



UNIVERSITAS INDONESIA

STUDI PEMBUATAN PERANGKAT DGT (*DIFFUSIVE GRADIENT IN THIN FILM*) DENGAN CHELEX-100 dan POLI (ASAM) AKRILAT BINDING GEL UNTUK PENGUKURAN LOGAM LABIL TIMBAL (II) dan TERKOMPLEKS

SKRIPSI

**PAVILYANTI JUWITA
0806399930**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JANUARI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

STUDI PEMBUATAN PERANGKAT DGT (*DIFFUSIVE GRADIENT IN THIN FILM*) DENGAN CHELEX-100 dan POLI (ASAM) AKRILAT BINDING GEL UNTUK PENGUKURAN LOGAM LABIL TIMBAL (II) dan TERKOMPLEKS

**Skripsi diajukan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains**

**PAVILYANTI JUWITA
0806399930**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JANUARI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini merupakan hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar

Nama : Pavliyanti Juwita

NPM : 0806395130

Tanda Tangan :

Tanggal : 10 Januari 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Pavilyanti Juwita
NPM : 0806799930
Program Studi : Kimia
Judul Skripsi : Studi Pembuatan Perangkat DGT (Diffusive Gradient in Thin Film) dengan Charles-500 dan Pelepasan Iktinat Dinding Gel untuk Pengukuran Logam Berat Timbal (II) dan Terkumpulnya

Telah berhasil disertakan di hadapan Dewan Pengesahan 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 PENGESAHAN

Pembimbing : Asep Saefudin, Ph.D.

Pengaji : Dr. Emil Budiono

Pengaji : Dr. Jermali Guntanandi

Pengaji : Ir. Widyaningrum Samudra, M.Si

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 06 Januari 2012

KATA PENGANTAR

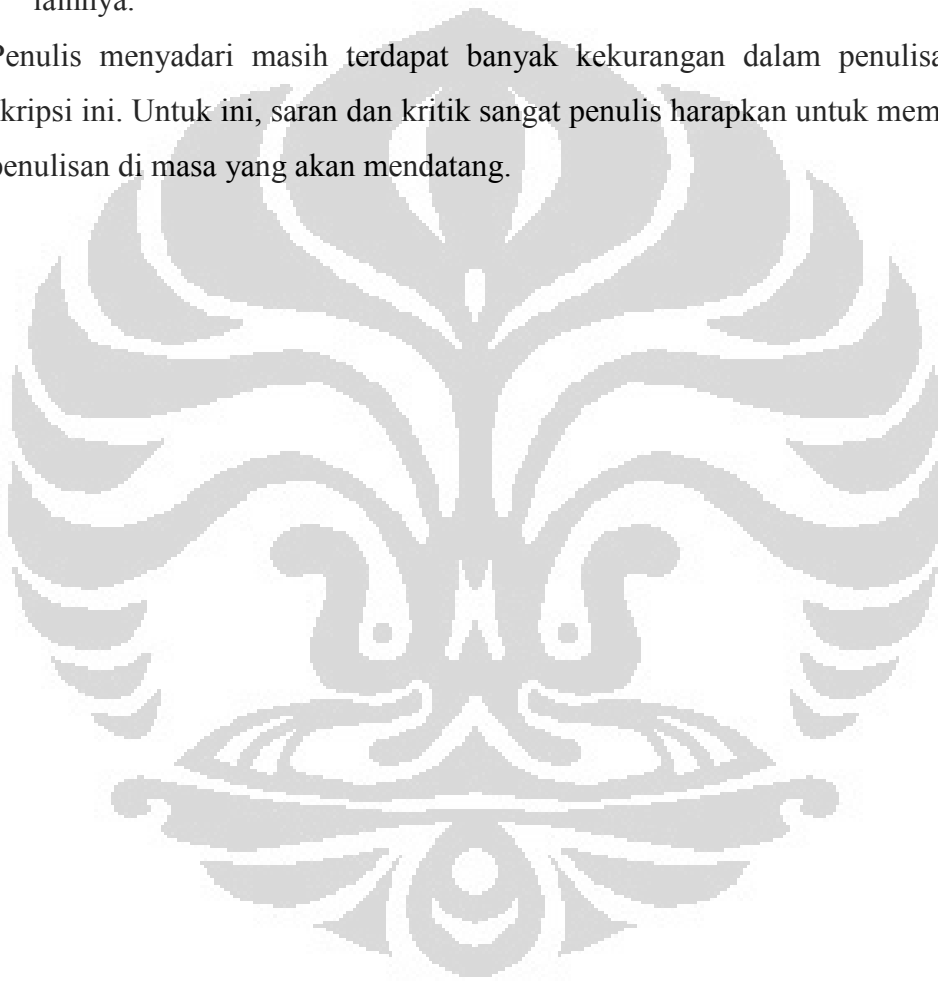
Penulis memanjatkan puji dan syukur ke hadirat Allah SWT atas rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan tugas skripsi ini tepat pada waktunya. Skripsi yang berjudul “*Studi Pembuatan Perangkat DGT (Diffusive Gradient In Thin Film) dengan Chelex-100 dan Poli(asam)akrilat Binding Gel untuk Pengukuran Logam Labil Timbal (II) dan Terkompleks*” ini disusun untuk memenuhi persyaratan akademis dalam meraih gelar Sarjana Sains di Program Studi Kimia.

Secara garis besar, skripsi ini berisi pendahuluan, uraian mengenai penulis memilih tema tersebut, tinjauan pustaka, pengujian sample, hasil dan pembahasan, kesimpulan dan saran. Adapun dari semua ini, penulis mengucapkan terima kasih untuk :

1. Bapak Asep Saefumillah, Ph.D. selaku dosen pembimbing saya dalam tugas ini. Terima kasih atas waktu, kesabaran, segala bantuan serta diskusinya.
2. Dra. Tresye Utari, M.Si., selaku koordinator penelitian yang telah membantu dan membimbing peneliti.
3. Dr. Ridla Bakri selaku ketua Departemen Kimia UI, Dra.Sri Handayani, M.Biomed selaku Pembimbing Akademik, dan seluruh dosen kimia yang telah memberikan ilmu.
4. Mba Cucu dan Mba Ina atas bantuan 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. Kak Nadya Meilina dan Kak Wiwit Purwanti, yang telah membantu dan memberikan pengarahan dalam penelitian yang penulis lakukan.
6. Orang tua dan adikku tersayang, atas dukungan moril dan materiil.
7. Rahadyanto Hendrato, yang telah memberikan dukungan dan mendengarkan keluhan-keluhan selama penelitian.
8. Yogi, Dinda, Lintang, Dea, Resty, Maris, selaku sahabat-sahabat yang telah memberikan dukungan dan selalu berada di setiap suka maupun duka.

9. Yogi, Dinda, Laras, Mila, Ibu Nurlita, Kak Riri dan teman-teman kimia 2008 yang tidak bisa disebutkan satu per satu yang telah memberikan dukungan, keceriaan, kesedihan dalam berbagai hal, serta memberikan diskusi dalam setiap masalah penelitian.
10. Kak Sonia, Kak Reka, Kak Narita, Ibu Nurlita, Kak Riri, Kak Rohman, Deagita, Rania, Oci, Mumu, Kakak-kakak Kimia 2007, Kakak-kakak Kimia 2006, Teman-teman kimia 2008 dan teman seperjuangan lantai 3 dan 4 lainnya.

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

2012

HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

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

Nama : Paviliyanti Juwita
NPM : 0806399930
Program Studi : Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis karya : Skripsi

demikian 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) dengan Chelex-100 dan Poli(asam)akrilat Binding Gel untuk Pengukuran Logam Labil Timbal (II) dan Terkompleks.

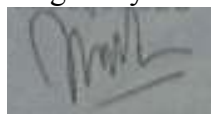
beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di: Depok

Pada tanggal : 06 Januari 2012

Yang menyatakan



(Paviliyanti Juwita)

ABSTRAK

Nama : Paviliyanti Juwita
Program Studi : Kimia
Judul : Studi Pembuatan Perangkat DGT (*Diffusive Gradient in Thin Film*) dengan Chelex-100 dan Poli(asam)akrilat Binding Gel Untuk Pengukuran Logam Labil Timbal (II) dan Terkompleks.

Pencemaran limbah dapat merusak lingkungan sekitar dan menjadi tercemarnya logam berat oleh bahan kimia, misalnya suatu perairan. Logam berat yang banyak terdapat di perairan salah satunya adalah Pb. Pada percobaan ini dilakukan pengukuran menggunakan DGT yang dapat mengukur keberadaan 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 spesi logam labil Timbal (II). DGT dengan binding gel Chelex maupun poli(asam)akrilat gel diuji pada variasi waktu pengukuran, konsentrasi larutan, pH, dan adanya EDTA. Waktu optimum penyerapan dalam DGT adalah 24 jam ($C_{DGT} : C_{larutan}$ 99,29%) untuk Chelex *binding gel* dan 24 jam ($C_{DGT} : C_{larutan}$ 44,98%) untuk poli(asam)akrilat gel. Pada konsentrasi 1 mg/L hingga 100 mg/L dapat terukur secara efektif, hanya saja ketika konsentrasi 100 mg/L penyerapannya sudah mendekati konsentrasi awal sehingga sudah mencapai optimum. DGT poli(asam)akrilat hanya dapat mengukur larutan uji secara efektif sampai konsentrasi 4,7411 mg/L, sedangkan pada konsentrasi 9,7946 mg/L mulai menurun. DGT dengan Chelex maupun poli(asam)akrilat binding gel optimum mengukur pada larutan dengan pH sekitar pH netral (± 7). Dengan adanya EDTA, konsentrasi yang terukur DGT menjadi lebih kecil baik menggunakan Chelex maupun poli(asam)akrilat jika dibandingkan tanpa adanya EDTA. Logam Pb yang terserap dalam DGT untuk sampel air danau secara alamiah memberikan hasil konsentrasi yang kecil dibandingkan dengan adanya penambahan zat Pb 5 mg/L baik menggunakan Chelex maupun poli(asam)akrilat.

Kata kunci:

DGT, C_{DGT} , *diffusive gel*, *binding gel*, resin gel, Pb, poli(asam)akrilat gel

xiv + 96 : 42 gambar; 15 tabel; 4 lampiran
Daftar Pustaka : 50 (1976-2011)

ABSTRACT

Name : Paviliyanti Juwita
Study Program : Chemistry
Title : Study of Preparation DGT (Diffusive Gradient in Thin Films) with Chelex-100 and Poly(Acrylic Acid) Binding Gel for Measurement of Labile Metals Lead (II) and Complexes.

Heavy metals contamination can pollute the waters and then damage the surrounding environment. Pb is one of the heavy metals in contaminant water. In this experiment, measurements were conducted using DGT to measure labile metal species. Labile species may represent the amount of metal that could be absorbed by biota. DGT diffusive layer and binding layer are tested for their capacity to absorb labile metal plumbum (II). DGT with a chelex binding gel and poly(acrylic acid) 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 measurement of DGT is 24 hours ($C_{DGT} : C_{solution}$ 99,29%) for binding chelex gel and 24 hours ($C_{DGT} : C_{solution}$ 44,98%) for poly(acrylic acid) gel. At a concentration of 1 mg/L to 100 mg/L can be measured effectively, where the adsorption reached the optimum value when the initial concentration of approaching 100 mg/L. Poly(acrylic acid) DGT can only effectively measure the test solution until the concentration of 4,7411 mg/L, whereas at the concentration 9,7946 mg/L started to decline. Chelex-100 and DGT binding gel poly(acrylic acid) measure the optimum solution with a pH around neutral pH (± 7). The presence of EDTA causes measured concentration (C_{DGT}) either with using chelex and poly(acrylic acid) becomes smaller than those without EDTA addition. The adsorption of Pb in DGT for natural water lake to give smaller value than addition Pb 5 mg/L for chelex-100 and poly(acrylic acid)

Key words:

DGT, C_{DGT} , diffusive gel, binding gel, resin gel, Pb, poly(acrylic acid) gel

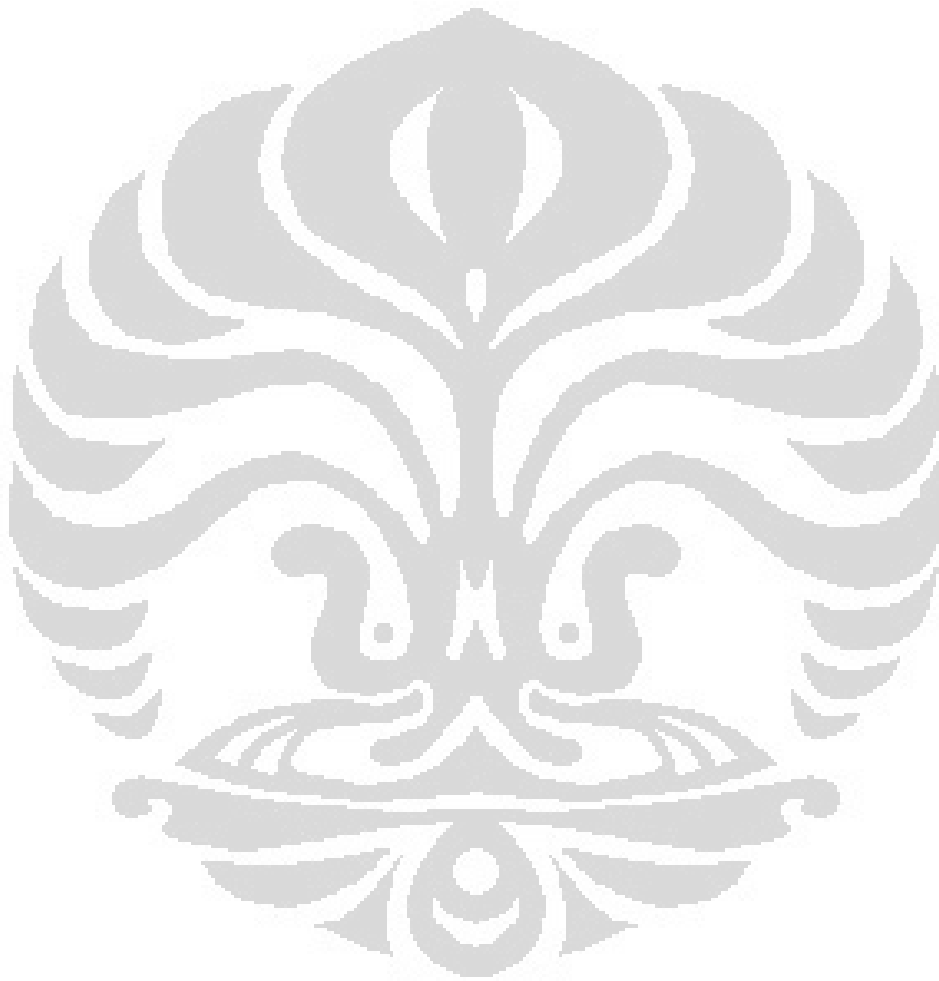
xiv + 96 : 42 pictures; 15 tables; 4 attachments
Bibliography : 50 (1976-2011)

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH.....	vi
ABSTRAK.....	vii
ABSTRACT.....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR TABEL.....	xii
DAFTAR GAMBAR.....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiv
BAB 1 PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Hipotesis.....	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Studi Pendahuluan yang Telah Dilakukan.....	5
2.2 Pencemaran Perairan.....	7
2.2.1 Sumber dan Sifat Bahan Pencemaran.....	8
2.2.2 Teknik Penilaian Kualitas Lingkungan.....	8
2.3 Logam Berat.....	9
2.3.1 Jenis Logam Berat.....	10
2.3.2 Sumber Logam Berat.....	10
2.3.3 Sifat Logam Berat.....	11
2.4 Timbal.....	13
2.5 Logam Labil dan <i>Bioavailability</i>	14
2.6 Difusi.....	15
2.7 <i>Diffusive Gradient in Thin Film (DGT)</i>	16
2.7.1 Prinsip DGT.....	18
2.7.2 Perhitungan Konsentrasi Menggunakan DGT.....	19
2.7.3 Hal yang Diperhatikan pada Pengukuran DGT.....	21
2.7.4 Kelebihan dan Kekurangan DGT.....	24
2.8 Akrilamida.....	25
2.9 Resin Chelex.....	26
2.10 Amonium Persulfat.....	26
2.11 Tetrametiletildiamin (TEMED).....	27
2.12 Asam Akrilat.....	28
2.13 EtilenDiaminTetraAsetat (EDTA).....	28
2.14 Spektrofotometri Serapan Atom (SSA).....	29
2.14.1 Komponen-komponen SSA.....	31
2.14.2 Perhitungan dalam SSA.....	33
2.15 Spektrometri Inframerah.....	34

BAB 3 METODE PENELITIAN	36
3.1 Alat dan Bahan	36
3.1.1 Alat Percobaan	36
3.1.2 Bahan Percobaan	37
3.2 Prosedur Penelitian	38
3.2.1 Pembuatan Larutan Gel	38
3.2.2 Pembuatan Difusive Gel	38
3.2.3 Pembuatan Resin Gel dan Poli(asam)akrilat Gel	39
3.2.4 Pembuatan Poli(asam)akrilat Gel (Modifikasi Binding Layer)	39
3.2.5 Pemasangan Komponen DGT dan Aplikasi Komponen DGT	39
3.2.6 Uji Kemampuan Resin	40
3.2.7 Uji Kemampuan Poli(asam)akrilat	40
3.2.8 Pengaruh Waktu Pengukuran Larutan terhadap Konsentrasi DGT	41
3.2.9 Uji Homogenitas <i>Binding Gel</i> (Resin Gel dan Poli(asam)akrilat Gel)	41
3.2.10 Pengaruh Konsentrasi Larutan terhadap Konsentrasi Terukur DGT	42
3.2.11 Pengaruh pH larutan terhadap Pengukuran DGT	42
3.2.12 Pengaruh Kompleks Pb^{2+} dengan EDTA	43
3.2.13 Aplikasi Unit DGT pada larutan Pb^{2+} dengan Poli(asam)akrilat	43
3.2.14 Aplikasi Unit DGT pada Sampel Air Danau	43
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	44
4.1 Pembuatan Perangkat DGT	44
4.1.1 Pembuatan Larutan Gel	44
4.1.2 Pembuatan <i>Diffusive Gel</i>	45
4.1.3 Pembuatan Resin Gel	47
4.1.4 Pembuatan Poli(asam)akrilat	48
4.2. Karakterisasi Gel	50
4.2.1 Karakterisasi Diffusive Gel dan Resin Gel	50
4.2.2 Karakterisasi Poli(asam)akrilat Gel	51
4.3 Uji Kemampuan Resin Chelex dalam Larutan Pb^{2+}	54
4.4 Pengujian Unit DGT pada Larutan Pb^{2+} dengan Menggunakan Resin Gel	56
4.4.1 Pengujian Unit DGT dengan Variasi Waktu	57
4.4.2 Uji Homogenitas Resin Gel	58
4.4.3 Pengujian Unit DGT dengan Variasi Konsentrasi	59
4.4.4 Pengujian Unit DGT dengan Variasi pH	61
4.4.5 Pengujian Unit DGT Variasi Perbandingan pH dan EDTA	63
4.5 Uji Kemampuan Poli(asam)akrilat Gel	66
4.6 Pengujian Unit DGT pada Larutan Pb^{2+} dengan Menggunakan Poli(asam)akrilat Gel	68
4.6.1 Pengujian Unit DGT dengan Variasi Waktu	68
4.6.2 Uji Homogenitas Poli(asam)akrilat Gel	69
4.6.3 Pengujian Unit DGT dengan Variasi Konsentrasi	71
4.6.4 Pengujian Unit DGT dengan Variasi pH	72
4.6.5 Pengujian Unit DGT Variasi pH dan perbandingan EDTA	74
4.7 Pengujian Unit DGT terhadap Sampel Perairan	76

BAB 5 PENUTUP	79
5.1 Kesimpulan.....	79
5.2 Saran.....	80
DAFTAR REFERENSI	81
LAMPIRAN	86



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Tabel Sifat Fisik logam Timbal.....	13
Tabel 2.2 Koefisien difusi ion logam dalam DGT gel pada berbagai Temperatur.	20
Tabel 4.1 Uji kemampuan resin gel.....	55
Tabel 4.2 Uji variasi waktu resin gel dalam perangkat DGT.....	57
Tabel 4.3 Uji homogenitas resin gel dalam Perangkat DGT.....	59
Tabel 4.4 Uji variasi konsentrasi larutan Pb^{2+} dalam perangkat DGT.....	60
Tabel 4.5 Uji variasi pH dalam perangkat DGT.....	62
Tabel 4.6 Uji variasi pH dan EDTA dalam perangkat DGT.....	64
Tabel 4.7 Uji kemampuan poliakrilat gel.....	67
Tabel 4.8 Uji variasi waktu poliakrilat gel dalam perangkat DGT.....	69
Tabel 4.9 Data C_{DGT} pada uji homogenitas poliakrilat gel.....	70
Tabel 4.10 Data C_{DGT} yang diperoleh pada variasi konsentrasi oleh poliakrilat gel.	71
Tabel 4.11 Data C_{DGT} yang diperoleh pada variasi pH oleh poliakrilat gel.....	72
Tabel 4.12 Data C_{DGT} pada variasi pH dan EDTA oleh poliakrilat gel.....	74
Tabel 4.13 Data C_{DGT} pada aplikasi Lingkungan Perairan.....	77

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Ilustrasi Proses Difusi	16
Gambar 2.2 Perangkat DGT (A) dalam 3D (B) penampang melintang	18
Gambar 2.3 Distribusi analit pada komponen DGT	19
Gambar 2.4 Struktur akrilamida	25
Gambar 2.5 Pengaruh pH terhadap struktur Chelex	26
Gambar 2.6 Struktur Amonium Persulfat	27
Gambar 2.7 Struktur Tetrametiletildiamin.	27
Gambar 2.8 Struktur Asam akrilat	28
Gambar 2.9 Struktur EDTA.	29
Gambar 2.10 Struktur Kompleks EDTA	29
Gambar 2.11 Skema Umum Komponen pada Alat SSA	30
Gambar 2.12 Lampu Katoda Berongga	31
Gambar 2.13 Photo Multiplier Tube.	33
Gambar 2.14 Ilustrasi Spektrofometer FTIR	34
Gambar 3.1 Alur penelitian untuk uji kemampuan DGT dalam pengukuran logam labil timbal (II).	36
Gambar 4.1 Larutan gel yang terbentuk	44
Gambar 4.2 Reaksi polimerisasi akrilamida	45
Gambar 4.3 Lembaran Diffusive Gel	47
Gambar 4.4 Lembaran Resin Gel	48
Gambar 4.5 Lembaran Poli(asam)akrilat Gel	49
Gambar 4.6 Spektrum FTIR Diffusive Gel dan Resin Gel	50
Gambar 4.7 Spektrum Berbagai Poli(asam)akrilat Gel untuk Variasi Konsentrasi.	52
Gambar 4.8 Spektrum FTIR Poli(asam)akrilat Gel dan Asam Akrilat	53
Gambar 4.9 Spektrum FTIR Resin Gel dan Poli(asam)akrilat Gel 15%	54
Gambar 4.10 Resin yang dielusikan oleh HNO ₃ 1M	55
Gambar 4.11 Grafik massa logam Pb yang diserap terhadap waktu	56
Gambar 4.12 Perangkat DGT yang digunakan untuk setiap variasi	57
Gambar 4.13 Grafik uji variasi waktu resin gel	58
Gambar 4.14 Grafik Uji homogenitas resin gel	59
Gambar 4.15 Grafik Uji variasi konsentrasi resin gel	61
Gambar 4.16 Grafik Uji variasi pH resin gel	63
Gambar 4.17 Fraksi EDTA sebagai fungsi pH	64
Gambar 4.18 Pembentukan senyawa kompleks dari ligan EDTA	66
Gambar 4.19 Grafik C _{DGT} terhadap variasi pH dan perbandingan EDTA	66
Gambar 4.20 Spektrum FTIR resin gel dan poli(asam)akrilat gel 15%	67
Gambar 4.21 Grafik massa logam Pb yang diserap terhadap waktu	68
Gambar 4.22 Grafik uji variasi waktu poli(asam)akrilat gel	69
Gambar 4.23 Grafik C _{DGT} oleh poli(asam)akrilat gel terhadap pengulangan ...	70
Gambar 4.24 Grafik C _{DGT} oleh poli(asam)akrilat gel terhadap variasi konsentrasi.	72
Gambar 4.25 Grafik C _{DGT} oleh poli(asam)akrilat gel terhadap pH	74
Gambar 4.26 Grafik C _{DGT} poli(asam)akrilat gel terhadap perubahan pH dan EDTA	76
Gambar 4.27 Sampel Air Danau (a : Sebelum disaring ; b : Setelah disaring)....	77

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Perhitungan Data Hasil Percobaan pada Resin Gel	86
Lampiran 2. Perhitungan Data Hasil Percobaan pada Poli(asam)akrilat Gel	90
Lampiran 3. Sampel Lingkungan Perairan.....	94
Lampiran 4. Perhitungan Standar Deviasi dan %RSD Resin Gel dan Poli(asam)akrilat Gel.....	95



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Makhluk hidup mempunyai sifat untuk beradaptasi terhadap lingkungan di sekitarnya. Lingkungan ini sangat berhubungan erat dimana pun manusia berada. Dalam hal ini, di setiap negara memiliki wilayah dengan berbagai kondisi cuaca. Setiap wilayah memiliki penduduk yang berbeda jumlahnya. Hal ini termasuk juga di Indonesia.

Negara Indonesia termasuk salah satu negara yang memiliki penduduk sangat padat. Jumlah penduduk yang sangat padat ini akan berpengaruh terhadap lingkungan dari setiap daerah. Semakin padat penduduk tersebut maka semakin luas pula lingkungan atau daerah yang ditempati oleh setiap penduduk. Karena semakin banyak lingkungan tersebut maka akan semakin berkembang pula perindustrian di setiap daerah. Perkembangan industri dimulai dari industri rumah tangga hingga industri besar yang berada di kota besar. Industri besar bergerak di berbagai bidang seperti industri makanan, obat-obatan dan lainnya. Setiap industri tersebut tentu menghasilkan limbah dengan kadar pencemaran yang berbeda-beda yang akan mengalir dari perumahan hingga akan bermuara di pantai.

Limbah yang berasal dari berbagai industri tersebut menghasilkan pencemaran logam berat. Limbah yang terakhir bermuara di pantai akan menyebabkan penyakit pada makhluk hidup. Limbah yang dihasilkan dari berbagai industri ini mengandung senyawa karsinogenik maupun logam berat. Logam berat ini sebenarnya merupakan unsur esensial mikro yang dibutuhkan oleh makhluk hidup. Hanya saja apabila kadar dari logam berat tersebut melebihi batas dari yang dianjurkan akan dapat bersifat racun. Logam berat yang berasal dari pencemaran perairan pada umumnya terkontaminasi pada makanan dan air yang dikonsumsi oleh manusia. Selain itu, logam berat juga dapat tercemar pada udara yang manusia hirup. Pencemaran udara ini dapat berasal dari pembuangan limbah gas industri, kendaraan bermotor, serta asap rokok. Jika secara berkelanjutan tidak ditangani secara serius maka dapat membahayakan kesehatan manusia.

Logam berat ini terdiri dari beberapa, salah satunya adalah timbal. Timbal merupakan logam yang berbahaya serta dapat mengganggu kesehatan. Pencemaran logam berat ini harus segera diatasi karena apabila dibiarkan akan mengganggu kelangsungan hidup dari makhluk hidup yang berada di sekitarnya. Oleh karena itu, segera dilakukan pengujian logam berat di lingkungan perairan yang tercemar.

Pengujian logam berat dapat dilakukan dengan menggunakan metode spektrofometri yaitu Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). Hanya saja pengujian dengan instrumentasi tersebut hanya bisa digunakan untuk analisis logam secara total. Dapat juga menggunakan instrumentasi lain, yaitu Inductively Couple Plasma – Atomic Emission Spectrophotometer (ICP – AES). Instrumentasi tersebut merupakan pengukuran panjang gelombang maksimum emisi sebuah atom logam atau ion logam saat relaksasi ke keadaan dasarnya. Panjang gelombang maksimum emisi untuk setiap logam adalah spesifik sehingga alat ini mampu mendeteksi setiap logam yang ada pada sampel secara serentak dengan tingkat keakuratan yang baik. ICP AES menggunakan plasma dari gas argon sebagai sumber energi untuk logam atau ion logam melakukan eksitasi. Dalam hal ini, dilakukan pengujian dengan menggunakan metode spektrofometri yaitu Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS).

Metodenya yaitu DGT (diffusive gradient in thin film). Teknik DGT telah dikembangkan untuk pengukuran secara in situ spesi logam yang labil terhadap lingkungan akuatik dan telah diaplikasikan pada air (e.g Zhang and Davidson 1995), sedimen (e.g. Zhang et al 1995, Widerlund and Davidson 2007) dan tanah (e.g. Zhang et al.2001). Pengukuran spesi logam labil ini sangat bermanfaat karena sifatnya yang mudah terdisosiasi sehingga dapat menyebabkan spesi dengan mudah berinteraksi dengan biota disekitarnya dan membahayakan kelangsungan hidupnya. Dengan adanya teknik DGT ini diharapkan agar dapat mengurangi logam berat dalam lingkungan yang tercemar dengan logam berat. Hal ini dilakukan dengan sistem difusi yang mana bekerja dari lingkungan dengan konsentrasi tinggi ke konsentrasi rendah (Jackson K. Kiptoo,2009).

Logam-logam ini dapat juga tidak membahayakan apabila logam tersebut terikat dengan ligan (agen pengkhelat). Dalam hal ini, digunakan agen pengkhelat

seperti EDTA. EDTA merupakan ligan organik yang mempunyai kestabilan cukup kuat sehingga apabila mengikat logam Pb maka kestabilan kompleks akan semakin kuat.

Unit DGT terdapat beberapa aplikasi, diantaranya telah digunakan untuk berbagai macam studi seperti studi tentang bioavailabilitas dan toksisitas (Royset et al 2005, Tusseau-Vuillemin et al.2004), pengukuran kuantitatif spesi organik labil dan spesi logam anorganik (Warnken et al. 2008), dan untuk mencari sumber-sumber pencemaran dalam sistem pembuangan (Thomas 2009). Karena sudah terlihat aplikasi DGT ini, maka penulis tertarik untuk melakukan pengujian kadar logam berat Pb dengan agen pengkompleks (seperti EDTA). Maka, Peneliti ingin mengembangkan dalam penggunaan monomer asam akrilat yang akan menjadi pengganti chelex-100 untuk pengikatan logam Pb bebas dan terkompleks (H. Zhao,2002).

1.2 Perumusan Masalah

Masalah yang timbul dalam penelitian ini dapat dirumuskan :

- bagaimana kemampuan chelex – 100 bertindak sebagai resin gel untuk mengikat kation (logam) serta dapat diaplikasikan dalam lingkungan ?
- bagaimana kemampuan resin gel mengikat logam Pb di berbagai variasi waktu, konsentrasi dan pH?
- bagaimana pengaruh EDTA mengikat logam Pb di berbagai perbandingan mol dan pH yang dapat diserap oleh resin gel ?
- bagaimana kemampuan modifikasi binding layer poli(asam)akrilat untuk mengikat logam Pb di berbagai variasi waktu,konsentrasi, pH dan pengaruh agen pengkhelet EDTA?

1.3 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan yang diharapkan dari perumusan masalah yang ada, adalah:

- membuat seperangkat komponen DGT berupa diffusive gel dan resin gel yang terbuat dari chelex – 100.
- mengukur konsentrasi logam Pb yang terikat pada resin gel ketika di unit DGT yang dipengaruhi oleh variasi waktu,konsentrasi dan pH.

- melakukan pengujian DGT terhadap EDTA sebagai agen pengkompleks untuk mengikat logam Pb di berbagai perbandingan mol dan pH.
- melakukan pengujian DGT dengan berbagai variasi waktu, konsentrasi, pH dan pengaruh agen pengkhelat EDTA terhadap modifikasi binding layer poli(asam)akrilat.
- melakukan pengujian DGT yang langsung diaplikasikan dalam lingkungan

1.4 Hipotesis

Hipotesis yang diharapkan dapat menjawab perumusan masah serta tujuan penelitian, yaitu :

- Resin Chelex-100 memiliki kemampuan untuk mengikat ion logam Pb
- Binding Layer Poli(asam)akrilat Termodifikasi memiliki kemampuan seperti chelex-100 untuk mengikat logam Pb.
- Resin Chelex-100 dan poli(asam)akrilat dapat mengikat logam Pb secara meningkat seiring dengan meningkatnya waktu dan konsentrasi.
- Resin Chelex-100 dan poli(asam)akrilat dapat mengikat logam Pb secara meningkat seiring dengan meningkatnya pH, akan tetapi mengalami penurunan ketika pH basa yang dimungkinkan adanya pengendapan pada larutan logam Pb (H.Zhao, 2002).
- Resin Chelex-100 dan poli(asam)akrilat dapat mengikat logam Pb secara menurun seiring dengan adanya agen pengkompleks (seperti : EDTA) (Weijia Li,2005).
- Resin Chelex-100 dan poli(asam)akrilat sulit mengukur logam terkompleks oleh ligan humat karena ukuran senyawa yang besar (Hao Zhang,2003).

BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Studi Pendahuluan yang Telah Dilakukan

- a. Pada tahun 2000, Hao Zhang dan William Davidson dengan judul “*Direct In Situ Measurements of Labile Inorganic and Organically Bound Metal Species in Synthetic Solutions and Natural Waters Using Diffusive Gradients in Thin Films.*” (Environmental Sciences, IENS, Lancaster University, Lancaster LA1 4YQ, U.K.). Ia memberikan hasil penelitian bahwa teknik DGT menggambarkan untuk mengetahui kapasitas spesiasi dalam perairan. Dalam DGT, logam terserap dalam lapisan resin yang sudah melewati lapisan diffusive. Dalam jurnal ini, peneliti menggunakan logam Cd dengan mengkomplekskan oleh beberapa ligan yaitu EDTA, glycine, FA, HA. Logam yang terkompleks diukur dengan ETAAS, ASV, DGT. Glycine merupakan agen pengkompleks lemah, ini dilihat bahwa tidak adanya pengikatan dan besarnya ion bebas Cd mencapai 100%. EDTA merupakan agen pengkompleks yang kuat, karena pengikatan dengan Cd sebesar 63-80%.
- b. Pada tahun 2003, Weijia Li, Peter R. Teasdale, Shanqing Zhang, Richard John, dan Huijun Zhao dengan judul “*Application of a Poly (4-styrenesulfonate) Liquid Binding Layer for Measurement of Cu^{2+} and Cd^{2+} with the Diffusive Gradients in Thin Films Technique.*” (School of Environmental and Applied Sciences, Griffith University Gold Coast Campus, PMB 50 Gold Coast Mail Centre, Queensland 9726, Australia). Dalam penelitian ini mendemonstrasikan konstruksi DGT dengan lapisan diffusive membran dialisis yang diasumsikan sama dengan sistem DGT konvensional. Keuntungan adanya DGT ini mencakup dalam pengakumulasian dan transfer massa ideal secara teoritis, tidak dibutuhkan faktor koreksi elusi, dan kemampuan pertukaran ion dalam *diffusive layer* yang menjadi masalah *biofouling*.
- c. Pada tahun 2005, Weijia Li, Huijun Zhao, Peter R. Teasdale, dan Feiyue Wang dengan judul “*Trace Metal speciation measurements in waters by the*

liquid binding phase DGT device.” (School of Environmental and Applied Sciences, Griffith University Gold Coast Campus, PMB 50 Gold Coast Mail Centre, Queensland 9726, Australia). Perhitungan konsentrasi DGT tergantung pada koefisien difusi dari spesies logam yang terdapat dalam lapisan diffusive. Pengakumulasian ion logam dalam binding layer timbul dari semua spesies logam labil, termasuk ion logam bebas, kompleks organik dan anorganik, dimana dibedakan dari koefisien difusinya. Kemampuan spesiasi dalam tehnik CDM-PSS DGT didukung oleh hasil Cu dari air alami. Nilai DOC yang tinggi, fraksi DGT Cu labil yang rendah ini diukur karena adanya kompleks dengan komponen humat.

- d. Pada tahun 2002, W.Li , H.Zhao* , P.R.Teasdale, R.John, S.Zhang, dengan judul “*Synthesis and characterisation of a polyacrylamide-polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd.*” (School of Environmental and Applied Sciences, Griffith University Gold Coast Campus, PMB 50 Gold Coast Mail Centre, Queensland 9726, Australia). Penelitian ini mempersiapkan hidrogel PAM-PAA dengan mengontrol hidrolisis dari hidrogel poliakrilamid dalam larutan alkali. FT-IR dan analisis element mengindikasikan komposisi kopolimer yang ditentukan oleh 2 unit yaitu asam akrilat dan akrilamid. Kestimbangan tingkat *swelling* dari hidrogel PAM-PAA meningkat pada 120 menit dengan pH>6. Tingkat *swelling* dan kapasitas *binding* dipengaruhi oleh kekuatan ionik.
- e. Pada tahun 2011, Nadia Meilina, dengan judul “*Studi Pembuatan Perangkat DGT (Diffusive GradientT In Thin Film) dan Modifikasi Resin Gel Menggunakan Zeolit Alam Klinoptilolit serta Aplikasinya pada Pengukuran Logam Labil Kadmium (II).*” (Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan, Universitas Indonesia). Penelitian ini mengatakan bahwa *binding* gel yang terbuat dari chelex maupun zeolit mampu mengikat ion Cd^{2+} serta jumlah ion Cd^{2+} yang diikat oleh resin chelex maupun zeolit meningkat seiring dengan bertambahnya waktu *deployment*.
- f. Pada tahun 2011, Wiwit Purwanti, dengan judul “*Studi Pembuatan Perangkat DGT (Diffusive GradientT In Thin Film) dan Modifikasi Resin Gel Menggunakan Kitosan serta Aplikasinya pada Pengukuran Logam*

Labil Krom (III).” (Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan, Universitas Indonesia). Penelitian ini mengatakan 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.

2.2 Pencemaran perairan

Menurut Pasal 1 UU No. 23 Tahun 1997 tentang Pengelolaan Lingkungan Hidup : Lingkungan hidup adalah kesatuan ruang dengan semua benda, daya, keadaan dan makhluk hidup, termasuk manusia, dan perilakunya, yang mempengaruhi kelangsungan peri kehidupan dan kesejahteraan manusia serta makhluk hidup lain. Komponen-komponen lingkungan hidup tersebut terdiri dari dua jenis, yaitu komponen biotik dan komponen abiotik. Komponen biotik adalah makhluk hidup yang meliputi hewan, tumbuhan dan manusia. Komponen abiotik adalah benda-benda tak hidup (mati) antara lain air, tanah, batu, udara dan cahaya matahari. Semua komponen yang berada di dalam lingkungan hidup merupakan satu kesatuan yang tidak dapat dipisahkan dan membentuk sistem kehidupan yang disebut ekosistem. Antara komunitas dan lingkungannya selalu terjadi interaksi. Interaksi ini menciptakan kesatuan ekologi yang disebut ekosistem. Ekosistem merupakan suatu kesatuan fungsional antara komponen biotik dan komponen abiotik. Ekosistem merupakan suatu interaksi yang kompleks dan memiliki penyusunan yang beragam.

Seiring berjalannya waktu, lingkungan hidup mengalami kerusakan. Lingkungan hidup yang sudah tercemar dengan berbagai faktor dapat merusak ekosistem yang ada. Baik dari pencemaran tanah, pencemaran perairan, dan pencemaran udara.

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.

2.2.1 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 pathogen, 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 benthik 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).

2.2.2 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 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*.

2.3 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 (Wanti,2007).

2.3.1 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 mengkonsumsi ikan adalah sebagai berikut $\text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ag}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{As}^{2+} > \text{Cr}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ (Bryan,1976). 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 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.

2.3.2 Sumber Logam Berat

Menurut Amin (2008) logam-logam di atmosfer berdasarkan sumber alaminya 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.

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

2.3.3 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, 1994).

Logam berat tidak dapat direduksi serta terakumulasi baik pada air, makhluk hidup, maupun sedimen. Sehingga jika terjadi umpan (*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 (Jason,2004). Kadmium, timbal, dan tembaga terikat pada sel-sel membran yang menghambat proses transpor 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 (Anonim,2004).

2.4 Timbal (Pb)

Berdasarkan toksisitas logam berat, timbal adalah salah satu logam yang memiliki toksisitas yang paling besar. Sifat fisik logam timbal dapat dilihat pada Tabel 2.1 :

Tabel 2.1 Sifat Fisik logam Timbal

No	Sifat	Keterangan
1	Symbol	Pb
2	Nomor Atom	82
3	Berat Atom	207,22
4	Kepadatan	11,34 g/cm ³
5	Melting Point	327 °C
6	Titik Didih	2022 K (1749 °C)
7	Ketersediaan	Foil, butir, ingot, bubuk, batang.
8	Jari-jari Kovalen	0,175 nm

[Sumber ; Freshney.org , 2009, Tabel Periodik, v3.8c]

Keberadaan timbal jarang ditemukan dalam keadaan bebas di alam. Mineral timbal utama adalah Galena (timah sulfida, PbS). Timbal juga ditemukan dalam bijih dengan seng, perak dan (yang paling berlimpah) tembaga.

Timbal merupakan logam yang digunakan secara luas sejak 5000 tahun sebelum masehi untuk berbagai produk logam. Saat ini penggunaannya antara lain untuk kabel, pipa, pembuatan cat, pestisida dan sebagai aditif bahan bakar. Umumnya timbal masuk ke dalam tubuh manusia melalui makanan (65%), air (20%) dan udara (15%). Beberapa jenis makanan yang mengandung timbal adalah sayuran, daging, beras, dan minuman ringan serta sejumlah kecil dalam asap rokok (Anonim,2004).

Bila sudah masuk ke dalam tubuh, timbal akan didistribusikan melalui darah. Kelebihan timbal dalam tubuh dapat menyebabkan terganggunya metabolisme sel darah merah dan juga menyebabkan anemia. Eritrosit cenderung mengakumulasi timbal di dalam tubuh sehingga menyebabkan eritrosit lebih mudah pecah yang selanjutnya menimbulkan anemia. Beberapa efek negatif lainnya yang disebabkan oleh timbal adalah hiperaktivitas pada anak-anak, peningkatan tekanan darah, dan keterbelakangan intelektual. Logam timbal ini sangat beracun, namun efeknya akumulatif dan paling sering berkembang setelah diperpanjang (eksposur). Timbal mempengaruhi sistem saraf, menyebabkan keterbelakangan mental atau gangguan saraf lainnya.

Batas maksimum kadar timbal dalam tubuh orang dewasa adalah 0,4 – 0,5 $\mu\text{g/ml}$ (darah) dan 0,25 $\mu\text{g/ml}$ untuk anak-anak (Anonim,2004). Pengolahan limbah timbal umumnya melalui proses adsorpsi dengan menggunakan adsorben karbon aktif..

2.5 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 $[\text{M}^{n+}]$ merupakan ion logam terhidrat. Kompleks anorganik labil secara kinetik $[\text{ML}]$ 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 menurunkan 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.

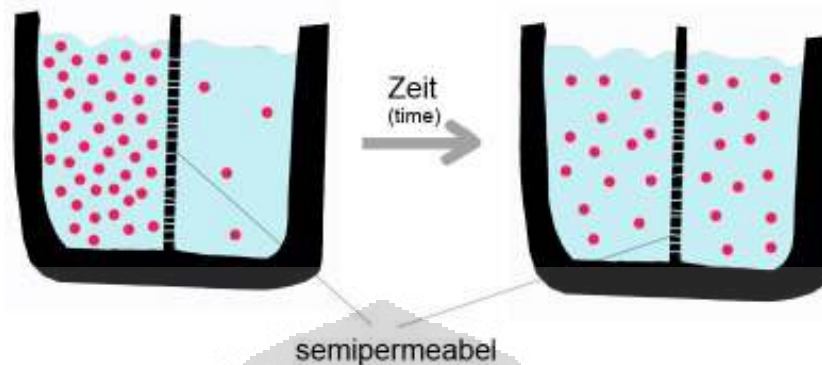
Bioavailability (keberadaan dalam makhluk hidup) dan toksisitas suatu logam dalam suatu perairan sebanding dengan aktifitas ion bebasnya (M^{z+}) bukan dengan konsentrasi total (Anderson et al, 1978; Campbell, 1995). Hal ini menunjukkan bahwa logam yang terukur DGT merupakan logam yang mempunyai peluang terabsorb oleh biota. Akumulasi logam dalam organisme dapat terjadi melalui penyerapan logam melalui sumber makanan dan atau paparan logam pada lingkungan sekitarnya (Susilawati, 2009)). 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 fulvat dan asam humat sulit untuk berdifusi (Zhang dan Davison, 2000). Penurunan fulvat ini dikarenakan berkurangnya mobilitas logam terkompleks.

2.6 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 ini terjadi jika terbentuk perpindahan dari sebuah lapisan (*layer*) molekul yang diam dari solid atau fluida.



[Sumber : <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/ac/Diffusion.jpg>]

Gambar 2.1 Ilustrasi Proses 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.

2.7 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.

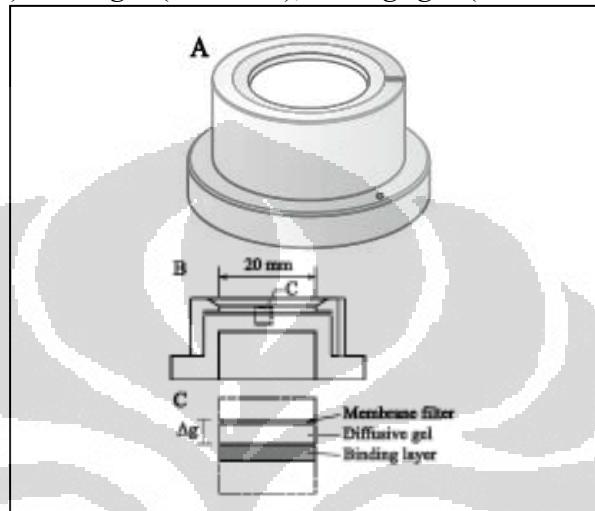
DGT merupakan perangkat yang terdiri dari membran filter, *diffusive gel* dan adsorben yang terkemas dalam suatu alat plastik dengan bagian atas yang terbuka sebagai wadah sampel (Zhang dan Davison 1995). Dengan adanya *diffusive gel* yang mempunyai ukuran pori tertentu menyebabkan DGT dapat melakukan 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.

2.7.1 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).

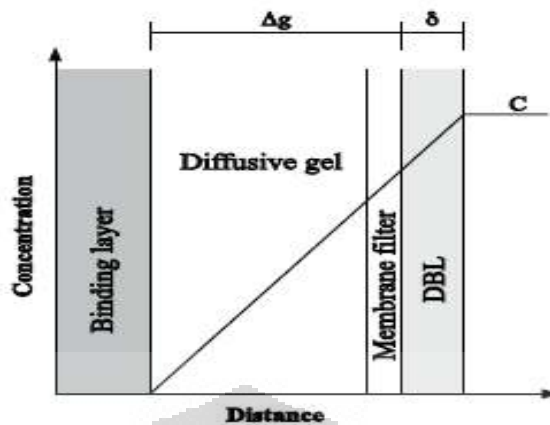


[Sumber : Hao Zhang, 1995]

Gambar 2.2 Perangkat DGT (A) dalam 3D (B) penampang melintang

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 disebarkan ditempatkan pada lokasi *sampling*. Analit yang terakumulasi dalam resin kemudian dielus 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 2.3.



[Sumber : Hao Zhang, 1995]

Gambar 2.3 Distribusi analit pada komponen DGT

2.7.2 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 2.2 berikut :

Tabel 2.2. 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	5.32	5.09	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
24	13.73	4.62	5.93	5.78	4.91	6.06	5.95	5.69	5.62	7.82	5.92
25	14.11	4.75	6.09	5.94	5.05	6.23	6.11	5.85	5.77	8.03	6.08
26	14.49	4.88	6.26	6.10	5.19	6.40	6.28	6.01	5.93	8.25	6.24
27	14.88	5.01	6.43	6.27	5.32	6.57	6.45	6.17	6.09	8.47	6.41
28	15.27	5.14	6.60	6.43	5.47	6.74	6.62	6.33	6.25	8.69	6.58
29	15.67	5.28	6.77	6.60	5.61	6.92	6.79	6.50	6.41	8.92	6.75
30	16.08	5.41	6.94	6.77	5.75	7.10	6.96	6.66	6.58	9.15	6.92
31	16.49	5.55	7.12	6.94	5.90	7.28	7.14	6.83	6.74	9.39	7.10
32	16.90	5.69	7.30	7.12	6.05	7.46	7.32	7.00	6.91	9.62	7.28
33	17.32	5.83	7.48	7.29	6.20	7.65	7.50	7.18	7.09	9.86	7.46
34	17.75	5.98	7.67	7.47	6.35	7.84	7.69	7.36	7.26	10.10	7.64
35	18.18	6.12	7.85	7.66	6.51	8.03	7.87	7.53	7.44	10.35	7.83

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

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 Δg , D dalam cm^2/detik , t dalam detik, dan A dalam cm^3 .

2.7.3 Hal-hal yang Diperhatikan pada Pengukuran DGT (INAP,2002)

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 (dilakukan dan dimasukkan dalam perhitungan konsentrasi).

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

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).

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

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 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 $I < 1$ 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).

2.7.4 Kelebihan dan Kekurangan DGT (INAP, 2002)

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 *diffusive 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.

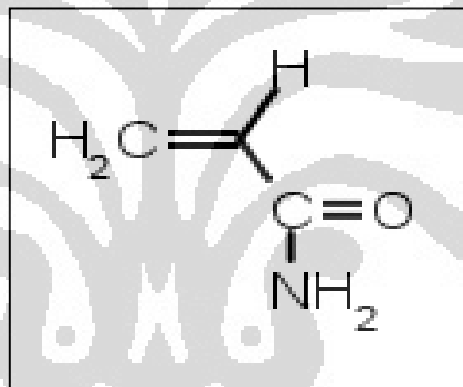
DGT mengukur secara langsung fluks rata-rata dari spesi labil selama *deployment*. Hal ini dapat diartikan secara langsung sebagai konsentrasi rata-rata dari logam labil pada suatu tempat. DGT merupakan mekanisme dari penyerapan dengan menurunkan konsentrasi di suatu tempat dan adanya difusi menyebabkan 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). 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 ($< 2 \times 10^{-4} \text{ M}$).

2.8 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.

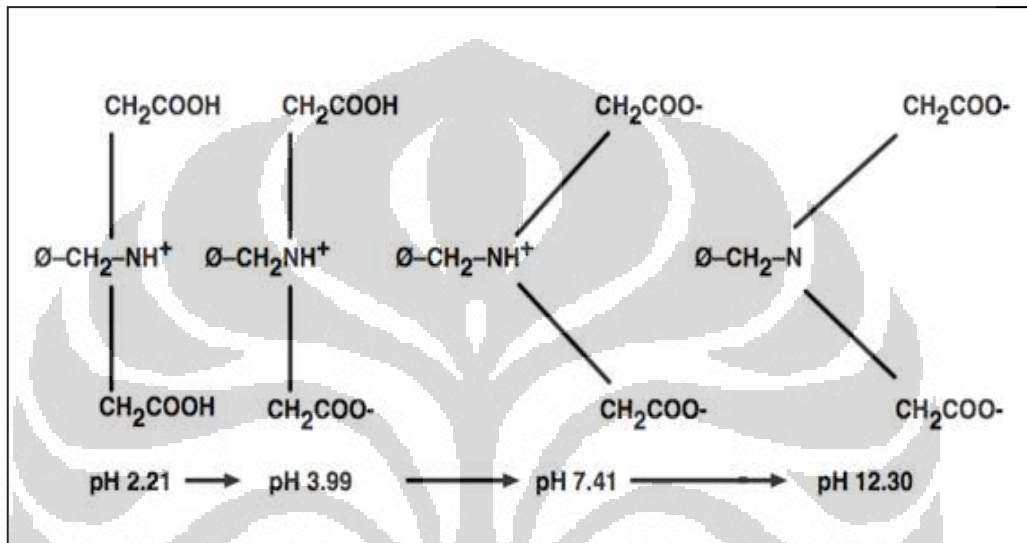


Gambar 2.4 Struktur akrilamida

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.

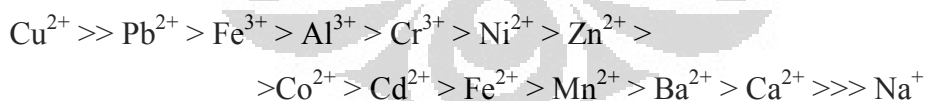
2.9 Resin Chelex

Resin Chelex merupakan kopolimer styrene divinylbenzen yang terdiri dari pasangan ion iminodiasetat. Dalam resin, ion imonodiasetat dapat bertindak sebagai pengkelat untuk mengikat ion logam polivalen. Resin Chelex dapat dipengaruhi oleh pH larutan. Pada pH yang sangat rendah, resin dapat bertindak sebagai penukar anion, seperti terlihat pada Gambar 2.5 berikut.



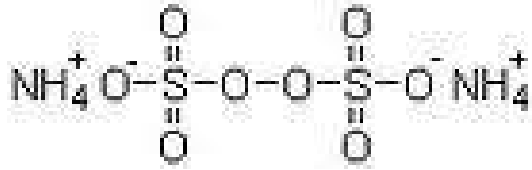
Gambar 2.5 Pengaruh pH terhadap struktur Chelex

Selektifitas resin terhadap kation logam dikarenakan adanya asam iminodiasetat. Pada larutan nitrat dan klorida, selektivitas resin terhadap ion logam seperti (Shriver dan Atkins, 2002) :



2.10 Amonium Persulfat

Amonium persulfat adalah agen pengoksidasi (oksidator) kuat. Amonium persulfat sangat larut dalam air dan proses pelarutannya berlangsung secara endoterm. Amonium persulfat merupakan inisiator radikal.



[Sumber : <http://id.wikipedia.org>]

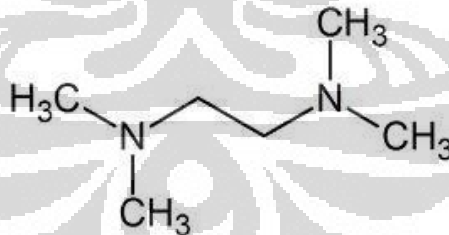
Gambar 2.6 Struktur Amonium Persulfat

Sinonim	: Amonium peroksidisulfat
Rumus molekul	: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Massa molar	: 228.18 g / mol
Massa jenis	: 1.98 g / cm ³
Titik leleh	: 120 °C (393 K)
Kelarutan dalam air	: 80 g / 100 ml (25 °C)

2.11 Tetrametiletilendiamin (TEMED)

Tetrametiletilendiamin adalah senyawa kimia dengan rumus $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$. spesies ini berasal dari etilendiamin oleh penggantian empat kelompok NH dengan empat kelompok N-metil.

Tetrametiletilendiamin digunakan bersama amonium persulfat untuk mengkatalisis polimerisasi akrilamida ketika membuat gel poliakrilamid.



[Sumber : <http://id.wikipedia.org>]

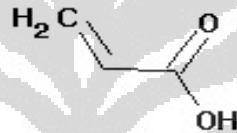
Gambar 2.7 Struktur Tetrametiletilendiamin

Nama IUPAC	: N,N,N',N' – tetrametil-etan-1,2-diamin
Rumus molekul	: $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$
Massa molar	: 116.24 g / mol
Massa jenis	: 0.78 g / cm ³

Titik Leleh : -55°C (218 K)
Titik didih : $120 - 122^{\circ}\text{C}$ (393-395 K)

2.12 Asam Akrilat

Asam akrilat merupakan monomer yang digunakan untuk sintesis suatu pembentukkan homopolimer, kopolimer. Monomer asam akrilat ini dapat membentuk suatu homopolimer dengan berbagai tahapan yaitu tahap inisiasi, propagasi dan terminasi. Tahapan-tahapan ini dibantu dengan inisiator yang akan membentuk radikal sehingga dapat berinteraksi dengan monomer yang lain.



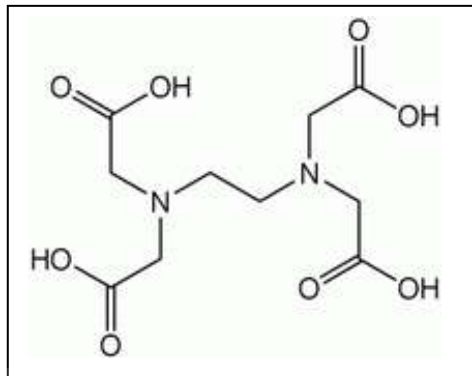
(<http://www.merck-chemicals.com/indonesia/acrylic-acid>)

Gambar 2.8 Struktur Asam akrilat

Sinonim : 2-asam propenoat, asam akroleat
Rumus molekul : $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$
Massa molar : 72.06 g/mol
Titik leleh : 13°C
Densitas : 1.05 g/cm^3
Titik didih : 141°C
Titik nyala : 54°C

2.13 Etilen Diamin Tetra Asetat (EDTA)

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



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

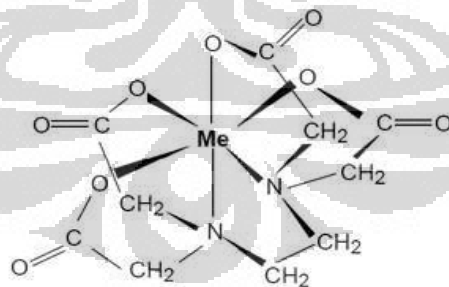
Gambar 2.9 Struktur EDTA

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.



Adapun pembentukan kompleks dari logam EDTA :



Gambar 2.10 Struktur Kompleks EDTA

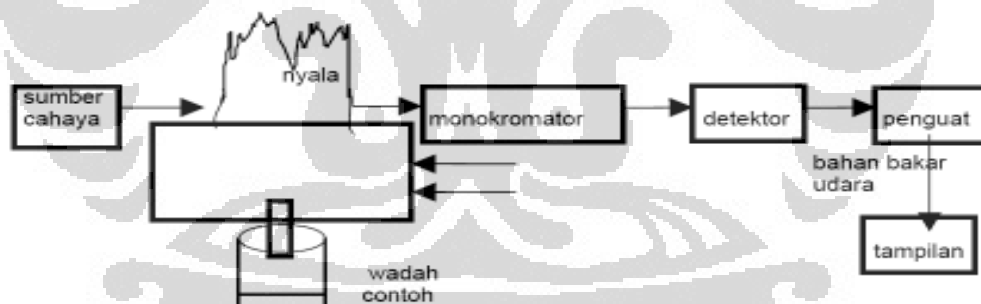
2.14 Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

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 (Skoog, West, Holler, Crouch., 2004).

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.



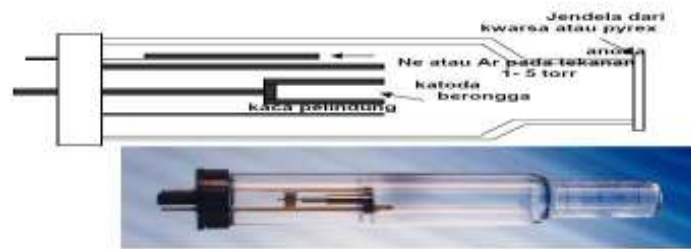
[Sumber : Skoog, West, Holler, Crouch., 2004]

Gambar 2.11 Skema Umum Komponen pada Alat SSA

2.14.1 Komponen-komponen SSA

Suatu AAS terdiri dari komponen :

- a. Sumber radiasi



[Sumber : Skoog, West, Holler, Crouch., 2004]

Gambar 2.12 Lampu Katoda Berongga

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. Atomisasi terdiri dari :

a. *Nebulizer*, yaitu alat yang langsung kontak dengan larutan contoh yang biasanya mengandung asam-asam. Nebulizer berfungsi untuk mengubah menjadi aerosol. Sistem nebulizer-burner adalah jantungnya AAS, karena disinilah efisiensi pengatoman ditentukan, jadi langsung akan berpengaruh terhadap kepekaan analisis.

b. *Spray Chamber*, yaitu bagian alat dalam AAS untuk membuat campuran yang sehomogen mungkin antara gas oksidan, bahan bakar, serta aerosol yang mengandung contoh sebelum mencapai burner (nyala). Desain spray chamber amat mempengaruhi kepekaan analisis yang dapat dicapai. Desain ini dibuat sedemikian rupa sehingga butir-butir cairan yang lebih besar dari 5 mikron akan mengembun kembali dan dibuang melalui drain. Butir-butir yang kecil akan menghasilkan

kepekaan yang tinggi karena lebih mudah diuapkan pelarutnya dan lebih mudah untuk diatomisasikan.

c. *Burner*, dimana desainnya harus dapat mencegah bahaya blow black (masuknya nyala ke dalam spray chamber). Burner harus selalu bersih untuk menjamin kepekaan yang tinggi dan kedapatulungan yang baik. Populasi atom terbanyak berada dalam nyala 0,5-1 cm dari dasar nyala.

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. Tipe detektor pada AAS biasanya dipakai adalah tabung pengganda foton (*photomultiplier tube*), terdiri dari katoda yang dilapisi senyawa yang bersifat peka cahaya dan suatu anoda yang mampu mengumpulkan elektron. foton menumbuk katoda maka elektron akan dipancarkan, dan bergerak menuju anoda. Antara katoda dan anoda terdapat dinoda-dinoda yang mampu menggandakan elektron. Sehingga intensitas elektron yang sampai menuju anoda besar dan akhirnya dapat dibaca sebagai sinyal listrik. Untuk menambah kinerja alat maka digunakan suatu mikroprosesor, baik pada instrumen utama maupun pada alat bantu lain seperti *autosampler* Tenaga listrik yang dihasilkan dari detektor kemudian diteruskan ke amplifier setelah itu baru diteruskan ke sistem pembacaan. Skala yang dibaca dalam satuan %T atau absorbans yang dapat dibaca dalam read out.



[Sumber : Skoog, West, Holler, Crouch., 2004]

Gambar 2.13 Photo Multiplier Tube

e. Amplifier

Berfungsi sebagai penguat sinyal listrik yang dihasilkan oleh detektor.

f. Rekorder

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

2.14.2 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).

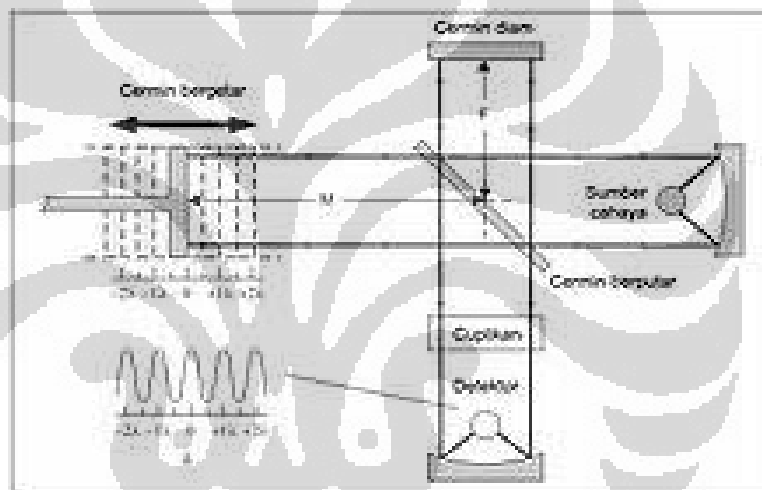
$$T = I_t / I_o \quad \rightarrow \quad \log T = - \epsilon b C$$

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

2.15 Spektrometri Inframerah

Energi dari kebanyakan vibrasi molekul berhubungan dengan daerah inframerah. Vibrasi molekul dapat dideteksi dan diukur pada spektrum inframerah atau secara tidak langsung dalam spektrum Raman. Penggunaan spektrum inframerah untuk penentuan struktur senyawa organik biasanya antara 650-4000 cm^{-1} . Daerah di bawah frekuensi 650 cm^{-1} dinamakan inframerah jauh dan daerah di atas frekuensi 4000 cm^{-1} dinamakan inframerah dekat. Letak puncak serapan dapat dinyatakan dalam satuan frekuensi ν (Hz), panjang gelombang (λ), atau bilangan gelombang ($\bar{\nu}$).

Spektrofotometer inframerah biasanya merupakan spektrofotometer berkas ganda dan terdiri dari 5 bagian utama yaitu sumber radiasi, daerah cuplikan, kisi difraksi (monokromator), dan detektor.



[Sumber : Skoog, West, Holler, Crouch., 2004]

Gambar 2.14 Ilustrasi Spektrofotometer FTIR

2.15.1 Sumber radiasi

Radiasi inframerah biasanya dihasilkan oleh pemijar Nernst dan Globar. Pemijar Globar merupakan batangan silikon karbida yang dipanasi sehingga sekitar 1200 $^{\circ}\text{C}$, sehingga memancarkan radiasi kontinyu pada daerah 1-40 μm . Globar merupakan sumber radiasi yang sangat stabil. Pijar Nernst merupakan batang cekung dari sirkonium dan yitrium oksida yang dipanasi sehingga sekitar 1500 $^{\circ}\text{C}$ dengan arus listrik.

2.15.2 Monokromator

Monokromator ini terdiri dari sistem celah masuk dan celah keluar, alat pendispersi yang berupa kisi difraksi atau prisma dan beberapa cermin untuk memantulkan dan memfokuskan berkas sinar.

Bahan yang lazim digunakan untuk prisma adalah natrium klorida, kalium bromida, sesium bromida dan litium flourida. Prisma natrium klorida paling banyak digunakan untuk monokromator inframerah, karena dispersinya tinggi untuk daerah antara 5,0-16 μm , tetapi dispersinya kurang baik untuk daerah antara 1,0-5,0 μm . Kalium bromida dan sesium bromida merupakan bahan prisma yang baik untuk inframerah jauh. Litium flourida merupakan bahan yang baik untuk inframerah dekat.

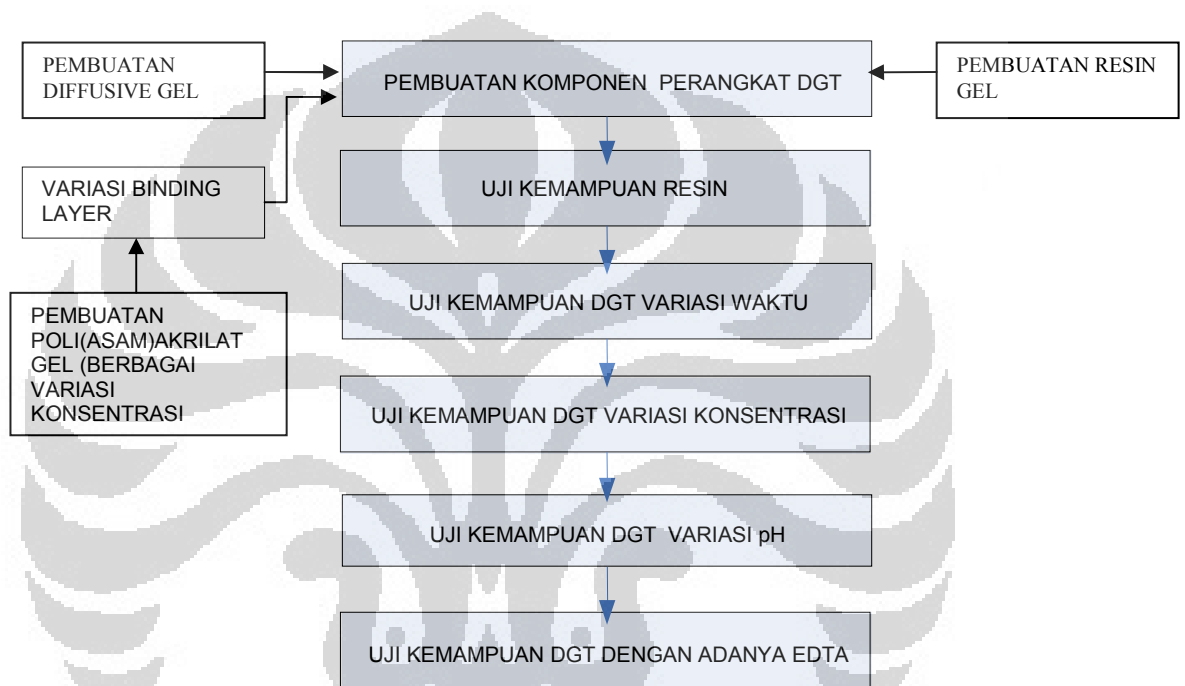
Sekarang ini, spektrofotometer inframerah kebanyakan menggunakan kisi difraksi bukan prisma. Keuntungan kisi difraksi adalah resolusi lebih baik, energi sinar yang hilang lebih sedikit sehingga dapat digunakan lebar celah yang lebih sempit, memberikan dispersi yang linier dan tahan terhadap uap air. Sedangkan keberatan terhadap kisi difraksi adalah jumlah sinar hamburan lebih banyak dan dihasilkannya lebih dari spektrum dari berbagai orde.

2.15.3 Detektor

Sebagian besar menggunakan detektor panas. Detektor fotolistrik tidak dapat digunakan untuk mendeteksi sinar inframerah, karena energi foton inframerah tidak cukup besar untuk membebaskan elektron dari permukaan katoda suatu tabung foton. Detektor panas untuk mendeteksi sinar inframerah yaitu termokopel, bolometer dan sel golay.

BAB 3 METODE PENELITIAN

Penelitian perangkat *Diffusive Gradient In Thin Film* (DGT) dan pengukuran logam labil ini memiliki berbagai tahapan agar dapat mempermudah pengerjaan. Adapun alur penelitian dari pembuatan komponen DGT dan aplikasinya terlihat dalam Gambar 3.1 :



Gambar 3.1. Alur penelitian untuk uji kemampuan DGT dalam pengukuran logam labil timbal (II)

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat Percobaan

Alat-alat yang digunakan adalah:

- AAS 6300 SHIMADZU dan FTIR Prestige-21 SHIMADZU yang digunakan sebagai alat untuk menganalisa sampel logam.
- 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.

3.1.2 Bahan Percobaan

Bahan-bahan yang digunakan adalah:

- Acrylamide 40% (Sigma)
- DGT gel cross-linker (2%) (DGT Research, Lancaster)
- Ammonium persulphate 99% (Sigma)
- N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine (TEMED) 99% (Sigma)
- Resin Chelex-100, 200-400 mesh (DGT Research, Lancaster)
- Membran cellulose nitrat (Whatman)
- Aquademin
- Asam akrilat
- $PbNO_3$
- $NaNO_3$ (Merck)
- NaOH Pellete
- HNO_3 (Merck)
- Na_2EDTA

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 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 aquademin 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 aquademin (sesuai dengan urutan prosedur Hao Zhang).

3.2.2 Pembuatan Diffusive Gel

Larutan gel 5 mL ditambahkan dengan 35 μ L *ammonium persulphate* dan diaduk sampai homogen, kemudian ditambahkan 12,5 μ L larutan TEMED dalam wadah, diaduk sampai homogen (kurang lebih 15 – 20 detik). Dengan segera larutan dipipet ke dalam cetakan kaca yang telah dibersihkan dengan asam serta terjepit dengan rapat. Hal ini dikarenakan sangat cepat terjadi polimerisasi. 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 aquademin kemudian direndam selama 24 jam untuk hidrasi. Aquademin untuk merendam diganti 3 – 4 kali selama 24 jam. Gel kemudian disimpan

dalam NaNO_3 0,1 M hingga akan digunakan. Gel yang terbentuk dicetak dengan DGT cutter yang berdiameter 2,5 cm.

3.2.3 Pembuatan Resin 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 yang 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 aquademin selama 24 jam untuk hidrasi dengan diganti sebanyak 3-4 kali dalam 24 jam. Setelah hidrasi resin gel direndam dalam aquademin hingga akan digunakan. Resin gel yang terbentuk dicetak dengan DGT cutter yang berdiameter 2,5 cm.

3.2.4 Pembuatan Poli(asam)akrilat Gel (Modifikasi Binding Layer)

Larutan asam akrilat dengan berbagai konsentrasi (5% , 10% , 15% , 20%) ditimbang sebanyak 1 gram. Larutan tersebut ditambahkan ke dalam larutan gel sebanyak 5 ml kemudian diaduk hingga homogen. Campuran ditambahkan 30 μL ammonium persulphate dan 7,5 μL TEMED. Pengadukan dilakukan sampai homogen dan memastikan asam akrilat tercampur. Kemudian dipipet ke dalam cetakan telah dibersihkan dengan HNO_3 , dan dipanaskan dalam oven pada suhu 45-46 °C selama satu jam hingga terbentuk gel (tidak terdapat cairan). Modifikasi Binding Gel direndam dalam aquademin selama 24 jam untuk hidrasi dengan diganti sebanyak 3-4 kali dalam 24 jam. Setelah hidrasi modifikasi binding gel direndam dalam aquademin hingga akan digunakan. Resin gel yang terbentuk dicetak dengan DGT cutter yang berdiameter 2,5 cm.

3.2.5 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 aquademin. 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 aquademin. *Moulding* DGT dibuka dengan hati-hati untuk diambil *diffusive* dan resin gelnya. Kedua gel tersebut kemudian dielusikan dengan 3 mL HNO₃ 1M selama 24 jam. Eluent sebanyak 1 mL kemudian diencerkan sampai 10 mL untuk uji AAS.

3.2.6 Uji Kemampuan Resin

Pada uji kemampuan resin gel ini, terlebih dahulu resin dipotong 1 x 1 cm. Larutan logam Pb²⁺ dengan konsentrasi 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 HNO₃ 1M selama 24 jam. Eluen sebanyak 1 mL kemudian diencerkan sampai 10 mL untuk uji AAS.

3.2.7 Uji Kemampuan Poli(asam)akrilat Gel

Pada uji kemampuan poli(asam)akrilat gel ini, terlebih dahulu poli(asam)akrilat gel yang berbagai variasi konsentrasi monomer (5%, 10%, 15%, 20%) dipotong 1 x 1 cm. Larutan logam Pb²⁺ dengan konsentrasi 5 mg/L sebanyak 10 mL ditempatkan dalam erlenmeyer 100 mL, kemudian

poli(asam)akrilat gel 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 HNO₃ 1M selama 24 jam. Eluen sebanyak 1 mL kemudian diencerkan sampai 10 mL untuk analisis logam dengan AAS.

3.2.8 Pengaruh Waktu Pengukuran Larutan terhadap Konsentrasi DGT

Larutan logam Pb²⁺ 5 mg/L yang akan diuji disiapkan dengan volume larutan yaitu 800 mL yang ditempatkan dalam *beacker glass* 1000 mL.

Perangkat DGT yang telah disusun sesuai urutan komponennya, 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 diikat dengan tali. Larutan diaduk dengan *stirrer* selama waktu yang diinginkan. Uji DGT ini dilakukan selama 6, 12, dan 24 jam. Sebelum dan setelah dilakukan pengadukkan dengan *stirrer* dicatat suhunya. Hal ini dilakukan agar dapat mengetahui ada perubahan atau tidak dan berpengaruh terhadap koefisien difusi dalam perangkat DGT.

Hal ini juga dilakukan terhadap modifikasi binding gel (poli(asam)akrilat gel). Hanya saja posisi resin gel yang berada di dalam perangkat DGT digantikan dengan poli(asam)akrilat gel yang mempunyai kemampuan stabil, yang dapat dilihat dari uji kemampuan poli(asam)akrilat gel.

3.2.9 Uji Homogenitas Binding Gel (Resin Gel dan Poli(asam)akrilat Gel)

Uji homogenitas dilakukan sebanyak 3 kali pengulangan. Larutan yang digunakan adalah larutan Pb²⁺ sebanyak 800 mL dalam *beacker glass* 1000 mL.

Perangkat DGT yang telah disusun sesuai urutannya, 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 diikat dengan tali. Larutan diaduk dengan *stirrer* selama waktu yang

diinginkan. Waktu yang digunakan merupakan waktu optimum yang didapatkan dari pengaruh variasi waktu yang mana resin gel maupun poli(asam)akrilat gel mengikat logam Pb^{2+} secara maksimal. Dalam pengujian ini, dilakukan pencatatan suhu baik sebelum maupun sesudah pengadukkan dengan stirer agar dapat mengetahui pengaruh koefisien difusi.

Hal ini juga dilakukan terhadap modifikasi binding gel (poli(asam)akrilat gel). Hanya saja posisi resin gel yang berada di dalam perangkat DGT digantikan dengan poli(asam)akrilat gel yang mempunyai kemampuan stabil, yang dapat dilihat dari uji kemampuan poli(asam)akrilat gel.

3.2.10 Pengaruh Konsentrasi Larutan terhadap Konsentrasi Terukur DGT

Larutan yang akan diuji disiapkan, yaitu mengandung Pb^{2+} 1, 1,5, 3, 4, 7, 10, 25, 50, dan 100 mg/L. 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 tersebut.

Dalam pengujian ini, dilakukan pencatatan suhu baik sebelum maupun sesudah pengadukkan dengan stirer agar dapat mengetahui pengaruh koefisien difusi.

3.2.11 Pengaruh pH Larutan terhadap Pengukuran DGT

Larutan Pb^{2+} 5 mg/L dengan volume larutan 1000 mL 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.

Perangkat DGT yang telah disusun sesuai urutannya, 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 diikat dengan tali. Larutan diaduk dengan *stirrer* selama waktu yang optimum. Dalam pengujian ini, dilakukan pencatatan suhu baik sebelum

maupun sesudah pengadukkan dengan stirer agar dapat mengetahui pengaruh koefisien difusi.

3.2.12 Pengaruh kompleks Pb^{2+} dengan pH dan EDTA

Larutan Pb^{2+} 5 mg/L dengan volume 800 mL diatur pH-nya sekitar 2. Larutan EDTA ditambahkan pada larutan tersebut dengan perbandingan Pb^{2+} : EDTA = 1 mol : 1 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.

Perangkat DGT yang telah disusun sesuai urutannya, 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 diikat dengan tali. Larutan diaduk dengan *stirrer* selama waktu yang optimum. Dalam pengujian ini, dilakukan pencatatan suhu baik sebelum maupun sesudah pengadukkan dengan stirer agar dapat mengetahui pengaruh koefisien difusi.

3.2.13 Aplikasi Unit DGT pada larutan Pb^{2+} dengan Poli(asam)akrilat Gel

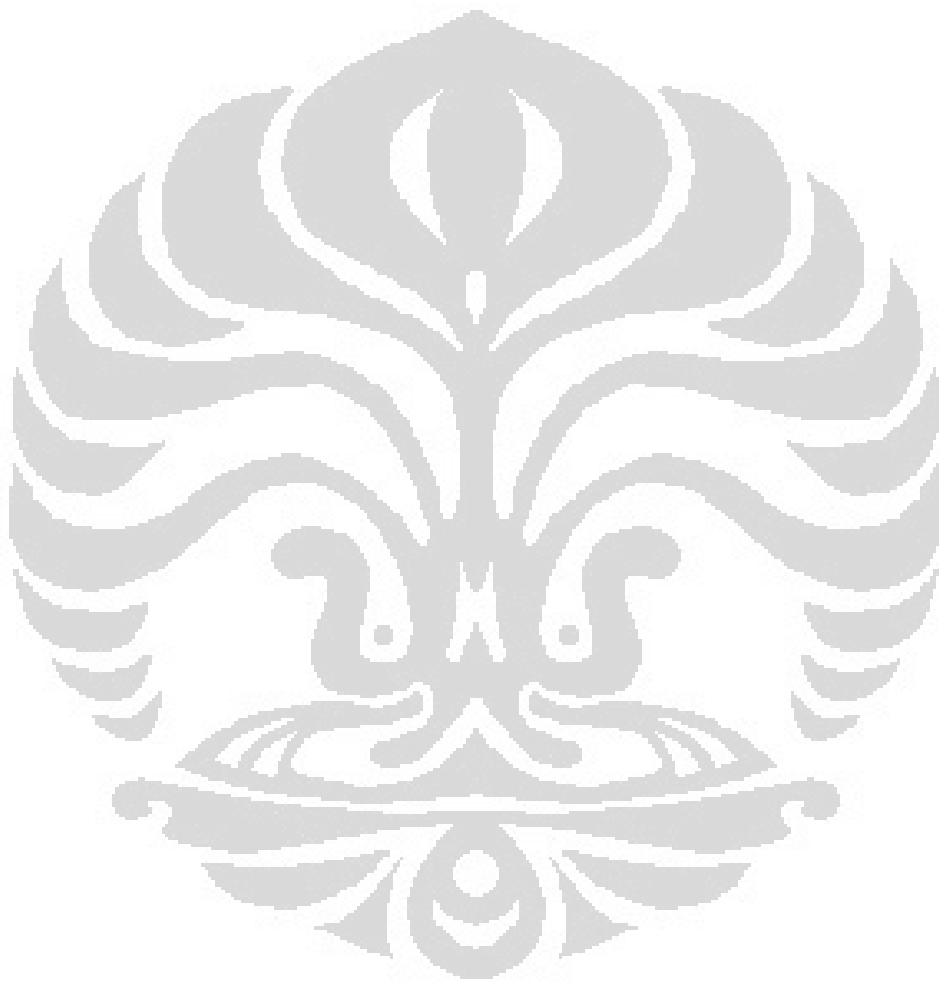
Prosedur di atas diulangi dengan variasi konsentrasi, pH, serta pH dan EDTA. Untuk variasi pH, pH dan EDTA dilakukan dengan variasi yang sama, tetapi untuk variasi konsentrasi dilakukan dengan konsentrasi 1, 1,5, 4, 5, 10 ppm.

3.2.14 Aplikasi Unit DGT pada Sampel Air Danau

Air danau diambil dengan botol plastik dari lima titik yang kemudian dicampurkan menjadi satu tempat. Air sampel tersebut dilakukan penyaringan dengan kertas saring selulosa lalu diambil 800 mL yang ditempatkan pada piala gelas 1000 mL. Percobaan ini dilakukan juga dengan membandingkan penambahan zat Pb^{2+} 5 mg/L dalam sampel air danau 800 mL tersebut.

Perangkat DGT yang telah disusun sesuai urutannya, dimasukkan pada larutan yang akan diuji. Diperlakukan sama dengan pengujian variasi yang

lain pada waktu optimumnya. Dalam pengujian ini, dilakukan pencatatan suhu baik sebelum maupun sesudah pengadukkan dengan stirer agar dapat mengetahui pengaruh koefisien difusi yang sesuai.



BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam penelitian ini, terdapat beberapa tahapan yang dilakukan. Setiap tahapan tersebut memiliki tujuan dan fungsi masing-masing dari setiap penambahan reagen. Penelitian ini dimulai dengan pembuatan larutan gel yang merupakan larutan dasar dari pembuatan *diffusive gel* dan resin gel. Larutan gel ini digunakan untuk reaksi polimerisasi. Selain itu, dilakukan juga modifikasi binding gel yang diharapkan mempunyai kemampuan yang sama dengan resin gel dalam hal penyerapan logam Pb.

4.1 Pembuatan Perangkat DGT

4.1.1 Pembuatan Larutan Gel

Pembuatan larutan gel ini merupakan bahan dasar untuk pembuatan poliakrilamida yang akan digunakan pada tahapan pembuatan *diffusive gel* dan resin gel. Pembuatan dilakukan dengan cara mencampurkan 0,75 mL DGT crosslinker dan 2,35 mL aquademin bersama-sama agar dapat tercampur secara homogen. Penambahan aquademin ini bertujuan untuk menurunkan konsentrasi cross-linker dari 2% menjadi 0,3%. Setelah larutan menjadi homogen, ditambahkan 1,9 mL larutan akrilamida 40% sambil terus diaduk hingga homogen. Larutan ini dapat digunakan untuk pembuatan *diffusive gel* dan resin gel. Pembuatan larutan gel ini dibuat segar selalu pada saat akan dibuat binding gel, agar reaksi polimerisasinya berjalan baik. Hasil dari larutan gel yang terbentuk dapat dilihat pada Gambar 4.1 :

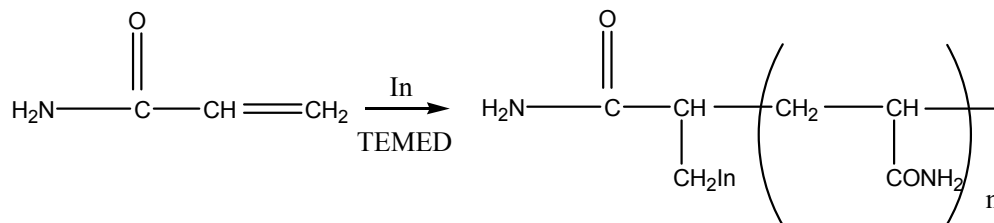


Gambar 4.1 Larutan gel yang terbentuk

4.1.2 Pembuatan Diffusive Gel

Ke dalam 5 mL larutan gel sebanyak ditambahkan 35 μL amonium persulfat sambil diaduk selama 25-30 detik kemudian ditambahkan 12,5 μL larutan TEMED serta diaduk kembali selama 10-20 detik hingga homogen. Pengadukan dilakukan selama selang waktu tersebut untuk mencegah timbulnya gel terlalu cepat. 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. Kemudian sesegera mungkin dimasukkan ke dalam cetakan (spacer) dengan ketebalan 0,8 cm yang telah dipersiapkan dan dibersihkan dengan asam. Ammonium persulfat ini bertindak sebagai inisiator, sedangkan TEMED sebagai katalis (Nguyen Hong Lien, 2007).

Proses polimerisasi akrilamida ini dimulai dengan adanya penambahan amonium persulfat 10% yang bertindak sebagai inisiator. Kemudian ditambahkan katalis TEMED agar dapat mempercepat laju pembentukan radikal bebas dari amonium persulfat dan mengkatalisis proses polimerisasi. Polimerisasi akrilamida ini berlangsung dalam jenis polimerisasi kondensasi karena polimerisasi akrilamida merupakan polimerisasi radikal. Polimerisasi radikal ini merupakan salah satu polimerisasi kondensasi karena terdapat beberapa tahapan seperti inisiasi, propagasi, dan terminasi. Inisiator amonium persulfat mengkonversi monomer akrilamida menjadi ion radikal bebas sehingga dapat bereaksi dengan monomer akrilamida yang belum teraktivasi untuk memulai reaksi polimerisasi berantai (Shi dan Jackowski, 1998).



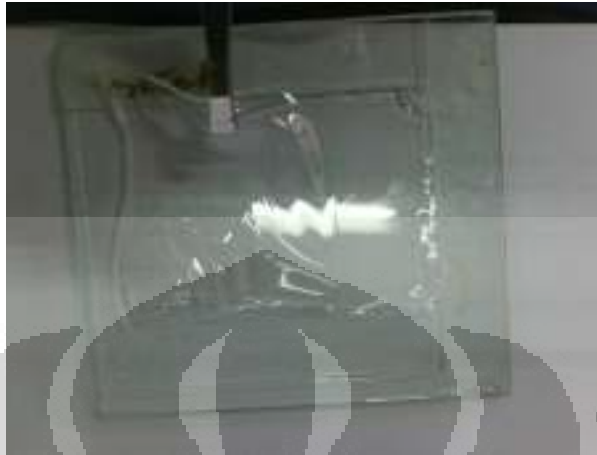
Gambar 4.2 Reaksi polimerisasi akrilamida

Konsentrasi amonium persulfat yang digunakan yaitu 10% (Hao Zhang, 2000). Konsentrasi ini dapat diartikan sebagai konsentrasi optimum berdasarkan penelitian Hao Zhang. Hal ini dikarenakan tingkat konsentrasi sangat mempengaruhi tingkat polimerisasi. Peningkatan konsentrasi inisiator dapat menyebabkan penurunan panjang rata-rata rantai polimer, meningkatnya kekeruhan gel, dan menurunnya elastisitas gel. Hal ini berbeda jika dilakukan penurunan konsentrasi inisiator yang dapat meningkatkan panjang rantai polimer, menurunkan kekeruhan gel, dan meningkatnya elastisitas gel (Xiaoguang Liu, 2007). Sifat-sifat tersebut yang diinginkan dalam pembuatan polimerisasi. Namun, apabila konsentrasi inisiator terlalu rendah maka reaksi polimerisasi akan berjalan lambat. Jika reaksi polimerisasi berjalan lambat, maka oksigen akan memasuki larutan monomer dan mengganggu reaksi polimerisasi sehingga akan membentuk gel yang lebih berpori dan akan mudah putus. Hal ini tidak diinginkan karena akan mengganggu penyerapan dari logam yang diinginkan. Oleh karena itu, pembuatan amonium persulfat yang bertindak sebagai inisiator harus selalu dibuat fresh karena sifatnya yang higroskopis dan apabila terakumulasi air akan menyebabkan pengurangan reaktivitas dengan cepat.

Setelah ditambahkan amonium persulfat dan TEMED, larutan harus segera dimasukkan ke dalam cetakan yang telah dibersihkan dengan asam. Hal ini harus dilakukan dengan hati-hati dan cepat agar gel yang diinginkan tidak terbentuk terlebih dahulu sebelum masuk ke dalam cetakan. Dalam memasukkan ke dalam cetakan, pipet dihindarkan terjadinya gelembung karena dapat mengganggu polimerisasi dan tidak adanya keseragaman komponen yang terbentuknya. Kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 42-46 °C selama satu jam hingga terbentuk gel. Dilakukan pada suhu demikian karena titik leleh dari akrilamida sebesar 84 °C, sehingga harus dilakukan di bawah suhu 84 °C.

Setelah 1 jam, gel yang telah terbentuk tersebut dicuci dengan aquademin dan direndam untuk hidrasi. Lembaran *diffusive gel* ini mempunyai sifat yang elastis, bening dan halus. Setelah 1 jam direndam, aquademin yang digunakan diganti secara total sebanyak 3-4 kali selama 24 jam. Perendaman gel ini bertujuan untuk menghilangkan sisa-sisa monomer yang tidak bereaksi. Diffusive gel disimpan dalam larutan aquademin dan jika ingin digunakan dicetak dengan

menggunakan cetakan yang berdiameter 2,5 cm. Ukuran pori *diffusive* gel sebesar 2-5 nm (INAP, 2002). Hasil Pembuatan Larutan Diffusive Gel dapat dilihat pada Gambar 4.3 :



Gambar 4.3 Lembaran Diffusive Gel

4.1.3 Pembuatan Resin Gel

Dalam pembuatan resin gel, prosedurnya tidak jauh berbeda dengan prosedur diffusive gel. awal dari pembuatan resin gel ini yaitu merendam resin chelex-100 sebanyak 2 gram dalam aquademin selama 1 jam, lalu didekantasi. Tujuannya untuk mengurangi pengotor-pengotor dalam resin. Resin chelex-100 ini digunakan karena resin chelex terdiri dari kopolimer stiren divinilbenzena yang memiliki gugus asam iminodiasetat sehingga dapat bertindak sebagai ion pengkhelat dalam mengikat kation polivalen.

Setelah itu, dipipet 5 mL larutan gel ke dalam *beacker* glass dan ditambahkan resin chelex yang telah didekantasi kemudian diaduk secara homogen selama 20-30 detik. Larutan yang terbentuk berupa larutan kental berwarna putih. Setelah itu, ditambahkan 30 μ L amonium persulfat dan 7,5 μ L TEMED sambil diaduk hingga homogen. Setelah tersuspensi dengan baik, larutan resin gel ini dimasukkan ke dalam cetakan kaca yang memiliki spacer lebih tipis dibandingkan cetakan kaca untuk diffusive gel. Ini dikarenakan peneliti menginginkan ketebalan resin gel (0,55 mm) yang lebih tipis dari diffusive gel (8 mm). Setelah itu, cetakan kaca yang berisi larutan resin gel dimasukkan ke dalam oven pada suhu 42-46 $^{\circ}$ C selama 1 jam hingga terbentuk gel. Hasil pembuatan resin gel yang terbentuk dapat dilihat pada Gambar 4.4:



Gambar 4.4 Lembaran Resin Gel

Resin gel yang terbentuk berwarna putih keruh dan mempunyai sisi halus dan kasar. Sisi kasar ini merupakan sisi resin karena resin ketika dipanaskan akan mengendap ke bagian bawah cetakan. Kemudian resin gel yang telah terbentuk direndam dengan aquademin untuk hidrasi. Setelah beberapa jam, dilakukan penggantian aquademin secara total dan dilakukan perendaman dengan aquademin kembali selama 24 jam yang diganti sebanyak 3-4 kali. Hal ini dikarenakan untuk menghilangkan sisa-sisa monomer dan pereaksi yang tidak bereaksi selama proses polimerisasi. Resin gel ini direndam dengan aquademin dan jika ingin menggunakan dicetak dengan DGT cutter yang berdiameter 2,5 cm. Ukuran pori untuk resin gel sebesar 0,2-0,5 nm (INAP,2002)

4.1.4 Pembuatan Poli(asam)akrilat Gel

Dalam pembuatan poli(asam)akrilat gel ini, dilakukan pada berbagai konsentrasi monomer asam akrilat. Konsentrasi yang digunakan yaitu 5% , 10% , 15% , 20%. Pembuatan poli(asam)akrilat ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan dalam pengikatan ion logam serta membandingkan kemampuan dengan resin Chelex-100 yang bertindak sebagai resin gel. Poli(asam)akrilat ini digunakan karena memiliki gugus karboksilat yang diharapkan dapat mengikat logam Pb.

Pembuatan poli(asam)akrilat gel ini dimulai dengan menimbang monomer asam akrilat pada berbagai konsentrasi yang diinginkan sebanyak 1

gram. Dilakukan penimbangan sebanyak 1 gram ini agar ada keseimbangan yang sama terhadap resin gel. Setelah itu, dipipet 5 mL larutan gel yang ditempatkan dalam piala gelas dan masukkan juga larutan monomer asam akrilat berbagai konsentrasi secara bersamaan kemudian diaduk 20-30 detik agar homogen. Setelah itu, ditambahkan 30 μL amonium persulfat dan 7,5 μL TEMED sambil diaduk hingga homogen. Amonium persulfat bertindak sebagai inisiator radikal dan TEMED untuk mengkatalisis reaksi polimerisasi. Pembuatan poli(asam)akrilat gel ini diperlakukan sama seperti resin gel agar dapat dibandingkan antar resin gel dan poli(asam)akrilat gel.

Larutan poli(asam)akrilat tersebut dimasukkan ke dalam cetakan dengan spacer yang sama dengan resin. Harus dilakukan dengan hati-hati dan dihindari pengelembungan selama pemipetan ke dalam cetakan. Setelah itu, dimasukkan ke dalam oven pada suhu 42-46 $^{\circ}\text{C}$ selama 1 jam hingga terbentuk gel. Poli(asam)akrilat gel yang terbentuk mempunyai sisi halus, elastis dan berwarna bening. Hasil pembuatan poli(asam)akrilat gel dapat dilihat pada Gambar 4.5 :



Gambar 4.5 Lembaran Poli(asam)akrilat Gel

Poli(asam)akrilat gel yang terbentuk direndam dengan aquademin untuk hidrasi. Setelah beberapa jam, dilakukan penggantian aquademin secara total dan dilakukan perendaman dengan aquademin kembali selama 24 jam yang diganti sebanyak 3-4 kali. Hal ini dikarenakan untuk menghilangkan sisa-sisa monomer dan pereaksi yang tidak bereaksi selama proses polimerisasi. Resin

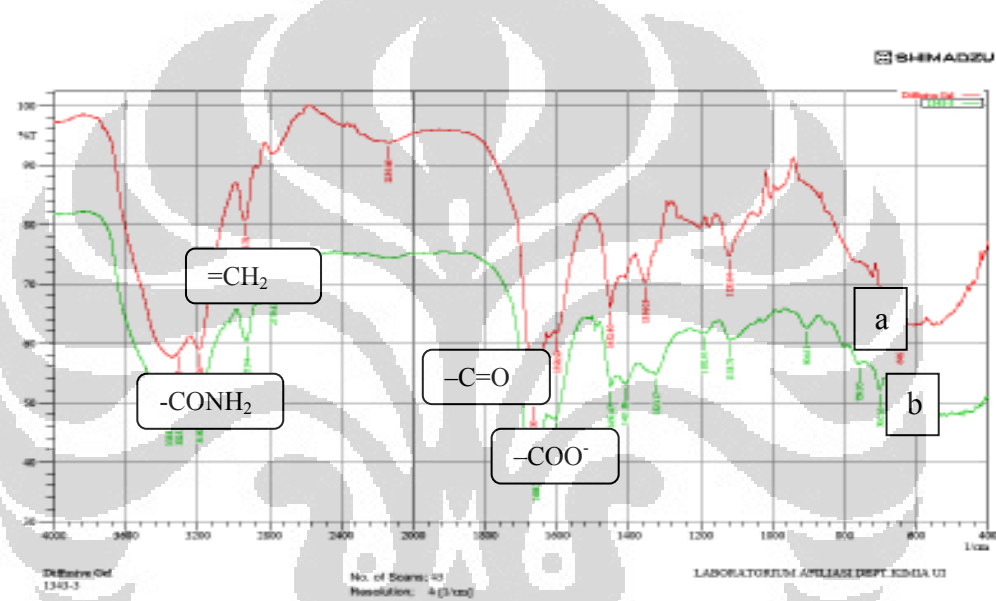
gel ini direndam dengan aquademin dan jika ingin menggunakan dicetak dengan DGT cutter yang berdiameter 2,5 cm.

4.2 Karakterisasi Gel

Dalam karakterisasi ini, dilakukan pengujian terhadap diffusive gel, resin gel, dan poli(asam)akrilat gel di berbagai konsentrasi. Pengujian ini menggunakan FTIR untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada gel tersebut.

4.2.1 Karakterisasi Diffusive Gel dan Resin Gel

Hasil karakterisasi untuk Diffusive Gel dan Resin Gel dapat dilihat pada Gambar 4.6 :



Gambar 4.6 Spektrum FTIR Diffusive Gel dan Resin Gel (a : Spektrum Diffusive Gel ; b : Spektrum Resin Gel)

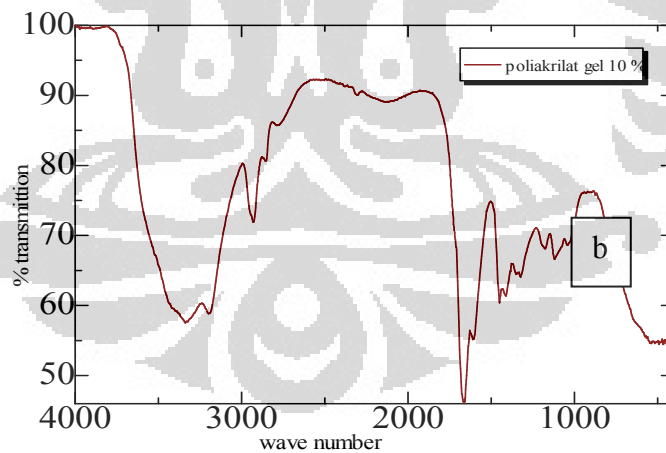
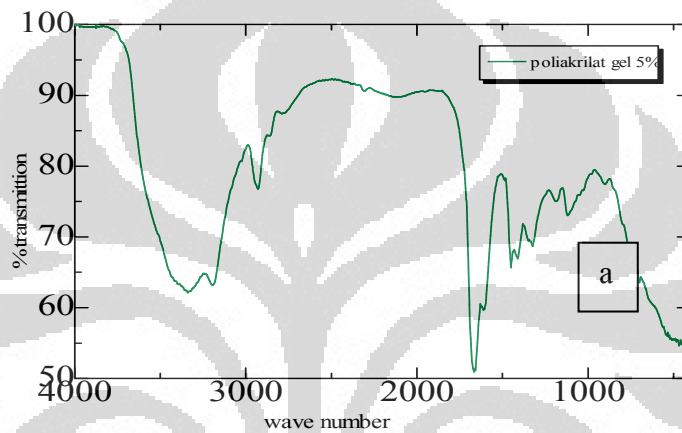
Pada spektrum FTIR yang dihasilkan dari resin gel tidak jauh berbeda dengan spektrum diffusive gel. Hal ini dikarenakan baik diffusive gel maupun resin gel terbuat dari poliakrilamida. Namun pada spektrum resin terdapat serapan pada daerah 1606 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus -COO^- yang berasal dari gugus iminodiasetat pada resin Chelex.

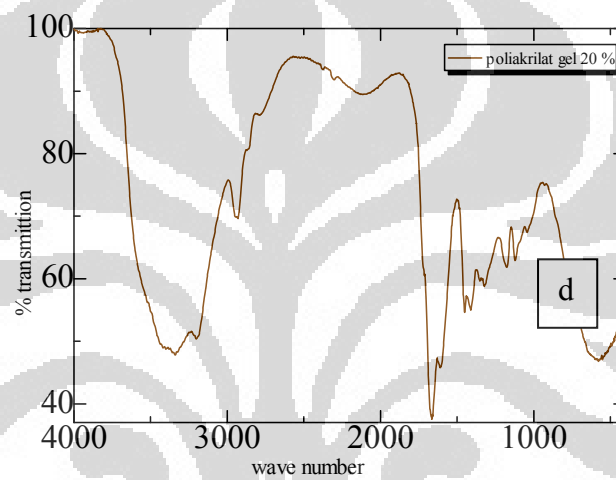
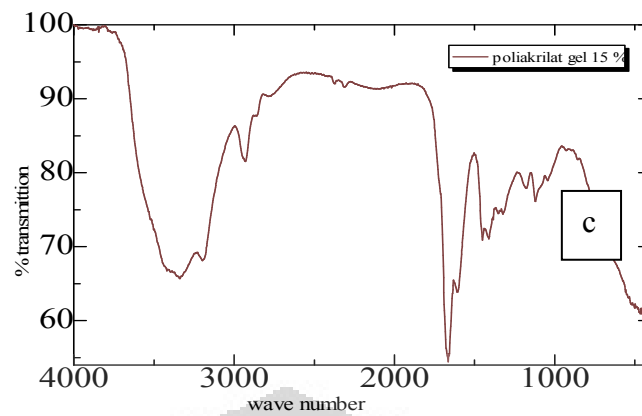
Pada spektrum FTIR diffusive gel terlihat bahwa ada serapan pada bilangan gelombang 3200 cm^{-1} yang menunjukkan adanya amida primer yang berasal dari akrilamida. Selain itu, terdapat pula serapan pada bilangan gelombang 2962 cm^{-1} menunjukkan adanya $\text{-CH}_2\text{-}$ yang berasal dari rantai

polimer serta terdapat juga pada bilangan gelombang 1673 cm^{-1} menunjukkan adanya uluran C=O yang berasal dari amida.

4.2.2 Karakterisasi Poli(asam)akrilat Gel

Poli(asam)akrilat gel ini dilakukan dengan uji FTIR untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat dalam modifikasi gel tersebut. Poli(asam)akrilat gel ini dibentuk dari variasi konsentrasi monomer asam akrilat. Hasil karakterisasi dapat dilihat pada Gambar 4.7 :



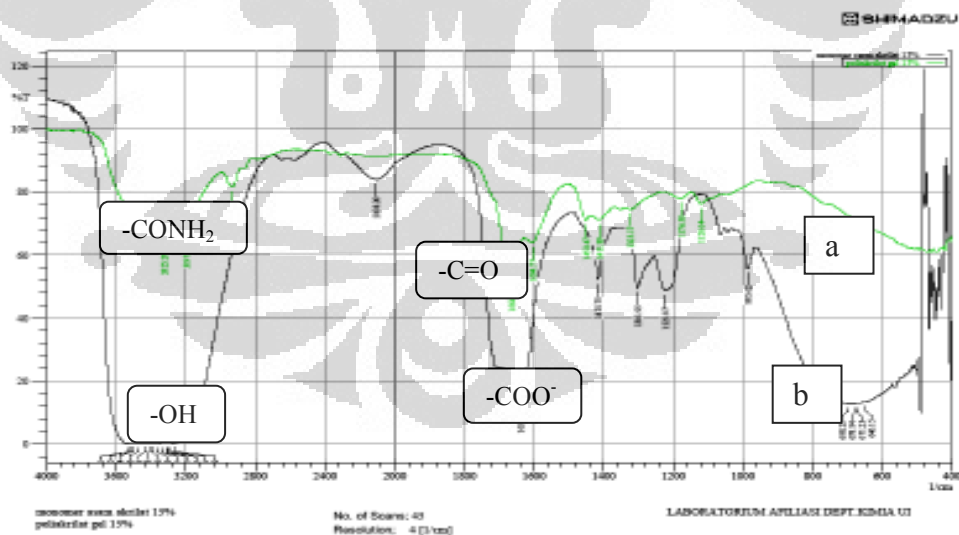


Gambar 4.7 Spektrum Berbagai Poli(asam)akrilat Gel untuk Variasi Konsentrasi (a : Spektrum Poli(asam)akrilat Gel 5% ; b : Spektrum Poli(asam)akrilat Gel 10% ; c : Spektrum Poli(asam)akrilat Gel 15% ; d : Spektrum Poli(asam)akrilat Gel 20%)

Dalam spektrum FTIR, poli(asam)akrilat gel dengan berbagai konsentrasi monomer asam akrilat memiliki spektrum yang sama antara satu dan yang lainnya. Hanya saja yang membedakan adalah intensitas kemampuan dari masing-masing gugus yang terdapat dalam poli(asam)akrilat gel. Dalam poli(asam)akrilat gel ini seperti dengan spektrum diffusive gel yang terdapat ada serapan pada bilangan gelombang 3200 cm^{-1} yang menunjukkan adanya amida primer yang berasal dari akrilamida. Selain itu, terdapat pula serapan pada bilangan gelombang 2962 cm^{-1} menunjukkan adanya $-\text{CH}_2-$ yang berasal dari rantai polimer serta terdapat juga pada bilangan gelombang 1673 cm^{-1}

menunjukkan adanya uluran C=O yang berasal dari amida dan gugus karbonil dari gugus karboksilat yang berasal dari asam akrilat.

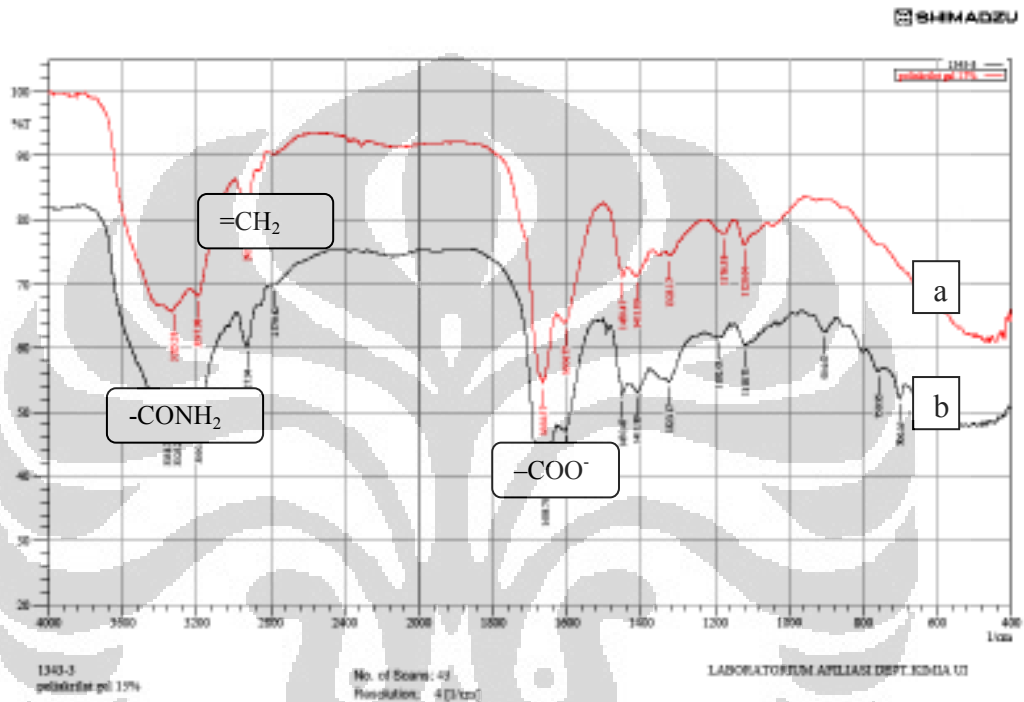
Dalam penelitian ini, peneliti memutuskan untuk menggunakan modifikasi binding layer pada konsentrasi monomer 15%. Hal ini dikarenakan data dari uji kemampuan yang dapat dikatakan meningkat penyerapan logamnya seiring dengan meningkatnya waktu kontak dengan larutan logam (Lampiran 2). Seiring meningkatnya konsentrasi total monomer meningkat pula ukuran partikel, konversi monomer, dan kekentalan dispersi (Xiaoguang Liu,2007). Apabila digunakan konsentrasi yang lebih tinggi dapat dimungkinkan lebih banyak penyerapan logam karena semakin banyak gugus karboksilat yang akan mengikat kation (logam), akan tetapi menurut pengamatan yang ada semakin tinggi konsentrasi monomer semakin sulit terlepasnya gel dari cetakan dan hal ini dikhawatirkan dapat terganggunya uji DGT selanjutnya. Selain itu, poli(asam)akrilat gel ini memiliki intensitas yang mendekati seperti resin gel sehingga diharapkan memiliki kemampuan yang sama. Hasil karakterisasi poli(asam)akrilat gel dapat dibandingkan dengan monomer asam akrilatnya, dapat dilihat pada Gambar 4.8 :



Gambar 4.8 Spektrum FTIR Poli(asam)akrilat Gel dan Asam Akrilat (a: Spektrum Poli(asam)akrilat Gel 15% ; b: Spektrum Monomer Asam akrilat 15%)

Jika terlihat dari spektrum FTIR di atas, menunjukkan bahwa ada perbedaan antara larutan monomer asam akrilat dan poli(asam)akrilat gel.

Dalam hal ini, terdapat gugus –OH yang sangat kuat di daerah bilangan gelombang 3200-3600 cm^{-1} . Hal ini dapat menandakan bahwa gugus –OH tersebut dapat berasal dari ikatan –OH yang terdapat pada gugus karboksilat yang berasal dari asam akrilat serta gugus –OH yang berasal dari H_2O . Hal ini dapat dimungkinkan karena pelarut dari asam akrilat adalah aquademin sehingga adanya ikatan hidrogen antara asam akrilat dengan molekul air.



Gambar 4.9 Spektrum FTIR Resin Gel dan Poli(asam)akrilat Gel 15% (Spektrum a : Spektrum Resin Chelex-100 ; Spektrum b : Spektrum Poli(asam)akrilat 15%)

4.3 Uji Kemampuan Resin Chelex dalam Larutan Pb^{2+}

Uji kemampuan resin dalam larutan Pb^{2+} ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan pengikatan logam yang terjadi terhadap resin dengan berbagai waktu. Hal ini juga ingin melihat apakah logam yang terserap memiliki serapan linier atau sudah mencapai konstan. Dalam uji kemampuan ini, dilakukan dalam jangka waktu 4 jam.

Mula-mula dibuat larutan Pb^{2+} dengan konsentrasi 5,0 mg/L dan dimasukkan masing-masing 10 mL ke dalam 4 beacker glass. Setelah itu resin gel yang telah hidrasi dipotong dengan ukuran 1x1 cm. Dalam uji ini,tidak

menggunakan resin gel yang dicetak dengan diameter 2,5 cm karena hanya ingin mengetahui apakah resin mampu mengikat logam Pb. Resin direndam dengan berbagai variasi waktu 1, 2, 3, 4 jam. Resin yang dielusikan dengan HNO₃ dapat dilihat pada Gambar 4.10 :



Gambar 4.10 Resin yang dielusikan oleh HNO₃ 1M.

Setelah dilakukan variasi waktu tersebut, resin dielusikan dalam HNO₃ 1M selama 24 jam. Hal ini bertujuan agar ion Pb²⁺ logam yang terserap dalam resin dapat terlepas dari resin dan larut dalam HNO₃ 1M. Hal ini karena adanya larutan HNO₃ mengakibatkan suasana asam sehingga resin chelex menjadi terprotonasi dan ion Pb²⁺ yang sebelumnya terikat dalam sepasang gugus karboksilat akan bertukar dengan ion H⁺ yang berasal dari HNO₃. Setelah proses elusi, eluen HNO₃ diambil aliquotnya sebanyak 1 mL dan diencerkan hingga menjadi 10 mL kemudian diukur dengan menggunakan alat AAS.

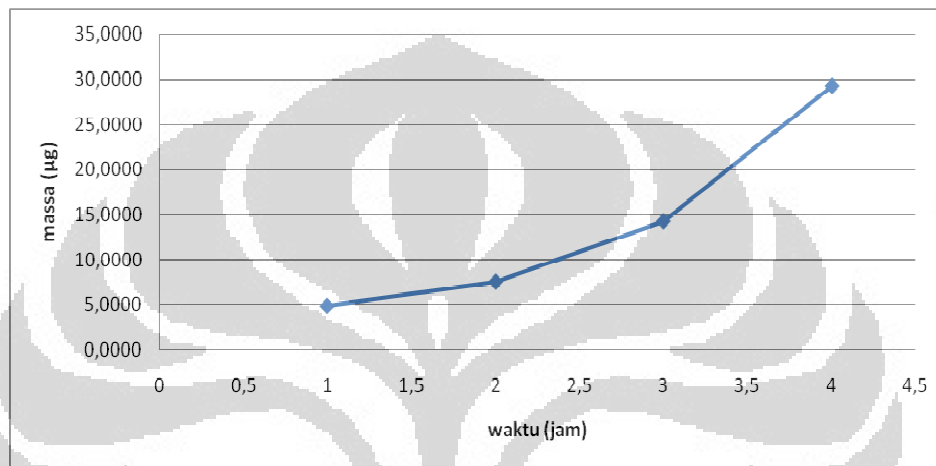
Dari hasil pengukuran yang telah dihitung dengan menggunakan persamaan (2.4) yang ada pada Bab 2, diperoleh data seperti yang terlihat pada Tabel 4.1 :

Tabel 4.1 uji kemampuan resin gel

waktu (jam)	konsentrasi dalam eluen HNO ₃ (µg/L)	Massa (µg)	efisiensi (%)
1	1913,0435	4,9141	9,95
2	2956,5217	7,5946	15,38
3	5565,2174	14,2957	28,94
4	11391,3043	29,2614	59,24

Dari Tabel 4.1, terlihat bahwa seiring meningkatnya pertambahan waktu seiring juga meningkatnya massa logam Pb yang terabsorpsi dalam resin. Hal ini membuktikan bahwa resin gel yang telah dibuat mempunyai kemampuan untuk mengikat logam Pb.

Berdasarkan data tersebut dapat disimpulkan bahwa resin gel mampu memberikan serapan yang linier selama jangka waktu 4 jam. Ini terlihat dalam Gambar 4.11:



Gambar 4.11 Grafik massa logam Pb yang diserap terhadap waktu.

4.4 Pengujian Unit DGT pada Larutan Pb^{2+} dengan Menggunakan Resin Gel

Untuk mengaplikasikan DGT pada larutan Pb^{2+} dengan menggunakan resin gel, hal pertama yang dilakukan adalah menyiapkan unit DGT yaitu dengan cara meletakkan resin gel dan *diffusive* gel yang telah dicetak, serta membran selulosa nitrat yang telah direndam dalam akuademin pada alat tersebut. Larutan sampel yang akan diuji terlebih dahulu diaduk menggunakan pengaduk magnetik untuk menghomogenkan larutan, kemudian diambil alikuot untuk mengetahui konsentrasi awal larutan. Kemudian unit DGT diletakkan pada larutan sampel dengan posisi melayang dan diikat dengan menggunakan benang plastik inert dan diukur suhu saat peletakkan dan pengangkatan unit DGT untuk menentukan koefisien difusi logam pada suhu tertentu.



Gambar 4.12 Perangkat DGT yang digunakan untuk setiap variasi.

4.4.1 Pengujian Unit DGT dengan Variasi Waktu

Aplikasi unit DGT dengan variasi waktu ini dilakukan untuk mengetahui waktu optimum yang diperlukan oleh resin gel dalam menyerap ion Pb^{2+} yang ada di dalam larutan sehingga konsentrasi DGT (C_{DGT}) yang diperoleh mendekati konsentrasi larutan sebenarnya atau dengan kata lain C_{DGT} yang diperoleh dinyatakan efektif. Menurut (Hao Zhang, 2000), syarat konsentrasi DGT dinyatakan efektif adalah $C_{DGT} : C_{larutan}$ minimal 90%, atau perbedaannya sebesar $\pm 10\%$.

Pada percobaan ini dilakukan variasi waktu selama 6, 12, dan 24 jam. Dari percobaan didapatkan data yang terlihat pada Tabel 4.2 sebagai berikut:

Tabel 4.2 Uji variasi waktu resin gel dalam perangkat DGT

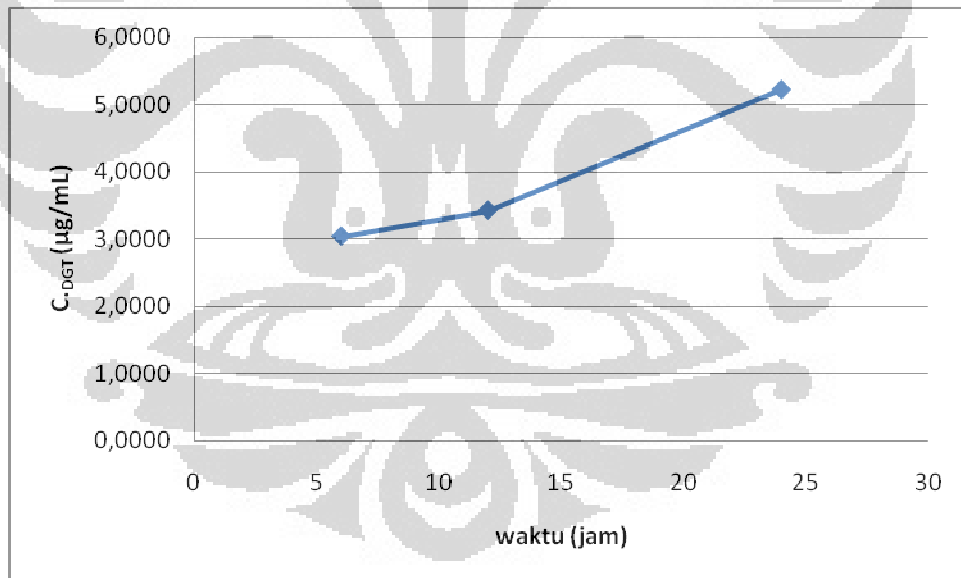
waktu (jam)	konsentrasi awal (mg/L)	konsentrasi eluen HNO_3 ($\mu g/L$)	Massa (μg)	konsentrasi DGT ($\mu g/mL$)	$C_{DGT} : C_{awal}$ (%)
6	5,1811	14251,9685	58,2549	3,0393	58,66
12	5,1654	16062,9921	65,6575	3,4255	66,32
24	5,2598	24488,189	100,0955	5,2222	99,29

Dari data pada Tabel 4.2 dapat dilihat bahwa variasi waktu peletakkan unit DGT pada larutan Pb^{2+} mempengaruhi banyaknya jumlah ion Pb^{2+} yang dapat diikat oleh resin gel. Hal ini disebabkan oleh waktu yang dibutuhkan

oleh ion-ion Pb^{2+} untuk masuk melalui membran filter kemudian berdifusi melewati *diffusive* gel dan akhirnya mencapai resin gel. Resin gel dapat berperan sebagai lapisan pengikat karena mengandung resin chelex yang terdiri dari kopolimer stirena-divinilbenzena yang mengandung sepasang gugus asam iminodiasetat, yang dapat bertindak sebagai gugus pengkelat dalam mengikat ion polivalen. Ion-ion Pb^{2+} yang terdapat pada larutan akan terikat pada gugus asetat tersebut dan ketika resin gel direndam dalam larutan HNO_3 1 M, ion-ion Pb^{2+} yang terikat akan larut dalam HNO_3 karena adanya pertukaran ion antara Pb^{2+} dan H^+ .

Pada variasi waktu 24 jam didapatkan C_{DGT} sebesar $\mu g/mL$ dan perbandingan konsentrasi DGT telah mencapai 99,29%. Oleh karena itu C_{DGT} pada waktu 24 jam dinyatakan efektif dan pada variasi selanjutnya digunakan waktu selama 24 jam.

Hubungan antara C_{DGT} yang diperoleh terhadap waktu dapat dilihat pada Gambar 4.13 di bawah ini:



Gambar 4.13 Grafik uji pengaruh waktu resin gel terhadap C_{DGT}

4.4.2 Uji Homogenitas Resin Gel

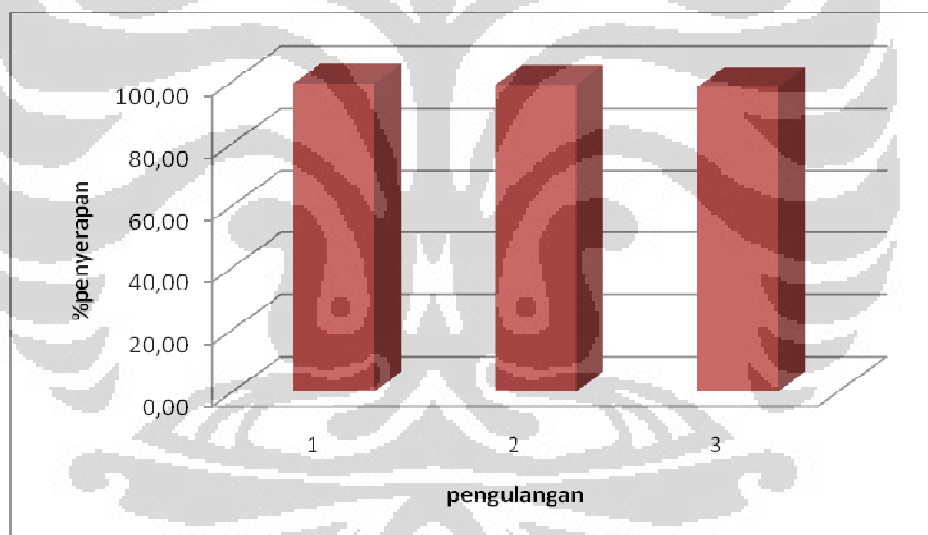
Uji homogenitas resin gel ini dilakukan untuk mengetahui resin gel yang telah dibuat mempunyai struktur yang homogen atau tidak. Uji ini secara sederhana dilakukan dengan cara membuat 3 larutan yang mempunyai

konsentrasi 5,0 ppm dan diaduk menggunakan pengaduk magnetik selama 24 jam. Dari hasil percobaan diperoleh data yang tertera pada Tabel 4.3 berikut:

Tabel 4.3 Uji homogenitas resin gel dalam Perangkat DGT

resin	konsentrasi awal (mg/L)	Massa (μg)	konsentrasi DGT ($\mu\text{g/mL}$)
1	6,0394	114,9006	5,9947
2	6,1024	115,5443	6,0282
3	6,063	113,935	5,9443

Dari data pada Tabel 4.3 dapat dilihat bahwa C_{DGT} yang diperoleh cukup dekat. Hal ini juga dapat dilihat dari nilai standar deviasi 0,0422 dan % RSD 0,4981% yang kecil yaitu sehingga dapat disimpulkan bahwa resin gel yang dibuat cukup homogen. Grafik tentang banyaknya pengulangan yang dilakukan terhadap C_{DGT} yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 4.14:



Gambar 4.14 Grafik Uji homogenitas resin gel terhadap %Penyerapan

4.4.3 Pengujian Unit DGT dengan Variasi Konsentrasi

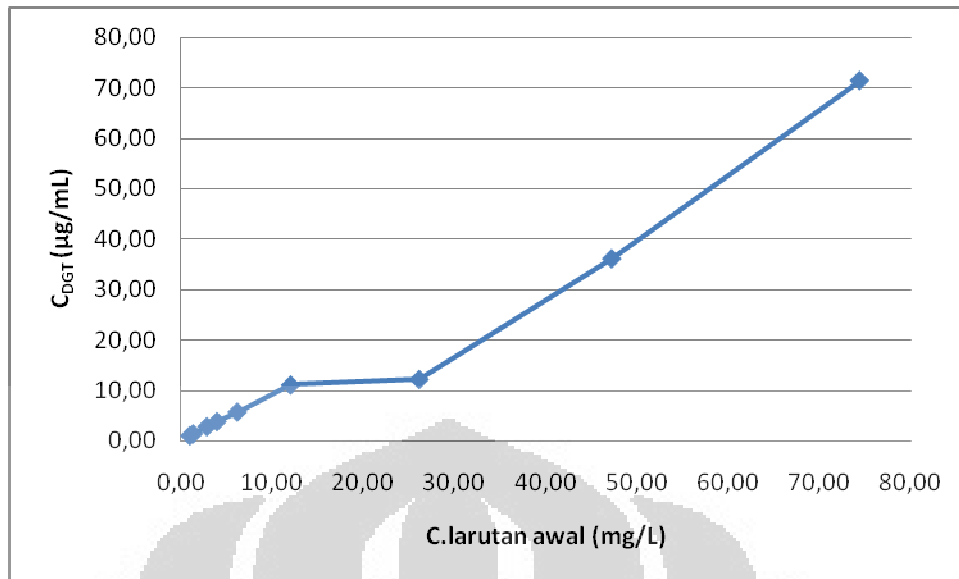
Pengujian untuk variasi konsentrasi ini bertujuan untuk mengetahui seberapa besar massa logam yang terserap oleh resin dan berapa C_{DGT} yang diperoleh pada berbagai konsentrasi larutan sampel.

Variasi ini dilakukan pada konsentrasi 1, 1,5, 3, 4, 7, 10, 25, 50, dan 100 ppm dan waktu peletakkan unit DGT masing-masing 24 jam. Data hasil percobaan dapat dilihat pada Tabel 4.4 di bawah ini:

Tabel 4.4 Uji variasi konsentrasi larutan Pb²⁺ Terhadap C_{DGT}

Konsentrasi	konsentrasi awal terukur (mg/L)	Massa (µg)	C_{DGT} (µg/mL)	C_{DGT}: C_{awal} (%)
1	1,0319	19,1330	0,9982	96,73
1,5	1,3936	26,0904	1,3612	97,67
3	2,9043	53,4854	2,7905	96,08
4	4,0000	72,6184	3,7887	94,72
7	6,2340	108,7101	5,6717	90,98
10	12,0745	211,7673	11,0484	91,50
25	26,1606	245,2500	12,1521	46,45
50	47,2628	728,2911	36,0866	76,35
100	74,4234	1441,3659	71,4192	95,96

Berdasarkan data pada Tabel 4.4 dapat dilihat bahwa seiring meningkatnya konsentrasi awal maka seiring meningkat juga penyerapan massa logam Pb yang terserap dalam DGT. Hal ini terlihat bahwa serapan linier mulai dari konsentrasi 1-50 ppm. Jika terlihat dari data diatas bahwa % penyerapan ketika konsentrasi awal 25 ppm dan 50 ppm mengalami penurunan, hal ini dapat diasumsikan karena resin chelex-100 gel tidak homogen sehingga penyerapannya berkurang. Penyerapan tersebut tetap dapat dikatakan sama dengan konsentrasi yang lain karena polimerisasi yang terjadi pada resin chelex-100 gel sama seperti konsentrasi 1-10 ppm. Akan tetapi jika dilihat pada konsentrasi awal 100 ppm terdapat penyerapan yang hampir maksimum karena konsentrasi DGT yang didapat hampir mendekati nilai konsentrasi awal larutan logam tersebut. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 4.15 dibawah ini:



Gambar 4.15 Grafik Uji variasi konsentrasi resin gel terhadap C_{DGT}

Hasil pada grafik diatas dapat dikatakan mendukung teori yang ada, yaitu 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.

4.4.4 Pengaruh Variasi pH terhadap C_{DGT}

Pada penelitian variasi pH ini bertujuan untuk mengetahui berapa besar jumlah ion Pb^{2+} yang dapat terserap dan C_{DGT} yang diperoleh jika dipengaruhi oleh pH tertentu. Penelitian ini dilakukan pada pH 2, 4, 7, dan 11. Variasi pH dilakukan dengan cara menambahkan HNO_3 untuk membuat pH asam maupun menambahkan $NaOH$ untuk membuat pH basa.

Pengukuran DGT dapat dilakukan pada rentang pH yang luas. Keterbatasannya adalah terkait dengan agen pengikat (resin) dan *diffusive* gel. Resin Chelex yang mengandung asam iminodiasetat (IDA). IDA membentuk kelat bidentat dengan kation polivalen dan memiliki afinitas yang tinggi terhadap ion logam (BioRad 2000). Pada pH rendah IDA menjadi terprotonasi, dan efisiensi pengkelat menjadi terganggu. PH pada saat terjadi penurunan

adsorpsi berbeda pada masing-masing analit dan tergantung pada selektivitas IDA. Data hasil pengukuran diperlihatkan pada Tabel 4.5 di bawah ini:

Tabel 4.5 Uji variasi pH dalam perangkat DGT

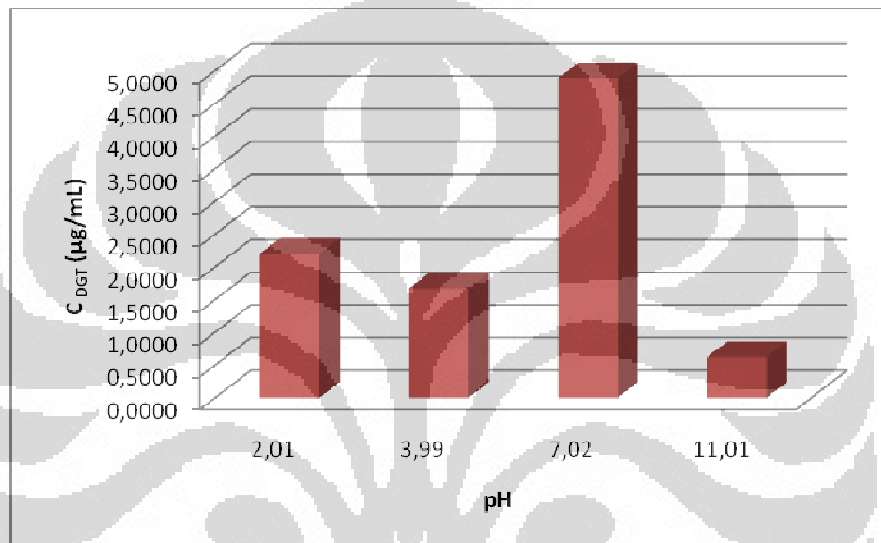
variasi pH	konsentrasi awal (mg/L)	konsentrasi eluen HNO ₃ (µg/L)	Massa (µg)	konsentrasi DGT (µg/mL)
2,01	5,1282	10598,2906	43,3205	2,2019
3,99	5,1197	8034,1880	32,8397	1,6692
7,02	5,0256	23504,2735	96,0737	4,8832
11,01	2,6923	2991,4530	12,2276	0,6215

Berdasarkan data yang diperoleh pada Tabel 4.5 didapatkan konsentrasi yang terukur oleh DGT pada pH 2,01 yaitu 2,2019 µg/mL sedangkan pada pH 3,99 didapatkan C_{DGT} yang lebih rendah yaitu 1,6692 µg/mL. Pada pH 7,02 didapatkan C_{DGT} yang paling tinggi yaitu 4,8832 µg/mL. Hal ini disebabkan bahwa pada pH asam resin chelex terprotonasi oleh ion-ion H⁺ yang berasal dari larutan HNO₃ yang ditambahkan ketika mengatur pH larutan menjadi yang diinginkan yaitu pH 2 dan 4 sehingga kemampuan resin Chelex dalam menyerap ion Pb²⁺ berkurang atau lebih kecil dibandingkan pada pH 7.

Pada pH 2,01, jumlah HNO₃ yang ditambahkan lebih banyak dibandingkan pada pH 3,99 seharusnya lebih banyak ion H⁺ yang berikatan dengan gugus iminodiasetat pada resin chelex yang menyebabkan berkurangnya kemampuan resin dalam mengikat ion Pb²⁺. Akan tetapi dari data diatas C_{DGT} pada pH 2,01 lebih besar daripada pH 3,99 yang dapat dimungkinkan karena chelex-100 gel yang tidak homogen sehingga penyerapan logam Pb terhadap resin juga berkurang. C_{DGT} pada pH 7,02 paling tinggi karena tidak adanya ion-ion pengganggu yang dapat menyebabkan berkurangnya kemampuan resin chelex dalam mengikat ion Pb²⁺. Pada pH 11,01 C_{DGT} yang didapat paling kecil diantara yang lainnya. Hal ini disebabkan adanya ion-ion OH⁻ yang berasal dari larutan NaOH yang ditambahkan ketika mengatur pH larutan menjadi pH 11,01. Ion-ion OH⁻ ini bereaksi dengan ion Pb²⁺ yang ada di larutan sehingga membentuk Pb(OH)₂ yang berukuran lebih besar sehingga sulit untuk memasuki *diffusive* maupun

resin gel. Selain itu adanya ion OH^- menyebabkan sebagian ion Pb^{2+} mengendap. Dapat dilihat dari adanya endapan putih yang terbentuk. Pengendapan ini terjadi karena nilai ksp $\text{Pb}(\text{OH})_2$ yaitu $3,0 \times 10^{-16}$, lebih kecil dibandingkan hasil kali ion-ionnya yaitu $3,856 \times 10^{-4}$. Hal inilah yang menyebabkan konsentrasi awal larutan yang diukur dengan AAS hanya 2,6923 ppm dan C_{DGT} yang terukur hanya 0,6215 $\mu\text{g/mL}$.

Pengaruh perubahan pH terhadap C_{DGT} yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 4.16 di bawah ini:



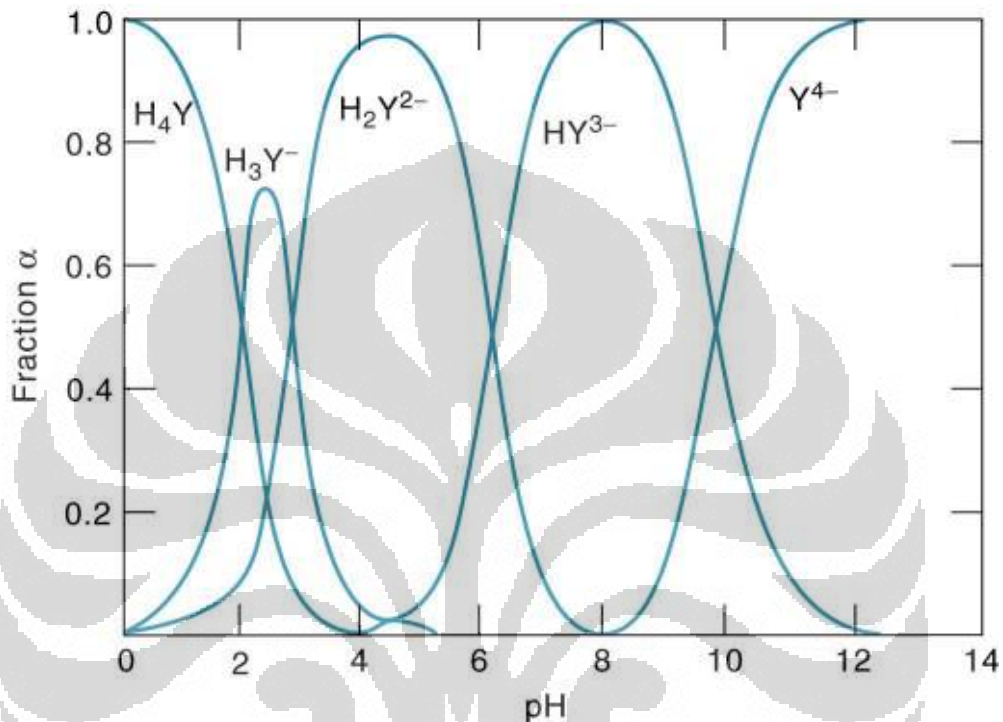
Gambar 4.16 Grafik Uji variasi pH resin gel

4.4.5 Pengujian Unit DGT Variasi Perbandingan pH dan EDTA

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui apakah suatu ion kompleks mampu melewati membran filter untuk berdifusi ke *diffusive* gel hingga akhirnya mencapai resin gel dan berapa C_{DGT} yang diperoleh jika terdapat EDTA dalam larutan sampel. Pada percobaan ini dilakukan pengompleksan dengan EDTA yang dapat berperan sebagai agen pengompleks karena mempunyai enam sisi potensial yang dapat digunakan untuk mengikat ion logam; empat sisi yang berasal dari gugus karboksilat dan dua sisi lain berasal dari gugus amino yang masing-masing mempunyai satu pasang elektron bebas (Skoog West 8thedition, 2004).

Penelitian ini dilakukan dengan dua variasi pH yaitu pH 2 dan pH 11 dengan masing-masing perbandingan mol ion Pb^{2+} dan mol EDTA 1:1 dan 1:3.

Hal ini dilakukan karena fraksi EDTA yang bereaksi dipengaruhi oleh pH larutan, yang dapat dilihat dari spesies-spesies EDTA yang terbentuk pada berbagai macam pH yaitu H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , dan Y^{4-} serta nilai α_4 yang berbeda pada setiap pH. Fraksi-fraksi EDTA tersebut dapat dilihat pada gambar 4.17 di bawah ini:



Gambar 4.17 Fraksi EDTA sebagai fungsi pH

Berdasarkan hasil percobaan, diperoleh data yang terlihat pada Tabel 4.6 di bawah ini:

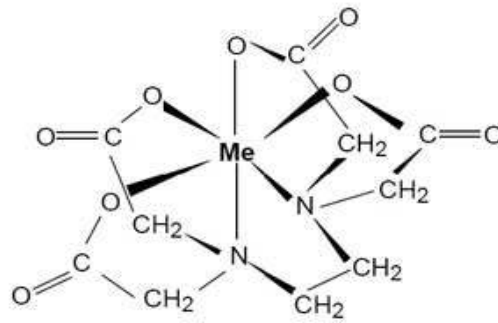
Tabel 4.6 Uji variasi pH dan EDTA dalam perangkat DGT

variasi pH dan perbandingan EDTA	konsentrasi awal (mg/L)	konsentrasi eluen HNO_3 ($\mu g/L$)	Massa (μg)	konsentrasi DGT ($\mu g/mL$)
pH 2,03 perbandingan 1:1	4,9191	2023,1214	8,2695	0,4203
pH 2,03 perbandingan 1:3	4,9769	1156,0694	4,7254	0,2402
pH 10,98 perbandingan 1:1	4,9017	578,0347	2,3627	0,1201
pH 10,98 perbandingan 1:3	4,8382	404,6243	1,6539	0,0841

Berdasarkan data yang diperoleh pada Tabel 4.6 dapat dilihat bahwa pada pH 2,03 dengan perbandingan logam dan EDTA 1:1 didapat C_{DGT} sebesar

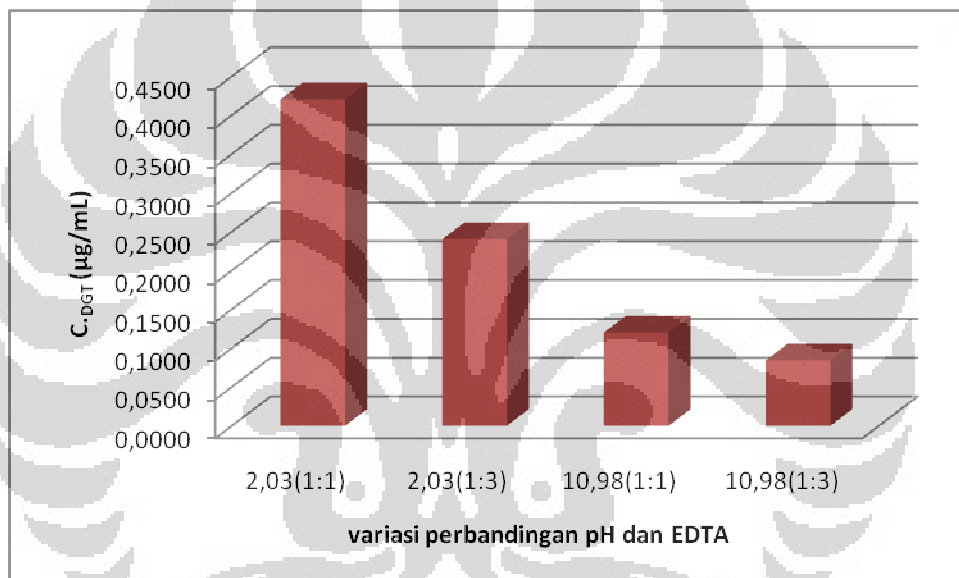
0,4203 $\mu\text{g/mL}$ sedangkan C_{DGT} pada pH 2,03 tanpa EDTA yang telah dibahas sebelumnya diperoleh C_{DGT} sebesar 2,2019 $\mu\text{g/mL}$. Hal ini disebabkan oleh adanya EDTA menyebabkan terjadinya kompleks logam EDTA yang menghasilkan ukuran molekul yang lebih besar sehingga molekul tersebut sulit dapat masuk ke dalam resin gel.

Pada larutan pH 2,03 dengan perbandingan logam EDTA 1:3 diperoleh C_{DGT} sebesar 0,2402 $\mu\text{g/mL}$. C_{DGT} yang didapat lebih kecil jika dibandingkan dengan C_{DGT} larutan pH 2,02 dengan perbandingan 1:1 hal ini disebabkan oleh lebih banyaknya jumlah EDTA yang terdapat dalam larutan sehingga lebih banyak ion Pb^{2+} yang mengompleks dengan EDTA sehingga semakin sedikit ion Pb^{2+} yang masuk ke dalam resin gel. Untuk larutan pH 10,98 dengan perbandingan EDTA 1:1 diperoleh C_{DGT} sebesar 0,1201 $\mu\text{g/mL}$. Hal ini disebabkan oleh pada pH 11 terbentuk fraksi Y^{4-} sehingga semakin besar kemampuan EDTA untuk mengkelat ion Pb^{2+} yang dapat membentuk molekul PbY^{2-} yang berukuran lebih besar dan tidak dapat masuk ke dalam resin gel. Kompleks EDTA mempunyai ikatan yang kuat sehingga sulit diukur dengan DGT (Weijia Li, 2005). Hal ini dapat dibandingkan dengan C_{DGT} yang diperoleh pada pH 11,0 tanpa EDTA, didapatkan C_{DGT} yang lebih besar yaitu sebesar 0,6215 $\mu\text{g/mL}$. Sedangkan pada larutan pH 11,01 dengan perbandingan mol logam EDTA 1:3 didapatkan C_{DGT} yang lebih kecil yaitu 0,0841 $\mu\text{g/mL}$ karena jumlah EDTA yang lebih besar menyebabkan semakin banyak pula EDTA yang bereaksi dengan ion Pb^{2+} membentuk kompleks logam PbY^{2-} . Selain itu, dapat pula diasumsikan bahwa yang terikat dalam resin tersebut berupa Pb^{2+} sehingga ada Pb^{2+} yang tidak terikat oleh EDTA. Pada larutan pH 11 dengan adanya EDTA ini, tidak terbentuk endapan putih $\text{Pb}(\text{OH})_2$ karena nilai konstanta pembentukan kondisional (konstanta kestimbangan kompleks) PbY^{2-} lebih besar dibandingkan hasil kali ion-ionnya yang sudah melebihi nilai $K_{\text{sp}} \text{Pb}(\text{OH})_2$. Nilai konstanta pembentukan kondisional PbY^{2-} adalah $1,1 \times 10^{18}$ sedangkan hasil kali ion-ionnya sebesar $3,856 \times 10^{-4}$ sehingga ion Pb^{2+} cenderung mengompleks dibanding mengendap. Pembentukan senyawa kompleks dapat dilihat pada Gambar 4.18:



Gambar 4.18 Pembentukan senyawa kompleks dari ligan EDTA.

Adapun pengaruh pH dan EDTA dapat dilihat pada Gambar 4.19 :

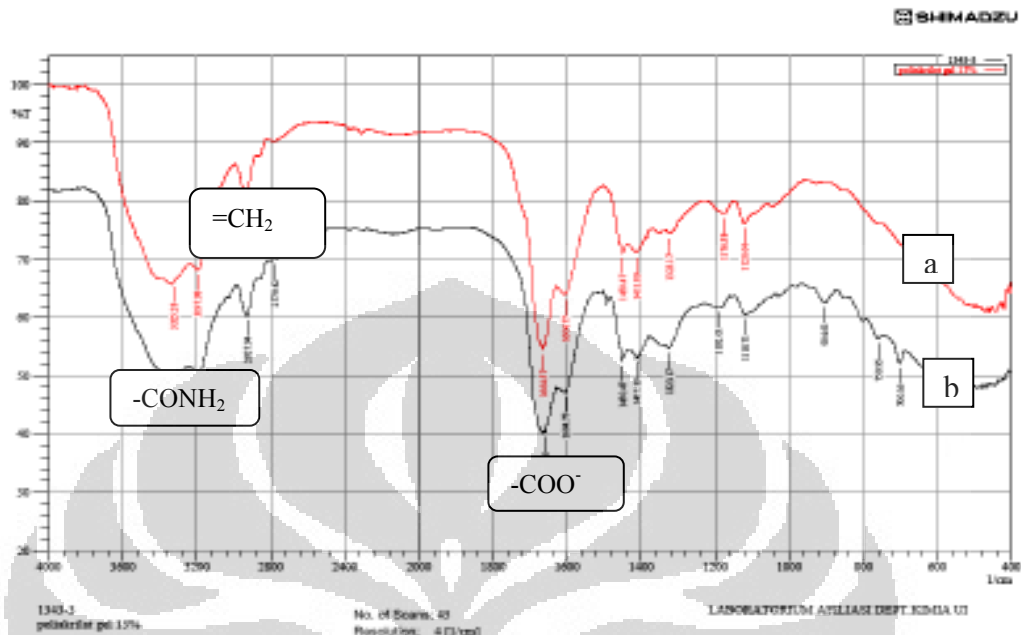


Gambar 4.19 Grafik C_{DGT} terhadap variasi pH dan perbandingan EDTA.

4.5 Uji kemampuan Poli(asam)akrilat Gel.

Pengujian ini dilakukan agar dapat mengetahui apakah dalam selang waktu yang sedikit ada pengikatan atau tidak di dalam poli(asam)akrilat gel yang terbentuk. Dalam hal ini, dilakukan pada poli(asam)akrilat gel dengan berbagai konsentrasi monomer asam akrilat yaitu 5% , 10% , 15% , dan 20%. Dalam pengujian ini didapatkan penyerapan logam Pb yang serapannya linier dan baik yaitu pada poli(asam)akrilat gel 15%. Hal ini juga dapat dilihat dalam spektrum FTIR yang hampir mendekati besarnya intensitas terhadap resin gel. untuk

perbedaan data dari setiap variasi konsentrasi monomer dapat dilihat di lampiran (2).



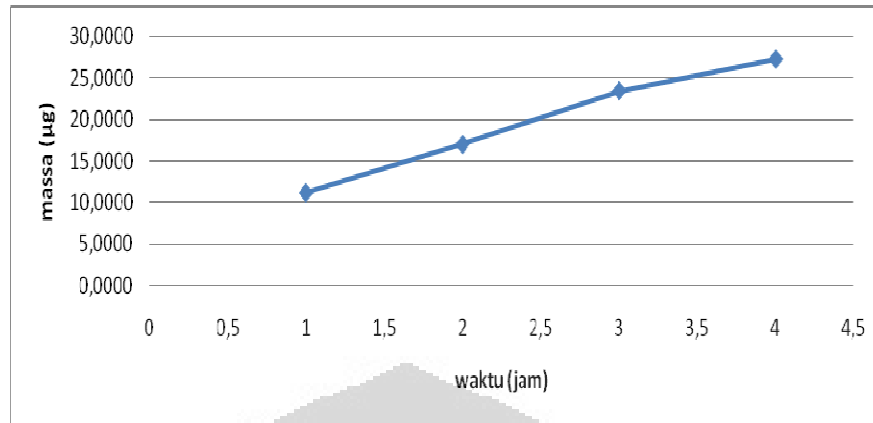
Gambar 4.20 Spektrum FTIR resin gel dan poli(asam)akrilat gel 15% (a :Spektrum Resin Gel ; b: Spektrum Poli(asam)akrilat 15%)

Dalam pengujian ini, dilakukan pada poli(asam)akrilat gel dengan konsentrasi 15% asam akrilatnya. Adapun data pada selang waktu 4 jam dapat dilihat pada Tabel 4.7 :

Tabel 4.7 uji kemampuan poli(asam)akrilat gel

waktu (jam)	konsentrasi dalam eluen HNO ₃ (µg/L)	Massa (µg)	efisiensi (%)
1	4347,8261	11,1685	22,6122
2	6608,6957	16,9761	34,3706
3	9130,4348	23,4538	47,4857
4	10608,6957	27,2511	55,1739

Dapat dilihat juga serapan linier pada Gambar 4.21 :



Gambar 4.21 Grafik massa logam Pb yang diserap terhadap waktu.

Hal ini menandakan adanya serapan linier yang konstan yang mana seiring meningkatnya waktu seiring juga meningkatnya massa yang terabsorb dalam poli(asam)akrilat gel.

4.6 Pengujian Unit DGT pada Larutan Pb^{2+} dengan Menggunakan Poli(asam)akrilat Gel

Untuk mengaplikasikan unit DGT pada larutan Pb^{2+} dengan menggunakan poli(asam)akrilat gel, hal yang dilakukan sama seperti saat melakukan penelitian dengan menggunakan resin gel, yang membedakan hanyalah digunakan poli(asam)akrilat yang digunakan sebagai adsorben dalam pengikatan logam serta pengganti resin gel.

4.6.1 Pengujian Unit DGT dengan Variasi Waktu

Pengujian unit DGT dengan variasi waktu ini dilakukan untuk mengetahui waktu optimum yang diperlukan oleh resin gel dalam menyerap ion Pb^{2+} yang ada di dalam larutan sehingga konsentrasi DGT (C_{DGT}) yang diperoleh mendekati konsentrasi larutan sebenarnya atau dengan kata lain C_{DGT} yang diperoleh dinyatakan efektif.

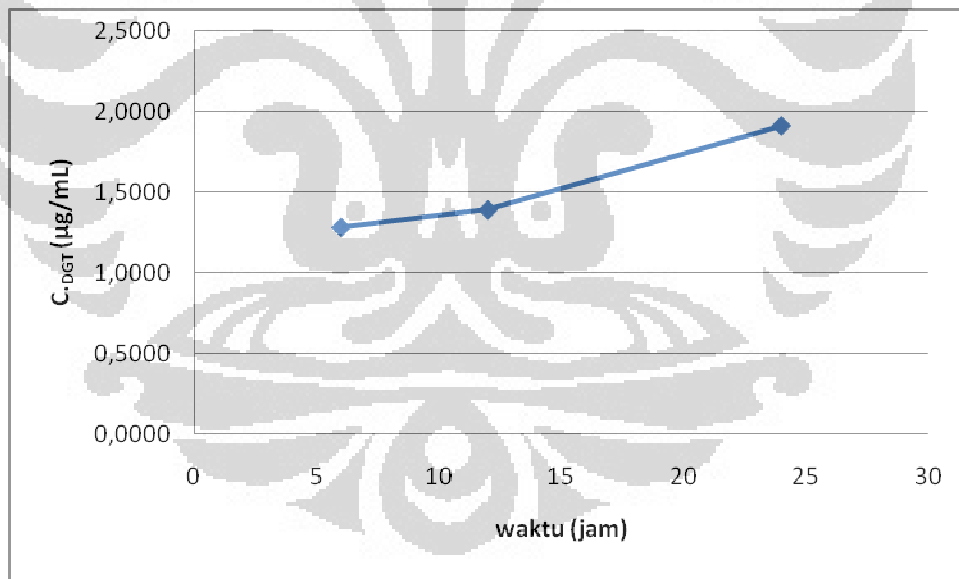
Pada percobaan ini dilakukan variasi waktu selama 6, 12, dan 24 jam. Pengaruh waktu terhadap jumlah ion Pb^{2+} yang dapat teradsorb oleh poli(asam)akrilat dapat dilihat pada Tabel 4.8 di bawah ini:

Tabel 4.8 Uji variasi waktu poli(asam)akrilat gel dalam perangkat DGT

waktu (jam)	konsentrasi awal (mg/L)	konsentrasi eluen HNO ₃ (µg/L)	Massa (µg)	konsentrasi DGT (µg/mL)	C _{DGT} : C _{awal} (%)
6	4,2143	6008,9286	24,5615	1,2814	30,41
12	4,4375	6517,8571	26,6417	1,3900	31,32
24	4,2500	8964,2857	36,6415	1,9117	44,98

Berdasarkan data yang tertera pada Tabel 4.8, C_{DGT} yang paling tinggi didapat pada waktu peletakkan unit DGT selama 24 jam yaitu 1,9117 µg/mL. Hal ini dapat disebabkan oleh lamanya waktu yang diperlukan oleh ion-ion Pb²⁺ untuk berjalan melewati membran kemudian *diffusive* gel dan terakhir menuju poli(asam)akrilat gel. karena poli(asam)akrilat gel ini memiliki beberapa gugus fungsi yang juga terdapat dalam resin gel sehingga diharapkan memiliki penyerapan yang sama.

Hubungan antara C_{DGT} yang diperoleh poli(asam)akrilat gel terhadap waktu dapat dilihat pada Gambar 4.22 di bawah ini:



Gambar 4.22 Grafik uji variasi waktu poli(asam)akrilat gel

4.6.2 Uji Homogenitas Poli(asam)akrilat Gel

Uji homogenitas ini bertujuan untuk mengetahui poli(asam)akrilat gel apakah homogen atau tidak. Uji ini dilakukan dengan cara membuat 3 larutan dengan konsentrasi yang sama kemudian distirrer dengan waktu yang sama

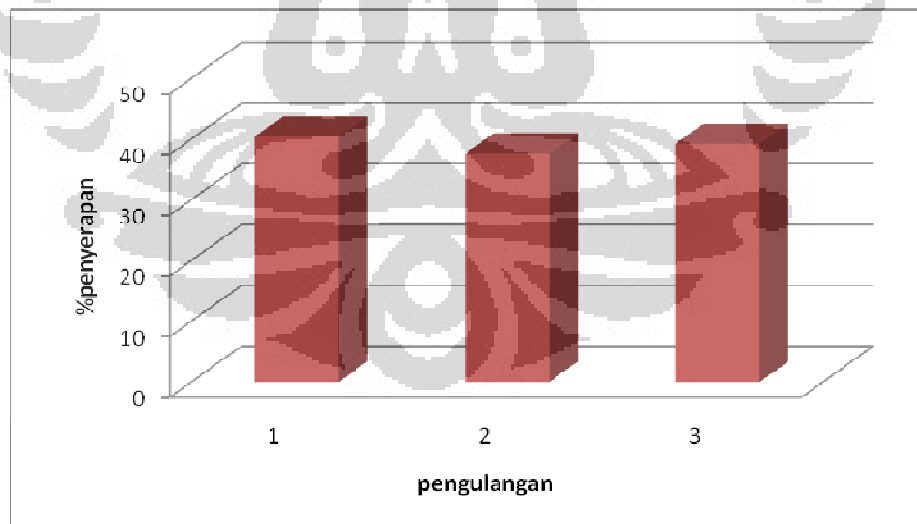
pula yaitu 24 jam. Dilakukan pada waktu 24 jam karena jika dilihat dalam uji variasi waktu poli(asam)akrilat gel terdapat penyerapan yang maksimum pada poli(asam)akrilat gel.

Dari hasil percobaan diperoleh data yang tertera pada Tabel 4.9 sebagai berikut:

Tabel 4.9 Data C_{DGT} pada uji homogenitas poli(asam)akrilat gel

Poli(asam)akrilat	konsentrasi awal terukur (mg/L)	Massa (μg)	C_{DGT} ($\mu\text{g/mL}$)	$C_{DGT} : C_{awal}$ (%)
1	4,2589	32,9555	1,7194	40,37
2	4,5893	33,0650	1,7251	37,59
3	4,3036	32,3715	1,6889	39,24

Berdasarkan data yang diperoleh pada Tabel 4.9 dapat dilihat bahwa C_{DGT} yang diperoleh tidak berbeda terlalu jauh. Nilai standar deviasi yang didapat 0,0195 dan % RSD yang diperoleh 0,8649 % sehingga dapat disimpulkan bahwa poli(asam)akrilat gel yang telah dibuat cukup homogen. Grafik tentang banyaknya pengulangan yang dilakukan terhadap C_{DGT} yang diperoleh dapat dilihat pada gambar 4.23 di bawah ini:



Gambar 4.23 Grafik C_{DGT} oleh poli(asam)akrilat gel terhadap pengulangan

4.6.3 Pengujian Unit DGT dengan Variasi Konsentrasi

Pengujian unit DGT dengan variasi konsentrasi ini bertujuan untuk mengetahui berapa banyak jumlah maksimum ion Pb^{2+} yang dapat teradsorp pada poli(asam)akrilat dan C_{DGT} yang diperoleh pada berbagai variasi konsentrasi larutan sampel.

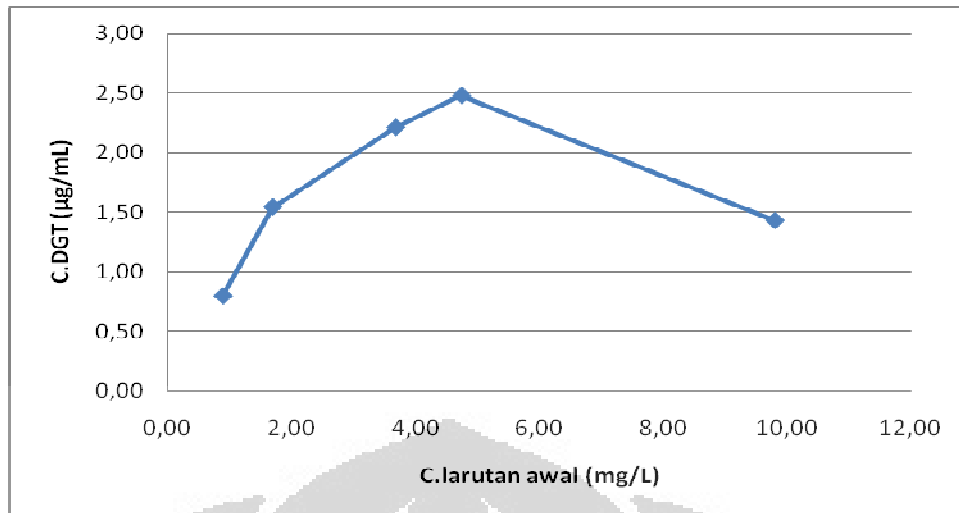
Variasi konsentrasi dalam penelitian ini dilakukan pada konsentrasi 1, 1,5, 4, 5, dan 10 ppm. Pengaruh variasi konsentrasi terhadap banyaknya ion Pb^{2+} yang dapat terserap dapat dilihat pada Tabel 4.10 di bawah ini:

Tabel 4.10 Data C_{DGT} yang diperoleh pada variasi konsentrasi oleh poli(asam)akrilat gel

konsentrasi	konsentrasi awal terukur (mg/L)	Massa (μ g)	C_{DGT} (μ g/mL)
1	0,8917	15,6688	0,7964
1,5	1,6917	30,3156	1,5409
4	3,6786	42,3348	2,2087
5	4,7411	47,4442	2,4753
10	9,7946	27,3717	1,4280

Berdasarkan data yang diperoleh pada Tabel 4.10 didapatkan C_{DGT} yang awalnya mengalami peningkatan pada konsentrasi 1,5 mg/L. Dari data yang ada terjadi penurunan ketika konsentrasi 4 mg/L hingga 10 mg/L. Akan tetapi ketika konsentrasi 10 mg/L mengalami penurunan yang cukup signifikan yaitu 1,4280 mg/L. Hal ini mungkin disebabkan semakin pekatnya konsentrasi semakin sulitnya memasuki rongga dari poli(asam)akrilat gel ini sehingga mengalami penurunan adsorpsi ion Pb^{2+} .

Grafik yang menunjukkan hubungan antara C_{DGT} yang diperoleh terhadap konsentrasi larutan dapat dilihat pada Gambar 4.24 di bawah ini:



Gambar 4.24 Grafik C_{DGT} oleh poli(asam)akrilat gel terhadap variasi konsentrasi

4.6.4 Pengujian Unit DGT dengan Variasi pH

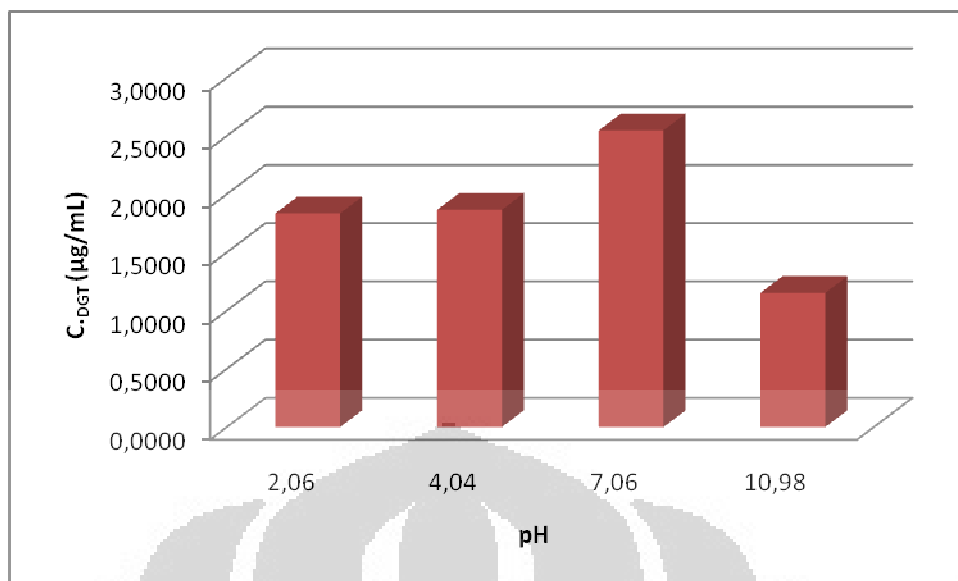
Penelitian tentang variasi pH ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh pH terhadap penyerapan poli(asam)akrilat gel ketika mengadsorpsi ion Pb^{2+} . Variasi pH ini dilakukan pada pH 2, 4, 7 dan 11. Hal ini dilakukan dengan kondisi yang sama dengan resin gel dikarenakan ingin membandingkan antara massa yang teradsorpsi dalam poli(asam)akrilat gel dan resin gel. Data hasil percobaan dapat dilihat pada Tabel 4.11 di bawah ini:

Tabel 4.11 Data C_{DGT} yang diperoleh pada variasi pH oleh poli(asam)akrilat gel

variasi pH	konsentrasi awal terukur (mg/L)	konsentrasi eluen dalam HNO_3 ($\mu g/L$)	Massa (μg)	C_{DGT} ($\mu g/mL$)
2,06	7,5547	8832,1168	36,1013	1,8349
4,04	7,6934	8978,1022	36,6980	1,8653
7,06	6,4745	12262,7737	50,1241	2,5477
10,98	1,7956	5547,4453	22,6752	1,1525

Berdasarkan data yang terlihat pada Tabel 4.11, dapat dilihat pada data yang diperoleh pada tabel 4.11 didapatkan konsentrasi yang terukur oleh DGT pada pH 2,06 yaitu 1,8349 $\mu g/mL$ dan pada pH 4,04 didapatkan C_{DGT} yang lebih tinggi yaitu 1,8653 $\mu g/mL$. Pada pH 7,02 didapatkan C_{DGT} yang paling

tinggi yaitu 2,5477 $\mu\text{g/mL}$. Hal ini disebabkan oleh pada pH asam resin chelex terprotonasi oleh ion-ion H^+ yang berasal dari larutan HNO_3 yang ditambahkan ketika mengatur pH larutan menjadi yang diinginkan yaitu pH 2 dan 4 sehingga kemampuan resin chelex dalam menyerap ion Pb^{2+} berkurang atau lebih kecil dibandingkan pH 7. C_{DGT} pada pH 7,06 paling tinggi karena tidak adanya ion-ion pengganggu yang dapat menyebabkan berkurangnya kemampuan poli(asam)akrilat dalam mengikat ion Pb^{2+} . Ion-ion pengganggu seperti hidroksida dapat dikatakan tidak berpengaruh terhadap pH sekian karena tidak terjadinya pengendapan dan hal ini terlihat dari besarnya penyerapan dari poli(asam)akrilat. Pada pH 10,98 C_{DGT} yang didapat paling kecil diantara yang lainnya. Hal ini disebabkan adanya ion-ion OH^- yang berasal dari larutan NaOH yang ditambahkan ketika mengatur pH larutan menjadi pH 10,98. Ion-ion OH^- ini bereaksi dengan ion Pb^{2+} yang ada di larutan sehingga membentuk $\text{Pb}(\text{OH})_2$ yang mempunyai struktur lebih besar sehingga sulit untuk memasuki *diffusive* maupun poli(asam)akrilat gel. selain itu, dapat dilihat perbandingannya dengan menggunakan agen pengkompleks seperti EDTA. Selain itu adanya ion OH^- menyebabkan sebagian ion Pb^{2+} mengendap. Dapat dilihat dari adanya endapan putih yang terbentuk. Pengendapan ini terjadi karena nilai ksp $\text{Pb}(\text{OH})_2$ yaitu $3,0 \times 10^{-16}$, lebih kecil dibandingkan hasil kali ion-ionnya yaitu $3,856 \times 10^{-4}$. Hal inilah yang menyebabkan konsentrasi awal larutan yang diukur dengan AAS hanya 1,7956 ppm dan C_{DGT} yang terukur hanya 1,1525 $\mu\text{g/mL}$. Jika dibandingkan dengan nilai massa yang terserap dalam resin gel dan poli(asam)akrilat gel, nilai pada poli(asam)akrilat gel lebih besar dibandingkan resin gel. Hal ini dapat dimungkinkan karena struktur poli(asam)akrilat yang hanya terdiri dari beberapa gugus dari struktur resin Chelex-100 sehingga penyerapan dari ion logam Pb^{2+} lebih banyak yang terikat pada gugus $-\text{COO}^-$. Apabila di dalam resin, pengikatan ion logam Pb^{2+} terikat dengan gugus $-\text{NH}$ dan $-\text{COO}^-$ yang berasal dari asam iminodiasetat sehingga lebih terikat kuat dan lebih banyak penyerapan di dalam resin. Pengaruh pH terhadap C_{DGT} yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 4.25 di bawah ini:



Gambar 4.25 Grafik C_{DGT} oleh poli(asam)akrilat gel terhadap pH

4.6.5 Pengujian Unit DGT Variasi pH dan perbandingan EDTA

Tujuan dilakukannya penelitian ini untuk mengetahui bagaimana pengaruh agen pengompleks EDTA terhadap banyaknya ion Pb^{2+} yang dapat diserap oleh poli(asam)akrilat.

Penelitian ini dilakukan dengan membuat dua variasi pH yaitu pH 2 dan 11 yang masing-masing ditambahkan EDTA dengan perbandingan mol logam: mol EDTA sebanyak 1:1 dan 1:3. Hasil konsentrasi DGT dalam pengikatan logam Pb yang dipengaruhi pH dan ligan dapat dilihat dalam Tabel 4.12 :

Tabel 4.12 Data C_{DGT} pada variasi pH dan EDTA oleh poli(asam)akrilat gel

variasi pH dan perbandingan EDTA	konsentrasi awal terukur (mg/L)	konsentrasi eluen dalam HNO_3 (µg/L)	Massa (µg)	C_{DGT} (µg/mL)
pH 2,04 perbandingan 1:1	4,9786	3642,8571	14,8902	0,7568
pH 2,04 perbandingan 1:3	4,9857	4428,5714	18,1018	0,9201
pH 11,03 perbandingan 1:1	5,2143	3714,2857	15,1821	0,7717
pH 11,03 perbandingan 1:3	5,2214	5357,1429	21,8973	1,1130

Berdasarkan data yang terlihat pada Tabel 4.11 dapat disimpulkan bahwa dengan adanya agen pengompleks yaitu EDTA dapat menyebabkan semakin

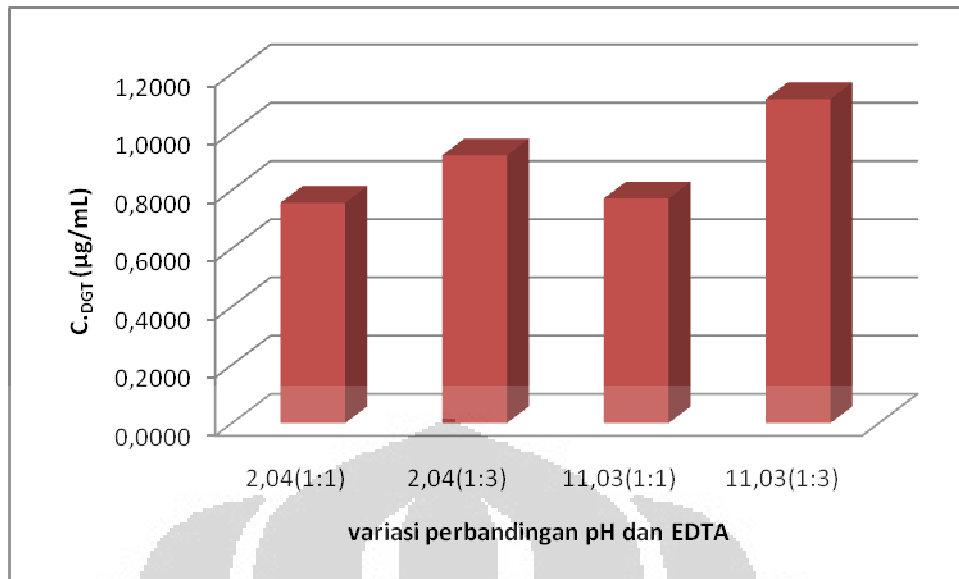
sedikitnya ion Pb^{2+} yang dapat diserap oleh poli(asam)akrilat dibandingkan dengan variasi pH tanpa EDTA.

C_{DGT} pada pH 2,04 dengan perbandingan 1:1 yaitu 0,7568 $\mu\text{g/mL}$ hal ini disebabkan oleh adanya ion H^+ yang terikat dengan $-\text{COO}^-$ sehingga Pb-EDTA dapat terperangkap dalam rongga poli(asam)akrilat yang mengakibatkan semakin sedikit kompleks Pb-EDTA yang terserap dalam poli(asam)akrilat gel. Kehadiran EDTA menyebabkan terbentuknya kompleks logam EDTA yang berukuran lebih besar sehingga semakin sulit untuk memasuki *diffusive* maupun poli(asam)akrilat gel. Hal ini dapat dibandingkan dengan C_{DGT} pada pH 2,06 tanpa EDTA yang telah dibahas sebelumnya didapatkan C_{DGT} yang lebih besar yaitu 1,8349 $\mu\text{g/mL}$.

Untuk pH 2,04 dengan perbandingan logam EDTA 1:3 didapatkan C_{DGT} yang lebih besar dibandingkan perbandingan 1:1 karena semakin berkurangnya ion H^+ yang terikat dengan $-\text{COO}^-$ sehingga Pb-EDTA dapat terperangkap dalam rongga poli(asam)akrilat yang mengakibatkan semakin banyak kompleks Pb-EDTA yang terserap dalam poli(asam)akrilat gel. Hal ini dikarenakan struktur dari poli(asam)akrilat gel hanya sebagian dari resin chelex-100 sehingga kemungkinan penyerapan Pb-EDTA lebih besar dibandingkan resin gel.

C_{DGT} terbesar didapat pada larutan pH 11,03 dengan perbandingan EDTA 1:3 karena pada pH 11 terbentuk fraksi EDTA Y^{4-} yang menyebabkan semakin meningkatnya kemampuan EDTA dalam mengikat ion Pb^{2+} sehingga semakin banyak kompleks PbY^{2-} yang terbentuk dan semakin sulit memasuki *diffusive* maupun poli(asam)akrilat gel karena ukurannya yang lebih besar. Hal ini terlihat jika dibandingkan pada pH 10,98 tanpa EDTA.

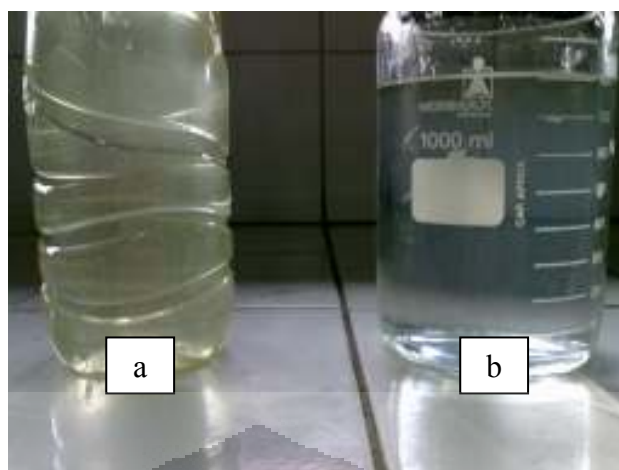
Pengaruh pH dan EDTA terhadap C_{DGT} yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 4.26 di bawah ini:



Gambar 4.26 Grafik C_{DGT} poli(asam)akrilat gel terhadap perubahan pH dan EDTA

4.7 Pengujian Unit DGT terhadap Sampel Perairan

Pengujian ini bertujuan untuk mengetahui kadar Pb^{2+} yang terdapat dalam suatu perairan sehingga dapat diaplikasikan langsung ke lingkungan. Sampel Perairan yang digunakan yaitu Perairan Danau Pusgiwa Universitas Indonesia. Sampel air yang diambil yaitu pada titik pertemuan Danau dengan Sungai yang mengalir dari Danau Samping Lapangan Hockey. Sampel ini diambil dengan botol air mineral pada beberapa titik yang diharapkan dapat mewakili sampel yang berada di sekitar danau tersebut. Botol air mineral dicuci terlebih dahulu oleh asam agar memurnikan botol sehingga meminimalisir kesalahan. Sampel air danau disaring dengan kertas saring agar dapat memisahkan kotoran sehingga hanya larutan jernih yang akan diuji. Sampel air danau dapat dilihat pada Gambar 4.27 :



Gambar 4.27 Sampel Air Danau (a : Sebelum disaring ; b : Setelah disaring)

Jika dilihat pada Gambar 4.27 terdapat perbedaan bahwa pada larutan a berwarna kuning agak keruh yang menandakan adanya berbagai pengotor. Hal ini berbeda dengan larutan b berwarna jernih yang mengindikasikan ion pengotor atau kotoran telah tertinggal dikertas saring sehingga dapat meminimalisir kesalahan dalam pengujian.

Dalam pengujian ini dilakukan pada resin Chelex-100 dan poli(asam)akrilat gel agar dapat membandingkan kemampuan mengikat logam Pb. Pengujian ini juga dilakukan dengan menambahkan konsentrasi Pb sebesar 5 mg/L ke dalam sampel air danau yang berbeda agar dapat dijadikan parameter. Konsentrasi DGT yang terikat baik pada resin maupun poli(asam)akrilat dapat dilihat pada Tabel 4.13 :

Tabel 4.13 : Data C_{DGT} pada aplikasi Lingkungan Perairan

Binding Layer	Variasi larutan	Konsentrasi awal terukur (mg/L)	Konsentrasi eluen ($\mu\text{g/L}$)	Massa (μg)	C_{DGT} ($\mu\text{g/mL}$)
Resin Chelex-100	air danau	0,6167	2500,0000	10,2188	0,5194
	air danau + Pb	1,6500	6000,0000	24,5250	1,2465
poli(asam)akrilat	air danau	0,7833	3416,6667	13,9656	0,7098
	air danau + Pb	1,4500	6500,0000	26,5688	1,3504

Berdasarkan data diatas, baik resin Chelex-100 maupun poli(asam)akrilat gel memiliki kemampuan untuk mengikat logam Pb. Dalam data tersebut, terlihat secara jelas bahwa sampel air danau tanpa penambahan zat Pb lebih kecil

dibandingkan dengan penambahan zat Pb baik dalam resin chelex maupun poli(asam)akrilat. Hal ini mengindikasikan bahwa logam Pb bebas yang terdapat dalam air danau lebih sedikit dibandingkan dengan penambahan zat Pb. Dapat juga dikatakan jika dalam sampel air danau tersebut terdapat ligan organik yang membentuk senyawa kompleks dengan logam Pb seperti asam humat atau asam fulvat, karena ukurannya besar sehingga sulit untuk melewati diffusive gel dan sulit terikat dengan resin chelex maupun poli(asam)akrilat gel. Jika dengan adanya penambahan zat Pb mengindikasikan data yang lebih besar, dapat diasumsikan bahwa logam Pb bebas lebih banyak yang terikat dengan resin chelex-100 maupun poli(asam)akrilat.



BAB 5 PENUTUP

5.1 Kesimpulan

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

- Resin Chelex-100 dan poli(asam)akrilat *binding gel* yang telah dibuat dapat menyerap logam Pb^{2+} serta resin dan poli(asam)akrilat gel tersebar secara homogen.
- Poli(asam)akrilat gel yang digunakan adalah poli(asam)akrilat gel dengan konsentrasi monomer asam akrilat 15%.
- Waktu optimum yang digunakan untuk mendapatkan konsentrasi DGT dengan *Chelex binding gel* yang mendekati konsentrasi larutan sebenarnya serta memenuhi syarat $90\% \pm 10\%$ adalah 24 jam.
- DGT dengan *binding gel* resin dapat mengukur logam Pb secara meningkat 95,96% dari konsentrasi awal 74,4234 mg/L yaitu sebesar 71,4192 mg/L.
- DGT dengan poli(asam)akrilat gel mengalami peningkatan hingga nilai maksimum ketika konsentrasi 4,7411 mg/L.
- DGT dengan menggunakan *binding gel* resin maupun poli(asam)akrilat, paling efektif digunakan pada larutan dengan pH 7, sedangkan DGT dengan resin Chelex masih dapat digunakan secara efektif pada larutan dengan pH lebih kecil dari 7 (kondisi asam).
- Dengan adanya EDTA konsentrasi Pb dalam DGT menjadi lebih kecil. Penurunan ini menandakan bahwa sebagian besar spesies logam Pb terikat sebagai kompleks Pb-EDTA, sehingga dengan ukuran molekul yang lebih besar sulit melewati *diffusive layer*.
- Aplikasi sampel lingkungan perairan menghasilkan konsentrasi Pb dalam DGT lebih kecil dibandingkan dengan adanya pengaruh penambahan zat Pb. Hal ini menandakan bahwa ada kemungkinan dalam sampel tersebut logam Pb telah terkompleks oleh ligan organik

sehingga memiliki ukuran molekul yang lebih besar dan sulit melewati *diffusive layer*.

5.2 Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya adalah :

- Perlu dilakukan modifikasi *binding gel* yang baru untuk meniru gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam resin chelex-100
- Perlu dilakukan dengan pengaruh ligan pengompleks lain terhadap pengikat logam Pb dengan teknik DGT.
- Perlu dilakukan studi lebih lanjut terhadap pengaruh suhu pada penyerapan logam di lingkungan.
- Perlu memvariasikan ketebalan *diffusive gel* untuk akurasi pengukuran dengan komponen DGT yang akan dibuat.
- Perlu dilakukan pengujian pada poli(asam)akrilat dalam bentuk garam natriumnya agar penyerapan logam lebih tinggi.

DAFTAR REFERENSI

- Anderson, S.L., Morel, et al. 1978. "Growth Limitation of a Coastal Diatom by Low Zinc Ion Activity". *Nature* 276: 70-72.
- Anderson, D. M. and F. M. M. Morel 1979. "Copper sensitivity of *Gonyaulax tamarensis*." *Limnol . Oceanogr.* 23: 283-295.
- Anonim. 2004. *Logam Pb terhadap Kerang Hijau*. Oktober 1, 2010.
<http://www.repository.usu.ac.id/2004/12/logam-Pb-terhadap-Kerang-Hijau.html>.
- Ayzei,D. 2000. "Structural Characterization of Complexes between Iminodiacetate Blocked on Styrene-Divinylbenzene Matrix (Chelex 100 Resin) and Fe(III), Cr(III), and Zn(II) in Solid Phase by Energy-Dispersive X-ray Diffraction". *Complesso UniVersitario di Monserrato, SS 554 BiVio per Sestu, 09042 Monserrato (CA), Italy*
- Bryan, G.W. 1976. "Heavy Metals Contamination in The Sea", in : Johnston. J. (ed) *Marine Pollution Academic Press, London* : p. 185-302.
- 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.
- Darmono.1995. *Logam dalam sistem Biologi Makhluk Hidup*. Jakarta : UI Press.
- Day dan Al Underwood .2001. *Analisis Kimia Kuantitatif Edisi Enam* .Jakarta: Erlangga
- Fleming, Ian; Williams. 1995. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*. London:Mc-Graw Hill Publishing Company
- Helmi, Fahrul. 2005. *Studi Pembentukan Senyawaan Kompleks Ion Logam Fe³⁺, Pb²⁺ dan Cu²⁺ dengan Asam Humat Mata Air Jambu Luwuk Ciawi*. Depok : Departemen Kimia UI.
- Hong Yien, Ngulen, et.al. 2007. "In Situ Metal Speciation Using A New Technique." *Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Technology*.

- <http://www.merck-chemicals.com/indonesia/n-n-n-n-tetramethyl-ethylenediamine-temed/> (Minggu, Jam 16.45 WIB, tanggal 20 november 2011)
- <http://www.merck-chemicals.com/indonesia/acrylic-acid/> (Minggu, Jam 16.45 WIB, tanggal 20 november 2011)
- <http://www.merck-chemicals.com/indonesia/acrylamide/> (Minggu, Jam 16.45 WIB, tanggal 20 november 2011)
- <http://www.merck-chemicals.com/indonesia/amonium-peroksodisulfat/> (Minggu, Jam 16.45 WIB, tanggal 20 november 2011)
- <http://www.merck-chemicals.com/indonesia/timbali-nitrat/> (Minggu, Jam 16.45 WIB, tanggal 20 november 2011)
- International Network for Acid Prevention (INAP). 2002. *Diffusive Gradients in Thin-films (DGT) : A Technique for Determining Bioavailable Metal Concentrations*.
- Jason, PP. 2004. "Activated Carbon and Some Application for The Remediation of Soil and Groundwater Pollution". <http://www.ceee.vt.edu/programareas> (20 desember 2011 pkl 14.00).
- Konrad, M. 2009, July. "Diffusion". Oktober 12, 2011. http://www.scienceisart.com/A_Diffus/DiffusMain_1.html
- Kustiawan, Denny . 2005. *Studi Adsorpsi Ion Cd²⁺ dan Pb²⁺ pada Permukaan Admisel Alumina-Natrium Dodesil Sulfat*. Depok : Departemen Kimia UI.
- Liu, Xiaoguang , et.al. 2007. "Preparation of poly(acrylamide-co-acrylic acid) aqueous latex dispersions using anionic polyelectrolyte as stabilizer". College of Material Science, Jilin University, Changchun 130023, China
- Li, W , H.Zhao*, S.Zhang. 2002. *Synthesis and Characterisation of a Polyacrylamide-Polyacrylic Acid Copolymer Hydrogel for Environmental Analysis of Cu and Cd*. School of Environmental and Applied Sciences, Faculty of Environmental Sciences : Australia.
- Li, Weijia, Peter R. Teasdale. 2003. *Application of a Poly(4-styrenesulfonate) Liquid Binding Layer for Measurement of Cu²⁺ and Cd²⁺ with the Diffusive Gradients in Thin Films Technique*. School of Environmental and Applied Sciences. Australia

- Meilina, Nadia. 2011. *Studi Pembuatan Perangkat DGT (Diffusive Gradient In Thin Film) dan Modifikasi Resin Gel Menggunakan Zeolit Alam Klinoptilolit Serta Aplikasinya pada Pengukuran Logam Labil Kadmium (II)*. Depok : Departemen Kimia UI.
- Noviantini, Ariana. 2007. *Spesiasi Logam Berat Pb dan Cr di Sedimen Muara Kamal, Muara Karang, dan Cengkareng Drain*. Depok: Universitas Indonesia.
- Pallar, H. 1994. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Rineka Cipta: Jakarta.
- Panjaitan, Doharman. 2010. Spesiasi Logam Berat Pb dan Cr dengan Metode Ekstraksi Bertahap dan Migrasinya Dari Sedimen Perairan Teluk Jakarta Menggunakan Metode Diffusive Gradient In Thin Film (DGT). Depok : Departemen Kimia UI.
- Purwaningsih, Ratna. 2003. *Kopolimerisasi Cangkok Asam Akrilat dan Akrilamida pada Film Polietilen Kerapatan Rendah (LDPE) dengan Inisiasi Peroksida In Situ*. Depok: Departemen Kimia UI
- Purwanti, Wiwit. 2011. *Studi Pembuatan Perangkat DGT (Diffusive Gradient In Thin Film) dan Modifikasi Resin Gel Menggunakan Kitosan Serta Aplikasinya pada Pengukuran Logam Labil Krom (III)*. Depok : Departemen Kimia UI.
- Saeful Bahri, Wahyu. 2010. Spesiasi Logam Berat Pb dan Cr dengan Metode Ekstraksi dan Migrasinya Dengan Diffusive Gradient In Thin Film (DGT) Dari Sedimen Perairan Teluk Jakarta. Depok : Departemen Kimia UI.
- Scally, S.; Davison, W.; Zhang, H., 2006. *Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films. Anal. Chim. Acta 558, 222-229.*
- Shi Q. and Jackowski G. 1998. One-dimensional polyacrylamide gel electrophoresis. In *Gel electrophoresis of proteins: A practical approach*, 3rd edition (ed. B.D. Hames), pp. 1–52. IRL Press/Oxford University Press, New York.
- Shriver and Atkins. 2002. *“Inorganic Chemistry Third Edition”*. The Rights Department, Oxford University Press.

- Silverstein. 1991. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Singapore : JohnWiley&Sons,Inc.
- Skoog, Douglas. 2004. *Fundamental of Analytical Chemistry Eight Edition*. Canada: Thomson Learning Academic Resource Centre
- 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.
- Steven, Malcolm P. 2001. *Kimia Polimer*. Jakarta : PT.Pertja.
- Sudjadi. 1985. *Penentuan Struktur Senyawa Organik*. Jakarta : Ghalia Indonesia
- Sunardi.2002 . *Analisis Fotometri*. Departemen Kimia. Depok: Departemen Kimia FMIPA UI .
- Susilawati. 2009. “*Studi Biosorpsi Ion Logam Cd (II) Oleh Biomassa Alga Hijau Yang Diimobilisasi Pada Silika Gel.*” Depok : Departemen Kimia UI.
- Sutamihardja, R.T.M., Adnan, K. dan Sanusi. (1982). *Perairan Teluk Jakarta Ditinjau dari Tingkat Pencemarannya*. Fakultas Pascasarjana, Jurusan PSL. IPB
- Weijia, Huijun, Peter, dan Richard. 2005. “*Metal Speciation Measurement by Diffusive Gradient In Thin Films Technique with Different Binding Phases*”. Environmental Science Program and Department of Chemistry, Universityof Manitoba, Winnipeg, Man., Canada R3T2N2.
- Weijia, Huijun, Peter, dan Feiyue. 2005. *Trace Metal Speciation Measurement in Water by The Liquid Binding Phase DGT Device*. Elsevier, Talanta 67, 571-578.
- Wulandari, wanti. 2007. “*Studi awal Pemanfaatan Alga Hijau dan Karakterisasinya Sebagai Biosorben Ion logam Cd²⁺, Zn²⁺ dan Cr²⁺*”. FMIPA Universitas Indonesia.
- Zhang, Hao and 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, Hao and Davison. 2003. "In Situ Trace Metal Speciation in Lake Surface Waters Using DGT, Dialysis, and Filtration". Environmental Sciences, IENS, Lancaster University, Lancaster LA1 4YQ, UK,
- 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, H. 2003. *DGT –for measurements in waters, soils and sediments*. 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.



LAMPIRAN

Lampiran 1. Perhitungan Data Hasil Percobaan pada Resin Gel

L.1.1. Uji Kemampuan Resin Gel

Larutan sampel : $4,9391 \text{ mg/L} = 4,9391 \times 10^{-3} \text{ mg/mL}$

dalam 10 mL larutan sampel terdapat :

$$4,9391 \times 10^{-3} \text{ mg/mL} \times 10 \text{ mL} = 0,0494 \text{ mg} = 49,3913 \text{ } \mu\text{g}$$

Jumlah massa logam yang diikat oleh 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 ($5,5 \times 10^{-5} \text{ L}$)

V_e : volume eluen HNO_3 1M ($2 \times 10^{-3} \text{ L}$)

f_e : faktor elusi logam (0,8)

sedangkan untuk menghitung efisiensi resin dihitung dengan rumus :

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

waktu (jam)	C.resin terukur (mg/L)	fp	Ce ($\mu\text{g/L}$)	M (μg)	efisiensi (%)
1	0,1913	10	1913,0435	4,9141	9,95
2	0,2957	10	2956,5217	7,5946	15,38
3	0,5565	10	5565,2174	14,2957	28,94
4	1,1391	10	11391,3043	29,2614	59,24

L.1.2 Uji Homogenitas Resin Gel

Komponen DGT yang digunakan mempunyai ukuran:

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

$$V_e = 3 \text{ mL} = 3 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$f_e = 0,8$$

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

$$V_g = \pi \times r^2 \times t = 0,00027 \text{ L}$$

$$A = \pi \times r^2 = 3,14 \text{ cm}^2$$

Untuk uji homogenitas dilakukan dengan waktu 24 jam = 86.400 detik

Konsentrasi DGT (CDGT) 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

t : waktu pengontakan.

suhu (°C)	waktu (jam)	Resin	C.awal terukur (mg/L)	C.akhir terukur (mg /L)	Fp	Ce (µg/L)	Massa (µg)	C _{DGT} (µg/mL)	C _{DGT} : C _{awal} (%)
28	24	1	6,0394	2,8110	10	28110,2362	114,9006	5,9947	99,26
28	24	2	6,1024	2,8268	10	28267,7165	115,5443	6,0282	98,79
28	24	3	6,0630	2,7874	10	27874,0157	113,9350	5,9443	98,04

L.1.3 Variasi waktu

suhu (°C)	waktu (jam)	C.awal terukur (mg/L)	C.akhir terukur (mg /L)	fp	Ce (µg/L)	Massa (µg)	C _{DGT} (µg/mL)	C _{DGT} : C _{awal} (%)
28	6	5,1811	1,4252	10	14251,9685	58,2549	3,0393	58,66
28	12	5,1654	1,6063	10	16062,9921	65,6575	3,4255	66,32
28	24	5,2598	2,4488	10	24488,1890	100,0955	5,2222	99,28

L.1.4 Variasi Konsentrasi

Waktu 24 jam ($t = 86.400$ detik)

suhu ($^{\circ}\text{C}$)	Konsentrasi (mg/L)	C.awal terukur (mg/L)	C.akhir terukur (mg /L)	Fp	Ce ($\mu\text{g/L}$)	Massa (μg)	C_{DGT} ($\mu\text{g/mL}$)	$C_{\text{DGT}}: C_{\text{awal}}$ (%)
28	1	1,0319	0,4681	10	4680,8511	19,1330	0,9982	96,73
28	1,5	1,3936	0,6383	10	6382,9787	26,0904	1,3612	97,67
28	3	2,9043	1,3085	10	13085,1064	53,4854	2,7905	96,08
28	4	4,0000	1,7766	10	17765,9574	72,6184	3,7887	94,72
28	7	6,2340	2,6596	10	26595,7447	108,7101	5,6717	90,98
28	10	12,0745	5,1809	10	51808,5106	211,7673	11,0484	91,50
30	25	26,1606	0,6000	100	60000,0000	245,2500	12,1521	46,45
30	50	47,2628	1,7818	100	178175,1825	728,2911	36,0866	76,35
30	100	74,4234	3,5263	100	352627,7372	1441,3659	71,4192	95,96

L.1.5 Variasi pH

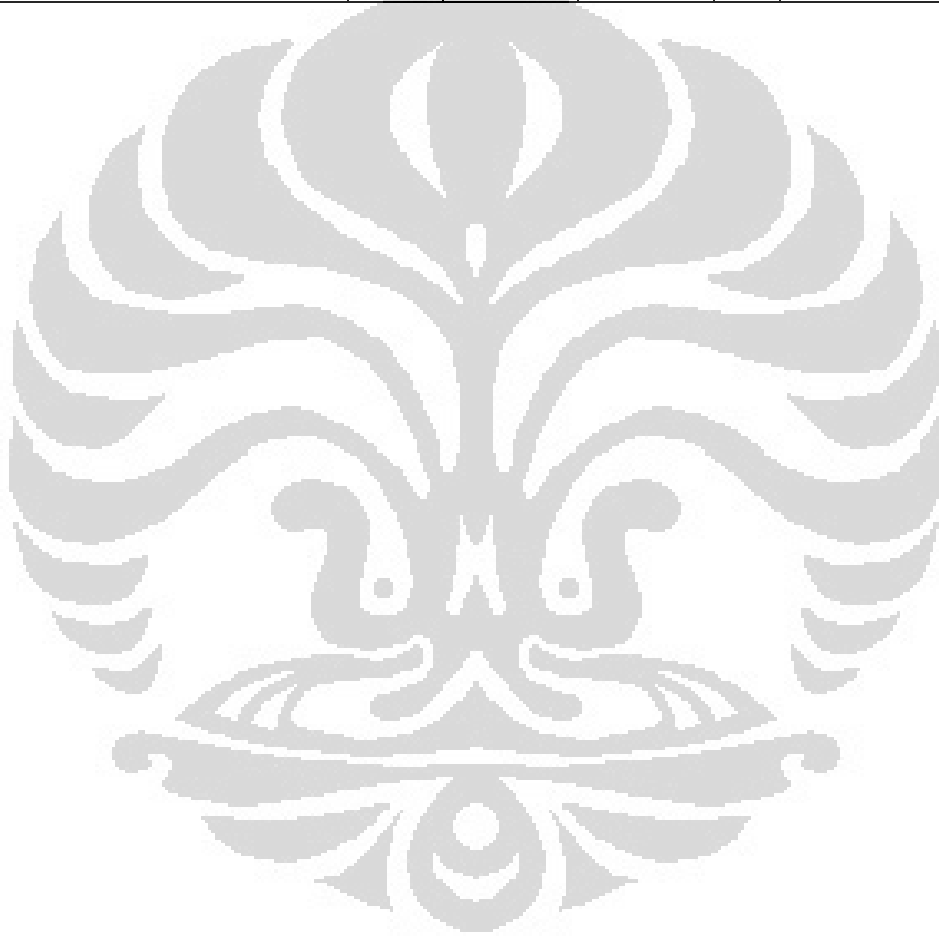
Waktu 24 jam ($t = 86.400$ detik)

variasi pH	suhu ($^{\circ}\text{C}$)	C.awal terukur (mg/L)	C.akhir terukur (mg /L)	Fp	Ce ($\mu\text{g/L}$)	Massa (μg)	C_{DGT} ($\mu\text{g/mL}$)
2,01	29	5,1282	1,0598	10	10598,2906	43,3205	2,2019
3,99	29	5,1197	0,8034	10	8034,1880	32,8397	1,6692
7,02	29	5,0256	2,3504	10	23504,2735	96,0737	4,8832
11,01	29	2,6923	0,2991	10	2991,4530	12,2276	0,6215

L.1.6 Variasi pH dan EDTA

Waktu 24 jam ($t = 86.400$ detik)

variasi pH dan perbandingan EDTA	suhu ($^{\circ}\text{C}$)	C.awal terukur (mg/L)	C.akhir terukur (mg/L)	Fp	Ce ($\mu\text{g/L}$)	Massa (μg)	C_{DGT} ($\mu\text{g/mL}$)
pH 2,03 perbandingan 1:1	29	4,9191	0,2023	10	2023,1214	8,2695	0,4203
pH 2,03 perbandingan 1:3	29	4,9769	0,1156	10	1156,0694	4,7254	0,2402
pH 10,98 perbandingan 1:1	29	4,9017	0,0578	10	578,0347	2,3627	0,1201
pH 10,98 perbandingan 1:3	29	4,8382	0,0405	10	404,6243	1,6539	0,0841



Lampiran 2. Perhitungan Data Hasil Percobaan pada Poly(acrylic acid) Gel

L.2.1. Uji Kemampuan Poly(acrylic acid) Gel

Larutan sampel : $4,9391 \text{ mg/L} = 4,9391 \times 10^{-3} \text{ mg/mL}$

dalam 10 mL larutan sampel terdapat :

$$4,9391 \times 10^{-3} \text{ mg/mL} \times 10 \text{ mL} = 0,0494 \text{ mg} = 49,3913 \text{ } \mu\text{g}$$

Jumlah massa logam yang diikat oleh 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 ($5,5 \times 10^{-5} \text{ L}$)

V_e : volume eluen HNO_3 1M ($2 \times 10^{-3} \text{ L}$)

f_e : faktor elusi logam (0,8)

sedangkan untuk menghitung efisiensi resin dihitung dengan rumus :

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

Poly(acrylic acid) gel 5%					
waktu (jam)	C.resin terukur (mg/L)	fp	C_e ($\mu\text{g/L}$)	Massa (μg)	efisiensi (%)
1	0,0435	10	434,7826	1,1168	2,26
2	0,6261	10	6260,8696	16,0826	32,56
3	0,9739	10	9739,1304	25,0174	50,65
4	0,9217	10	9217,3913	23,6772	47,94

Poly(acrylic acid) gel 10%					
waktu (jam)	C.resin terukur (mg/L)	fp	Ce (µg/L)	Massa (µg)	efisiensi (%)
1	0,7739	10	7739,1304	19,8799	40,25
2	1,2696	10	12695,6522	32,6120	66,03
3	0,5130	10	5130,4348	13,1788	26,68
4	1,0870	10	10869,5652	27,9212	56,53

Poly(acrylic acid) gel 15%					
waktu (jam)	C.resin terukur (mg/L)	fp	Ce (µg/L)	Massa (µg)	efisiensi (%)
1	0,4348	10	4347,8261	11,1685	22,61
2	0,6609	10	6608,6957	16,9761	34,37
3	0,9130	10	9130,4348	23,4538	47,49
4	1,0609	10	10608,6957	27,2511	55,17

Poly(acrylic acid) gel 20%					
waktu (jam)	C.resin terukur (mg/L)	fp	Ce (µg/L)	Massa (µg)	efisiensi (%)
1	0,7913	10	7913,0435	20,3266	41,15
2	0,1043	11	1043,4783	2,6804	5,43
3	0,1217	12	1217,3913	3,1272	6,33
4	1,0957	13	10956,5217	28,1446	56,98

L.2.2 Uji Homogenitas Poli(asam)akrilat Gel

Komponen DGT yang digunakan mempunyai ukuran:

$$t_{\text{poli(asam)akrilat}} = 0,055 \text{ cm} ; r_{\text{poli(asam)akrilat}} = 1,25 \text{ cm}$$

$$V_e = 3 \text{ mL} = 3 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$f_e = 0,8$$

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

$$V_g = \pi \times r^2 \times t = 0,00027 \text{ L}$$

$$A = \pi \times r^2 = 3,14 \text{ cm}^2$$

Untuk uji homogenitas dilakukan dengan waktu 24 jam = 86.400 detik

Konsentrasi DGT (CDGT) 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

t : waktu pengontakan.

waktu (jam)	suhu ($^{\circ}$ C)	<i>Poly(acrylic acid)</i>	C.awal terukur (mg/L)	C.akhir terukur (mg /L)	Fp	Ce (μ g/L)	Massa (μ g)	C _{DGT} (μ g/L)
24	28	1	4,2589	0,8063	10	8062,5000	32,9555	1,7194
24	28	2	4,5893	0,8089	10	8089,2857	33,0650	1,7251
24	28	3	4,3036	0,7920	10	7919,6429	32,3715	1,6889

L.2.3 Variasi waktu

suhu ($^{\circ}$ C)	waktu (jam)	C.awal terukur (mg/L)	C.akhir terukur (mg /L)	Fp	Ce (μ g/L)	Massa (μ g)	C _{DGT} (μ g/L)	C _{DGT} : C _{awal} (%)
28	6	4,2143	0,6009	10	6008,9286	24,5615	1,2814	30,41
28	12	4,4375	0,6518	10	6517,8571	26,6417	1,3900	31,32
28	24	4,2500	0,8964	10	8964,2857	36,6415	1,9117	44,98

L.2.4 Variasi Konsentrasi

Waktu 24 jam ($t = 86.400$ detik)

konsentrasi (mg/L)	suhu ($^{\circ}\text{C}$)	C.awal terukur (mg/L)	C.akhir terukur (mg /L)	Fp	Ce ($\mu\text{g/L}$)	Massa (μg)	C_{DGT} ($\mu\text{g/mL}$)
1	28	0,8917	0,3833	10	3833,3333	15,6688	0,7964
1,5	28	1,6917	0,7417	10	7416,6667	30,3156	1,5409
4	28	3,6786	1,0357	10	10357,1429	42,3348	2,2087
5	28	4,7411	1,1607	10	11607,1429	47,4442	2,4753
10	28	9,7946	0,6696	10	6696,4286	27,3717	1,4280

L.2.5 Variasi pH

Waktu 24 jam ($t = 86.400$ detik)

variasi pH	suhu ($^{\circ}\text{C}$)	C.awal terukur (mg/L)	C.akhir terukur (mg /L)	Fp	Ce ($\mu\text{g/L}$)	Massa (μg)	C_{DGT} ($\mu\text{g/L}$)
2,06	29	7,5547	0,8832	10	8832,1168	36,1013	1,8349
4,04	29	7,6934	0,8978	10	8978,1022	36,6980	1,8653
7,06	29	6,4745	1,2263	10	12262,7737	50,1241	2,5477
10,98	29	1,7956	0,5547	10	5547,4453	22,6752	1,1525

L.2.6 Variasi pH dan EDTA

Waktu 24 jam ($t = 86.400$ detik)

variasi pH dan perbandingan EDTA	suhu ($^{\circ}\text{C}$)	C.awal terukur (mg/L)	C.akhir terukur (mg/L)	Fp	Ce ($\mu\text{g/L}$)	Massa (μg)	C_{DGT} ($\mu\text{g/mL}$)
pH 2,04 perbandingan 1:1	29	4,9786	0,3643	10	3642,8571	14,8902	0,7568
pH 2,04 perbandingan 1:3	29	4,9857	0,4429	10	4428,5714	18,1018	0,9201
pH 11,03 perbandingan 1:1	29	5,2143	0,3714	10	3714,2857	15,1821	0,7717
pH 11,03 perbandingan 1:3	29	5,2214	0,5357	10	5357,1429	21,8973	1,1130

Lampiran 3. Sampel lingkungan Perairan

L.3.1 Resin Chelex-100

Variasi larutan	suhu (°C)	C.awal terukur (mg/L)	C.akhir terukur (mg /L)	Fp	Ce (µg/L)	Massa (µg)	C _{DGT} (µg/mL)
air danau	29	0,6167	0,2500	10	2500,0000	10,2188	0,5194
air danau + Pb	29	1,6500	0,6000	10	6000,0000	24,5250	1,2465

L.3.2 Poli(asam)akrilat

Variasi larutan	suhu (°C)	C.awal terukur (mg/L)	C.akhir terukur (mg /L)	Fp	Ce (µg/L)	Massa (µg)	C _{DGT} (µg/mL)
air danau	29	0,7833	0,3417	10	3416,6667	13,9656	0,7098
air danau + Pb	29	1,4500	0,6500	10	6500,0000	26,5688	1,3504

Lampiran 4. Perhitungan Standar Deviasi dan %RSD Resin Gel dan Poli(asam)akrilat Gel

Untuk mencari nilai standar deviasi harus diketahui nilai \bar{x} terlebih dahulu.

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

$$d_{\text{rata-rata}} = \frac{\sum |X_i - \bar{x}|}{n}$$

Standar deviasi, s :

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

Deviasi rata-rata relatif, %RSD :

$$\%RSD = \frac{d_{\text{rata-rata}}}{\bar{x}} \times 100$$

Chelex binding gel

DGT	C_{DGT} (x_i)	\bar{x}	$x_i - \bar{x}$	$ x_i - \bar{x} $	$ x_i - \bar{x} ^2$
1	5,9947	5,9891	0,0056	0,0056	0,00003136
2	6,0282		0,0391	0,0391	0,00152881
3	5,9443		-0,0448	0,0448	0,00200704
Jumlah				0,0895	0,00356721
Deviasi rata-rata					0,0298
Standar deviasi					0,0422
% RSD					0,4981

Poli(asam)akrilat 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	1,7194	1,7111	0,0083	0,0083	0,00006889
2	1,7251		0,0140	0,0140	0,000196
3	1,6889		-0,0222	0,0222	0,00049284
Jumlah				0,0445	0,00075773
Deviasi rata-rata					0,0148
Standar deviasi					0,0195
% RSD					0,8649

