3.

3.3.11 Variasi Binding Gel

Prosedur di atas diulangi (dengan variasi waktu, konsentrasi, pH, dan pengaruh agen pengompleks EDTA) menggunakan *binding gel* kitosan. Untuk variasi waktu, pH, dan EDTA pengompleks dilakukan dengan variasi yang sama, tetapi untuk variasi konsentrasi dilakukan dengan konsentrasi 1, 2, 3, 4, dan 5 mg/L.

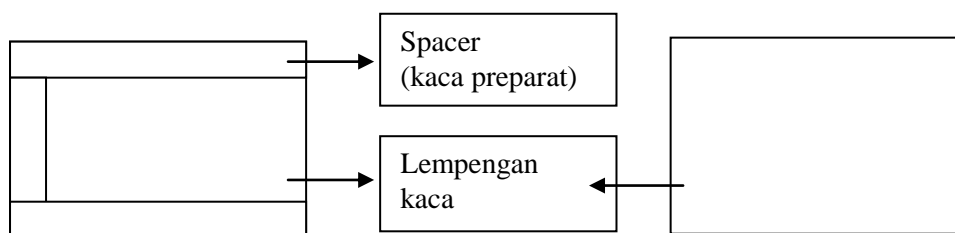


BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini bertujuan untuk membuat perangkat DGT dan mengaplikasikannya untuk spesiasi logam labil krom (III). Perangkat DGT yang dibuat adalah *diffusive gel* dan *binding gel* (resin gel dan kitosan gel). Perangkat DGT dipreparasi untuk diujicobakan kemampuannya dalam menyerap ion logam krom (Cr^{3+}) pada larutan standar (sintetik), dan diketahui pengaruh waktu *deployment*, konsentrasi larutan, pH larutan dan adanya EDTA terhadap hasil pengukuran oleh DGT.

Pada tahap awal dilakukan persiapan alat dan bahan. Hal yang utama pada penelitian ini adalah preparasi gel untuk membuat perangkat DGT. Ketebalan gel diatur dengan *spacer* pada cetakan. *Spacer* yang digunakan harus inert. Pada penelitian ini digunakan spacer kaca preparat, sedangkan untuk cetakan digunakan kaca dengan tebal 3 mm. Pastikan bahwa cetakan tidak bocor dengan cara memeriksa sisi *spacer* dan menjepit cetakan (*spacer* diantara dua lempeng kaca).



Gambar 4.1. Ilustrasi dan foto cetakan

4.1 Pembuatan Perangkat DGT

Dalam pembuatan gel perangkat DGT (*diffusive* dan *resin gel*) prosedur yang digunakan berdasarkan prosedur Hao Zhang (2005). Pembuatan gel ini berdasarkan polimerisasi akrilamid menjadi poliakrilamid dengan adanya *cross-linker*.

Bahan yang digunakan adalah akrilamid, cross linker, amonium persulfat, resin dan TEMED. Untuk membuat *diffusive gel* maupun resin gel, terlebih dulu dilakukan pembuatan larutan gel. Larutan gel ini merupakan campuran antara larutan akrilamid dan *cross-linker*. Saat pembuatan larutan gel belum terjadi polimerisasi. Larutan gel ini yang nantinya digunakan untuk pembuatan *diffusive gel* dan resin gel. Sebelum dilakukan pembuatan *diffusive* dan resin gel (sebelum ditambahkan inisiator dan katalis), larutan gel dapat disimpan dalam suhu 4°C.

Untuk membuat *diffusive gel*, larutan gel yang telah dibuat ditambahkan ammonium persulfat sampai homogen, kemudian ditambahkan TEMED dan diaduk sampai homogen. Ammonium persulfat bertindak sebagai inisiator, sedangkan TEMED sebagai katalis (Megan, 2005). Pengadukan setelah

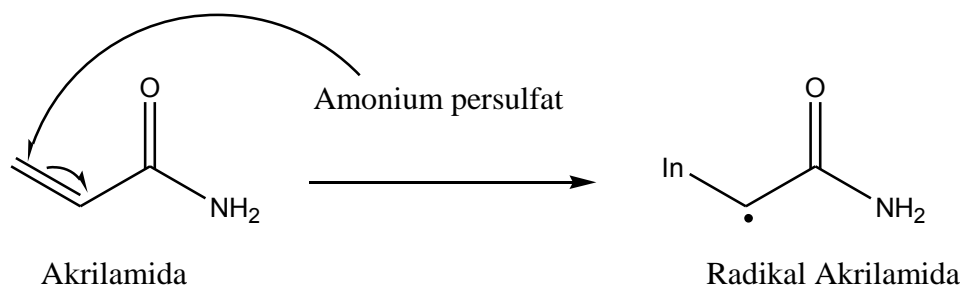
Universitas Indonesia

ditambahkan TEMED kurang lebih 15 – 20 detik. Hal ini dikarenakan pengadukan yang terlalu lama dapat menyebabkan terjadi polimerisasi terlebih dahulu sebelum dimasukkan dalam cetakan yang akan menyebabkan terbentuknya gel terlebih dahulu. Dengan pengadukan akan menyebabkan tumbukan antar partikel menjadi lebih besar sehingga menyebabkan laju reaksi (polimerisasi) menjadi lebih besar. Pengadukan dilakukan dengan batang pengaduk, bukan stirrer. Dengan stirrer yang cukup lama menyebabkan suhu lingkungan menjadi naik yang dapat mempercepat polimerisasi.

Jadi, pengadukan cukup hanya sampai homogen dengan batang pengaduk untuk menghindari terbentuknya gel sebelum dimasukkan dalam cetakan. 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 pemipetan dilakukan kembali sampai tidak terbentuk gelembung. Gelembung yang terbentuk dapat menyebabkan lembaran *diffusive gel* berlubang. Cetakan yang telah diisi gel dipanaskan dalam oven pada suhu 42 – 45°C. Hal ini bertujuan untuk menyempurnakan reaksi polimerisasi. Pengovenan ini dilakukan sampai terbentuk gel (kurang lebih 1 jam).

Pembuatan resin gel sama halnya dengan pembuatan *diffusive gel*, tetapi ke dalam larutan gel terlebih dahulu ditambahkan resin yang sebelumnya telah direndam dengan air. Perendaman ini bertujuan untuk hidrasi.

Reaksi yang terjadi pada pembuatan gel ini merupakan reaksi polimerisasi adisi vinil yang diinisiasi oleh radikal bebas (Chrambach 1985). Polimerisasi ini diinisiasi oleh amonium persulfat dan TEMED (tetramethylethylenediamine). TEMED akan mempercepat pembentukan radikal bebas dari persulfat atau bertindak sebagai katalis polimerisasi. Akrilamida yang telah menjadi radikal terlihat pada Gambar 4.2.

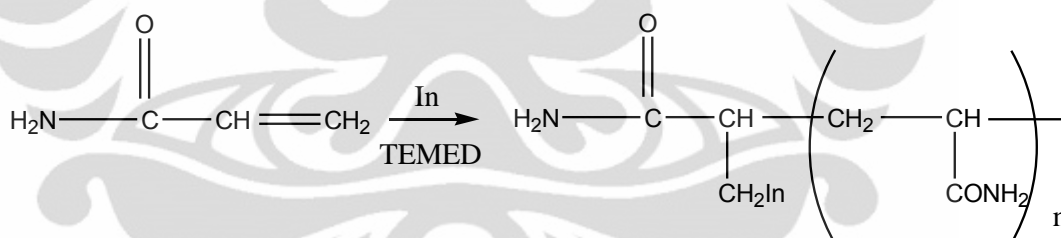


Keterangan :

In : inisiator : Amonium persulfat

Gambar 4.2. Pembentukan radikal akrilamida

Radikal bebas persulfat mengubah monomer akrilamida menjadi radikal bebas yang bereaksi dengan monomer tidak aktif untuk memulai rantai reaksi polimerisasi (Shi and Jackowski 1998). Rantai polimer diikat silang secara acak oleh *DGT cross-linker* yang menghasilkan gel dengan karakteristik porositas yang bergantung pada kondisi polimerisasi dan konsentrasi monomer. Secara keseluruhan, reaksi polimerisasi yang terjadi adalah :



Keterangan :

In : inisiator : Amonium persulfat

Gambar 4.3. Reaksi polimerisasi akrilamida

Struktur lembaran gel yang dihasilkan antara diffusive gel dan resin gel berbeda. *Diffusive gel* yang dihasilkan mempunyai struktur yang halus, dan bening, sedangkan untuk resin gel mempunyai sisi yang halus dan kasar, dan memiliki warna yang keruh pada sisi kasar. Sisi kasar ini merupakan sisi resin. Sisi inilah yang nantinya dipakai, dihadapkan ke atas. Ketika dipanaskan dalam oven, di dalam cetakan butiran resin terendapkan ke bawah (tidak tersuspensi

pada seluruh bagian) karena adanya gaya gravitasi. Struktur yang terlihat seperti Gambar 4.4 di bawah ini :

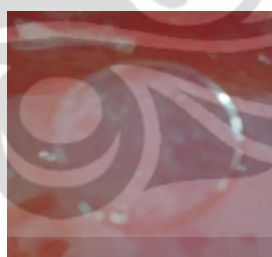


Gambar 4.4. Ilustrasi potongan gel (A) Diffusive gel (B) Resin Gel



Gambar 4.5. Potongan gel (A) Diffusive gel (B) Resin Gel

Untuk struktur kitosan binding gel pun sama dengan resin gel. Serbuk kitosan cenderung tersebar di salah satu sisi, seperti pada Gambar 4.5 (B).

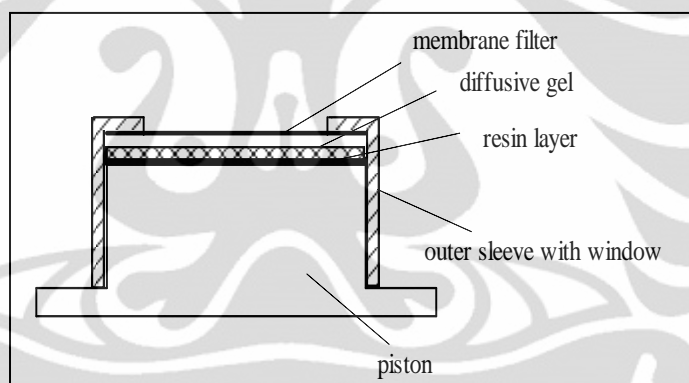


Gambar 4.6. Potongan kitosan gel

Lembaran gel setelah dioven dicuci dan dihidrasi dengan aquademineralisasi selama 24 jam. Selama 24 jam ini dilakukan penggantian air 3 – 4 kali untuk menghilangkan kelebihan reagen yang tidak bereaksi, baik monomer maupun inisiator dan katalis, dan untuk hidrasi gel. Selama hidrasi gel menjadi *swelling* sampai *swelling* optimum, gel menjadi lebih besar dan lebar.

Setelah hidrasi selama 24 jam, *diffusive gel* dan resin gel disimpan dalam aquademineralisasi sampai gel akan digunakan.

Untuk pemasangan komponen DGT pada *DGT moulding*, terlebih dahulu gel dipotong dengan diameter 2,5 cm dengan *DGT cutter*. Resin gel ditempatkan terlebih dahulu pada *moulding* dengan sisi resin menghadap ke atas. Hal ini penting untuk diperhatikan karena sisi resin harus menghadap ke atas. Jika sulit dibedakan sisi resinnya, resin gel ditempatkan dalam air, dan diamati. Dengan pengamatan dalam air, sisi resin lebih jelas terlihat dan mudah dibedakan. Setelah resin gel, kemudian diikuti dengan *diffusive gel* dan membran filter. Membran filter terlebih dahulu direndam dalam air untuk menghilangkan pengotor yang kemungkinan terdapat pada membran.

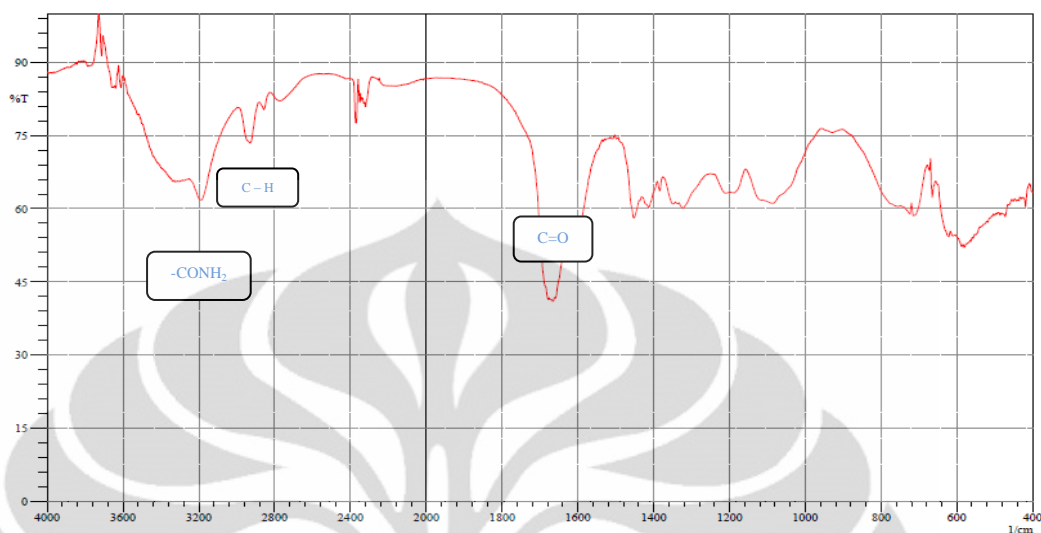


Gambar 4.7. Komponen DGT

4.2. Karakterisasi Gel

Gel yang telah dibuat dikarakterisasi dengan FT-IR untuk mengetahui gugus fungsi yang ada pada gel.

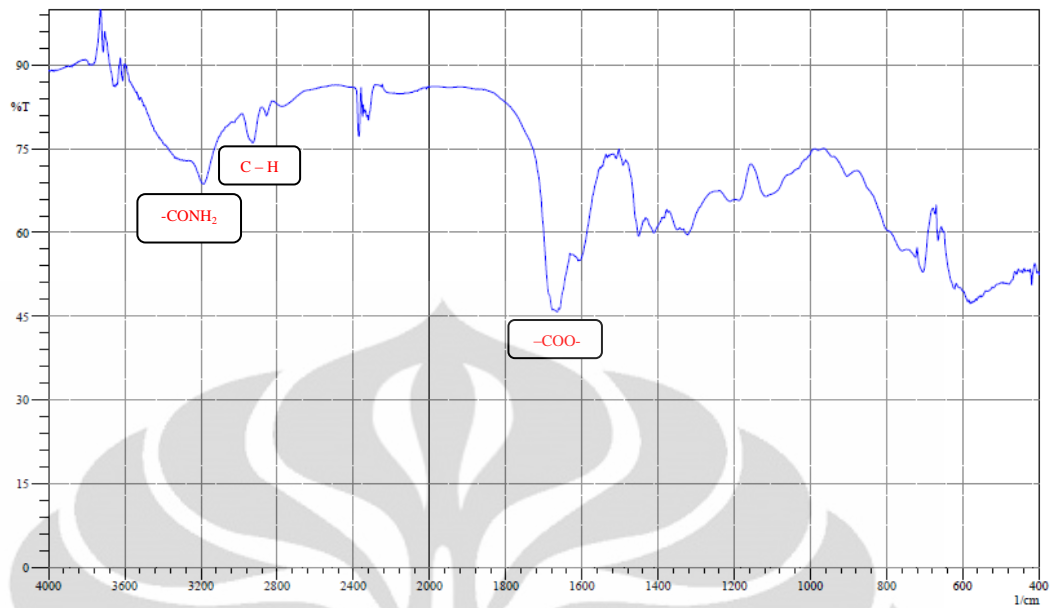
4.2.1 Resin Gel



Gambar 4.8. Spektrum FTIR *diffusive gel*

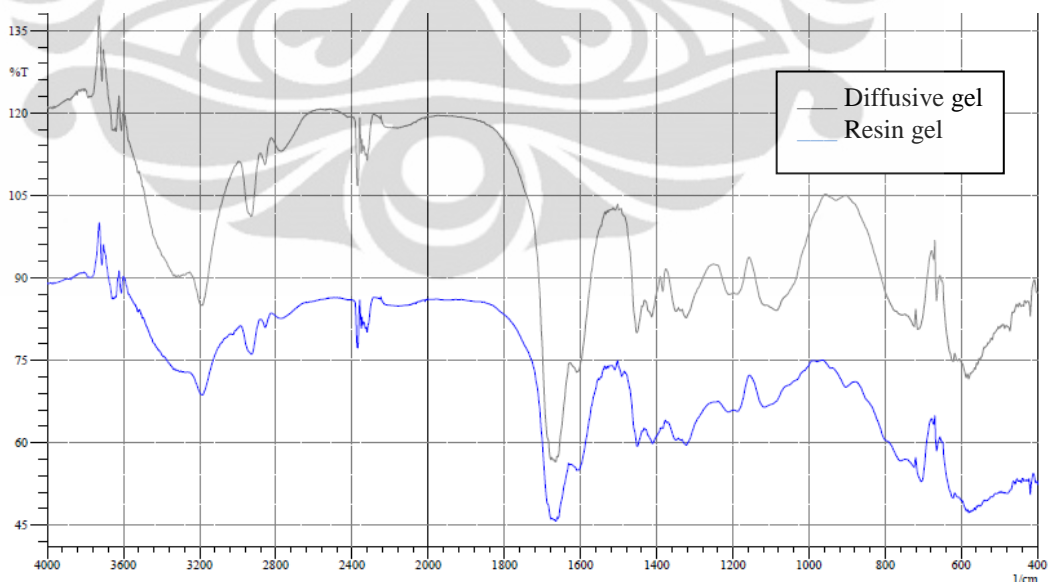
Bilangan gelombang yang diperoleh dari hasil FTIR *diffusive gel* antara lain pada sekitar 3200 cm^{-1} menunjukkan adanya amida. Terlihatnya gugus amida karena gel terbentuk merupakan poliakrilamida yang mengandung gugus amida. Terdapat puncak pada bilangan gelombang 2929 cm^{-1} menunjukkan adanya uluran C – H. Bilangan gelombang ini berasal dari rantai (C-H) pada polimer. Bilangan gelombang 1672 cm^{-1} menunjukkan adanya uluran C=O dari amida.

Untuk spektra FT-IR yang dihasilkan dari resin gel tidak jauh berbeda dengan spektra *diffusive gel*. Hal ini dikarenakan baik *diffusive gel* maupun resin gel terbuat dari poliakrilamida. Pada daerah sekitar 1700 cm^{-1} menunjukkan adanya $-\text{COO}^-$ yang berasal dari gugus iminodiasetat dari resin Chelex.



Gamabar 4.9. Spektrum FT-IR resin gel

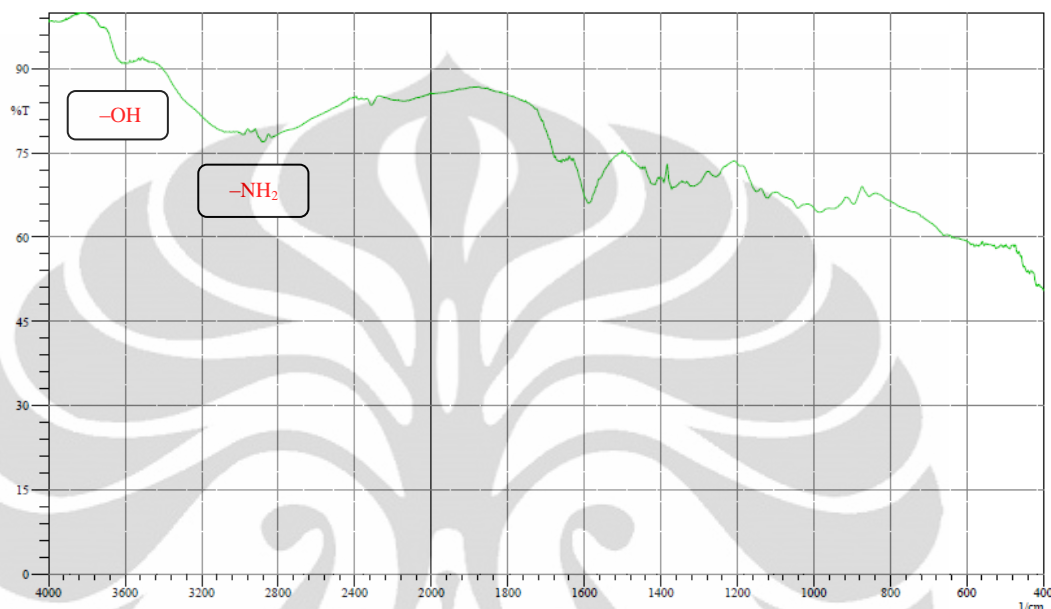
Jika spektrum tersebut di atas digabungkan, terlihat bahwa antara spektrum *diffusive gel* dan resin gel dapat dikatakan sama, hanya berbeda intensitasnya. Nilai %T dari spektrum *diffusive gel* lebih besar dibandingkan dengan resin gel.



Gamabar 4.10. Spektra FTIR *diffusive gel* dan resin gel

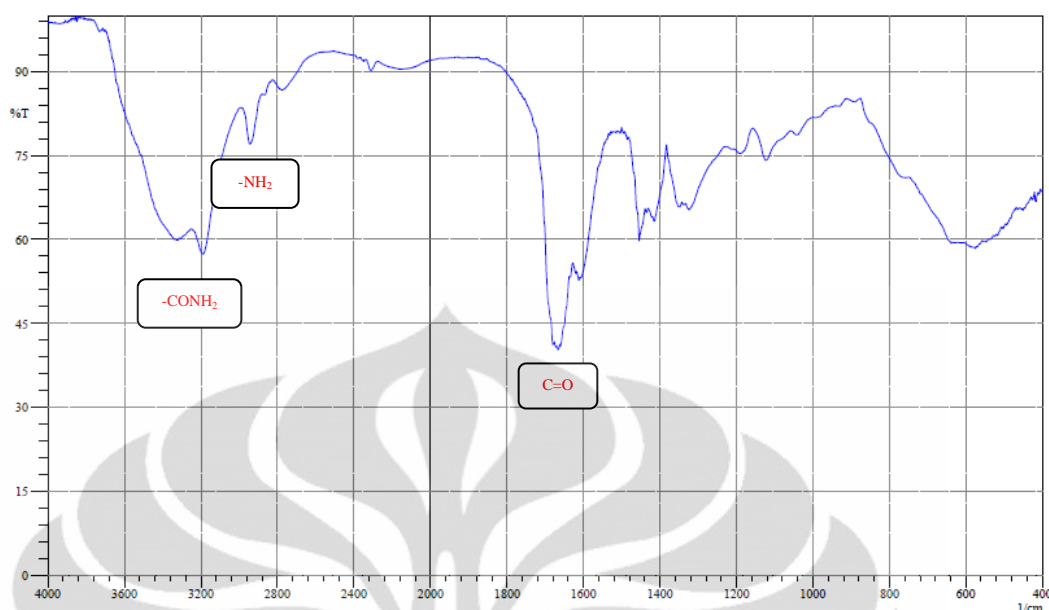
4.2.2 Kitosan gel

Untuk spektrum FT-IR dari kitosan dapat dilihat seperti gambar di bawah ini.



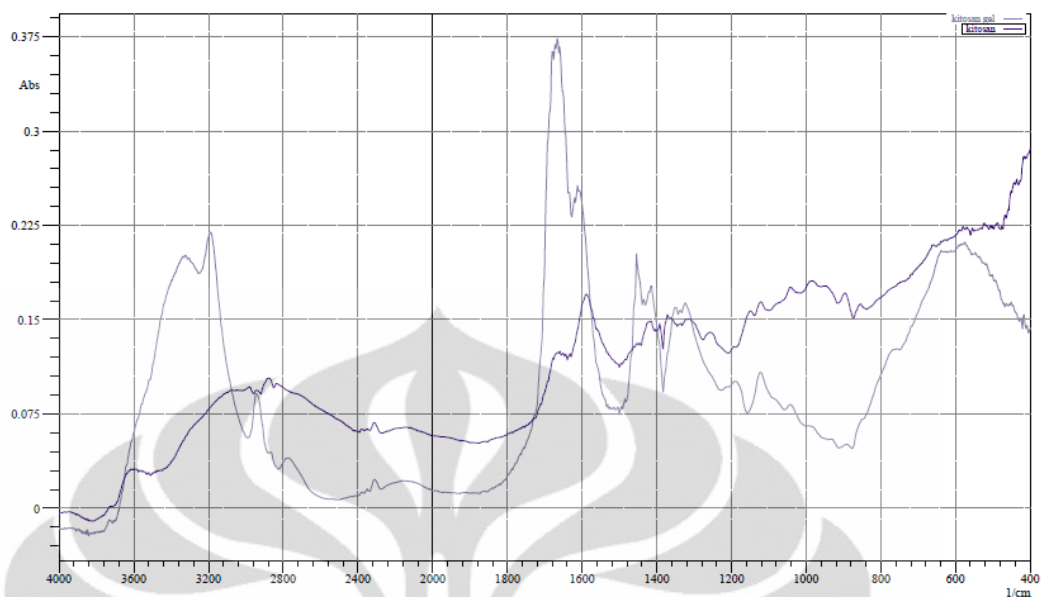
Gambar 4.11. Spektrum FT-IR serbuk kitosan

Pada daerah sekitar 2900 cm^{-1} terdapat puncak yang merupakan daerah -NH_2 . Selain itu juga terdapat puncak di sekitar 3600 cm^{-1} yang menandakan adanya gugus -OH . Gugus inilah yang nantinya berperan dalam pengikatan logam. Spektrum kitosan yang telah dibuat gel terlihat berbeda dengan spektrum dari serbuk kitosan awal.



Gambar 4.12. Spektrum FT-IR kitosan *binding gel*

Spektrum FT-IR dari kitosan *binding gel* terlihat jauh berbeda dengan spektrum serbuk kitosan, tetapi tidak jauh berbeda dengan *diffusive gel*. Hal ini karena kitosan *binding gel* mengandung poliakrilamida secara dominan. Oleh karena itu tampak gugus-gugus fungsi seperti pada *diffusive gel*. Pada daerah sekitar 3200 cm^{-1} terdapat puncak yang merupakan daerah $-\text{CONH}_2$ dan pada daerah sekitar 1650 cm^{-1} yang merupakan daerah karbonil. Pada daerah 2900 cm^{-1} juga terdapat puncak daerah $-\text{NH}_2$ yang berasal dari gugus fungsi kitosan. Perbedaan spektrum antara serbuk kitosan dan kitosan gel yang sangat berbeda dapat terlihat seperti pada Gambar 4.13.



Gamabar 4.13. Spektra FT-IR serbuk kitosan dan kitosan *binding gel*

4.3 Pengujian Kemampuan Resin

Penelitian tentang uji kemampuan resin bertujuan untuk menguji apakah resin yang telah dibuat benar-benar dapat menyerap logam, dan mengetahui apakah selama 4 jam massa logam yang terserap resin masih linear, atau hanya dengan waktu kurang dari 4 jam massa resin yang terserap sudah konstan. Jika dalam waktu kurang dari 4 jam sudah konstan berarti kapasitas resin sebesar massa logam yang terukur saat telah konstan.

Percobaan ini dilakukan pada masing-masing larutan logam Cr^{3+} dengan konsentrasi 1,5 mg/L. Hal ini dikarenakan saat pengujian untuk AAS dilakukan pengenceran eluent, dan dikhawatirkan jika digunakan larutan kurang dari 1,5 ppm eluent yang diencerkan memiliki konsentrasi dibawah limit deteksi alat. Berdasarkan alat AAS yang digunakan, limit deteksi Cr^{3+} yaitu 0,13 mg/L.

Resin yang digunakan untuk percobaan ini tidak digunakan ukuran seperti DGT dengan diameter 2,5 cm, tetapi resin yang digunakan dipotong dengan ukuran 1 x 1 cm karena peneliti hanya ingin mengetahui kemampuan resin yang telah dibuat dalam menyerap logam. Resin yang telah dipotong direndam dalam larutan logam selama 1, 2, 3, dan 4 jam. Setelah waktu yang diinginkan

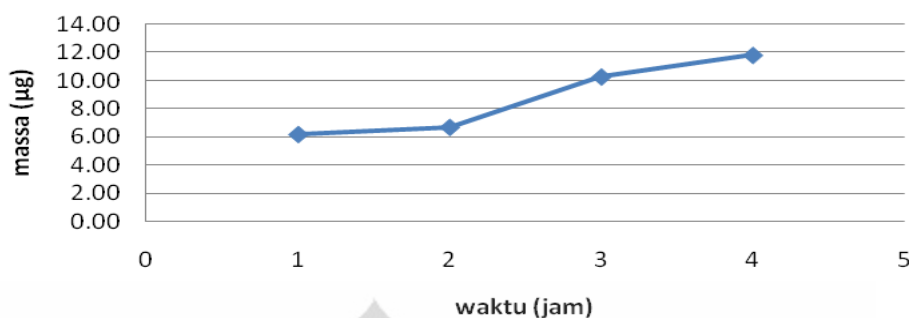
resin dielusikan dengan HNO_3 . Pengelusian resin dengan HNO_3 ini bertujuan untuk memprotonasi resin, penukaran kation sehingga ion logam dalam resin akan terlepas ke larutan asam. Eluen diencerkan untuk uji AAS karena jika tidak diencerkan (langsung dari eluen) sampel yang diuji terlalu pekat sehingga kemungkinan tidak dapat terukur oleh AAS.

Dari hasil pengukuran AAS dan dengan mengkonversi ke dalam satuan massa dalam resin sesuai rumus yang telah dibahas pada Bab 2, didapatkan hasil untuk logam Cr :

Tabel 4.1. Pengaruh waktu terhadap efisiensi resin dalam menyerap logam Cr

Waktu (jam)	Ce ($\mu\text{g/L}$)	M (μg)	Effisiensi (%)
1	2400	6,1650	41,2237
2	2600	6,6788	44,6590
3	4000	10,2750	68,7061
4	4600	11,8163	79,0120

Dari data terlihat dalam waktu 3 jam sudah dihasilkan efisiensi lebih dari 50%, yaitu 68,7061%. Dapat dilihat massa dalam resin berbanding lurus terhadap waktu perendaman resin pada larutan logam. Untuk massa logam Cr dalam resin dari 1 sampai 4 jam, terlihat semakin meningkat dengan penambahan waktu.



Gambar 4.14. Grafik hubungan waktu dengan massa logam terserap resin

4.4 Uji Kemampuan DGT Menggunakan Resin Binding Gel

Untuk uji kemampuan DGT, hal yang pertama dilakukan adalah preparasi perangkat DGT. Ketika unit DGT diujicobakan pada larutan sampel, unit DGT diusahakan berada di tengah. Larutan yang akan diuji terlebih dahulu *distirrer* untuk menghomogenkan larutan, kemudian diambil aliquot untuk mengetahui konsentrasi awal larutan dan diukur suhu untuk menentukan koefisien difusi pada suhu tertentu.

4.4.1 Uji Homogenitas DGT Chelex *Binding Gel*

Uji homogenitas dilakukan untuk mengetahui apakah Chelex gel yang telah dibuat mempunyai resin *bead* yang merata atau tidak. Uji homogenitas ini dilakukan dengan larutan standar Cr^{3+} 1,5000 mg/L selama 24 jam *deployment* dengan tiga kali pengulangan. Dengan tiga DGT yang berbeda diuji pada larutan dengan konsentrasi dan waktu *deployment* yang sama.

Tabel 4.2. Uji homogenitas Chelex *Binding Gel*

DGT	$C_{\text{larutan awal}}$ (mg/L)	M (µg)	C_{DGT} (µg/cm ³)
1	1,4871	16,7448	1,4270
2	1,4935	16,8766	1,4383
3	1,4774	16,6129	1,4158

Dari data di atas dapat terlihat dengan pengulangan Chelex gel sebanyak tiga kali didapatkan massa dalam resin yang tidak jauh berbeda, yaitu sekitar 16 μg . Berbedanya konsentrasi terukur oleh DGT (C_{DGT}) dari ketiga DGT dikarenakan konsentrasi larutan standar yang berbeda. Namun, kenaikan dan penurunan C_{DGT} sebanding dengan konsentrasi larutan awal. C_{DGT} terbesar terdapat pada DGT kedua, sedangkan konsentrasi larutan awal pun terbesar terdapat pada DGT kedua. Dengan melihat hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa Chelex binding gel telah dibuat memiliki resin *bead* yang homogen. Dari perhitungan (terlampir) didapatkan standar deviasi 0,01125 dan %RSD sebesar 0,53.

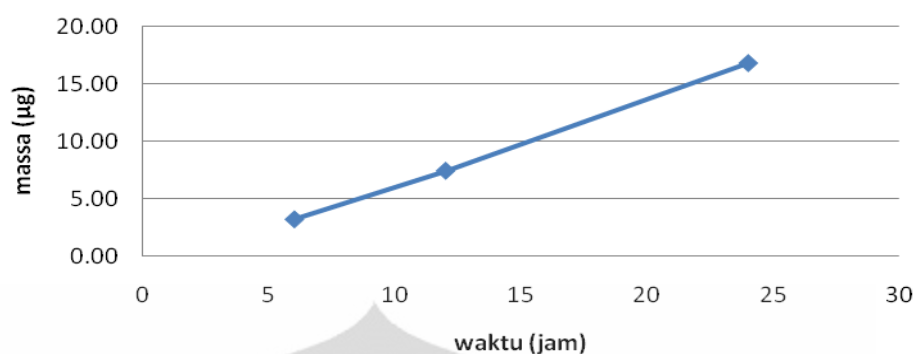
4.4.2 Pengaruh Waktu Pengukuran Larutan terhadap Konsentrasi DGT

Percobaan pengujian DGT dengan dilakukan variasi waktu *deployment* bertujuan untuk mengetahui waktu minimum tercapainya konsentrasi DGT yang valid. Percobaan dilakukan dengan variasi waktu 6, 12, dan 24 jam. Hasil yang didapat menunjukkan bahwa dengan waktu 24 jam, konsentrasi DGT yang didapat telah valid. Syarat konsentrasi DGT dinyatakan valid adalah $C_{\text{DGT}} : C_{\text{larutan}}$ minimal 0,9, atau perbedaannya sebesar 10% (Hao Zhang, 1995).

Tabel 4.3 Pengaruh waktu *deployment* DGT

Waktu (jam)	$C_{\text{larutan awal}}$ (mg/L)	M (μg)	C_{DGT} ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	$C_{\text{DGT}} : C_{\text{larutan}}$ (%)
6	1,4463	3,2332	1,0719	74,12
12	1,4940	7,4426	1,2337	82,58
24	1,4687	16,7763	1,3905	94,68

Dari tabel di atas terlihat bahwa dengan bertambahnya waktu, massa logam Cr dalam resin semakin meningkat. Hubungan waktu dengan massa logam Cr dalam resin yang didapat terlihat pada Gambar 4.15.



Gambar 4.15. Grafik hubungan waktu dengan massa dalam resin

Dengan waktu 6 dan 12 jam belum didapatkan waktu minimum pengukuran DGT yang valid karena $C_{DGT} : C_{larutan}$ belum mencapai 90%. Saat 6 jam $C_{DGT} : C_{larutan}$ baru mencapai 74,12, sedangkan 12 jam meningkat menjadi 82,58%. Perbandingan konsentrasi DGT dengan larutan saat 24 jam telah mencapai 94,68%. Hal ini berarti bahwa *deployment* DGT untuk mendapatkan konsentrasi larutan sampel yang akan diuji dapat dilakukan dengan waktu 24 jam.

4.4.3 Pengaruh Konsentrasi Larutan terhadap Konsentrasi Terukur DGT

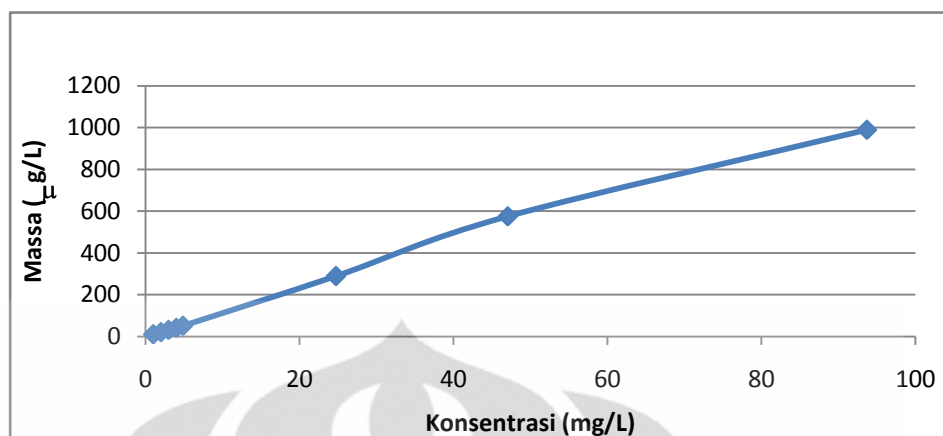
Variasi konsentrasi dilakukan untuk mengetahui hasil pengukuran DGT pada berbagai konsentrasi dan dapat diketahui seberapa besar massa maksimum logam yang dapat diadsorb resin. Variasi ini dilakukan dengan konsentrasi 1, 2, 3, 4, 5, 25, 50 dan 100 mg/L dengan waktu *deployment* 24 jam. Dari perhitungan didapatkan hasil seperti Tabel 4.4 dibawah ini.

Tabel 4.4. Konsentrasi terukur DGT pada berbagai konsentrasi larutan standar

Konsentrasi (mg/L)	M (μg)	$C_{\text{larutan awal}}$ (mg/L)	C_{DGT} ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)
1	10,5409	0,9895	0,9208
2	20,6516	1,9947	1,8041
3	31,1926	2,9789	2,7249
4	41,0882	3,9842	3,5893
5	51,1989	4,8526	4,4725
25	289,2554	24,7308	23,3765
50	575,3667	47,0513	44,2135
100	989,8614	93,7179	78,0492

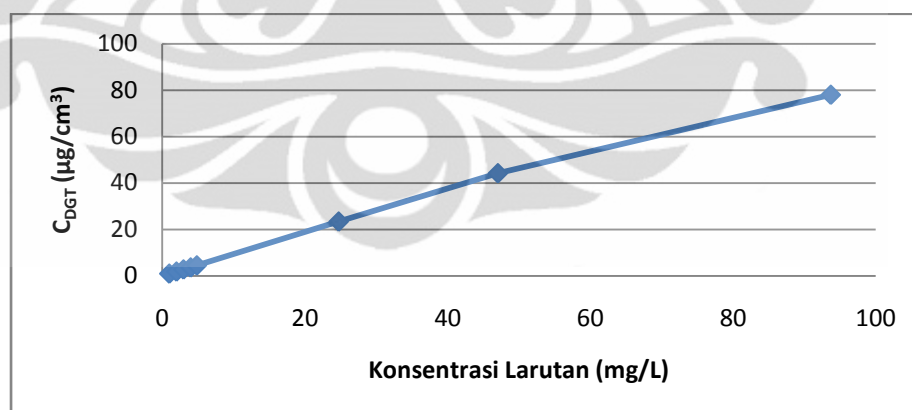
Semakin tinggi konsentrasi, massa logam dalam resin akan semakin meningkat pula. Adolf Fick (1829-1901), ditemukan bahwa laju difusi sebanding atau berbanding lurus dengan perbedaan konsentrasi. Semakin besar perbedaan konsentrasi, semakin besar laju aliran molekul-molekul zat. Sebaliknya, semakin kecil perbedaan konsentrasi, semakin kecil laju aliran molekul-molekul zat. Dengan waktu yang sama (24 jam), dapat disimpulkan bahwa molekul zat yang berdifusi akan semakin besar.

Berdasarkan hasil percobaan konsentrasi tersebut dari konsentrasi larutan ~1 mg/L sampai ~50 mg/L massa logam dalam resin masih meningkat secara linear. Massa logam terus meningkat dengan peningkatan konsentrasi. Namun, pada konsentrasi 93,7179 mg/L massa logam dalam resin terlihat mulai terjadi penurunan seperti yang tergambar dari Gambar 4.16.



Gambar 4.16. Grafik hubungan konsentrasi larutan dengan massa logam dalam resin

Tidak berbeda dengan massa logam, konsentrasi terukur oleh DGT pun meningkat dengan meningkatnya konsentrasi terukur DGT. Dari konsentrasi larutan 0,9895 mg/L sampai 47,0513mg/L dari Gambar 4.12 terlihat peningkatan C_{DGT} masih linear terhadap konsentrasi larutan, tetapi pada konsentrasi larutan 93,7179 mg/L C_{DGT} yang didapatkan mengalami penurunan (tidak linear), yaitu hanya 78,0492 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.



Gambar 4.17. Grafik hubungan konsentrasi larutan dengan C_{DGT}

Hal ini berarti resin mulai jenuh atau mulai mencapai kapasitas maksimum resin. Untuk satu hari *deployment*, perangkat DGT dapat mengukur 30 – 100 mg/L, bergantung pada jenis logam (Hao zhang, 1995).

4.4.4 Pengaruh pH Larutan terhadap Pengukuran DGT

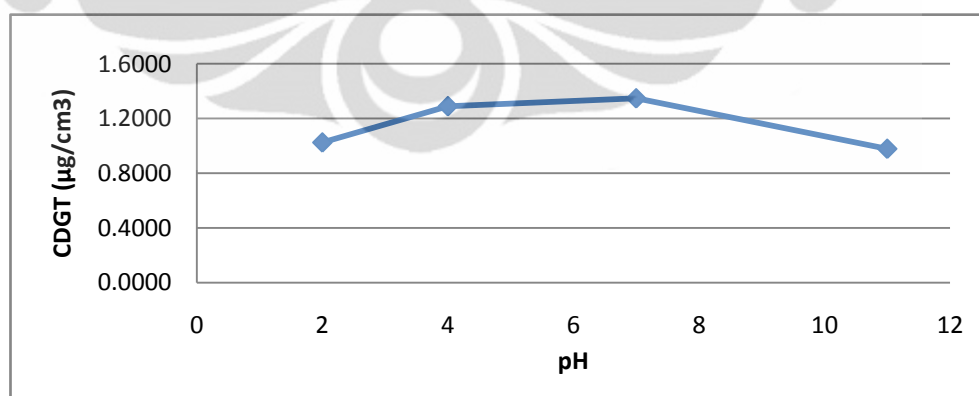
Struktur resin Chelex dipengaruhi oleh pH, pada pH rendah resin akan terprotonasi. DGT dapat bekerja baik pada jangkauan pH yang luas, yaitu dapat mencapai pH 2 – 11. Selain berpengaruh terhadap struktur resin, pH juga mempengaruhi sifat fisik gel, pada pH 11 gel dapat mengalami *swelling*.

Variasi pH ini bertujuan untuk mengetahui pengaruhnya terhadap konsentrasi yang terukur oleh DGT. Dari percobaan didapatkan hasil seperti pada tabel berikut :

Tabel 4.5. Pengaruh pH larutan terhadap konsentrasi DGT

pH	$C_{\text{larutan awal}}$ (mg/L)	C_{DGT} ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)
2,09	1,4871	1,0251
4,05	1,3935	1,2900
7,09	1,4226	1,3476
10,93	1,4484	0,9790

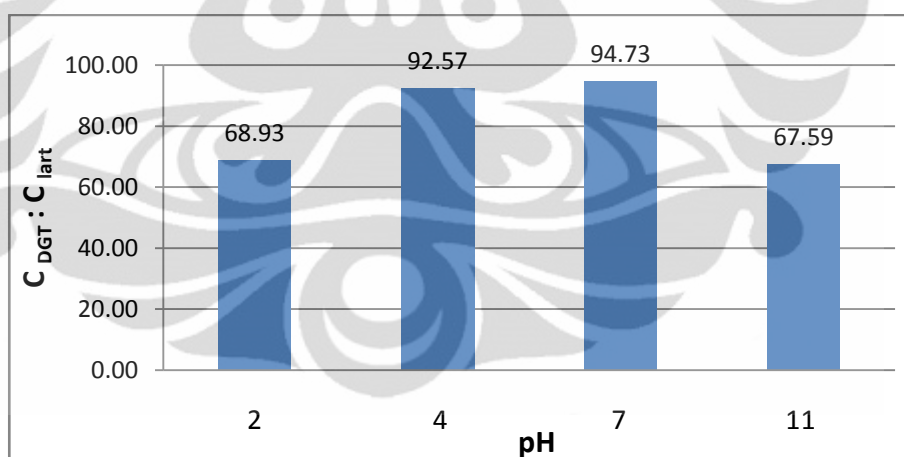
Variasi pH ini dilakukan dengan larutan standar 1,5000 mg/L. Hasil yang didapat dari percobaan, konsentrasi yang terukur DGT pada pH 4,05 dan 7,09 saja yang mendekati 1,5000 mg/L.



Gambar 4.18. Grafik hubungan pH larutan dengan C_{DGT}

pH optimum yang didapat adalah pH 7,09 dengan konsentrasi DGT sebesar 1,3476 mg/L. Pada pH 4,05, konsentrasi DGT hampir sama dengan pH 7,09, yaitu 1,2900 mg/L. Konsentrasi DGT terendah yang didapat adalah pada pH 10,93, yaitu sebesar 0,9790 mg/L. Hal ini karena pada pH tinggi, Cr^{3+} akan terkompleks dengan ion hidroksida menjadi $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Nilai Ksp dari $\text{Cr}(\text{OH})_3$ adalah sebesar $6,7 \times 10^{-31}$. Pada pH 11, nilai hasil kali kelarutan dari ion-ionnya lebih besar dari harga Ksp, maka terbentuk endapan $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Hal ini menyebabkan Cr^{3+} yang dapat berdiffusi ke dalam resin menurun akibat ukurannya yang lebih besar dibandingkan dengan ukuran pori-pori membran.

Walaupun pH 7,09 adalah pH optimum, bukan berarti DGT hanya dapat digunakan pada larutan dengan pH ~ 7 . Pada pH 4,05 $C_{\text{DGT}} : C_{\text{larutan}}$ yang didapat sebesar 92,57%. Hal ini berarti pada pH tersebut konsentrasi terukur DGT masih efektif dan DGT dapat digunakan pada larutan dengan *range* pH tersebut. DGT dinyatakan valid jika $C_{\text{DGT}} : C_{\text{larutan}}$ lebih besar atau sama dengan 90.



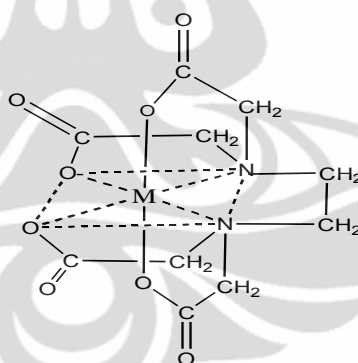
Gambar 4.19. Diagram hubungan pH dengan $C_{\text{DGT}} : C_{\text{larutan}}$

4.4.5 Pengaruh kompleks Cr^{3+} dengan EDTA

Di perairan pada umumnya, suatu logam dapat terkompleks dengan pengompleks alami yang berasal dari substansi humus (*humic substances*), yaitu senyawa asam humat (*humic acid*) dan asam fulvat (*fulvic acid*). Asam humat adalah zat organik yang memiliki struktur molekul kompleks dengan berat

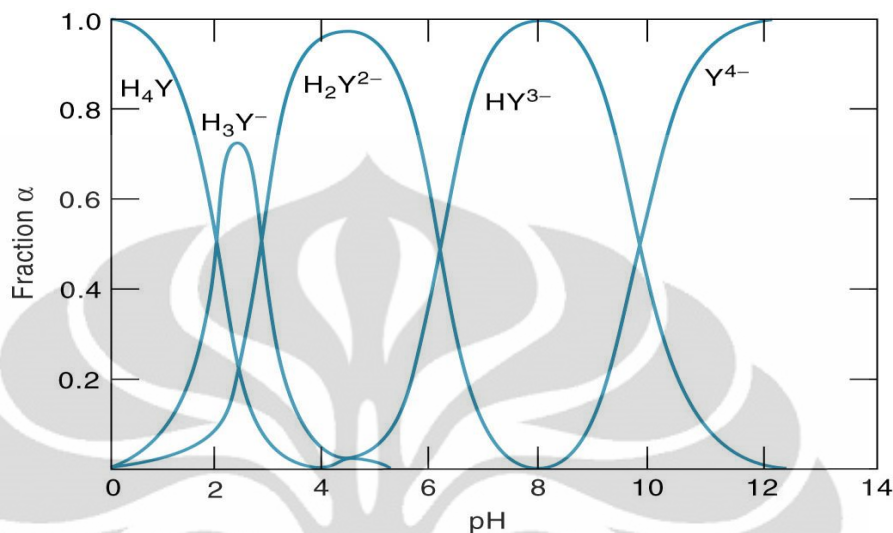
molekul tinggi (makromolekul) atau dapat disebut sebagai polimer organik yang mengandung gugus aktif (asam karboksilat). Hal ini menyebabkan asam humat dapat berperan sebagai zat pengompleks (*Chelating/Complexing Agent*).

Logam yang terkompleks mempunyai peluang yang lebih kecil untuk masuk ke tubuh organisme dibandingkan dengan ion logam bebas. Pada percobaan dengan DGT ini, dimana unit DGT mewakili organisme, suatu logam terkomplek diharapkan tidak dapat masuk melewati membran filter DGT. Ukuran logam yang terkomplek lebih besar dibandingkan dengan pori-pori *diffusive gel*. Untuk uji dapat tidaknya suatu ion kompleks melewati *diffusive gel* untuk berdifusi ke DGT, pada percobaan ini dilakukan pengompleksan dengan EDTA. Molekul EDTA berikatan dengan atom atau ion logam pusat dengan mendonorkan enam pasang elektron bebasnya (dua pasang dari atom nitrogen pada gugus amino dan empat pasang dari atom oksigen pada gugus karboksilat (Harrison, 1997). Pengikatan logam oleh EDTA dapat ditunjukkan pada Gambar 4.20.



Gambar 4.20. Pengikatan logam oleh EDTA

Suatu bentuk (fraksi) EDTA dipengaruhi oleh pH larutan. Untuk itu dilakukan variasi pH larutan dan perbandingan mol Cr^{3+} : EDTA.



Gambar 4.21. Hubungan pH larutan terhadap fraksi EDTA

Percobaan ini dilakukan pada pH 2 dan 11 dengan masing-masing dilakukan dengan dua variasi perbandingan mol, yaitu 1 : 1 dan 1 : 3.

Tabel 4.6. Pengaruh adanya EDTA terhadap C_{DGT}

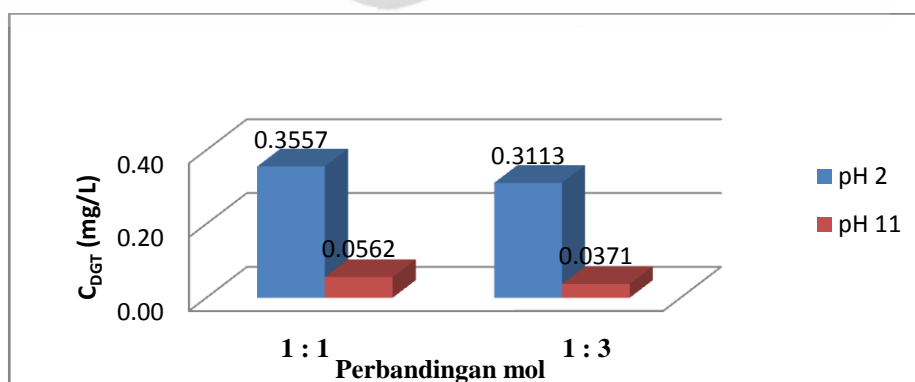
pH	Cr^{3+} : EDTA	$C_{\text{larutan awal}}$ (mg/L)	C_{DGT} ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)
2,10	1 : 1	1,4915	0,3557
2,08	1 : 3	1,4702	0,3113
10,98	1 : 1	1,4426	0,0562
11,01	1 : 3	1,4128	0,0371

Dari hasil percobaan didapatkan bahwa dengan adanya EDTA, logam Cr^{3+} yang berdifusi melalui membran menjadi lebih kecil. Jika tanpa adanya EDTA, konsentrasi larutan yang terukur DGT pada pH ~2 adalah 1,0251 mg/L dan pada pH ~11 sebesar 0,9790 mg/L, tetapi dengan adanya EDTA logam Cr^{3+}

yang terukur DGT menjadi lebih kecil, yaitu 0,3557 mg/L pada pH 2,10 , dan 0,3113 mg/L pada pH 10,96 (dengan perbandingan mol 1:1).

Konsentrasi yang terukur pada pH ~2 lebih tinggi dibandingkan dengan pH ~11. Hal ini karena pada pH ~2 fraksi EDTA yang terdapat pada larutan adalah H_3Y^- , sedangkan pada pH ~11 adalah Y^{4-} . Muatannya yang lebih negatif dibandingkan pada pH ~2 (fraksi H_3Y^-) menyebabkan pada pH ~11 EDTA memiliki kemampuan mengkompleks Cr^{3+} yang lebih besar. Pada pH rendah bukan berarti EDTA tidak bisa mengkomplekskan logam karena hanya ada fraksi H_4Y , tetapi EDTA masih dapat mengkelat logam karena adanya elektron bebas pada atom N. Pada pH basa (pH ~11) penurunan CDGT bukan karena terbentuknya $Cr(OH)_3$, tetapi terbentuk kompleks dengan EDTA. Tetapan kestabilan kompleks dengan EDTA lebih besar dibandingkan dengan Ksp $Cr(OH)_3$. Makin besar tetapan kestabilan kompleks, makin mudah terbentuk kompleks. Jadi, dengan adanya EDTA pada larutan pH rendah maupun tinggi akan menyebabkan penurunan C_{DGT} , Cr^{3+} yang berdifusi ke DGT menjadi lebih kecil. Ukuran molekul yang menjadi lebih besar menyebabkan sulitnya berdifusi ke DGT.

Baik pada pH ~2 maupun pH ~11, dengan perbandingan mol 1 : 3, konsentrasi Cr^{3+} yang terukur menjadi semakin kecil, karena dengan penambahan EDTA logam Cr^{3+} semakin terkompleks. Adanya penambahan EDTA akan menggeser kesetimbangan ke arah kanan, sehingga kompleks CrEDTA semakin terbentuk.



Gambar 4.22. Diagram hubungan penambahan EDTA dengan C_{DGT}

4.5 Uji Kemampuan DGT Menggunakan Kitosan Binding Gel

4.5.1 Homogenitas Kitosan Binding Gel

Uji homogenitas dilakukan untuk menguji apakah gel yang telah dibuat mempunyai serbuk kitosan yang merata di permukaan gel yang akan digunakan. Kitosan gel yang akan digunakan terlebih dahulu dipilih bagian yang mempunyai kitosan merata (secara kasat mata). Lembaran gel dengan serbuk yang kitosan yang sedikit atau kitosan tidak merata tidak digunakan.

Pengujian ini dilakukan dengan tiga kali pengulangan dengan DGT yang berbeda diuji pada larutan dengan konsentrasi yang sama selama 24 jam.

Tabel 4.7. Uji homogenitas DGT kitosan *binding gel*

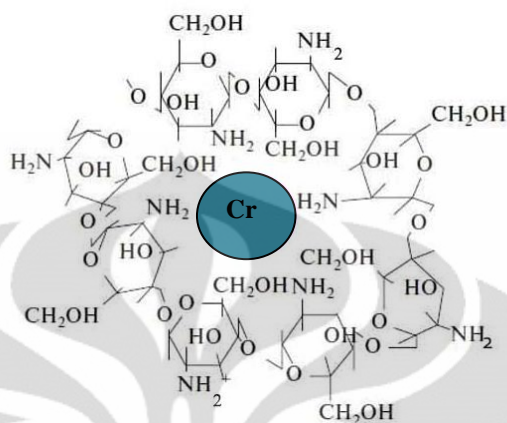
DGT	$C_{\text{larutan awal}}$ (mg/L)	M (μg)	C_{DGT} ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)
1	1,4481	3,4061	0,2823
2	1,4796	3,5575	0,2949
3	1,3741	3,3304	0,2760

Dengan tiga kali pengulangan dihasilkan massa dalam resin yang tidak jauh berbeda, yaitu sekitar 3 μg . Begitu pula dengan C_{DGT} , hasil yang didapatkan tidak jauh berbeda. Besar kecilnya C_{DGT} dipengaruhi oleh konsentrasi larutan awal. Konsentrasi awal DGT pertama lebih kecil dibandingkan dengan DGT kedua sehingga dihasilkan C_{DGT} yang lebih kecil pula. Begitu pula jika membandingkan C_{DGT} dengan C_{larutan} pada masing-masing DGT akan memberikan nilai yang tidak jauh berbeda, yaitu sekitar 19%. Standar deviasi yang didapatkan dari perhitungan sebesar 0,009623 dan %RSD sebesar 2,46.

4.5.2 Pengaruh Waktu Pengukuran terhadap Konsentrasi DGT

Dari percobaan didapatkan hasil bahwa kitosan mampu menyerap ion logam. Kitosan mempunyai pasangan elektron bebas pada gugus $-\text{NH}_2$ dan $-\text{OH}$. Pasangan elektron bebas tersebut dapat mengkelat ion logam. Pada percobaan ini

digunakan ion logam Cr^{3+} . Pengikatan ion logam krom dapat diilustrasikan seperti pada Gambar 4.23.



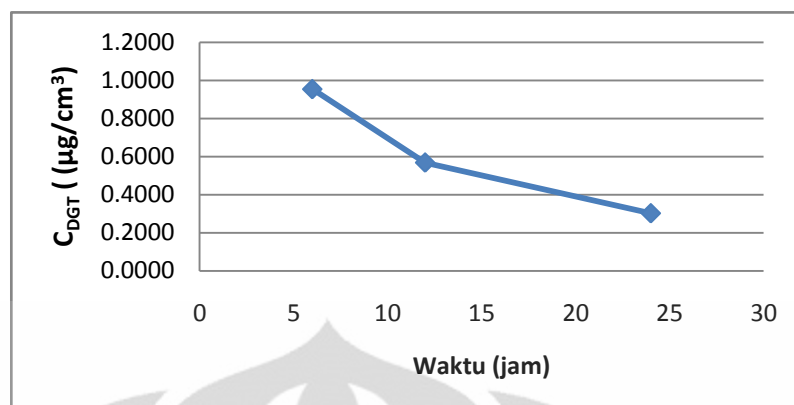
Gambar 4.23. Ilustrasi pengikatan logam oleh kitosan

Uji pengaruh waktu pengukuran DGT dilakukan untuk mengetahui waktu optimum pengukuran konsentrasi larutan oleh DGT. Pada waktu berapa DGT dapat mengukur konsentrasi larutan yang mendekati konsentrasi sebenarnya. Pada percobaan ini dilakukan pengukuran dengan waktu 6, 12, dan 24 jam. Dari percobaan didapatkan data sebagai berikut.

Tabel 4.8. Pengaruh waktu *deployment* dengan C_{DGT}

Waktu (jam)	$C_{\text{larutan awal}}$ (mg/L)	M (μg)	C_{DGT} ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)
6	1,4778	2,9519	0,9543
12	1,4389	3,5196	0,5689
24	1,5028	3,7467	0,3028

Dari waktu 6, 12 sampai 24 jam, massa logam dalam resin semakin meningkat, tetapi konsentrasi yang terukur DGT semakin menurun. Hasil pengukuran dengan variasi waktu *deployment* DGT yang didapatkan, terlihat bahwa dari waktu 6 jam ke 24 jam C_{DGT} semakin menurun.



Gambar 4.24. Grafik hubungan waktu *deployment* dengan C_{DGT}

Konsentrasi terukur DGT yang mendekati konsentrasi sebenarnya terjadi pada waktu 6 jam *deployment*. Dengan waktu 6 jam didapatkan konsentrasi yang terukur DGT sebesar 0,9543 mg/L, sedangkan dengan waktu 24 jam hanya 0,3028 mg/L. Walaupun massa dalam resin semakin meningkat, tetapi penambahan massa logam yang berdifusi ke *binding gel* tidak sebanding dengan pertambahan waktu. Kemungkinan kecepatan ion yang berdifusi semakin lambat karena kitosan *binding gel* sudah mulai jenuh, mencapai kapasitas maksimumnya. C_{DGT} merupakan konsentrasi rata-rata larutan pada suatu waktu. Dengan massa logam yang tidak jauh berbeda dibagi dengan waktu pengukuran akan menghasilkan C_{DGT} yang semakin menurun. Jadi, untuk pengukuran selanjutnya dilakukan dengan waktu 6 jam.

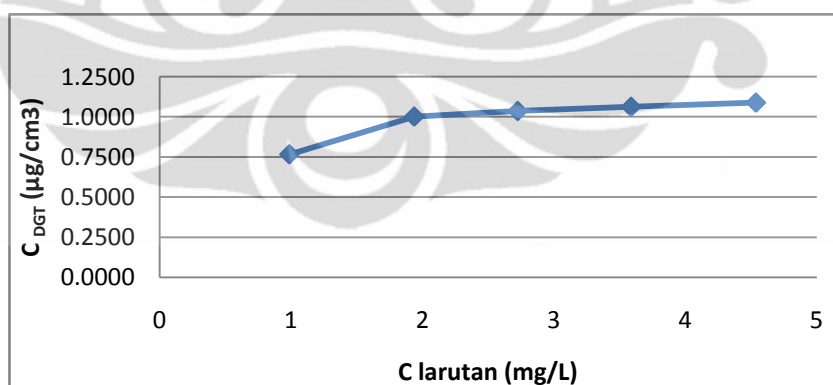
4.5.3 Pengaruh Konsentrasi Larutan terhadap Pengukuran DGT

Variasi konsentrasi yang dilakukan hanya 1, 2, 3, 4, dan 5 mg/L. Hal ini karena melihat data variasi waktu, kitosan *binding gel* hanya mampu mengikat logam dengan konsentrasi kecil. Variasi ini dilakukan dengan waktu 6 jam.

Tabel 4.9. Pengaruh konsentrasi larutan dengan C_{DGT}

Konsentrasi (mg/L)	$C_{\text{larutan awal}}$ (mg/L)	M (μg)	C_{DGT} ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	$C_{\text{DGT}} : C_{\text{larutan}}$ (%)
1	0,9875	2,2480	0,7663	77,60
2	1,9375	2,9378	1,0014	51,69
3	2,7250	3,0399	1,0363	38,03
4	3,5875	3,1166	1,0624	29,61
5	4,5375	3,1932	1,0885	23,99

Dari konsentrasi 1 – 5 mg/L, dengan peningkatan konsentrasi larutan terlihat bahwa massa logam dalam resin akan meningkat pula. Namun, peningkatan massa tersebut tidak sebanding dengan peningkatan konsentrasi larutan. Hal ini akan menyebabkan C_{DGT} juga tidak sebanding dengan peningkatan konsentrasi larutan. Jika dibandingkan antara $C_{\text{DGT}} : C_{\text{larutan}}$ akan menghasilkan nilai yang semakin menurun. Hal ini dikarenakan kitosan dalam gel sudah mulai jenuh atau mendekati kapasitas maksimum. Dalam 1 gram kitosan dapat mengadsorpsi logam Cr^{3+} sebesar 0,273 mmol (Jarot, 2007). Kitosan yang digunakan dalam percobaan ini adalah 0,2 gram untuk 1 lembar binding gel.



Gambar 4.25. Grafik hubungan konsentrasi larutan dengan C_{DGT}

Pada konsentrasi larutan ~2,0000 mg/L C_{DGT} yang didapatkan sudah mulai konstan. Dengan melihat grafik di atas, dapat dikatakan bahwa DGT

dengan kitosan *binding gel* dapat mengukur konsentrasi larutan sampai ~1,1 mg/L.

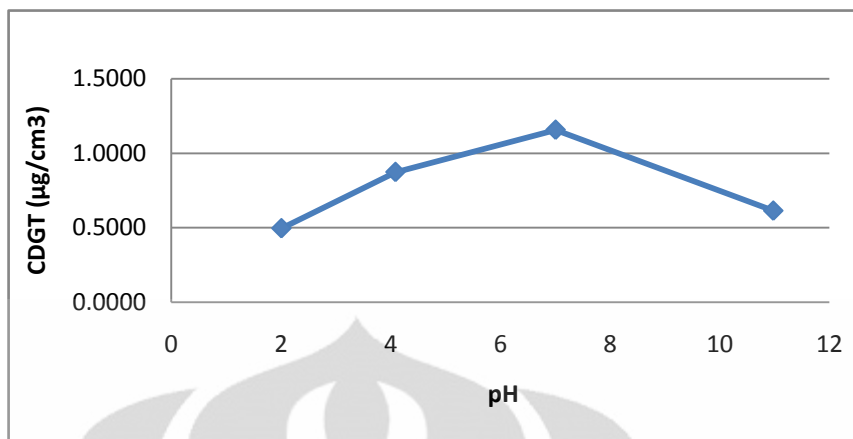
4.5.4 Pengaruh pH Larutan terhadap Pengukuran DGT Kitosan Binding Gel

Kitosan mempunyai kemampuan untuk mengikat ion-ion logam, terutama logam transisi melalui pembentukan ikatan koordinasi. Kemampuan adsorpsi kitosan dihubungkan dengan adanya gugus hidroksi (-OH) dan amina (-NH₂). Pada percobaan ini diuji pengaruh pH larutan terhadap kemampuan kitosan dalam adsorpsi logam. Dari percobaan didapatkan data sebagai berikut.

Tabel 4.10 Pengaruh pH larutan terhadap C_{DGT}

pH larutan	C _{larutan awal} (mg/L)	C _{DGT} (µg/cm ³)
2,03	1,7390	0,4959
4,09	1,4169	0,8738
7,01	1,3305	1,1572
10,98	1,3508	0,6140

Dari pH ~2 sampai pH ~7 terjadi peningkatan konsentrasi terukur DGT-kitosan, dan pada pH ~11 terjadi penurunan. Kemampuan DGT dengan kitosan binding gel optimum (mendekati konsentrasi sebenarnya) terjadi pada pH netral (pH 7), sedangkan paling rendah terjadi pada pH asam. Dari tabel di atas terlihat bahwa pada pH 2,03, DGT-kitosan hanya mampu mengukur 28,52% larutan standar, sedangkan pada pH 7,01 sebesar 86,97%. Adsorpsi ion logam Cr³⁺ dengan kitosan terjadi peningkatan seiring kenaikan pH asam menuju pH netral, dan ketika memasuki pH basa terjadi penurunan adsorpsi (Jarot, 2007).



Gambar 4.26. Grafik hubungan pH larutan dengan C_{DGT}

Kitosan yang memiliki gugus aktif amina dalam jumlah besar, dapat terprotonasi membentuk NH_3^+ . Dalam suasana asam tersebut kitosan mampu berikatan dengan polianion membentuk kompleks, sedangkan pada pH di atas 4 dapat membentuk kompleks dengan logam berat (Juang et al., 1997; Guibal, 1998).

Penurunan nilai C_{DGT} disebabkan karena pada pH 11, logam Cr^{3+} membentuk endapan $Cr(OH)_3$ berwarna biru tua-hitam sehingga Cr^{3+} yang berdifusi ke DGT semakin menurun.

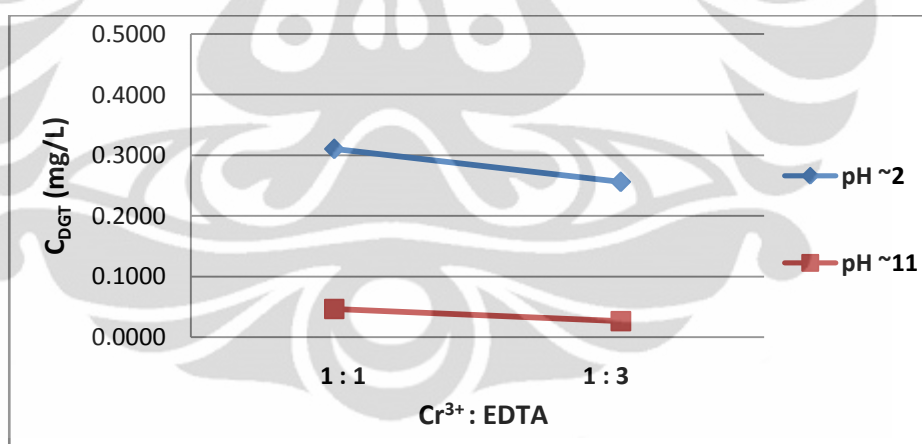
4.5.5 Pengaruh Kompleks Cr^{3+} dengan EDTA

Pengaruh adanya EDTA juga diuji menggunakan kitosan *binding gel*. Hasil C_{DGT} yang didapatkan tidak jauh berbeda dengan DGT menggunakan Chelex *binding gel*. Dengan adanya EDTA, Cr^{3+} akan terkompleks. Dengan ukuran yang lebih besar akan sulit bagi Cr^{3+} untuk berdifusi ke DGT. Walaupun dengan *binding gel* yang berbeda, besarnya Cr^{3+} bebas yang terukur oleh kedua DGT tersebut tidak jauh berbeda karena konsentrasi Cr^{3+} sangat kecil, masih dapat terukur oleh DGT-kitosan yang mempunyai batas konsentrasi terukur kecil.

Tabel 4.11. Pengaruh adanya EDTA terhadap C_{DGT}

pH	$Cr^{3+} : EDTA$ (mol)	$C_{larutan\ awal}$ (mg/L)	C_{DGT} ($\mu g/cm^3$)
2,07	1 : 1	1,4467	0,3103
2,05	1 : 3	1,3467	0,2559
11,03	1 : 1	1,4267	0,0465
10,98	1 : 3	1,3267	0,0264

Sama seperti DGT Chelex binding gel, C_{DGT} yang didapatkan kitosan binding gel pada pH ~2 lebih besar dibandingkan pada pH ~11. Hal ini karena fraksi EDTA pada pH ~2 adalah H_3Y^- sedangkan pada pH ~11 adalah HY^{4-} . Dengan $Cr^{3+} : EDTA$ 1 : 3 C_{DGT} yang terukur lebih kecil dibandingkan pada perbandingan 1 : 1. Pembahasan telah dibahas pada Bab 4.4.5.

**Gambar 4.27. Grafik hubungan adanya EDTA dengan C_{DGT}**

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan percobaan yang telah dilakukan dan hasil-hasil analisis yang didapatkan, maka disimpulkan bahwa:

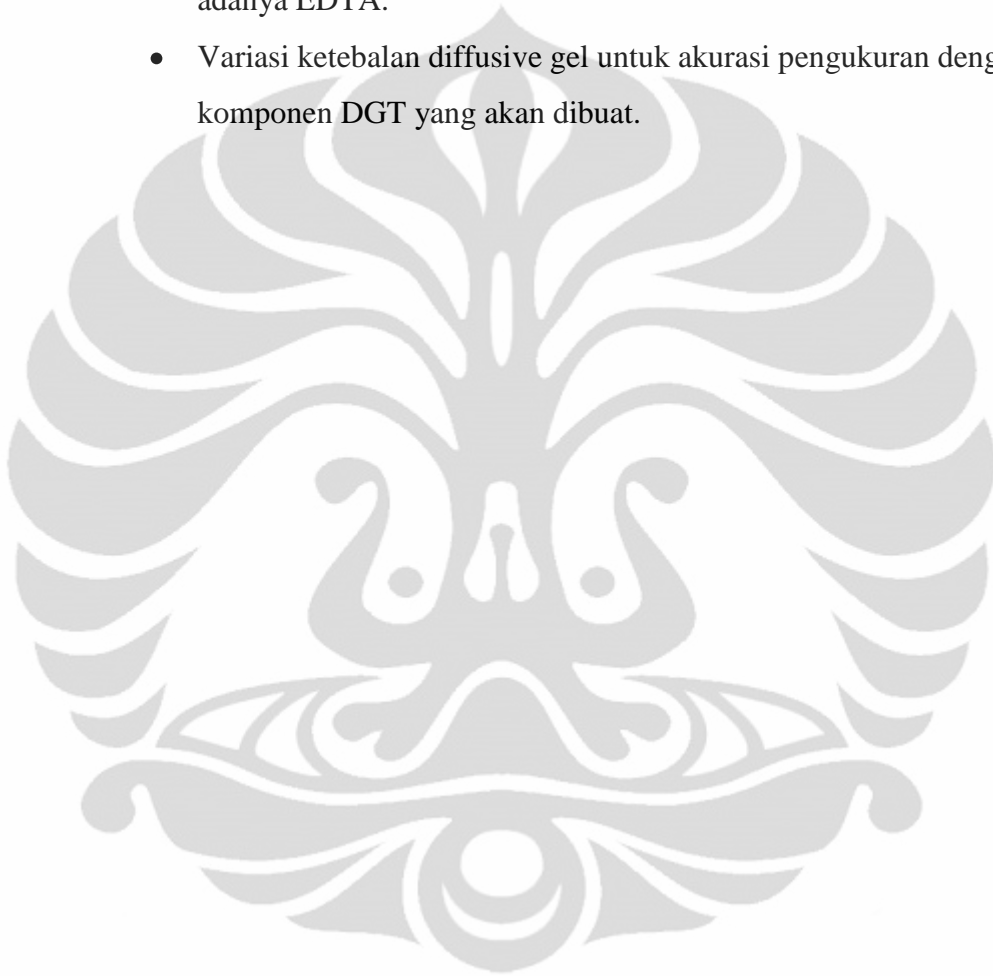
- Resin dan kitosan *binding gel* yang telah dibuat dapat menyerap logam Cr^{3+} serta resin dan kitosan *bead* dalam gel tersebar secara homogen.
- Waktu untuk mendapatkan konsentrasi DGT dengan *Chelex binding gel* yang mendekati konsentrasi larutan sebenarnya adalah 24 jam, sedangkan dengan kitosan *binding gel* adalah 6 jam.
- DGT dengan resin *binding gel* dapat mengukur larutan uji sampai 50 mg/L tetapi pada larutan 93,7179 mg/L hasil C_{DGT} jauh berbeda dengan larutan uji. Namun, DGT dengan kitosan *binding gel* hanya mampu mengukur larutan uji dengan konsentrasi 1,1 mg/L.
- DGT dengan menggunakan *binding gel* resin maupun kitosan, paling efektif digunakan pada larutan dengan pH netral. DGT dengan resin *Chelex* masih dapat digunakan secara efektif pada larutan dengan pH asam.
- Dengan adanya EDTA konsentrasi terukur DGT menjadi lebih kecil. Logam yang terkompleks dapat dikatakan tidak dapat terukur oleh DGT.

5.2 Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya adalah :

- Pembuatan *binding gel* dengan kitosan menggunakan berat kitosan yang lebih besar agar memiliki range konsentrasi yang dapat terukur lebih besar.

- Dilakukan teknik baru untuk membuat *binding gel* kitosan, misalnya dibuat membran kitosan.
- Dilakukan variasi binding gel lainnya.
- Dilakukan variasi zat pengompleks lain, seperti asam humat dan asam fulvat untuk mengetahui apakah C_{DGT} yang didapatkan berbeda dengan adanya EDTA.
- Variasi ketebalan diffusive gel untuk akurasi pengukuran dengan komponen DGT yang akan dibuat.



DAFTAR REFERENSI

- Alfred Nobel. (2000). *Chelex® 100 and Chelex 20 Chelating Ion Exchange Resin: Instruction Manual*. Bio-rad Laboratories.
- Anderson, S.L., Morel, et al. (1978). *Growth Limitation of a Coastal Diatom by Low Zinc Ion Activity*. *Nature* 276: 70-72.
- Angga, J. (2006, April). *Bioremoval, Metode Alternatif untuk Menanggulangi Pencemaran Logam Berat*. July 13, 2010. http://www.chem-is-try.org/materi_kimia/kimia-lingkungan/pencemaran-air
- Anonim. (2009, December 28). *Potensi Limbah Udang sebagai Penyerap Logam Berat (Timbal, Kadmium, dan Tembaga) di Perairan*. December 7, 2010. http://www.duniakimiakita.co.cc/2009/12/potensi-limbah-udang-sebagai-penyerap_28.html
- Campbell P. G. C. (1995). Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model : In *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. 45-102.
- Chrambach, A. (1985). *The Practice of Quantitative Gel Electrophoresis*. Deerfield Beach .
- Darmono.(1995). *Logam Dalam Sistem Biologi Makhluk Hidup*. UI Press. Jakarta.
- Davis, Cornwell. (1991). *Introduction to Environmental Engineering* . Second edition. Mc-Graw-Hill, Inc. New York.
- Ernstberger, Davison, Zhang, Andrew, and Young. (2002). *Measurement and Dynamic Modeling of Trace Metal Mobilization in Soils Using DGT and DIFS*. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 349-354
- Firdaus, Ikhsan . (2009, March). *Tetapan Kestabilan Kompleks EDTA*. May 24, 2011. <http://www.chem-is-try.org>
- Guibal, E. (1998). *Metal-Anion Sorption by Chitosan Beads ; Equilibrium and Kinetics Studies*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1398-1403.
- Hutagalung, H. P. (1991). *Pencemaran Laut Oleh Logam Berat dalam Status Pencemaran Laut di Indonesia dan Teknik Pemantauannya*. P3O LIPI. Jakarta.

- International Network for Acid Prevention. (2002). *Diffusive Gradients in Thin-films (DGT) : A Technique for Determining Bioavailable Metal Concentrations*.
- Juang R.S., Tseng R.L., Wu F.C., Lee S.H. (1997). *Adsorption Behavior of Reactive Dyes from Aqueous Streams onto Chitosan*. J. Chem. Technol. Biotechnol, 70, 391-399.
- Kassem, T.S. (2010). *Kinetics and Thermodynamic Treatments of The Reduction of Hexavalent to Trivalent Chromium in Presence of Organic Sulphide Compounds*. Elsevier, Desalination, 258, 206–218.
- Katz S.A., H. Salem. (1994). *The Biological and Environmental Chemistry of Chromium*. New York.
- Konrad, M. (2009, July). *Diffusion*. July 12, 2010.
http://www.scienceisart.com/A_Diffus/DiffusMain_1.html
- Lutfi, Achmad. (2009, February 27). *Bahan Pencemar Air*. July 13, 2010.
<http://www.chem-is-try.org/>
- Menter, Paul. (2000). *Acrylamide Polymerization*. Bio-rad Laboratories. November 18, 2010. www.biocompare.com
- Meriatna. (2008). *Penggunaan Membran Kitosan untuk Menurunkan kadar Logam Krom (Cr) dan nikel (Ni) dalam Limbah Cair Industri Pelapisan Logam*. Sekolah Pascasarjana Universitas Sumatera Utara, Medan.
- Nordberg J. F., Parizek J., Pershagen G., and Gerhardsson L. (1986). *Factor Influencing Effect and Dose-Response Relationships of Metals*. In: Freiberg L., Nordberg G.F., and Vouk V.B (Eds). *Handbook on the Toxicology of Metals*. Elsevier. New York.
- Nriagu J.O., E. Nieboer. (1988). *Chromium in Natural and Human Environments*. Wiley and Sons, New York.
- Österlund, Heléne. (2010). *Applications of the DGT Technique for Measurements of Anions and Cations in Natural Waters*. Swedia : Division of Geosciences Department of Chemical Engineering and Geosciences Luleå University of Technology.
- Pallar, H. (1994). *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Rineka Cipta: Jakarta.
- Raditya R, Reza. (2007). *Spesiasi Logam Berat Cu dan Zn di Sedimen Muara Kamal, Muara Karang, dan Cengkareng Drain*. Depok: Departemen Kimia FMIPA UI.

- Røyset, Steinnes, dan Peder. (2003). *Performance Study of Diffusive Gradients in Thin Films for 55 Elements*. Anal. Chem. 75, 3573-3580.
- Sari, Narsito, Sri, Rudiana. (2008). *Adsorbition of Zink (II) Metal Ion on Chitosan Bead From Shell Shrimp (Penus Monodon)*. J. Manusi dan Lingkungan, Vol. 15, No.2, juli 2008: 90-99.
- Shi Q., Jackowski G. (1998). *One-dimensional polyacrylamide gel electrophoresis*. Oxford University Press, Oxford
- Sigg, Laura, et al. (2006). *Comparison of Analytical Techniques for Dynamic Trace Metal Speciation in Natural Freshwaters*. Environ. Sci. Technol, 40, 1934-1941.
- Skoog, West, Holler, Crouch. (2004). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Books/Cole – Thomson Learning, USA.
- Slaveykova, Vera I, et al. (2009). *Trace Metal Speciation and Bioavailability in Surface Waters of the Black Sea Coastal Area Evaluated by HF-PLM and DGT*. Environ. Sci. Technol, 43, 1798–1803.
- Sutamihardja, R.T.M., Adnan, K. dan Sanusi. (1982). *Perairan Teluik Jakarta Ditinjau dari Tingkat Pencemarannya*. Fakultas Pascasarjana, Jurusan PSL. IPB
- Warnken, Zhang, dan Davison. (2005). *Trace Metal Measurements in Low Ionic Strength Synthetic Solutions by Diffusive Gradients in Thin Films*. Anal. Chem., 77, 5440-5446. Institute of Environmental and Natural Science, Lancaster University, Lancaster LA1-4YQ, United Kingdom.
- Weijia, Huijun, Peter, dan Feiyue. (2005). *Trace Metal Speciation Measurement in Water by The Liquid Binding Phase DGT Device*. Elsevier, Talanta 67, 571-578.
- Zhang, Davison. (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, Davison. (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, Environmental Sciences, IENS, Lancaster University, Lancaster LA1 4YQ, U.K.
- Zhang, Davison, Bruce, dan Steve. (1998). *In Situ Measurements of Solution Concentrations and Fluxes of Trace Metals in Soils Using DGT*. Environ. Sci. Technol., 32, 704-710.

Zhang, H. (2003). *DGT –for measurements in waters, soils and sediments*. DGT Research Ltd, Skelmorlie, Quernmore,Lancaster LA2 0QJ, UK.

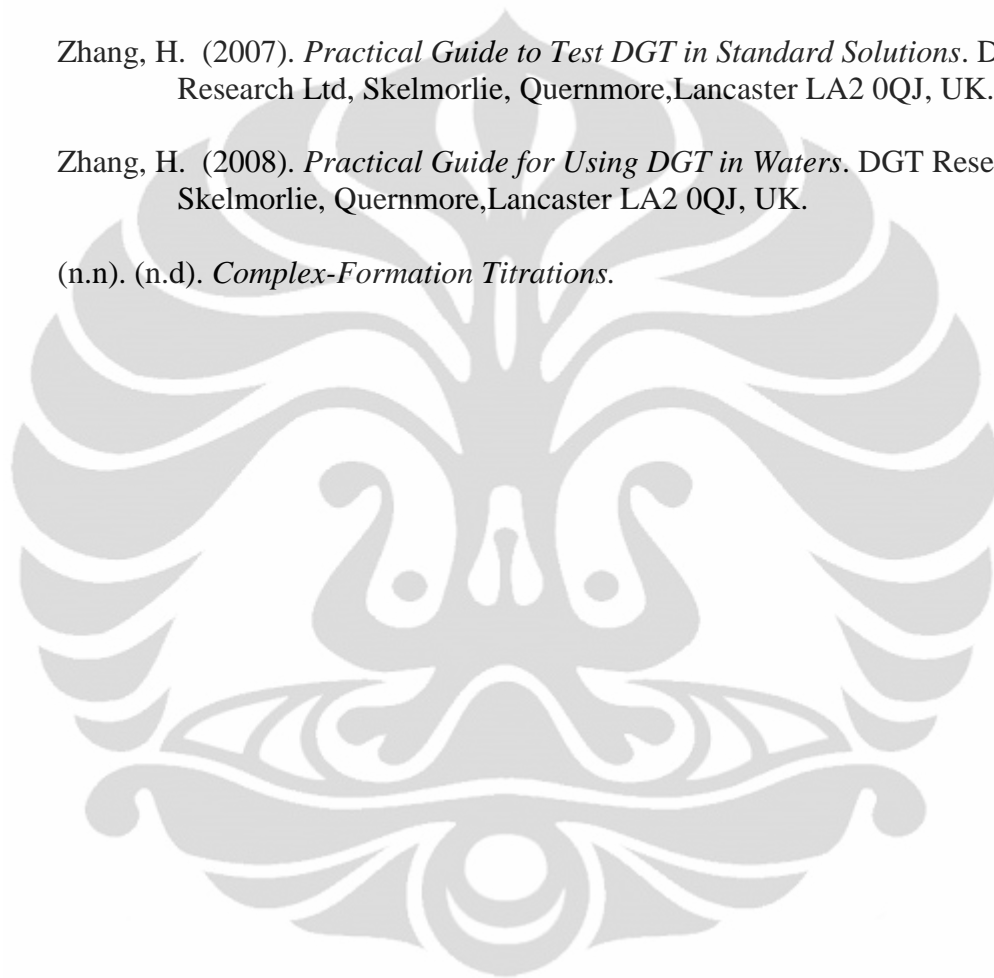
Zhang, H. (2005). *Practical Guide to Assemble DGT Devices*. DGT Research Ltd, Skelmorlie, Quernmore,Lancaster LA2 0QJ, UK.

Zhang, H. (2005). *Practical Guide for Making Diffusive Gel and Chelex Gel*. DGT Research Ltd, Skelmorlie, Quernmore,Lancaster LA2 0QJ, UK.

Zhang, H. (2007). *Practical Guide to Test DGT in Standard Solutions*. DGT Research Ltd, Skelmorlie, Quernmore,Lancaster LA2 0QJ, UK.

Zhang, H. (2008). *Practical Guide for Using DGT in Waters*. DGT Research Ltd, Skelmorlie, Quernmore,Lancaster LA2 0QJ, UK.

(n.n). (n.d). *Complex-Formation Titrations*.



Lampiran 1. Foto-foto Penelitian



Akrilamida

Amonium Persulfat

TEMED

Cross-linker

Resin Chelex

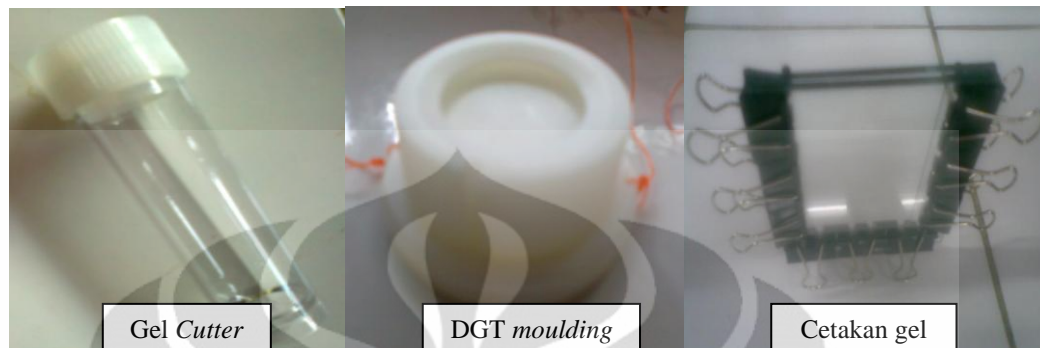
Kitosan

Gambar L.1.1. Beberapa Bahan yang Dipakai dalam Penelitian



Membran filter (selulo nitrat)

(lanjutan)



Gambar L.1.2. Pelengkap komponen DGT



Gambar L.1.3 Lembaran gel yang telah dibuat



Gambar L.1.4 Komponen DGT

(lanjutan)



Gambar L.1.5 Uji Kemampuan DGT



Gambar L.1.6. Elusi resin



IR Prestige-21 SHIMADZU

AAS 6300 SHIMADZU

Gambar L.1.7 Instrumen untuk karakterisasi

Lampiran 2. Perhitungan Data Hasil Percobaan

L.2.1 Resin Binding Gel

L.2.1.1 Uji Kemampuan Resin Gel

Larutan uji : $1.4955 \text{ mg/L} = 1.4955 \times 10^{-3} \text{ mg/mL}$

dalam 10 mL larutan sampel terdapat :

$$1.4955 \times 10^{-3} \text{ mg/mL} \times 10 \text{ mL} = 14.955 \times 10^{-3} \text{ mg} = 14.955 \mu\text{g}$$

Besarnya massa yang terserap dalam resin (M) dapat ditentukan dengan rumus :

$$M = C_e \frac{V_g + V_e}{f_e}$$

Dimana : C_e : konsentrasi logam dalam HNO_3 1M

V_g : volume resin gel

V_e : volume eluen (HNO_3 1M)

f_e : faktor elusi logam (0,8)

sedangkan untuk menghitung efisiensi logam yang terukur :

$$\text{Efisiensi} = \frac{\text{massa logam terserap resin}}{\text{massa logam dalam larutan}} \times 100\%$$

Waktu (jam)	C_{resin} terukur (mg/L)	f_p	C_e ($\mu\text{g/L}$)	M (μg)	Effisiensi (%)
1	0,2400	10	2400	6,1650	41,2237
2	0,2600	10	2600	6,6788	44,6590
3	0,4000	10	4000	10,2750	68,7061
4	0,4400	10	4600	11,8163	79,0120

C_{resin} terukur merupakan konsentrasi dari 1 mL elusen diencerkan menjadi 10 mL yang terukur oleh AAS.

f_p : faktor pengenceran

(lanjutan)

Uji Kemampuan DGT Menggunakan Resin Binding Gel

Komponen DGT yang digunakan mempunyai ukuran :

$$t_{\text{resin}} = 0,055 \text{ cm} ; r_{\text{resin}} = 1,25 \text{ cm}$$

$$V_e = 3 \text{ mL} = 0,003 \text{ L}$$

$$f_e = 0,8$$

$$\Delta g = 0,123 \text{ cm}$$

$$Vg = \pi \times r^2 \times t$$

$$= 0,000269844 \text{ L}$$

$$A = \pi \times r^2$$

$$= 3,14 \text{ cm}^2$$

L.2.1.2 Uji Homogenitas DGT Chelex Binding Gel

Untuk uji homogenitas dilakukan dengan waktu 24 jam = 86.400 detik

Perhitungan konsentrasi terukur DGT (C_{DGT}) menggunakan rumus :

$$C = \frac{M \times \Delta g}{D \times t \times A}$$

Dimana :
 M : massa dalam resin
 Δg : tebal diffusive gel + membran gel
 D : koefisien difusi (bergantung pada suhu rata-rata percobaan)
 A : luas permukaan yang kontak dengan larutan

DGT	Suhu (°C)	C _{larutan awal} (mg/L)	C _{resin terukur} (mg/L)	C _e (µg/L)	M (µg)	C _{DGT} (µg/cm ³)	C _{DGT} : C _{larutan} (%)
1	27	1,4871	0,4097	4096,77	16,7448	1,4270	95,96
2	27	1,4935	0,4129	4129,03	16,8766	1,4383	96,30
3	27	1,4774	0,4065	4064,52	16,6129	1,4158	95,83

L.2.1.3 Pengaruh Waktu Pengukuran Larutan terhadap Konsentrasi DGT

Waktu (jam)	Suhu (°C)	C _{larutan awal} (mg/L)	C _{resin terukur} (mg/L)	Ce (µg/L)	M (µg)	C _{DGT} (µg/cm ³)	C _{DGT} : C _{larutan} (%)
6	28	1,4463	0,0791	791,04	3,2332	1,0719	74,12
12	28	1,4940	0,1821	1820,90	7,4426	1,2337	82,58
24	28	1,4687	0,4104	4104,48	16,7763	1,3905	94,68

L.2.1.4 Pengaruh Konsentrasi Larutan Uji terhadap Konsentrasi Terukur DGT

Variasi konsentrasi dilakukan dengan waktu 24 jam (t = 86.400 detik)

Konsentrasi	Suhu (°C)	C _{larutan awal} (mg/L)	C _{resin terukur} (mg/L)	Ce (µg/L)	M (µg)	C _{DGT} (µg/cm ³)
1	26	0,9895	0,2579	2578,95	10,5409	0,9208
2	26	1,9947	0,5053	5052,63	20,6516	1,8041
3	26	2,9789	0,7632	7631,58	31,1926	2,7249
4	26	3,9842	1,0053	10052,63	41,0882	3,5893
5	26	4,8526	1,2526	12526,32	51,1989	4,4725
25	29	24,7308	7,0769	70769,23	28,2554	23,3765
50	31	47,0513	14,0769	140769,23	575,3667	44,2135
100	30	93,7179	24,2179	242179,49	989,8614	78,0492

L.2.1.5 Pengaruh pH Larutan terhadap Pengukuran DGT

Variasi pH dilakukan dengan waktu 24 jam (t = 86.400 detik)

pH	Suhu (°C)	C _{larutan awal} (mg/L)	C _{resin terukur} (mg/L)	Ce (µg/L)	M (µg)	C _{DGT} (µg/cm ³)
2	26	1,4871	0,2871	2870,97	11,7345	1,0251
4	26	1,3935	0,3613	3612,90	14,7670	1,2900
7	26	1,4226	0,3774	3774,19	15,4263	1,3476
11	26	1,4484	0,2742	2741,94	11,2071	0,9790

L.2.1.6 Pengaruh kompleks Cr^{3+} dengan EDTA

Pengaruh kompleks Cr^{3+} dengan EDTA ini dilakukan dengan waktu 24 jam

($t = 86.400$ detik)

pH	Cr^{3+} : EDTA (mol)	Suhu ($^{\circ}\text{C}$)	C_{larutan} awal (mg/L)	C_{resin} terukur (mg/L)	Ce ($\mu\text{g/L}$)	M (μg)	C_{DGT} ($\mu\text{g/cm}^3$)
pH 2	1:1	27	1,4915	0,1021	1021,28	4,1743	0,3557
	1:3	27	1,4702	0,0894	893,62	3,6525	0,3113
pH 11	1:1	29	1,4426	0,0170	170,21	0,6957	0,0562
	1:3	27	1,4128	0,0106	106,38	0,4348	0,0371

Uji Kemampuan DGT Menggunakan Kitosan *Binding Gel*

L.2.2.1 Homogenitas DGT Kitosan *Binding Gel*

Untuk perhitungan konsentrasi yang terukur DGT, rumus yang dipakai sama seperti *Chelex binding gel*.

Uji homogenitas dilakukan dengan waktu deployment 24 jam ($t = 86.400$ detik)

DGT	Suhu ($^{\circ}\text{C}$)	C_{larutan} awal (mg/L)	C_{resin} terukur (mg/L)	Ce ($\mu\text{g/L}$)	M (μg)	C_{DGT} ($\mu\text{g/cm}^3$)
1	28	1,4481	0,0833	833,33	3,4061	0,2823
2	28	1,4796	0,0870	870,37	3,5575	0,2949
3	28	1,3852	0,0815	814,81	3,3304	0,2760

L.2.2.2 Pengaruh Waktu Pengukuran Larutan terhadap Konsentrasi DGT

Waktu (jam)	Suhu ($^{\circ}\text{C}$)	C_{larutan} awal (mg/L)	C_{resin} terukur (mg/L)	Ce ($\mu\text{g/L}$)	M (μg)	C_{DGT} ($\mu\text{g/cm}^3$)	C_{DGT} : C_{larutan} (%)
6	29	1,4778	0,0722	722,22	2,9519	0,9543	64,57
12	29	1,4389	0,0861	861,11	3,5196	0,5689	39,54
24	29	1,5028	0,0917	916,67	3,7467	0,3028	20,15

L.2.2.3 Pengaruh Konsentrasi Larutan Uji terhadap Konsentrasi Terukur DGT

Percobaan ini dilakukan dengan waktu 6 jam ($t = 21600$ detik)

Konsentrasi	Suhu (°C)	$C_{\text{larutan awal}}$ (mg/L)	$C_{\text{resin terukur}}$ (mg/L)	C_e (µg/L)	M (µg)	C_{DGT} (µg/cm ³)
1	27	0.9875	0.0550	550.00	2.2480	0.7663
2	27	1.9375	0.0719	718.75	2.9378	1.0014
3	27	2.7250	0.0744	743.75	3.0399	1.0363
4	27	3.5875	0.0763	762.50	3.1166	1.0624
5	27	4.5375	0.0781	781.25	3.1932	1.0885

L.2.2.4 Pengaruh pH Larutan terhadap Pengukuran DGT

$t = 21600$ detik

pH	Suhu (°C)	$C_{\text{larutan awal}}$ (mg/L)	$C_{\text{resin terukur}}$ (mg/L)	C_e (µg/L)	M (µg)	C_{DGT} (µg/cm ³)
2	27	1.7390	0.0356	355.93	1.4548	0.4959
4	27	1.4169	0.0627	627.12	2.5632	0.8738
7	27	1.3305	0.0831	830.51	3.3945	1.1572
11	27	1.3508	0.0441	440.68	1.8012	0.6140

L.2.2.5 Pengaruh kompleks Cr^{3+} dengan EDTA

$t = 21600$ detik

pH	$\text{Cr}^{3+} : \text{EDTA}$ (mol)	Suhu (°C)	$C_{\text{larutan awal}}$ (mg/L)	$C_{\text{resin terukur}}$ (mg/L)	C_e (µg/L)	M (µg)	C_{DGT} (µg/cm ³)
2,07	1 : 1	30	1.4467	0.0241	240.74	0.9840	0.3103
2,05	1 : 3	31	1.3467	0.0204	203.70	0.8326	0.2559
11,03	1 : 1	31	1.4267	0.0037	37.04	0.1514	0.0465
10,98	1 : 3	26	1.3267	0.0019	18.52	0.0757	0.0264

L.2.2.6 Uji standar deviasi homogenitas binding gel

Deviasi rata-rata, $d_{rata-rata}$:

$$d_{rata-rata} = \frac{\sum |X_i - X_{rata-rata}|}{n}$$

Standar deviasi, s :

$$s = \sqrt{\frac{\sum |X_i - X_{rata-rata}|^2}{n - 1}}$$

Deviasi rata-rata relatif, %RSD :

$$\%RSD = \frac{d_{rata-rata}}{X_{rata-rata}} \times 100$$

Chelex binding gel

DGT	C_{DGT} (x_i)	$X_{rata-rata}$	$X_i - X_{rata-rata}$	$ X_i - X_{rata-rata} $	$ X_i - X_{rata-rata} ^2$
1	1,4270	1,4270	0,0000	0,0000	0,00000000
2	1,4383		0,0113	0,0113	0,00012769
3	1,4158		-0,0112	0,0112	0,00012544
Jumlah				0,0225	0,00025313
Deviasi rata-rata				0,0075	
Standar deviasi					0,01125
% RSD					0,53

Kitosan binding gel

DGT	C_{DGT} (x_i)	$X_{rata-rata}$	$X_i - X_{rata-rata}$	$ X_i - X_{rata-rata} $	$ X_i - X_{rata-rata} ^2$
1	0,2823	0,2844	-0,0021	0,0021	0,00000441
2	0,2949		0,0105	0,0105	0,00011025
3	0,2760		-0,0084	0,0084	0,00007056
Jumlah				0,0210	0,00018522
Deviasi rata-rata				0,0070	

Standar deviasi		0,009623
% RSD		2,46

