



UNIVERSITAS INDONESIA

**PENGEMBANGAN METODE DGT (*DIFFUSIVE GRADIENT
IN THIN FILM*) DENGAN *BINDING GEL* TITANIUM
DIOKSIDA UNTUK PENGUKURAN FOSFAT DI
LINGKUNGAN**

SKRIPSI

**INNA HUSNA
0806326771**

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



UNIVERSITAS INDONESIA

**PENGEMBANGAN METODE DGT (*DIFFUSIVE GRADIENT
IN THIN FILM*) DENGAN *BINDING GEL* TITANIUM
DIOKSIDA UNTUK PENGUKURAN FOSFAT DI
LINGKUNGAN**

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

**INNA HUSNA
0806326771**

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

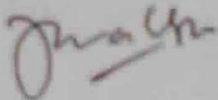
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Inna Husna

NPM : 0806326771

Tanda Tangan : 

Tanggal : 4 Juli 2012

HALAMAN PENGESAHAN

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Inna Husna
NPM : 0806326771
Program Studi : Kimia
Judul Skripsi : Pengembangan Metode DGT (*Diffusive Gradient in Thin Film*) dengan *Binding Gel* Titanium Dioksida untuk Pengukuran Fosfat di Lingkungan

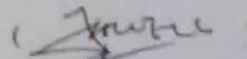
Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

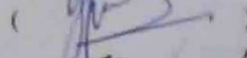
Pembimbing : Asep Saefumillah, Ph.D.



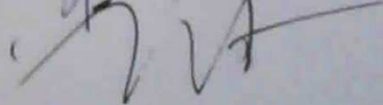
Penguji : Dr. Jarnuzi Gunlazuardi



Penguji : Dr. Helmiyati



Penguji : Dr. Emil Budianto



Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 4 Juli 2012

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

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

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

Nama	Inna Husna
NPM	0806326771
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 :

Pengembangan Metode DGT (*Diffusive Gradient in Thin Film*) dengan *Bonding Gel* Titanium Dioksida untuk Pengukuran Fosfat di Lingkungan

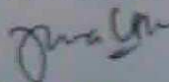
berserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di Depok

Pada tanggal : 4 Juli 2012

Yang menyatakan



(Inna Husna)

KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Allah SWT yang telah memberikan rahmat, hidayah dan kasih sayang-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan tugas skripsi ini tepat pada waktunya. Skripsi yang berjudul “Pengembangan Metode DGT (*Diffusive Gradient in Thin Film*) dengan *Binding Gel* Titanium Dioksida untuk Pengukuran Fosfat di Lingkungan” 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 dalam tugas ini. Terima kasih atas waktu, kesabaran, segala pemikiran-pemikirannya.
2. Dra. Tresye Utari, M.Si., selaku koordinator penelitian yang telah membantu dan membimbing peneliti.
3. Dr. Ir. Antonius Herry Cahyana selaku pembimbing akademis yang telah membantu memberi saran selama kegiatan akademis perkuliahan.
4. Dr. Ridla Bakri selaku ketua Departemen Kimia UI, Dra.Sri Handayani, M.Biomed selaku Pembimbing Akademik, dan seluruh dosen kimia yang telah memberikan ilmu.
5. Bapak dan Ibu dosen Departemen Kimia yang telah memberikan bekal ilmu selama masa perkuliahan.
6. Mbak Ina, Mbak Cucu, Pak Hedi, Pak Sutrisno, Pak Amin, dan seluruh staff Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia yang telah banyak membantu selama ini.
7. Ayahanda Nazwir dan Ibunda Yommiza yang selalu menjadi sumber semangat, adikku tersayang, Ian Anshari atas dukungan dan doanya.
8. Paviliyanti Juwita, yang telah membantu dan memberikan pengarahan dalam penelitian yang penulis lakukan.
9. Helen, Tina, dan Pandu sebagai rekan satu pembimbing yang sama-sama menghadapi susah senangnya satu semester penelitian ini.

10. Sahabat-sahabat baik; Esti, Asef, Dea, Ninit, dan Tata, yang mewarnai hidup saya selama masa-masa perkuliahan. Terima kasih atas kebaikan-kebaikan selama (kurang lebih) empat tahun yang begitu berkesan serta dukungannya.
11. Bu Arnoviza yang tetap memberi semangat, dukungan, dan nasehat walaupun sudah lama tak bertemu. *Ms. Ve dan Ms. No, thank you for such sweet support and your way to boost my mood that help me the most, you are truly the best. Friend and also sister, Adachi a big thanks for giving all good advices about life and friends.*
12. Mika, Rasti, One, dan Dewi yang banyak memberikan bantuan saran dan tenaga sewaktu di lab. Maaf sudah sering menyusahkan dan terima kasih telah menolong penulis walaupun di tengah kerepotan.
13. Vina dan Budi, teman sesama perantau yang banyak membantu dan mengobati kerinduan akan rumah di kampung halaman.
14. Rekan-rekan selama penelitian baik di lantai 3 maupun lantai 4 yang menemani penulis selama penelitian melewati suka dan duka.
15. Seluruh teman-teman Kimia angkatan 2008 yang tidak bisa disebutkan satu-persatu, terima kasih tak terhingga.
16. Semua pihak yang secara langsung maupun tidak langsung telah membantu saya selama penelitian

Saya berharap semua kebaikan pihak yang tersebut di atas dibalas oleh Allah SWT. 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. Semoga skripsi ini dapat bermanfaat.

Penulis

2012

ABSTRAK

Nama : Inna Husna
Program Studi : Kimia
Judul : Pengembangan Metode DGT (*Diffusive Gradient in Thin Film*) dengan *Binding Gel* Titanium Dioksida untuk Pengukuran Fosfat di Lingkungan

Tingginya input fosfor sebagai fosfat ke dalam sistem akuatik mengakibatkan eutrofikasi yang berujung pada terjadinya *algae blooming*. Oleh karena itu diperlukan pengukuran fosfat. Karena interaksi yang dinamis dari spesies fosfat di sistem alam, maka konsentrasi spesies dapat berubah pada saat penyimpanan sampel, sehingga analisis yang akurat sulit dicapai kecuali dilakukan secara in-situ. Teknik *diffusive gradient in thin film* (DGT) merupakan salah satu metode pengukuran in-situ yang dikembangkan untuk pengukuran fosfat. Teknik DGT diteliti menggunakan binding gel TiO_2 . Metode baru ini memperkenalkan penggunaan TiO_2 hasil sintesis melalui metode sol-gel (sebelumnya digunakan adsorben berbasis titanium dioksida, Metsorb). Metode DGT- TiO_2 dibandingkan dengan DGT-ferrihidrit yang keduanya dicetak dalam lembaran gel poliakrilamida. Gel ferrihidrit dielusi menggunakan H_2SO_4 0.25 N sesuai dengan prosedur standar oleh Hao Zhang, sedangkan gel TiO_2 dielusi dengan NaOH 1 M. Kapabilitas kedua binding gel diamati setelah perendaman selama 24 jam pada suhu 28°C sambil diaduk dengan *stirrer* dalam larutan fosfat ($\text{P-PO}_4^{3-}=0.5\text{-}5$ ppm). Kapabilitas binding gel TiO_2 diketahui lebih tinggi dibanding gel ferrihidrit dengan hasil $C_{\text{DGT-TiO}_2}:C_{\text{Awal}}$ adalah 90-95%, sedangkan $C_{\text{DGT-Ferr}}:C_{\text{Awal}}$ sekitar 65-75%. Penelitian ini juga menunjukkan bahwa adanya *phytic acid* dalam larutan mempengaruhi jumlah total fosfat yang terikat pada binding gel TiO_2 .

Kata kunci:

difusi, fosfat, ferrihidrit, teknik DGT, TiO_2 , spesiasi

xiv + 72 : 33 gambar; 15 tabel; 6 lampiran
Daftar Pustaka : 35 (1990-2011)

ABSTRACT

Name : Inna Husna
Study Program : Chemistry
Title : Development of Titanium Dioxide-Based DGT
(Diffusive Gradient in Thin Film) Technique for
Phosphate Measurement

Highly input of phosphorus (P) as phosphate in aquatic system resulting eutrophication that lead to *algae* blooming. That is why the measurement of phosphate is in need. Due to the dynamic interaction of phosphorus species in natural system, the concentration of species may change when samples are stored. Therefore the accurate analysis is difficult to attain unless it is done in-situ. Diffusive gradient in thin film (DGT) technique is one of the in-situ measurements that has been developed for phosphate measurement. DGT technique was investigated using TiO_2 binding gel. This new method introduces the using of TiO_2 synthesized via sol-gel method instead of the commercially available titanium dioxide based adsorbent (Metsorb). TiO_2 -DGT method is compared to the well-established ferrihydrit DGT which both cast within polyacrylamide gel. Ferrihydrit gel is eluted with H_2SO_4 as established in the DGT standard by Hao Zhang, and as for the TiO_2 gel is eluted with NaOH 1 M. Capabilities of both binding gels were observed during 24 hours at 28°C stirring in phosphate solution ($\text{P-PO}_4^{3-}=0.5\text{-}5$ ppm). The binding capabilities of TiO_2 as the binding gel is reported higher than ferrihydrite gel as the $C_{\text{DGT-TiO}_2}:C_{\text{Start}}$ is 90-95% whereas $C_{\text{DGT-Ferr}}:C_{\text{Start}}$ is 65-75%. This research figured out that the existence of *phytic acid* in phosphate solution stirred for C_{DGT} phosphate measurement affect the total amount of phosphate bind onto TiO_2 gel.

Key words:

Diffusive gel, phosphate, ferrihydrit, TiO_2 , DGT technique, speciation

xiv + 72 : 33 pictures; 15 tables; 6 attachments
Bibliography : 35 (1990-2011)

DAFTAR ISI

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI	iv
KATA PENGANTAR.....	v
ABSTRAK.....	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
BAB 1 PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Ruang Lingkup Penelitian.....	4
1.4 Hipotesis	4
1.5 Tujuan Penelitian.....	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Kimia Perairan dan Pencemaran Air	5
2.2 Fosfat	6
2.2.1 Posisi Fosfat di Lingkungan	6
2.3 Eutrofikasi.....	10
2.4. Teknik DGT (Diffusive Gradient in Thin Layer).....	13
2.4.1 Prinsip dan Perangkat DGT	13
2.4.2 Kapabilitas DGT untuk Sampel Air	15
2.4.3 Pengukuran Fosfat dengan DGT.....	16
2.5 Ferrihidrit	20
2.6 Titanium Dioksida dan Metode Sintesis Sol-Gel.....	21
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN	25
3.1 Alat dan Bahan	25
3.1.1 Alat-alat yang digunakan adalah:.....	25
3.2 Prosedur Penelitian	26
3.2.1 Pembuatan Larutan Gel	26
3.2.2 Pembuatan Diffusive Gel.....	26

3.2.3	Preparasi Ferrihidrit.....	27
3.2.4	Preparasi TiO ₂ melalui Metode Sol-Gel	27
3.2.5	Preparasi Gel-Oksida (Ferrihidrit dan TiO ₂)	27
3.2.6	Pemasangan Komponen DGT dan Pengujian dalam Larutan Fosfat	28
3.2.7	Uji Homogenitas <i>Binding Gel</i>	28
3.2.8	Uji Akumulasi Fosfat serta Pengaruh pH.....	28
3.2.9	Uji Pengaruh Organofosfat terhadap Pengikatan Fosfat oleh DGT	29
3.2.10	Analisis P	29
BAB 4	HASIL DAN PEMBAHASAN	30
4.1	Preparasi Ferrihidrit.....	30
4.2	Preparasi TiO ₂ Metode Sol-Gel.....	30
4.3	Pembuatan Perangkat DGT	33
4.4	Karakterisasi Ferrihidrit dan TiO ₂ Hasil Sintesis	39
4.5	Karakterisasi Diffusive Gel dan Binding Gel	41
4.6	Pengujian DGT-Ferrihidrit.....	42
4.6.1	Uji Kemampuan Binding Gel Ferrihidrit.....	43
4.6.2	Uji Homogenitas DGT-Ferrihidrit	44
4.6.3	Uji Pengaruh Variasi Konsentrasi P terhadap Konsentrasi DGT Terukur	45
4.6.4	Uji Pengaruh pH terhadap Konsentrasi DGT terukur	46
4.7	Pengujian DGT-TiO ₂	48
4.7.1	Uji Kemampuan Binding Gel TiO ₂	49
4.7.2	Uji Homogenitas DGT-TiO ₂	51
4.7.3	Uji Pengaruh Konsentrasi P terhadap C _{DGT}	52
4.7.4	Uji Pengaruh pH terhadap C _{DGT}	53
4.8	Pengaruh <i>Phytic acid</i> terhadap Pengikatan P oleh DGT-TiO ₂	54
BAB 5	KESIMPULAN DAN SARAN	59
5.1	Kesimpulan	59
5.2	Saran	59
	DAFTAR REFERENSI	60
	LAMPIRAN	63

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Perpindahan fosfor di lingkungan (Sumber: <i>Livestock and Poultry Environmental Stewardship Curriculum</i>)	7
Gambar 2.2 Skema Siklus Fosfat (Manahan, 1994)	9
Gambar 2.3 Proses eutrofikasi (Sumber: http://www.europe.eu.int)	11
Gambar 2.4 Dalam kurun waktu tertentu, suatu sumber air (danau) akan menghasilkan sedimen melalui proses alami (kiri). Peningkatan nutrisi akan mempercepat proses tersebut, memenuhi danau dengan sedimen dan alga hanya dalam beberapa tahun (kanan)	12
Gambar 2.5 Bagian-bagian utama perangkat DGT	14
Gambar 2.6 Skema susunan DGT Probe	15
Gambar 2.7. Skema yang menunjukkan gradient konsentrasi yang melalui sistem perangkat DGT	17
Gambar 2.8 Struktur Kristal TiO_2 : (a) Brookite, (b) Anatase, (c) Rutil (Sumber: http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html)	22
Gambar 2.9 Skema umum proses pembuatan sol gel (Sumber: Seminar Rekayasa Kimia dan Proses, 2010)	23
Gambar 4.1 Hasil Ferrihidrit dalam bentuk <i>slurry</i>	30
Gambar 4.2 a. Sol TiO_2 , b. Gel TiO_2 , c. Padatan TiO_2 setelah kalsinasi	32
Gambar 4.3 Cetakan yang digunakan untuk pembuatan diffusive dan binding gel	34
Gambar 4.4 Diffusive gel setelah pemanasan	35
Gambar 4.5 a. Ferrihidrit gel, b. TiO_2 gel	36
Gambar 4.6. a. Permukaan gel ferrihidrit, b. Permukaan gel TiO_2	36
Gambar 4.7 Grafik Analisis Kualitatif SEM-EDS	37
Gambar 4.8 Bagan ilustrasi bagian-bagian perangkat DGT serta gambar bentuk perangkat DGT	39
Gambar 4.9 Pola difraksi TiO_2 hasil sintesis dengan metode sol gel	39
Gambar 4.10 Spektrum FTIR Diffusive Gel	41
Gambar 4.11 a. Struktur Akrilamida, b. Struktur Poliakrilamida	42
Gambar 4.12 Spektrum FTIR Binding Gel a. TiO_2 gel, b. Ferrihidrit gel	42
Gambar 4.13 Hubungan antara efisiensi penyerapan fosfat pada ferrihidrit gel terhadap waktu	44
Gambar 4.14 Grafik uji homogenitas ferrihidrit gel	45
Gambar 4.15 Grafik C_{DGT} terhadap Konsentrasi Fosfat	46
Gambar 4.16 Grafik Hubungan pH dan $C_{\text{DGT}}:C_{\text{awal}}$	47
Gambar 4.17 Spesiasi Fosfat sebagai fungsi pH	48
Gambar 4.18 Hubungan antara penyerapan fosfat terhadap waktu untuk ferrihidrit dan TiO_2 gel	49
Gambar 4.19 Diagram berbagai kompleks permukaan. a. kompleks outer-sphere, b. kompleks inner-sphere (monodentat dan bidentat) (Sumber: McBride, 1994)	50
Gambar 4.20 Grafik uji homogenitas TiO_2 gel	52
Gambar 4.21 Kurva hubungan konsentrasi DGT terhadap konsentrasi P antara metode DGT-ferrihidrit dengan DGT- TiO_2	53
Gambar 4.22 Kurva pengaruh pH terhadap C_{DGT}	54

Gambar 4.23 Struktur inositol heksafosfat (<i>phytic acid</i>) (Sumber: B.B. Johnson, <i>et al</i> , 2012)	55
Gambar 4.24 Perbandingan massa P pada larutan ortofosfat dan campuran (ortofosfat+ <i>phytic acid</i>)	57

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Koefisien Difusi H_2PO_4^- dalam <i>diffusive gel</i> DGT pada berbagai suhu	18
Tabel 2.2 Parameter proses sol gel (Widodo, 2010)	24
Tabel 4.1 Persentase semi kuantitatif gel ferrihidrit	38
Tabel 4.2 Persentase semi kuantitatif gel TiO_2	38
Tabel 4.3 Data X-ray difraksi TiO_2 standar (Burdett, J.K., <i>et al.</i> : 1987) dengan sintesis	40
Tabel 4.4 Uji kemampuan binding gel ferrihidrit	43
Tabel 4.5 Uji homogenitas gel ferrihidrit dalam perangkat DGT	44
Tabel 4.6 Uji pengaruh konsentrasi terhadap C_{DGT}	45
Tabel 4.7 Uji pengaruh pH terhadap C_{DGT}	47
Tabel 4.8 Uji kemampuan binding gel TiO_2	49
Tabel 4.9 Uji homogenitas binding gel TiO_2	51
Tabel 4.10 Uji pengaruh konsentrasi terhadap C_{DGT}	52
Tabel 4.11 Uji Pengaruh pH terhadap C_{DGT}	53
Tabel 4.12 Data C_{DGT} fosfat dari larutan fosfat (ortofosfat dan <i>phytic acid</i>)	56
Tabel 4.13 Data fosfat total (ortofosfat dan <i>phytic acid</i>) dalam larutan awal dan elusi	57

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 Data Hasil XRD TiO_2 Hasil Sintesis melalui Metode Sol-Gel.....	64
Lampiran 2 Perhitungan Data Hasil Percobaan pada Ferrihidrit Gel	65
Lampiran 3 Perhitungan Data Hasil Percobaan pada TiO_2 Gel.....	67
Lampiran 4 Perhitungan dan Data Hasil Percobaan TiO_2 dengan Ortofosfat dan <i>Phytic Acid</i>	69
Lampiran 5 Perhitungan Standar Deviasi dan %RSD Ferrihidrit dan TiO_2 Gel ...	70
Lampiran 6 Perhitungan LOD (<i>Limit of Detection</i>) dan LOQ (<i>Limit of</i> <i>Quantitation</i>)	72

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Fosfor merupakan makronutrien penting bagi tumbuhan dan hewan serta komponen krusial bagi DNA, RNA, ATP, dan fosfolipid (Schlesinger, 1991). DNA dan RNA berperan penting menyimpan informasi genetika. Sedangkan ATP dibutuhkan dalam tranfer energi dalam proses metabolisme dalam tubuh manusia. Di sisi lain, siklus biogeokimia menempatkan fosfat sebagai faktor penting dan sering menjadi nutrien pembatas di ekosistem perairan air tawar maupun air laut (Reddy, *et al.*, 1999).

Seiring dengan perkembangan teknologi, deposit geologi bukan lagi satu-satunya sumber fosfor mengingat limbah cair industri, limbah rumah tangga dan *leaching* dari pertambangan ataupun pertanian juga menjadi sumber bagi jumlah fosfor di perairan. Sebagai nutrien penting, rendahnya jumlah fosfor pada sistem pertanian akan menyebabkan permasalahan rendahnya produksi dan gagal panen. Namun sebaliknya, keberadaannya dalam jumlah banyak pun dapat berujung pada permasalahan lingkungan air.

Sebuah percobaan berskala besar yang pernah dilakukan pada tahun 1968 terhadap Lake Erie di Amerika Serikat membuktikan bahwa bagian danau yang ditambahkan karbon dan nitrogen tidak mengalami fenomena eutrofikasi selama delapan tahun pengamatan. Akan tetapi, bagian danau lainnya yang ditambahkan fosfor (dalam bentuk fosfat) -selain penambahan karbon dan nitrogen- ternyata mengalami eutrofikasi. Terbukti bahwa fosfat merupakan penyebab utama terjadinya eutrofikasi di perairan.

Eutrofikasi merupakan fenomena tingginya kadar fosfat (nutrien pembatas) dalam sistem akuatik. Fenomena ini kemudian dapat mengarah pada peledakan pertumbuhan alga yang akan mengubah fisik danau baik dari segi bau maupun warna sehingga mengurangi nilai estetika. Alga juga dapat menghasilkan senyawa toksik yang membahayakan biota perairan. Tingginya populasi alga di

perairan akan menjadi masalah saat alga mati dan harus didekomposisi oleh bakteri dekomposer. Untuk dekomposisi alga yang telah mati dalam jumlah banyak akan dibutuhkan jumlah oksigen yang tinggi dan tentunya mengurangi jumlah oksigen terlarut hingga akhirnya menyebabkan kematian biota lainnya. Hasilnya, ekosistem perairan mengalami kerusakan.

Permasalahan yang ditimbulkan oleh kelebihan fosfat di sistem akuatik menunjukkan betapa pentingnya kontrol terhadap fosfat di perairan. Salah satu langkah kontrol yang dilakukan adalah melalui pengukuran fosfat di lingkungan perairan. Akan tetapi, pengukuran fosfat juga menghadapi permasalahan seperti pengambilan sampel. Saat penyimpanan sampel biasanya dibutuhkan perlakuan tertentu untuk mengawetkan atau menyesuaikan kondisi laboratorium dengan di lapangan. Sementara itu, perlakuan yang tidak tepat dapat mengubah komposisi awal sampel.

Pada pengukuran ortofosfat, kemungkinan juga terukur berbagai polifosfat, organofosfat dan ortofosfat lainnya yang terikat pada koloid permukaan. Jika dapat tersaring, maka spesi tersebut dikenal sebagai *filterable reactive phosphate* (FRP) atau fosfat reaktif tersaring (S.E. Allen, 1989). Konsentrasi masing-masing spesi sangat mudah berubah, sehingga kemungkinan terjadi kesalahan setelah penyimpanan akan cukup besar. Oleh karena, itu dibutuhkan suatu metode monitoring yang sederhana yang dapat menentukan jumlah spesi tertentu dengan jelas secara in-situ.

Pada tahun 1993, Bill Davison dan Hao Zhang menemukan metode analisis dengan menggunakan DGT (*Diffusive Gradient in Thin Film*). Teknik ini ditetapkan sebagai teknik in-situ yang sangat baik dan merupakan metode *passive sampling* yang sesuai untuk mengukur spesi labil yang terakumulasi di lingkungan akuatik. Prinsip yang diterapkan oleh metode ini adalah spesi analit berdifusi melalui lapisan poliakrilamida (lapisan difusi) yang diketahui ketebalannya, kemudian diikat oleh suatu adsorben, dan dielusi untuk diketahui konsentrasinya. Konsentrasi spesi analit yang diikat oleh DGT dianggap sama dengan konsentrasi yang mungkin berdifusi ke biota akuatik. Jadi, metode ini juga dapat memprediksi bioavailabilitas spesi-spesi anorganik labil, logam, fosfat, dan sulfida.

Pengukuran fosfat dengan DGT biasanya dilakukan menggunakan hidroksida besi (ferrihidrit) sebagai binding gel (adsorben). Namun, interaksi ferrihidrit dengan fosfat sangat dipengaruhi oleh kehadiran senyawa ataupun anion lain yang lebih mudah diikat oleh ferrihidrit, seperti karbonat dan sulfat. Untuk itu dilakukan pengembangan selanjutnya oleh Shiming Ding, *et al.* (2010) yang menggunakan oksida zirkonium. Oksida zirkonium dapat digunakan sebagai binding gel yang diketahui memiliki kapasitas sangat besar jika dibandingkan ferrihidrit dan kemampuan yang lebih baik.

Selanjutnya, penemuan mengenai TiO_2 (produk komersial adsorben titanium dioksida, Metsorb) sebagai pengganti ferrihidrit dalam pengukuran arsen dan selenium anorganik di dalam air memunculkan ide untuk pengukuran fosfat dengan TiO_2 gel. Pada November tahun 2010, Peter Teasdale, *et al* melaporkan bahwa DGT- TiO_2 dapat digunakan untuk pengukuran fosfat di lingkungan air. TiO_2 gel juga dilaporkan sebagai binding gel yang mampu mengikat fosfat tanpa terpengaruh oleh keberadaan anion lain serta memiliki kapasitas yang lebih besar dibandingkan dengan ferrihidrit gel.

Pada penelitian ini, penulis akan menggunakan teknik DGT untuk pengukuran fosfat dengan TiO_2 sebagai binding gel. Berbeda dengan penelitian sebelumnya yang memilih penggunaan produk komersial adsorben titanium dioksida (Metsorb), penulis menggunakan titanium dioksida hasil sintesis melalui metode sol-gel. Pada penelitian ini penulis akan menentukan kemampuan DGT- TiO_2 gel jika dibandingkan dengan metode DGT-ferrihidrit sebagai metode awal yang ditetapkan untuk pengukuran fosfat dengan perangkat DGT. Selain itu juga diteliti pengaruh keberadaan organofosfat yang memiliki ukuran yang lebih besar dibandingkan ortofosfat terhadap serapan fosfat oleh perangkat DGT.

1.2 Perumusan Masalah

- Apakah TiO_2 hasil sintesis melalui metode sol-gel dapat dijadikan sebagai binding gel untuk fosfat dalam perangkat DGT?
- Bagaimana kemampuan TiO_2 hasil sintesis sebagai binding gel jika dibandingkan dengan ferrihidrit?
- Bagaimana kapasitas TiO_2 hasil sintesis sebagai binding gel untuk fosfat?

- Apakah organofosfat berpengaruh terhadap pengikatan TiO_2 terhadap fosfat?

1.3 Ruang Lingkup Penelitian

Ruang lingkup dari penelitian ini adalah mengenai analisis bioavailabilitas fosfat dengan menggunakan teknik DGT- TiO_2 dan dibandingkan dengan DGT-ferrihidrit. Di samping itu, akan diteliti juga spesiasi senyawa fosfat di air dengan menggunakan teknik DGT- TiO_2 .

1.4 Hipotesis

- TiO_2 hasil sintesis melalui metode sol-gel dapat dijadikan sebagai binding gel untuk fosfat pada perangkat DGT
- TiO_2 memiliki kemampuan yang lebih baik dibandingkan dengan ferrihidrit
- TiO_2 memiliki kapasitas untuk mengikat fosfat yang lebih besar dibandingkan ferrihidrit
- Organofosfat berpengaruh terhadap pengikatan fosfat pada binding gel TiO_2

1.5 Tujuan Penelitian

- Memodifikasi komponen lapisan binding DGT dengan menggunakan TiO_2 hasil sintesis melalui metode sol-gel.
- Membandingkan kemampuan pengikatan fosfat oleh TiO_2 hasil sintesis melalui metode sol-gel terhadap ferrihidrit.
- Mengetahui pengaruh organofosfat pada pengikatan fosfat pada TiO_2 hasil sintesis.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kimia Perairan dan Pencemaran Air

Kimia perairan (*aquatic chemistry*), merupakan ilmu yang berhubungan dengan air sungai, danau, dan lautan, juga air tanah dan air permukaan, yang meliputi distribusi dan sirkulasi dari bahan-bahan kimia dalam perairan alami serta reaksi-reaksi kimia dalam air. Secara ilmiah air tidak pernah ditemukan dalam bentuk yang benar-benar murni. Ketika melalui siklusnya, yaitu penguapan, pengembunan, dan sebagainya, air membawa debu atau melarutkan oksigen dan gas lainnya. Kemudian air tersebut akan mengalir di permukaan bumi ke tempat yang lebih rendah, melarutkan berbagai mineral yang ada pada batuan yang dilewatinya. Oleh karena itu, air merupakan sistem terbuka yang mempunyai variabel input dan output dari energi dan materi. (Achmad: 2004)

Komponen yang terdapat dalam air selain dipengaruhi oleh mineral dan batuan yang dilaluinya, dipengaruhi juga oleh pencemaran air. Pencemaran air menurut surat Keputusan Menteri Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup Nomor: KEP-02/MENKLH/I/1988 tentang Penetapan Baku Mutu Lingkungan adalah masuk atau dimasukannya makhluk hidup, zat, energi, dan atau komponen lain ke dalam air dan atau berubahnya tatanan air oleh proses alam, sehingga kualitas air menurun sampai ke tingkat tertentu yang menyebabkan air menjadi kurang atau sudah tidak berfungsi lagi sesuai dengan peruntukannya (pasal I).

Berbagai faktor seperti logam berat dan kelebihan nutrisi dapat menjadi penyebab terjadinya pencemaran air. Sumber pencemaran pun beragam namun seiring dengan perkembangan industri dan teknologi, kegiatan manusia menjadi sumber pencemaran terbesar, salah satunya adalah *run off* dari pupuk dan limbah yang mengandung fosfat.

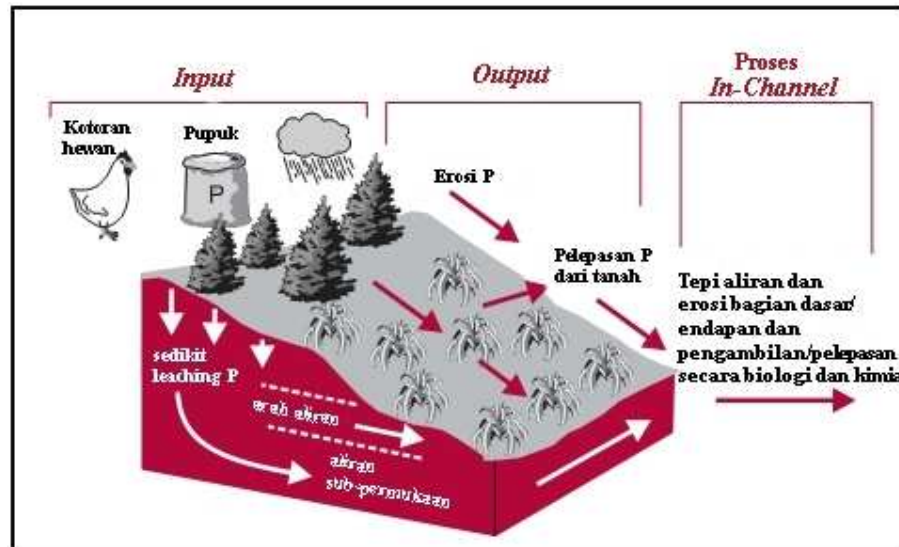
2.2 Fosfat

2.2.1 Posisi Fosfat di Lingkungan

Fosfor adalah komponen yang esensial dari ATP (*Adenosine Tri-Phosphate*), DNA (*Deoxyribo Nucleic Acid*), RNA (*Ribonucleic Acid*), dan fosfolipid. Fosfat juga merupakan perantara dalam metabolisme selama transfer energy, yang melibatkan ATP. Tumbuhan dan hewan memiliki fosfor dalam tubuhnya. Manusia membutuhkan makanan yang mengandung fosfor. Berbagai pupuk yang digunakan untuk menyuburkan tumbuhan juga mengandung fosfor dalam bentuk fosfat.

Fosfor terbentuk secara alami dan tersimpan dalam mineral tanah, makhluk hidup, dan perairan. Bentuk fosfor yang terdapat di tanah adalah bentuk organik, bentuk terikat dan bentuk terlarut. Fosfor organik terdapat pada semua makhluk hidup dan biasanya merupakan bentuk fosfor yang digunakan untuk pemupukan tanaman. Fosfor terlarut biasanya dikenal sebagai fosfor inorganik yang *available* seperti ortofosfat, bentuk fosfor yang mudah diserap oleh tumbuhan. Sedangkan fosfor terikat adalah jenis fosfor inorganik yang tidak tersedia (*non-available*), biasanya terikat pada kation seperti besi, aluminium, dan kalsium.

Dalam dunia pertanian, fosfat merupakan salah satu faktor yang sangat penting dan disebut sebagai salah satu nutrisi. Keberadaan fosfat sering menjadi suatu masalah karena beberapa faktor. Pertama, kandungan fosfat dalam tanah relatif rendah dengan rentang 0.001 mg/kg (tidak subur) hingga 1 mg/kg (sangat subur). Kedua, senyawa fosfat dan kompleksnya berada dalam bentuk yang tidak larut dalam tanah sehingga tidak dapat diserap secara biologis. Dan yang terakhir, kompleks fosfat dapat mempengaruhi bentuk fosfat terlarut menjadi bentuk tidak terlarut yang tidak dapat diserap oleh tanaman (Brady dan Weil, 1999).



Gambar 2.1 Perpindahan fosfor di lingkungan (Sumber: *Livestock and Poultry Environmental Stewardship Curriculum*)

Ekosistem air tawar dan air laut sangat sensitif terhadap peningkatan fosfat (Reddy, *et al.*: 1999; Manahan: 1994). Penambahan fosfat ke suatu danau biasanya dibatasi oleh air hujan dan fosfat di air danau yang di transfer ke sedimen. Namun, setelah kurun waktu tertentu, fosfat yang berada pada sedimen akan dilepaskan lagi ke air melalui sorbsi oleh oksida besi dan alumunium (Berner dan Berner: 1996), walaupun dalam jumlah yang kecil. Erosi dari sedimen dan tanah merupakan salah satu sumber fosfat pada sistem akuatik, terutama karena erosi dapat mengikis partikel berukuran *clay* dan materi organik, dan keduanya merupakan sorben fosfat yang kuat. Fenomena erosi dan pergerakan fosfat di alam dapat diperhatikan pada Gambar 2.1 di atas.

Studi terakhir di Evarglades telah mendokumentasikan bahwa penambahan sedikit fosfat, karena terlepasnya fosfat dari area pertanian, menunjukkan perubahan pada ekologi area tersebut. Hujan menjadi sumber utama aliran fosfat ke sistem perairan tersebut. Everglades sebelumnya bersifat oligotropik, namun setelah urbanisasi dan teknologi berkembang pesat, jumlah fosfat yang terkandung di perairan berubah dari $\sim 0.07 \mu\text{M/L}$ menjadi $\sim 16 \mu\text{M/L}$, mengubah lingkungan perairan menjadi lebih eutrofik. Menurut DeBusk, *et al.* (1994) kondisi tersebut menyebabkan pergantian populasi cyanobakteri diatom

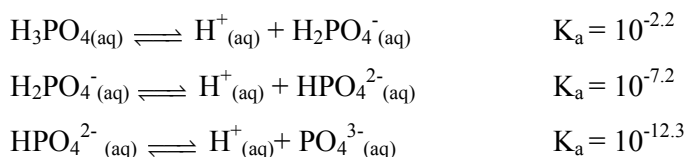
oleh alga hijau. Kemudian dapat berkembang menjadi kondisi trofik dalam skala besar, termasuk kemungkinan meningkatnya produksi biomassa, perubahan komposisi spesies, dan penurunan keberagaman spesies.

2.2.2. Siklus Global dan Kimia Fosfat

Perubahan materi geologi merupakan sumber paling utama keberadaan fosfat di biosfer. Akan tetapi, jumlah fosfat yang terlepas jumlahnya kecil daripada yang dibutuhkan. Defisiensi tersebut menjadikan fosfat sebagai nutrisi yang dihemat dan mengalami siklus yang cepat di biosfer (Filippelli dan Souch, 1999; Berner dan Berner, 1996).

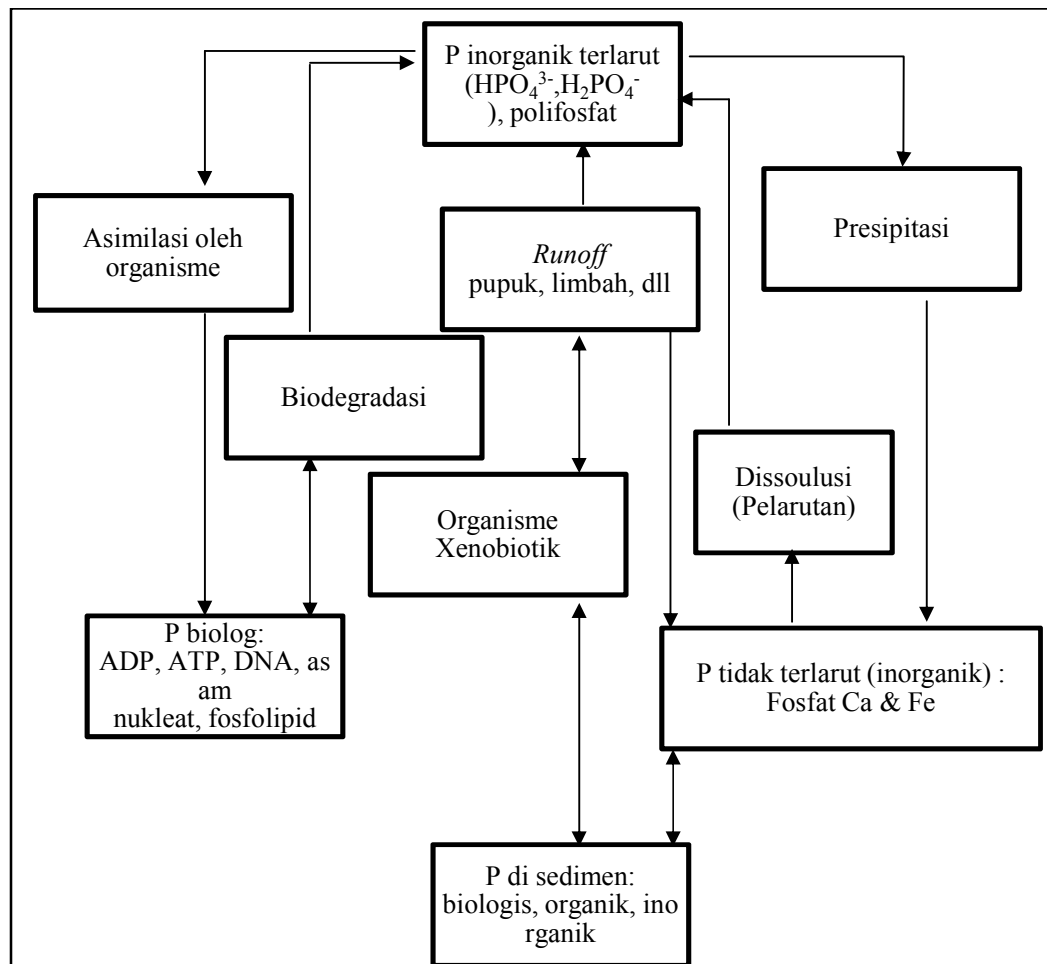
Fosfat yang terlepas dari biomassa secara cepat membentuk kompleks dengan oksida besi dan aluminium atau diserap oleh mineral *clay* (Berner dan Berner, 1996). Larutnya mineral dan kompleks fosfat kemungkinan berpindah ke akar tanaman atau *mycorrhizae*, tapi perubahan fosfat secara umum tidak terjadi melalui proses kimia atau biologi. Siklus fosfat dalam badan air cukup cepat namun lepasnya sebagian kecil fosfat secara konstan ke sedimen dan tanah yang terjadi di sedimen laut menjadi sumber fosfat terbesar bagi perairan di bumi (Schlesinger, 1991).

Fosfor biasanya berada dalam bentuk oksianion PO_4^{3-} . Konstanta disosiasi untuk fosfat adalah:



Setelah terpisah dari tanah atau sedimen, fosfat dapat terbagi atas empat kategori; mineral, labil dan non-labil, serta fosfat organik. Fosfat labil dan non-labil biasanya dalam bentuk terikat pada kalsium atau aluminium. Fosfat non-labil biasanya menyatu dalam matriks mineral Fe dan Al dan kurang larut. Fosfat labil, lebih *bioavailable*, diserap oleh permukaan silika, kalsium karbonat, atau mineral tanah lainnya. Pada tanah yang bersifat lebih asam, besi dan aluminium fosfat serta kompleksnya lebih dominan, sedangkan kalsium fosfat biasanya berada pada suasana yang lebih basa. (Brady dan Weil:1999, Reddy, *et al.*;1999)

Siklus fosfat secara global ditunjukkan pada Gambar 2.2 yang cukup menjelaskan bahwa fosfat di alam terdapat dalam beberapa bentuk yaitu bentuk inorganik terlarut, polifosfat, dan bentuk inorganik tidak larut. Fosfat inorganik terlarut dapat diserap oleh organisme sebagai sumber fosfor dalam tubuh yang pada akhirnya akan tersimpan di sedimen atau diubah lagi menjadi polifosfat setelah biodegradasi. *Runoff* dari limbah dan pupuk dapat terikat sebagai kalsium dan besi fosfat dan disimpan pada sedimen. Pelepasan fosfat pada sedimen setelah kurun waktu tertentu dapat dimanfaatkan lagi oleh makhluk hidup.



Gambar 2.2 Skema Siklus Fosfat (Manahan, 1994)

Jumlah organofosfat melingkupi sekitar 20-80% fosfat total yang terdapat di lingkungan. Fosfat organik biasanya dibagi menjadi tiga jenis. Inositol fosfat, merupakan jenis organik fosfat yang keberadaanya adalah sekitar 10%-50% dari

total fosfat organik yang ada di tanah. Senyawa tersebut merupakan ester fosfat dari molekul mirip gula dan sangat stabil pada kondisi basa, serta mudah bereaksi dengan senyawa-senyawa lain yang bermassa molekul besar. Kelompok kedua adalah fosfat yang terdapat dalam asam nukleat, yang dapat diserap oleh *clay* silikat dan asam humat. Fosfolipid, molekul yang paling penting pada sitoplasma membran sel, merupakan kelompok ketiga. Kebanyakan fosfat organik berikatan dengan fraksi asam fulvat pada materi organik tanah (Brady dan Weil: 1999)

Fosfat organik akan diubah kembali kebentuk anorganiknya melalui mineralisasi agar dapat digunakan oleh tumbuhan tingkat tinggi. Humus dan materi organik akan mendekomposisinya dan melepaskan dalam bentuk HPO_4^{2-} atau H_2PO_4^- , tergantung pada pH. Kondisi tanah dan ada atau tidaknya karbon akan menentukan apakah fosfat akan dilepas sebagai fosfat yang berikatan dengan biomassa, mengendap sebagai mineral, atau tetap pada bentuk tersorpsi (Brady dan Weil, 1999; Manahan, 1994).

Siklus fosfat pada tanah dapat ditunjukkan sebagai berikut (Brady dan Weil: 1999):



- a. Reaksi dengan katalis mikrobial
- b. Reaksi yang membutuhkan adanya Al, Fe, Ca, atau materi organik lain.
Fosfat jenis ini telah jadi tapi belum dapat digunakan (*not readily available*)

2.3 Eutrofikasi

Menurut UNESCO, kadar fosfor perairan alami adalah sekitar 0.02 mg L^{-1} . Berdasarkan kadar ortofosfat, perairan dapat diklasifikasikan menjadi tiga, yaitu:

- Oligotropik, perairan yang memiliki kadar ortofosfat $0.003 - 0.01 \text{ mg L}^{-1}$
- Mesotropik, memiliki kadar $0.011 - 0.03 \text{ mg L}^{-1}$
- Eutropik, memiliki kadar ortofosfat $0.031 - 0.1 \text{ mg L}^{-1}$.

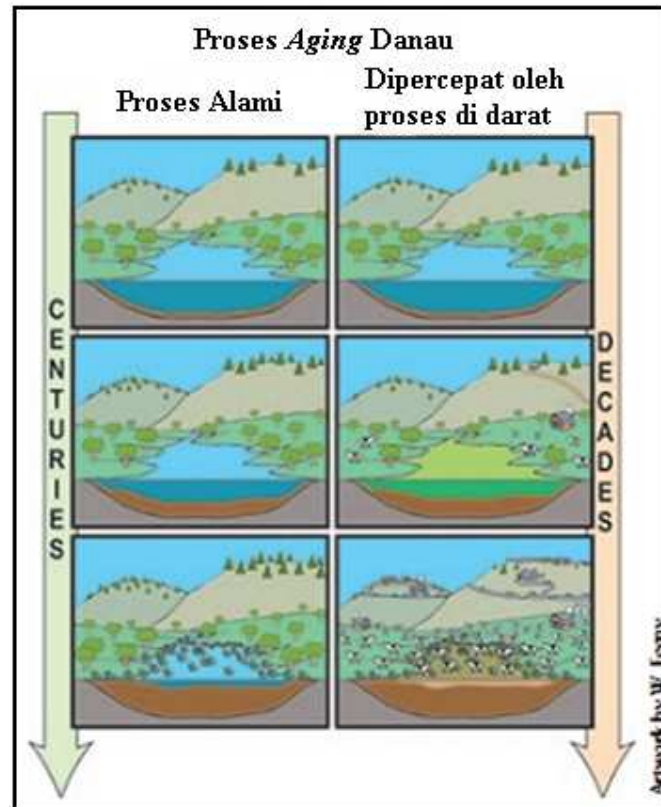
Eutrofikasi merupakan proses kompleks yang terjadi baik di lingkungan air tawar atau air laut, menunjukkan perkembangan dari suatu jenis alga tertentu secara berlebihan dan mengganggu ekosistem air serta menjadi ancaman bagi

kesehatan hewan dan manusia. Penyebab utama dari eutrofikasi adalah tingginya kadar nutrient yang masuk ke badan air dan akibat utamanya adalah ketidakseimbangan jaring-jaring makanan dibuktikan dengan tingginya level biomassa fitoplankton. Konsekuensi secara tidak langsung adalah tingginya konsumsi oksigen pada dasar badan air. Kondisi tersebut ditunjukkan pada Gambar 2.3 di bawah ini:



Gambar 2.3 Proses eutrofikasi (Sumber: <http://www.europe.eu.int>)

Konsekuensi langsung yang terlihat adalah pertumbuhan alga, yang dapat mengubah warna air menjadi hijau dan menutupi permukaan yang dangkal dengan buih. Selain itu, ketika tumbuhan tersebut mati maka mereka akan mengendap di dasar perairan. Selanjutnya, bakteri akan melakukan dekomposisi yang akan membutuhkan banyak oksigen yang berada dalam perairan. Oksigen yang digunakan oleh bakteri melebihi oksigen yang dihasilkan melalui fotosintesis oleh tumbuhan perairan. Oleh karena itu, kadar oksigen dalam perairan akan menurun (Volterra, 2002).



Gambar 2.4 Dalam kurun waktu tertentu, suatu sumber air (danau) akan menghasilkan sedimen melalui proses alami (kiri). Peningkatan nutrisi akan mempercepat proses tersebut, memenuhi danau dengan sedimen dan alga hanya dalam beberapa tahun (kanan)

Meledaknya pertumbuhan alga akibat eutrofikasi memiliki dampak lain. Alga dapat menghasilkan senyawa kimia yang berbahaya bagi organisme lain dan termasuk manusia. Pada lingkungan air laut, *alga bloom* yang dikenal adalah alga merah atau coklat yang melepaskan racun dan memacu penurunan oksigen saat mereka mati dan terdekomposisi.

Terdapat tiga jenis cyanotoksin:

- Hepatoksin

Jenis ini merupakan jenis cyanotoksin yang paling banyak ditemukan. Eksperimen yang dilakukan pada mencit menunjukkan bahwa jenis ini menyebabkan kerusakan hati dan dapat berujung pada gagal jantung dan kematian.

- Neurotoksin

Jenis ini tidak terlalu banyak namun berdampak pada sistem saraf dan juga kematian karena kerusakan pada sistem pernapasan.

- Dermaatoksin

Jenis ini mengakibatkan iritasi dan alergi pada jaringan kulit jika terjadi kontak langsung.

Selain dampak yang telah dijelaskan di atas, eutrofikasi juga memberikan efek pada air minum. Ada dua resiko besar bagi kesehatan yang disebabkan oleh eutrofikasi pada air minum:

- Resiko keberadaan materi organik. Pengolahan air yang mengandung materi organik tinggi sangat sulit. Pengolahan tersebut malah dapat berdampak pada dihasilkannya *by-product* karsinogenik (Trihalometana), sebagai hasil reaksinya dengan disinfektan.
- Resiko karena adanya cyanotoksin. Perlakuan untuk menghilangkan toksin tersebut cukup kompleks dan belum bisa ditentukan bahwa hasil akhirnya cukup aman untuk dikonsumsi.

2. 4. Teknik DGT (Diffusive Gradient in Thin Layer)

2.4.1. Prinsip dan Perangkat DGT

DGT atau difusi gradient film tipis, adalah suatu metode pengukuran yang ditemukan di Lancaster oleh Bill Davison dan Hao Zhang. DGT merupakan perangkat sederhana yang terbuat dari plastik yang diisi dengan resin gel atau filter difusif sesuai dengan kebutuhan.

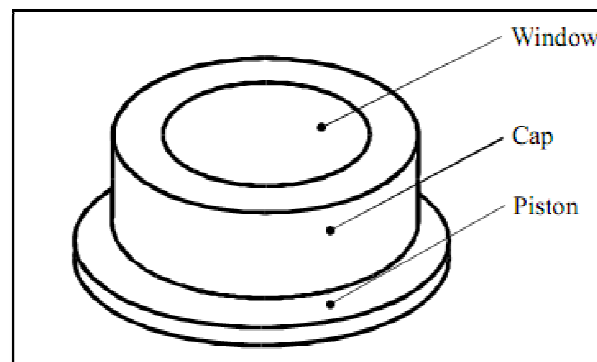
Metode ini memiliki berbagai kegunaan, terutama untuk pengukuran secara in situ dan *bioavailability* (konsentrasi efektif). Selain itu, fungsinya dalam monitoring (mengetahui hubungan konsentrasi rata-rata terhadap waktu) dan spesiasi (spesi organik dan atau anorganik labil) juga merupakan keunggulan yang ditawarkan. Beberapa jenis logam runtuhan, fosfat, sulfida, dan radionuklida dapat diukur menggunakan teknik DGT.

Teknik DGT dilakukan menggunakan alat sederhana (perangkat DGT) yang dapat mengakumulasi analit pada *binding agent*-nya setelah melewati *hydrogel* yang berfungsi sebagai *diffusive layer*. Hal ini bergantung pada pencapaian kesetimbangan gradien konsentrasi dari larutan hingga *binding agent*. Konsentrasi dalam larutan dapat dihitung menggunakan hukum difusi Fick yang pertama dan massa terlarut yang terakumulasi pada *binding agent* setelah waktu penyebaran yang ditentukan.

Perangkat DGT dibagi atas dua jenis, yaitu sebagai berikut:

a. DGT Discs

Perangkat yang terbuat dari plastik (diameter 2.5 cm) yang dapat diisi dengan resin gel, *diffusive gel* dan filter dan plastik bagian atas menutupi dengan tepat meninggalkan sekitar diameter 2 cm sebagai *window*. Perangkat ini biasanya digunakan untuk mengukur konsentrasi senyawa untuk sampel yang berbentuk larutan.



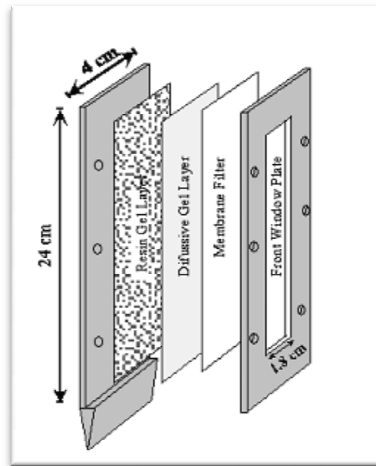
Gambar 2.5 Bagian-bagian utama perangkat DGT

Terdapat beberapa jenis gel yang dipergunakan untuk DGT disk:

- Diffusive gel (pori terbuka)
- *Restricted gel* (pori yang dibatasi untuk mengukur anorganik labil)
- *Chelex gel* (untuk logam)
- *Fe-oxide gel* (untuk fosfor)
- *AMP gel* (untuk senyawaan karbon)
- *AgI gel* (untuk sulfida)

b. DGT Probe

Sebuah perangkat yang terbuat dari plastik dengan *window* yang terbuka berukuran 1.8 cm x 15 cm yang biasanya digunakan untuk pengukuran pada sampel sedimen.



Gambar 2.6 Skema susunan DGT Probe

2.4.2 Kapabilitas DGT untuk Sampel Air

Saat disebar pada sampel air, DGT akan mengukur spesi labil (Zhang dan davison, 1995). DGT dapat disebar secara in situ di sungai, danau, laut langkal, maupun laut dalam. *Preconcentration* (pemekatan) dalam perangkatnya sangat sensitif (10^{-12} mol/liter) dan menghindari terjadinya kontaminasi. Untuk aplikasi tersebut digunakan perangkat yang kecil (ketebalan 1,5 cm dan diameter 4 cm) sebagai tempat bagi lapis tipis dan *binding*-nya. Penyebaran paralel yaitu dua unit DGT dengan ketebalan lapisan difusi yang berbeda akan menghasilkan pengukuran yang lebih tepat untuk kondisi arus pelan.

DGT akan mengukur semua spesi yang berada dalam kesetimbangan labil dengan spesi yang dapat terikat dengan gel pengikat (*binding gel*). Misalnya Cu^{2+} yang terikat pada resin Chelex. Pada air alam, Cu berada sebagai spesi anorganik (seperti CuOH^+ dan CuCO_3) dan sebagai spesi organik yang dapat berdisosiasi dengan cepat (labil) atau dengan lambat (inert). DGT mengukur semua spesi

anorganik dan spesi organik labil tersebut, yang bentuknya bioavailabel. Penggunaan gel untuk lapisan difusi dan binding dapat dilakukan untuk spesiasi.

Berbagai senyawa dapat diukur menggunakan DGT tergantung pada selektifan dari gel pengikat (*binding gel*). Untuk logam runutan termasuk di dalamnya Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn dapat dideteksi dengan DGT. Selain itu, senyawa lain yang juga telah dipublikasikan dapat diukur dengan DGT adalah kalsium, magnesium, fosfat, sulfida, dan caesium.

DGT dapat digunakan hampir pada semua air alami, air laut dan hampir semua jenis air tawar. Beberapa data menyebutkan bahwa dapat terjadi masalah untuk pengukuran pada larutan yang sangat larut dengan kuat ion kurang dari 0.2 mmol L⁻¹ (Alfaro-De la Torre, 1999; Peters, *et al.*, 2003). Range pH yang dapat digunakan bergantung pada spesi yang diukur dan gel pengikatnya. Kebanyakan logam harus diukur pada pH hingga 11, lebih dari itu akan mengalami gangguan kestabilan gel.

DGT dapat mengukur konsentrasi dengan rentang yang cukup besar. Penyebaran dalam waktu lama akan mengakumulasi lebih banyak logam dan menurunkan limit deteksi. Untuk penyebaran selama satu hari limit deteksi untuk perangkat DGT (dengan ketebalan gel difusi 0.8 mm) adalah sekitar 0.1 µg L⁻¹. Konsentrasi maksimum yang dapat dideteksi oleh DGT tergantung pada kapasitas dari binding gel yang digunakan.

2.4.3 Pengukuran Fosfat dengan DGT

Untuk percobaan pengukuran dengan fosfat dapat dilakukan dengan lapisan ferrihidrit (gel-oksida) sebagai *binding agent*. Lapisan tersebut terpisahkan dari larutan sampel oleh membran gel ion-permeabel dengan ketebalan sebesar Δg . Gel layer tersebut dipisahkan dari larutan oleh *diffusive boundary layer* (DBL) dengan ketebalan δ . Jika nilai δ dianggap terlalu kecil dibandingkan Δg , maka nilai fluks (F) fosfat reaktif analit yang berdifusi melewati lapisan gel hingga gel-oksida dapat dihitung dengan persamaan

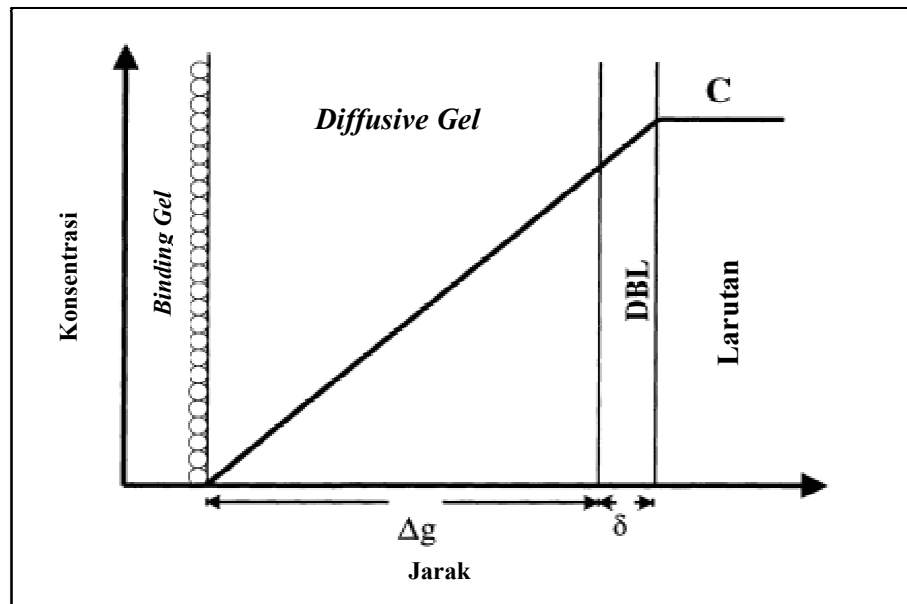
$$F = D(C - C')/\Delta g \quad (1)$$

Keterangan:

D = koefisien difusi efektif dari analit fosfat pada gel

C = konsentrasi fosfat dalam larutan

C' = konsentrasi fosfat di interface lapisan diffusive gel dan oksida gel



Gambar 2.7. Skema yang menunjukkan gradient konsentrasi yang melalui sistem perangkat DGT

Saat analit fosfat telah terikat secara efisien dengan binding gel, maka C' sama dengan nol. Sehingga persamaan (1) dapat dirumuskan menjadi:

$$C = F\Delta g/D \quad (2)$$

Berdasarkan definisi fluks, $F = M/At$, dengan M sebagai massa spesi fosfat yang berdifusi melalui luas (A) setelah beberapa waktu (t) yang diberikan, konsentrasi dalam larutan dapat dihitung menggunakan persamaan (3)

$$C_{DGT} = M\Delta g/(DA t) \quad (3)$$

M dapat dihitung melalui pengukuran langsung konsentrasi fosfat, C_f , dalam lapisan gel dengan total volume V_{gel}

$$M = C_f V_{gel} \quad (4)$$

Selanjutnya dilakukan elusi menggunakan asam dengan volume yang diketahui (V_{asam}). Konsentrasi fosfat dalam asam, C_e , diukur sehingga massa fosfat yang terakumulasi pada *binding gel* dapat dihitung

$$M = C_e (V_{gel} + V_{asam}) \quad (5)$$

Tabel 2.1 Koefisien Difusi H_2PO_4^- dalam *diffusive gel* DGT pada berbagai suhu

Temperatur (°C)	D (E-6 cm ² /sec)
1	2.82
2	2.83
3	3.04
4	3.15
5	3.27
6	3.38
7	3.50
8	3.62
9	3.75
10	3.87
11	4.00
12	4.13
13	4.27
14	4.40
15	4.54
16	4.68
17	4.82
18	4.97
19	5.12
20	5.27
21	5.42
22	5.57
23	5.73
24	5.89
25	6.05
26	6.21
27	6.38
28	6.55
29	6.72
30	6.89

Penelitian mengenai pengukuran fosfat dengan menggunakan teknik DGT pertama kali dikenalkan oleh Hao Zhang pada tahun 1998. Penelitian sebelumnya yang menggunakan oksida besi untuk mengakumulasi fosfat reaktif yang ada di tanah dijadikan sebagai ide awal untuk teknik DGT-ferrihidrit dalam pengukuran fosfat di lingkungan perairan. Dalam jurnal *"In situ Measurement of Dissolved*

Phosphorus in Natural Waters Using DGT”, Hao Zhang menjelaskan mulai dari pembuatan binding gel ferrihidrit hingga respon teknik DGT terhadap pengukuran fosfat.

Gel oksida besi diujikan sebagai binding gel dengan meneliti persen memperoleh kembali (*recovery*) setelah perendaman dalam larutan fosfat. Dari hasil yang didapat yaitu 100% *recovery*, maka disimpulkan bahwa oksida besi dapat digunakan dalam pengukuran fosfat. Semua pengujian yang dilakukan oleh Hao Zhang pada studi tersebut diarahkan pada pengujian secara kualitatif dan belum bisamemprediksi pengaruh polifosfat dan organofosfat.

Pengembangan dan modifikasi *binding gel* terus dilakukan. Salah satunya dilakukan oleh Barlah Rumhayati (2010) dengan menggunakan lantanum trihidroksida. Pengujian fosfat inorganik terlarut dan organofosfat dilakukan secara in-situ pada air dan juga sedimen sebagai salah satu sumber fosfat di perairan. Dari penelitian tersebut diketahui bahwa teknik DGT-La(OH)₃ telah berhasil mendeteksi konsentrasi fosfat inorganik sebesar 3 mg/L dan fosfat organik sekitar 0.5 mg/L di perairan dan sedimen Ornamental, Melbourne, Australia. Penelitian Barlah Rumhayati lebih terarah pada kandungan fosfat pengaruh kedalaman sedimen terhadap availabilitas fosfat inorganik dan organik.

Penelitian mengenai pengukuran fosfat dengan DGT juga dilakukan oleh Shimming Ding dan Peter Teasdale. Shimming Ding (2010) melakukan pengembangan teknik DGT dengan binding gel oksida zirkonium. Penelitian tersebut membuktikan bahwa binding gel oksida zirkonium merupakan *binding gel* dengan kapasitas tinggi sebab dapat menampung sekitar 100 µg P dari fosfat, dibandingkan dengan ferrihidrit yang diperkirakan hanya dapat menampung sekitar 34 µg P. Sedangkan Peter Teasdale (2010) melakukan modifikasi *binding gel* dengan TiO₂ (Metsorb).

Penelitian Peter Teasdale dilakukan pada air tawar dan juga air laut. Jika dibandingkan dengan ferrihidrit, TiO₂ (Metsorb) memiliki kapasitas yang sedikit lebih baik karena dapat mengikat sekitar 40 µg P. Untuk kemampuan dalam berikatan dengan fosfat, keduanya (ferrihidrit dan TiO₂) memiliki kapabilitas yang hampir sama. Gel TiO₂ juga tetap baik digunakan untuk pengukuran fosfat pada air laut sedangkan ferrihidrit mengakumulasi P sekitar 23-30% lebih rendah dari

massa yang diprediksi pada jam ke 48-94. Artinya, teknik DGT-ferrihidrit secara signifikan mengestimasi lebih rendah konsentrasi fosfat jika direndam/diuji hingga waktu lebih dari 24 jam.

Untuk menyelidiki hal tersebut, pada tahun 2011 Peter Teasdale melanjutkan penelitian tersebut dengan menambahkan beberapa anion. Dari anion-anion yang diuji, yaitu Cl^- , SO_4^{2-} , dan HCO_3^- ditemukan bahwa hanya HCO_3^- yang memiliki pengaruh terhadap pengikatan fosfat oleh binding gel. Dengan meningkatnya konsentrasi anion HCO_3^- yang dimasukkan dalam larutan P, maka semakin rendah pula P yang diikat oleh gel ferrihidrit. Sementara untuk gel TiO_2 , massa P yang terikat hampir sama dengan massa yang diprediksi. Penelitian ini menjelaskan kemungkinan penyebab ferrihidrit memiliki kapabilitas mengikat fosfat yang rendah di air laut, yaitu karena terjadinya kompetisi antara fosfat dengan anion seperti HCO_3^- . Dari dua penelitian oleh Peter Teasdale dapat diketahui bahwa TiO_2 dapat digunakan sebagai binding gel yang baik dan tidak dipengaruhi oleh waktu serta anion yang terdapat bersamaan dengan larutan fosfat.

2.5 Ferrihidrit

Oksida besi merupakan mayoritas oksida logam yang ada di alam. Sumber utama besi pada lingkungan air adalah perubahan mineral metamorfik dan *igneous*. Besi (II) terdapat dalam jenis mineral tersebut dan oksidasinya menjadi besi (III) dapat melemahkan struktur silikat dan menyebabkan proses perubahan. Saat besi (III) dilepas ke lingkungan air, ia akan mengalami hidrolisis secara cepat dan terendapkan sebagai oksida (Huang dan Wang, 1997; Langmuir, 1997).

Mobilitas besi pada sistem aquos tergantung pada potensial redoks dan pH lingkungan. Di bawah kondisi reduksi, Besi (II) lebih dominan dan umumnya relatif larut hingga pH 8. Akan tetapi, jika terdapat sulfide, Besi (II) akan berubah menjadi FeS . Selain itu, pada kondisi redoks rendah, pH yang rendah akan memungkinkan terjadinya pelarutan sebagian besar fase Besi (III). Kompleks dari Besi (III) dengan ligan organik (asam humat dan asam fulfat) dapat juga mengakibatkan kompleks yang mobil.

Oksida dan hidroksida besi yang umum ditemukan adalah goethite, hematite, *lepidocrocite*, dan ferrihidrit. Susunan anion adalah yang paling

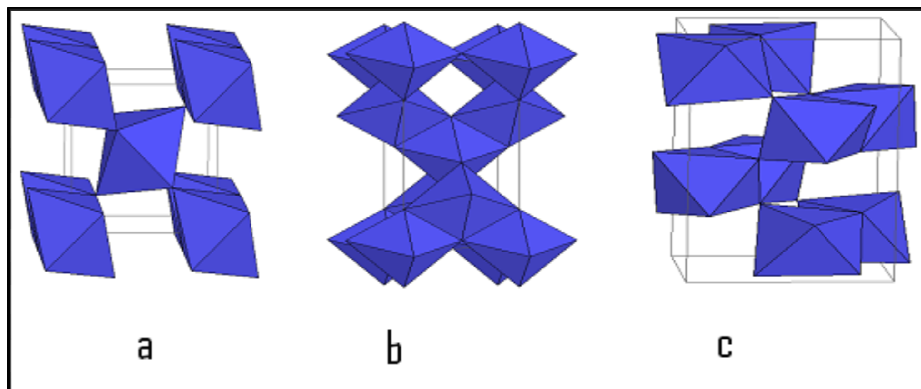
mempengaruhi struktur kristal dan interkonversi dari oksida. Suatu oktahedron, $\text{Fe}[\text{O}(\text{H})]_6$, adalah struktur dasar unit dari oksida. Porositas oksida besi dapat dipengaruhi oleh kerusakan struktur, agregat, atau dehidroksilasi. Range luas permukaan oksida besi adalah: goethite 8-80 m^2/g , *lepidocrocite* 15-100 m^2/g , ferrihidrit 100-400 m^2/g , hematite 2-90 m^2/g (Cornell dan Schwermann, 1996; Deng dan Stumm, 1994).

Ferrihidrit, $(\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ adalah kristal oksida besi yang sering terbentuk di tanah, sedimen, dan sistem akuatik. Ferrihidrit lazimnya terdapat pada kondisi permukaan dan terendapkan sebagai hasil hidrolisis dari besi (III) atau oksidasi dari besi (II). Ferrihidrit memiliki struktur yang tidak teratur dan mudah berubah bentuk menjadi hematite pada kondisi yang lebih hangat dan goethite pada kondisi dingin. Oleh karena itu, derajat susunannya baik yang sintesis maupun yang terbentuk secara natural sangat bervariasi.

Ferrihidrit berperan penting dalam beberapa proses geokimia, seperti regulasi mobilitas dan availabilitas nutrient dan kontaminan atau sebagai precursor bagi mineral oksida besi lain seperti goethite atau hematite (R.M. Cornell, 1996). Ferrihidrit memiliki kapasitas adsorpsi yang besar untuk anion yang tersedia pada sistem karena memiliki luas permukaan yang besar dan reaktivitas tinggi.

2.6 Titanium Dioksida dan Metode Sintesis Sol-Gel

Titanium dioksida, disebut juga dengan Titania atau (Titanium (IV) oksida, adalah bentuk oksida dari titanium yang secara kimia dituliskan sebagai TiO_2 . Terdapat tiga tipe struktur berbeda dari titanium dioksida; rutil, anatase, dan brookite. Ketiga bentuk kristal tersebut terjadi secara alami sebagai mineral, namun hanya rutil dan anatase yang memiliki kemampuan untuk terbentuk dalam bentuk yang murni.

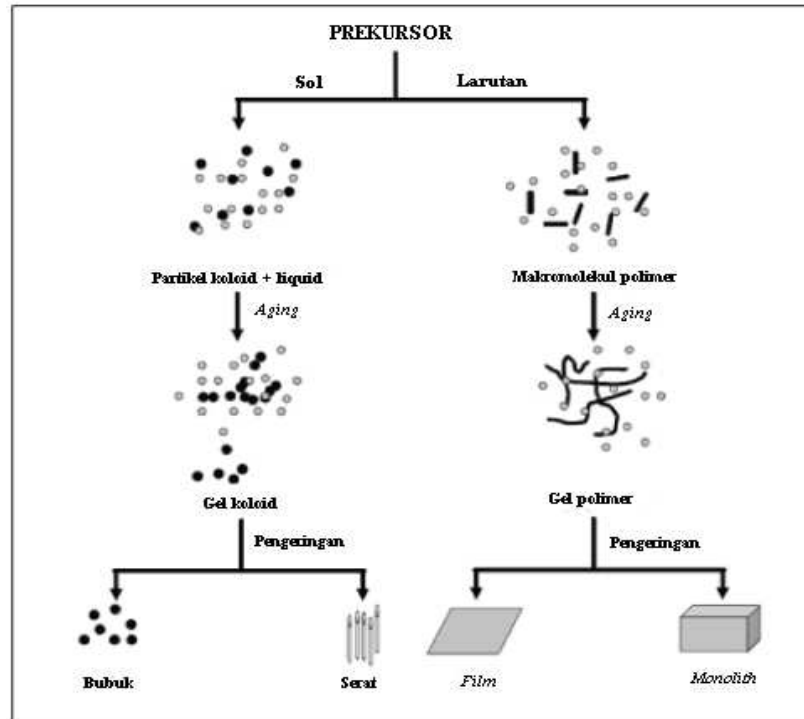


Gambar 2.8 Struktur Kristal TiO_2 : (a) Brookite, (b) Anatase, (c) Rutil

(Sumber: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>)

Pada penelitian ini, TiO_2 disintesis melalui metode sol gel. Metode ini didasarkan pada reaksi hidrolisis dan kondensasi yang diawali oleh prekursor. Reaksi tersebut akan membentuk koloid, yaitu sistem yang terdiri dari partikel-partikel padat (berukuran antara 1 nm sampai $1\mu\text{m}$) yang terdispersi dalam suatu pelarut. Bahan awal atau prekursor juga dapat disimpan pada suatu substrat untuk membentuk film (seperti melalui dip-coating atau spin-coating), yang kemudian dimasukkan ke dalam suatu kontainer yang sesuai dengan bentuk yang diinginkan. (Hench & West, 1990)

Umumnya pada sol gel ditunjukkan penggunaan alkoksida sebagai prekursor. Alkoksida memberikan suatu monomer yang dalam beberapa kasus yang terlarut dalam bermacam-macam pelarut khususnya alkohol. Alkohol membolehkan penambahan air untuk memulai reaksi, keuntungan lain alkoksida adalah untuk mengontrol hidrolisis dan kondensasi. (Slamet Widodo, 2012)

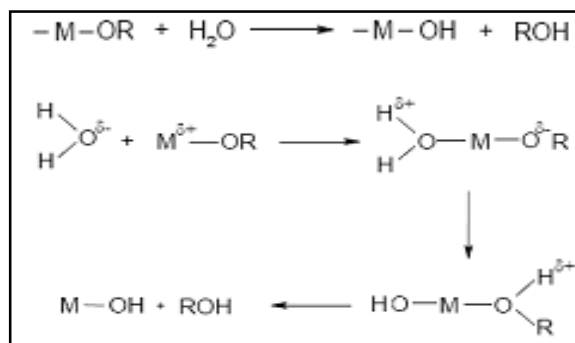


Gambar 2.9 Skema umum proses pembuatan sol gel
(Sumber: Seminar Rekayasa Kimia dan Proses, 2010)

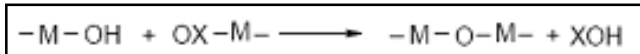
Keuntungan menggunakan metode sol gel adalah homogenitasnya lebih baik, temperatur rendah, kemurnian lebih baik, dan hemat energi. Selain itu pencemarannya rendah dan Fase pemisahan serta kristalisasi cepat. Sedangkan kerugian menggunakan metode sol-gel adalah material cukup mahal, terdapat residu hidroksil dan karbon serta waktu proses cukup lama.

Reaksi sol gel dapat disederhanakan menjadi dua tahapan reaksi sebagai berikut:

1. Hidrolisis metal alkoksida



2. Kondensasi



Polimerisasi sol-gel terjadi dalam tiga tahap:

- Polimerisasi monomer-monomer membentuk partikel
- Penumbuhan partikel
- Pengikatan partikel membentuk rantai, kemudian jaringan yang terbentuk diperpanjang dalam medium cairan, mengental menjadi suatu gel

Tabel 2.2 Parameter proses sol gel (Widodo, 2010)

Tahapan Proses	Tujuan Proses	Parameter Proses
Larutan Kimia	Membentuk gel	Tipe prekursor, tipe pelarut, kadar air, konsentrasi prekursor, temperatur, dan pH
<i>Aging</i>	Mendiamkan gel untuk mengubah sifat	Waktu, temperatur, komposisi cairan, lingkungan <i>aging</i>
Pengeringan (<i>Drying</i>)	Menghilangkan air dari gel	Metode pengeringan (evaporatif, superkritis, dan <i>freeze drying</i>), temperatur, tekanan, waktu
Kalsinasi	Mengubah sifat-sifat fisik/kimia padatan, sering menghasilkan kristalisasi dan densifikasi	Temperatur, waktu, gas (inert atau reaktif)

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat-alat yang digunakan adalah:

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

Bahan-bahan yang digunakan adalah:

- Acrylamide 40% (Sigma)
- DGT gel cross-linker (2%) (DGT Research, Lancaster)
- Ammonium persulphate (Sigma)
- N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine (TEMED) 99% (Sigma)
- Membran cellulose nitrat (Whatman)
- Aquademineralisasi
- KH_2PO_4
- NaOH

- NaNO_3 (Merck)
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- TTIP (Titanium Tetraisopropoksida)
- PEG (Polietilen Glikol)
- DEA (Dietanol Amin)
- Etanol Absolut
- H_2SO_4 (p)
- HClO_4 (p)
- Ammonium molibdat (20 gr dalam 500 mL air)
- Kalium antimoniltartrat (0.28 gr dalam 100 mL air)
- Asam askorbat (1.76 gr dalam 100 mL air)

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 aquademineralisasi pada *beaker glass*. Campuran diaduk dengan batang pengaduk sampai homogen dan kemudian ditambahkan 37,5 mL larutan *acrylamide* 40% dan diaduk sampai homogen (kurang lebih 1 menit).

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

3.2.2 Pembuatan Diffusive Gel

Larutan gel 5 mL ditambahkan dengan 35 μL *ammonium persulphate* dan diaduk sampai homogen, kemudian ditambahkan 10 μL larutan TEMED dalam wadah, diaduk sampai homogen (kurang lebih 15 – 20 detik). Dengan segera larutan dipipet kedalam cetakan kaca yang telah dibersihkan dengan asam. Pemipetan dilakukan dengan hati-hati sehingga membentuk struktur yang halus, jika terjadi gelembung pemipetan dihentikan dan gelembung dihilangkan. Larutan

yang telah dimasukkan dalam cetakan kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu $42 - 46\text{ }^{\circ}\text{C}$ sampai satu jam hingga terbentuk gel (tidak cair). Gel yang telah terbentuk dicuci dengan aquademineralisasi kemudian direndam selama 24 jam untuk hidrasi. Aquademineralisasi untuk merendam diganti 3 – 4 kali selama 24 jam. Gel kemudian disimpan dalam NaNO_3 0,01 – 0,1 M hingga akan digunakan. Diffusive gel kemudian dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui bahwa polimerisasi telah berhasil dilakukan.

3.2.3 Preparasi Ferrihidrit

Larutan 0.1 M Fe^{3+} disiapkan dengan melarutkan $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dalam 200 mL aquademin. Kemudian dititrasi dengan NaOH 1 M sambil diaduk dan dipastikan pH tidak lebih dari 7 hingga terbentuk endapan ferrihidrit yang berwarna coklat gelap kemerahan. Setelah endapan menggumpal, air yang ada dipermukaan dipindahkan dengan menggunakan pipet. Endapan dicuci dengan aquademin sebanyak dua hingga tiga kali dan menghasilkan bentuk *slurry* yang disimpan dengan kondisi gelap pada suhu 4°C .

3.2.4 Preparasi TiO_2 melalui Metode Sol-Gel

Sintesis TiO_2 dengan metode sol-gel dapat dilakukan dengan mencampurkan 35 mL etanol absolut dengan 2.4 mL DEA (dietanol amin) kemudian diaduk dengan stirrer. Selanjutnya ditambahkan 7,5 mL TTIP (titanium tetraisopropoksida) dan diaduk dengan stirrer selama dua jam. Setelah dua jam, ditambahkan campuran etanol : air (4,5 mL : 0,1 mL) dan PEG (polietilen glikol) sebanyak dua gram kemudian diaduk lagi dengan stirrer selama dua jam. Kemudian didiamkan selama seminggu lalu dikalsinasi selama empat jam pada suhu 450°C .

3.2.5 Preparasi Gel-Oksida (Ferrihidrit dan TiO_2)

Binding layer dibuat dengan mencampurkan 2 gram *slurry* ferrihydrate (kelebihan air diambil menggunakan kertas tissue) ke dalam 10 mL larutan gel. Campuran ditambahkan 70 μL ammonium persulphate dan 20 μL TEMED. Pengadukan dilakukan sampai kemudian dipipet ke dalam cetakan yang telah dibersihkan dengan HNO_3 , dan dipanaskan dalam oven pada suhu $42 - 46\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama satu jam hingga terbentuk gel (tidak terdapat cairan). Gel-oksida 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. Prosedur yang sama dilakukan juga pada TiO_2 , bedanya untuk TiO_2 diambil sebanyak 1.25 gram TiO_2 (50% air) untuk ditambahkan pada larutan gel. Prosedur selanjutnya sama dengan prosedur pada pembuatan ferrihidrit gel. Kedua binding gel dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui cast poliakrilamida berhasil dibuat.

3.2.6 Pemasangan Komponen DGT dan Pengujian dalam Larutan Fosfat

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

3.2.7 Uji Homogenitas Binding Gel

Uji homogenitas dilakukan sebanyak 3 kali pengulangan. Larutan yang digunakan adalah larutan P sebanyak 800 mL dalam *beaker 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. Dalam pengujian ini, dilakukan pencatatan suhu baik sebelum maupun sesudah pengadukkan dengan stirer agar dapat mengetahui pengaruh koefisien difusi. Hal ini dilakukan baik terhadap kedua binding gel.

3.2.8 Uji Akumulasi Fosfat serta Pengaruh pH

Akumulasi fosfat oleh DGT- TiO_2 dan DGT-ferrihidrit dievaluasi dengan menyebarkan perangkat DGT dalam larutan P ($0.5\text{-}5 \text{ mg L}^{-1}$) selama 24 jam sambil di-*stirring*. Pengaruh pH pada akumulasi fosfat oleh kedua metode diamati

dengan menyebarkan perangkat DGT-ferrihidrit dan DGT-TiO₂ dalam larutan P dengan memvariasikan pH (3-9).

3.2.9 Uji Pengaruh Organofosfat terhadap Pengikatan Fosfat oleh DGT

Pengaruh organofosfat terhadap pengikatan fosfat pada binding gel diperkirakan dengan menggunakan perangkat DGT-TiO₂ masing-masing larutan memiliki konsentrasi P dari ortofosfat yang hampir sama besarnya dan *phytic acid* yang berbeda konsentrasi (1-4) selama 24 jam

3.2.10 Analisis P

Konsentrasi fosfat dapat ditentukan dengan menggunakan metode batch molibdenum biru.

a) Pembuatan Pereaksi Kombinasi (untuk 100 mL)

Larutan dibuat dengan mencampurkan 5 mL larutan kalium antimonyl-tartrat, 15 mL larutan ammonium molibdat 4%, dan 50 mL H₂SO₄ 5 N kedalam labu ukur 100 mL. Kemudian diencerkan hingga tanda batas.

b) Pengujian Sampel

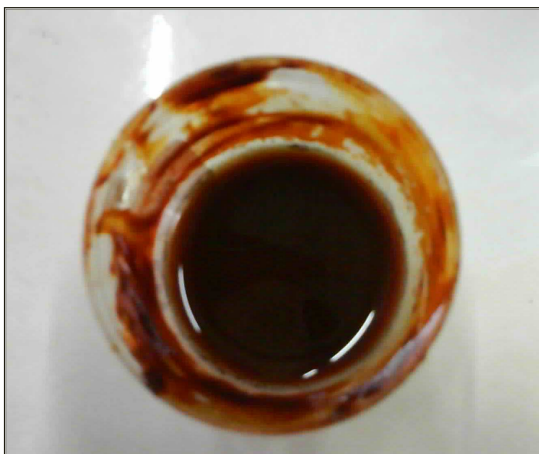
- 5 mL sampel ditambahkan dengan 3mL pereaksi kombinasi dan 1 mL asam askorbat (dalam labu 100 mL). Kemudian ditambahkan aquades hingga setengah volume labu ukur. Setelah 15 menit sejak warna biru muncul, diencerkan hingga tanda batas. Kemudian diukur pada $\lambda=720$ nm.
- Untuk sampel yang mengandung organofosfat, diambil 10 mL sampel, ditambahkan 3 mL H₂SO₄ (p) dan 1 mL HClO₄ (p), diaduk, dan dipanaskan hingga volume menjadi 2 mL. Setelah itu dinetralkan hingga pH 6.8-7.5 dengan NaOH 30% dan H₂SO₄ 5N. Kemudian diencerkan hingga 100 mL dan dilakukan pengujian seperti di atas.

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Preparasi Ferrihidrit

Pengujian DGT-Ferrihidrit dilakukan dengan menggunakan ferrihidrit hasil sintesis. Ferrihidrit disintesis melalui presipitasi $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ yang dititrasi dengan NaOH 1 M.



Gambar 4.1 Hasil Ferrihidrit dalam bentuk *slurry*

Pengendapan yang tidak terkontrol pada saat preparasi ferrihidrit (FeOOH) dari $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ dan NaOH dapat menyebabkan terbentuknya oksida besi yang lain, seperti geotite ($\alpha\text{-FeOOH}$) dan haematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), dengan perubahan yang lebih dominan ke arah pembentukan geotite.

4.2 Preparasi TiO_2 Metode Sol-Gel

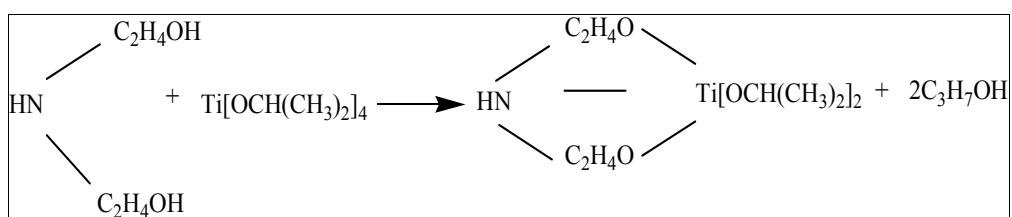
Sintesis titanium dioksida dilakukan dengan mereaksikan TTIP (titanium tetraisopropoksida), DEA (dietanol amin), etanol, dan PEG 1000 (polietilen glikol dengan berat molekul 1000). Sintesis dimulai dengan mencampurkan etanol dengan DEA dan TTIP. Etanol berfungsi sebagai pelarut, DEA sebagai *complexing agent* dan TTIP sebagai prekursor titania. Selanjutnya diaduk menggunakan stirrer selama dua jam agar campuran homogen.

Kemudian ditambahkan etanol:air untuk memulai hidrolisis dan PEG 1000 sebagai *template* yang mempengaruhi pembentukan struktur pori TiO_2 . Semakin

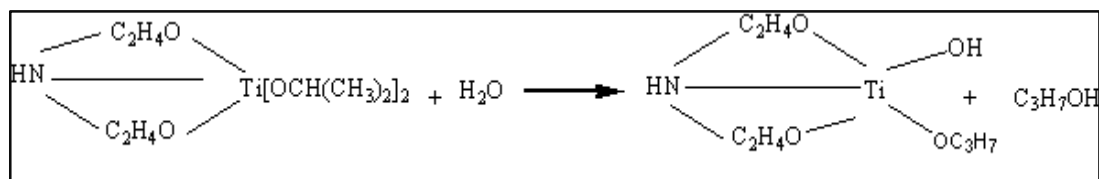
banyak jumlah PEG serta semakin besar berat molekulnya maka ukuran pori yang terbentuk juga semakin besar. Kemudian diaduk lagi dengan stirrer selama dua jam untuk mempercepat reaksi. (Bu, et. al, 2005)

DEA sebagai *complexing agent* akan mengontrol laju hidrolisis dan kondensasi dari TTIP yang berlangsung cepat. Hal itu bertujuan agar pembentukan pori sesuai dengan yang diinginkan. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut (Hani Tiara, 2011):

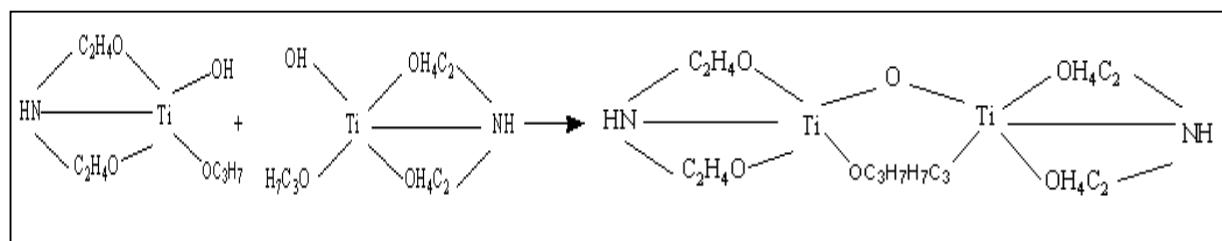
1. Reaksi antara DEA dan TTIP

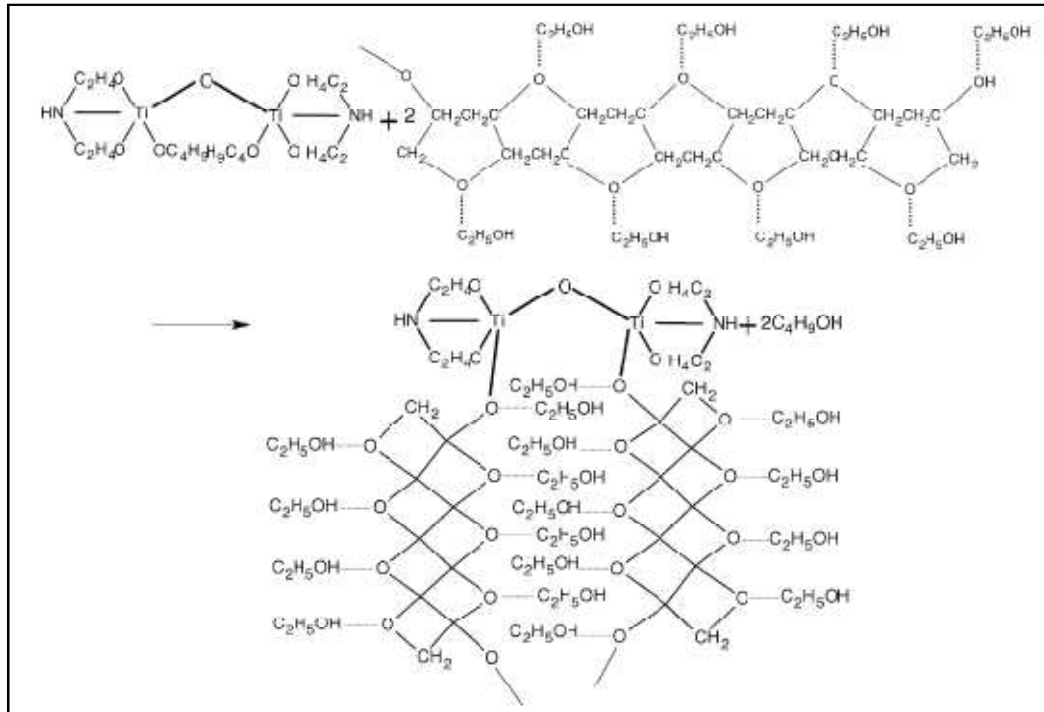


2. Reaksi hidrolisis



3. Reaksi polikondensasi





Setelah total empat jam reaksi, maka akan dihasilkan larutan berwarna kekuningan. Larutan ini kemudian didiamkan selama 4-7 hari hingga berubah bentuk menjadi gel dan pengeringan untuk menghilangkan air dari gel. Selanjutnya dilakukan kalsinasi untuk mengubah sifat-sifat fisik/kimia yaitu menghilangkan *template* PEG yang ada dalam rongga TiO_2 sekaligus mengubah fasa amorf menjadi fasa anatase menghasilkan kristal TiO_2 .

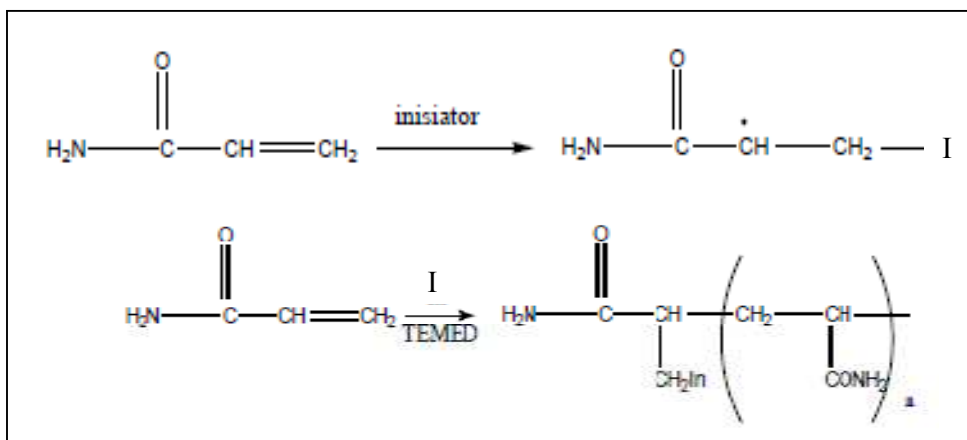


Gambar 4.2 a. Sol TiO_2 , b. Gel TiO_2 , c. Padatan TiO_2 setelah kalsinasi

4.3 Pembuatan Perangkat DGT

Perangkat DGT terdiri atas diffusive gel dan binding gel. Pembuatan diffusive gel diawali dengan pembuatan larutan gel terlebih dahulu. Larutan gel adalah bahan dasar untuk diffusive dan binding gel. Larutan gel terdiri dari *cross-linker*, air, dan akrilamida. Penambahan air dibutuhkan untuk menurunkan konsentrasi *cross-linker* menjadi 0.3 % dari konsentrasi 2 %. Polimerisasi belum terjadi pada pembuatan larutan gel. Larutan tersebut perlu ditambahkan dengan inisiator dan katalis untuk pembuatan diffusive gel.

Inisiator ditambahkan setelah larutan gel tercampur homogen. Inisiator untuk reaksi ini adalah ammonium persulfat. Selain inisiator, reaksi ini juga membutuhkan katalis yaitu TEMED (N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamin). TEMED mempercepat laju pembentukan radikal bebas ammonium persulfat. Ammonium persulfat yang bersifat polar membutuhkan katalis TEMED agar dapat mengkonversi monomer akrilamida yang bersifat non-polar menjadi ion radikal bebas. Monomer-monomer akrilamida yang telah menjadi ion radikal bebas kemudian melangsungkan polimerisasi. Berikut adalah reaksi pembentukan radikal (Shi dan Jackowski,1998):

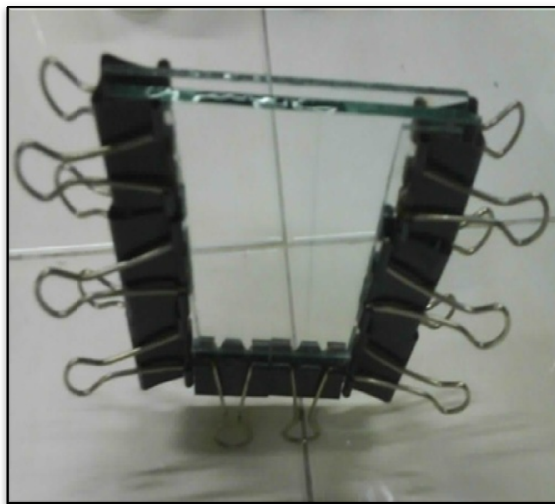


Menurut Hao Zhang (2000), konsentrasi ammonium persulfat yang tepat digunakan adalah sebesar 10%. Konsentrasi ammonium persulfat mempengaruhi tingkat polimerisasi. Pada konsentrasi yang tinggi, panjang rata-rata rantai

polimer akan menurun serta gel menjadi keruh dan kurang elastis, menunjukkan sifat polimer yang kurang baik.

Konsentrasi ammonium persulfat yang terlalu rendah juga menyebabkan efek yang tidak diinginkan. Polimerisasi akan berlangsung lebih lama sehingga menyebabkan oksigen masuk ke larutan. Oksigen akan menyebabkan gel bergelembung dan mudah putus. Ammonium persulfat bersifat higroskopis sehingga harus digunakan dalam keadaan *fresh* karena penyimpanan dalam waktu lama dapat mengurangi reaktivitas dengan cepat.

Pengadukan campuran dilakukan sekitar 15-20 detik dengan menggunakan batang pengaduk karena pengadukan yang terlalu lama dapat mengubah larutan menjadi gel sebelum bisa dipindahkan ke cetakan. Pengadukan dengan batang pengaduk dilakukan bukan dengan *stirrer* karena akan menaikkan suhu dan mempercepat polimerisasi sebelum sempat dipindahkan ke cetakan.



Gambar 4.3 Cetakan yang digunakan untuk pembuatan diffusive dan binding gel

Pemindahan ke cetakan harus segera dilakukan setelah pengadukan karena polimerisasi berlangsung sangat cepat. Pemipetan ke cetakan dilakukan dengan hati-hati agar tidak terbentuk gelembung. Jika terbentuk gelembung pemipetan dihentikan sementara hingga gelembung hilang agar semua bagian sama. Kemudian dilakukan pemanasan di oven pada suhu 42 – 45°C selama satu jam.

Pemanasan bertujuan untuk menyempurnakan polimerisasi. Suhu 42 – 45°C dipilih karena pada suhu lebih dari itu poliakrilamida bisa rusak.



Gambar 4.4 Diffusive gel setelah pemanasan

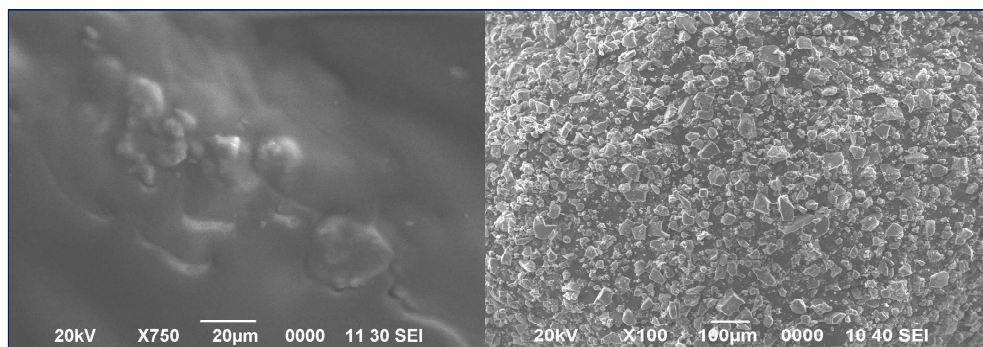
Setelah pemanasan, diffusive gel direndam dalam air untuk proses hidrasi selama 24 jam sekaligus untuk menghilangkan sisa-sisa monomer dan reagen yang tidak bereaksi selama polimerisasi. Diffusive gel yang dihasilkan mempunyai sifat halus, bening, dan elastik.

Pembentukan binding gel memiliki prosedur yang hampir sama dengan pembuatan diffusive gel yang membutuhkan larutan gel sebagai bahan dasar. Untuk binding gel, ditambahkan substrat ferrihidrit dan TiO_2 . Ferrihidrit gel dibuat dengan menambahkan *slurry* ferrihidrit pada larutan gel dan TiO_2 :air (50:50) untuk TiO_2 gel. Kemudian ditambahkan ammonium persulfat sebagai inisiator dan TEMED sebagai katalis.



Gambar 4.5 a. Ferrihidrit gel, b. TiO_2 gel

Kedua *binding gel* tersebut kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan SEM-EDS (*Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy*) untuk mengetahui bentuk permukaannya dan untuk mengetahui secara semi kuantitatif unsur-unsur yang terdapat pada kedua binding gel dan juga persentasi kasarnya. Permukaan gel ferrihidrit dan TiO_2 dapat dilihat pada Gambar 4.6 di bawah ini:



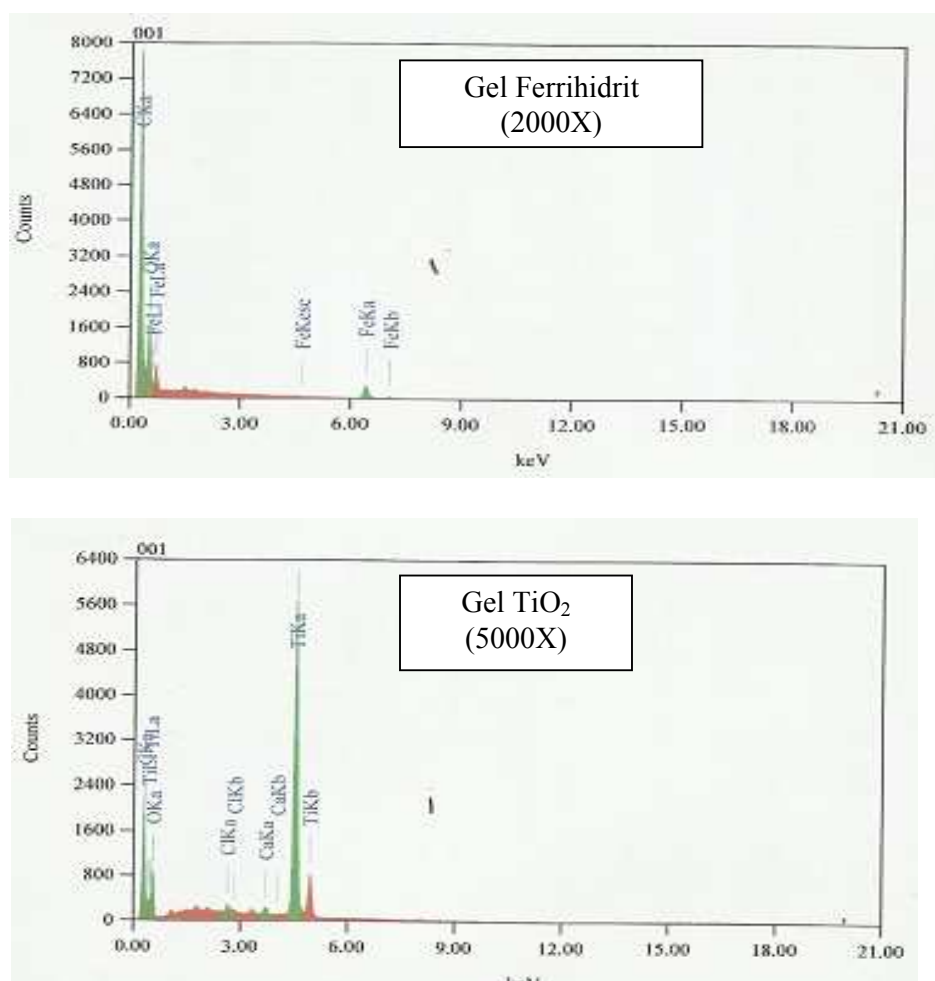
Gambar 4.6. a. Permukaan gel ferrihidrit, b. Permukaan gel TiO_2

Pada Gambar 4.6a dilihat permukaan gel ferrihidrit dengan perbesaran 750 kali yang menggumpal pada beberapa titik tertentu, tidak tersebar merata. Hal tersebut kemungkinan disebabkan oleh preparasi sampel untuk analisis hidrogel dengan SEM, yaitu pengeringan yang mengakibatkan permukaannya mengerut dan beberapa bagian ferrihidrit menggumpal. Artinya hasil pindaian tersebut

belum bisa menunjukkan permukaan ferrihidrit yang sebenarnya karena telah terjadi perubahan di permukaannya karena proses pengeringan.

Sedangkan untuk gel TiO_2 pada Gambar 4.6b dengan perbesaran 100 kali, ditunjukkan serbuk TiO_2 tersebar cukup baik di permukaan gel. Pada gel TiO_2 , saat dilakukan pengeringan sebelum karakterisasi, gel tidak terlalu mengerut sehingga hasil pemindaian dapat digunakan untuk menunjukkan homogenitas gel TiO_2 .

Untuk hasil EDS yang menunjukkan karakter dari spesimen yang digunakan seperti yang terlihat pada Gambar 4.1 berikut ini:



Gambar 4.7 Grafik Analisis Kualitatif SEM-EDS

Dari grafik pada Gambar 4.7 di atas, diketahui bahwa pada gel ferrihidrit ditemukan unsur C yang dipastikan berasal dari poliakrilamida, O yang berasal

Universitas Indonesia

dari poliakrilamida dan ferrihidrit, serta Fe dari ferrihidrit. Data kualitatif tersebut dapat diinterpretasikan secara semi kuantitatif pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Persentase semi kuantitatif gel ferrihidrit

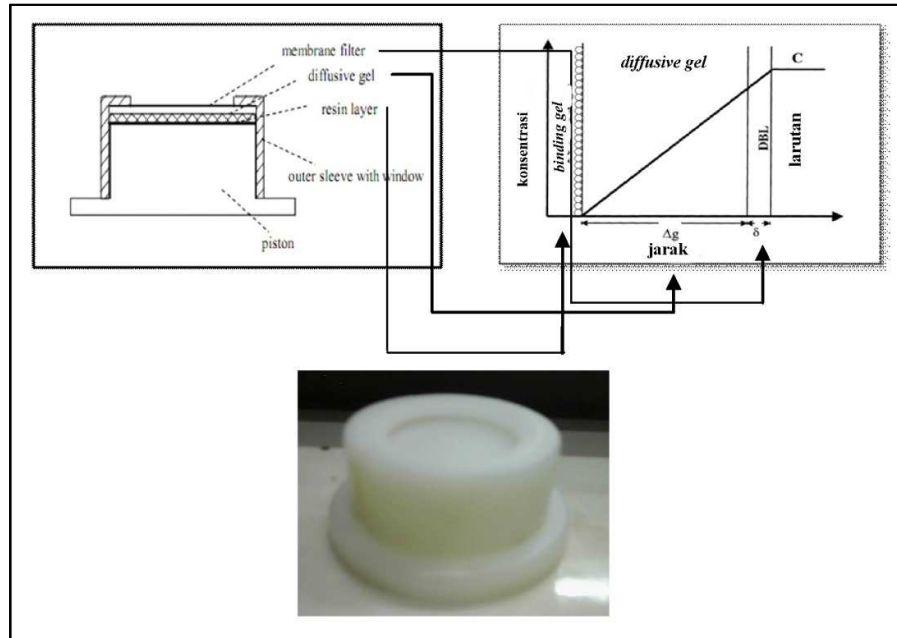
Unsur	Persentase Massa (%)
C	60.36
O	34.52
Fe	5.11

Sedangkan pada gel TiO_2 terdapat unsur C yang berasal dari poliakrilamida, O yang berasal dari poliakrilamida dan TiO_2 , Ti dari TiO_2 , serta unsur lain seperti Ca dan Cl yang kemungkinan adalah pengotor yang ikut terkarakterisasi dan hanya terdapat dalam jumlah yang sangat kecil. Pada Tabel 4.2 berikut ini diberikan data semi kuantitatif gel TiO_2 .

Tabel 4.2 Persentase semi kuantitatif gel TiO_2

Unsur	Persentase Massa (%)
C	20.71
O	31.13
Cl	0.54
Ca	0.60
Ti	47.02

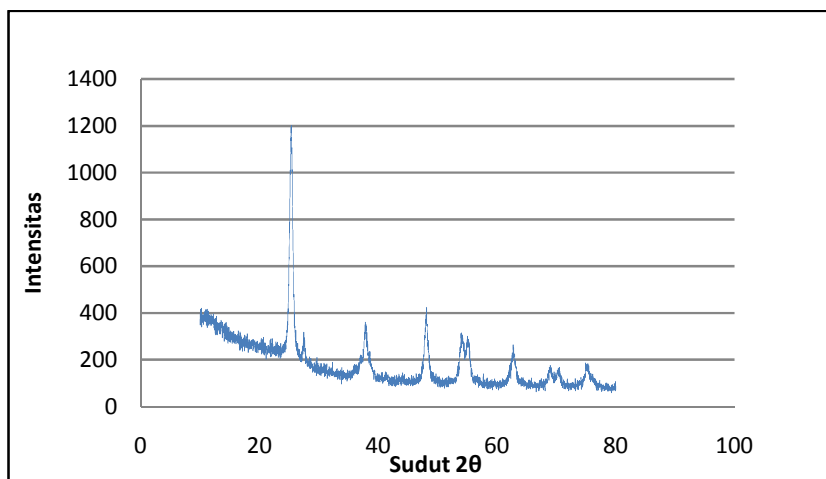
Untuk pemasangan ke perangkat DGT, setiap gel dipotong dengan diameter 2.5 cm dengan DGT *cutter*. Binding gel ditempatkan terlebih dahulu kemudian diffusive gel dan membrane filter. Pada Gambar 4.8 di bawah ini ditunjukkan ilustrasi perangkat DGT serta letak dari masing-masing membran filter, *diffusive gel*, dan *binding gel*.



Gambar 4.8 Bagan ilustrasi bagian-bagian perangkat DGT serta gambar bentuk perangkat DGT

4.4 Karakterisasi Ferrihidrit dan TiO_2 Hasil Sintesis

TiO_2 hasil sintesis dikarakterisasi XRD untuk mengetahui struktur kristal dengan membandingkan nilai sudut difraksi (2θ) (Hani Tiara, 2011). Hasil XRD dapat dilihat pada grafik berikut:



Gambar 4.9 Pola difraksi TiO_2 hasil sintesis dengan metode sol gel
Universitas Indonesia

Difraktogram Gambar 4.9 di atas menunjukkan sebelas puncak pada sudut difraksi 20° hingga 80° yang kemudian diidentifikasi dengan membandingkannya terhadap database titanium dioksida fase anatase dan rutil. Perbandingan antara nilai sudut difraksi TiO_2 standar anatase dengan TiO_2 hasil sintesis dapat dilihat pada Tabel 4.3. berikut:

Tabel 4.3 Data X-ray difraksi TiO_2 standar (Burdett, J.K., *et al.*: 1987) dengan sintesis

Puncak	Standar Anatase 2 θ (deg)	Standar Rutile 2 θ (deg)	Hasil Sintesis 2 θ (deg)
1	25.3	-	25.3
2	-	27.5	27.4
3	36.9	-	37.0
4	37.8	-	37.9
5	38.6	-	38.4
6	48.1	-	48.1
7	54.0	-	54.0
8	55.1	-	55.0
9	62.1	-	62.1
10	62.8	-	62.7
11	-	69.2	68.8

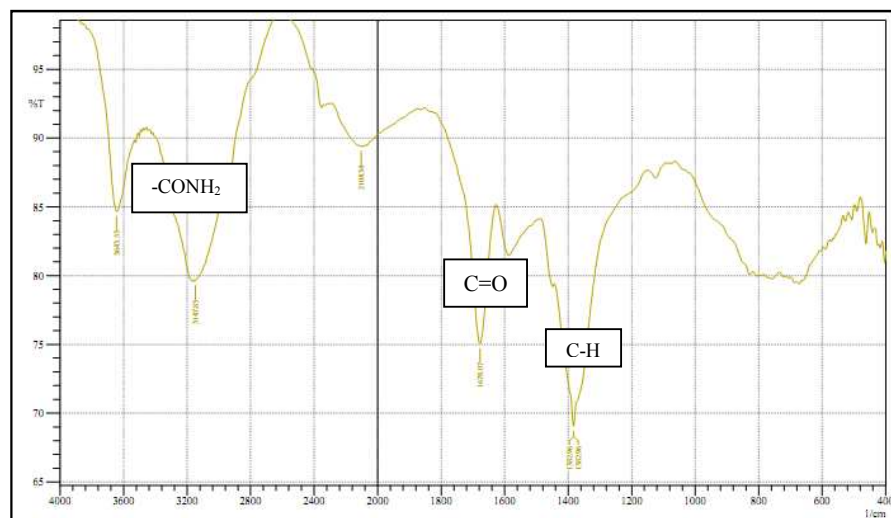
Berdasarkan pola difraksi titanium dioksida hasil sintesis menunjukkan bahwa sembilan puncak merepresentasikan fase kristal anatase dan dua puncak mewakili fase rutil. Dari hasil tersebut maka disimpulkan TiO_2 hasil sintesis sebagian besar mengandung fasa kristal anatase dan sedikit fasa rutil. Hasil tersebut dapat

Universitas Indonesia

digunakan sebagai pendekatan antara TiO_2 hasil sintesis melalui metode sol-gel dengan TiO_2 (Metsorb) yang berhasil digunakan oleh Peter Teasdale sebagai binding gel DGT untuk pengukuran fosfat, dimana keduanya merupakan titanium dioksida dengan fasa anatase.

4.5 Karakterisasi Diffusive Gel dan Binding Gel

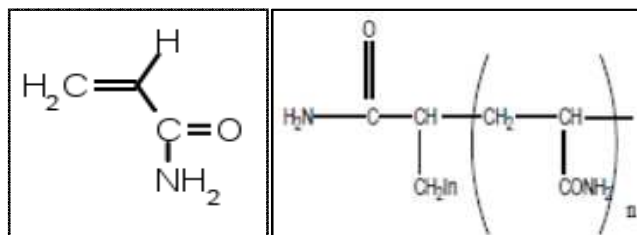
Untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada diffusive gel dan binding gel, dilakukan karakterisasi FTIR.



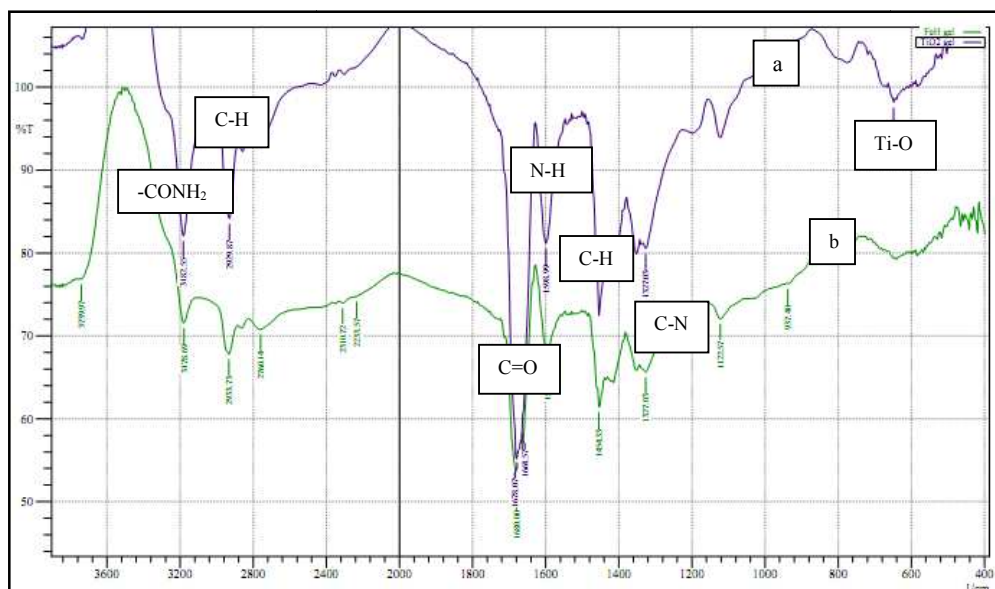
Gambar 4.10 Spektrum FTIR Diffusive Gel

Pada spektrum FTIR diffusive gel terdapat puncak pada bilangan gelombang 3200 cm^{-1} yang menunjukkan adanya amida primer yang berasal dari poliakrilamida. Dari spektrum tersebut juga tidak ditemukan adanya serapan untuk $\text{C}=\text{C}$ yang artinya polimerisasi telah berhasil dilakukan. Pada 1382 cm^{-1} ditunjukkan serapan $\text{C}-\text{H}$ alkana yang kuat. Selain itu, terdapat pula serapan pada bilangan gelombang 1678 cm^{-1} menunjukkan adanya puncak $\text{C}=\text{O}$ yang berasal dari poliakrilamida.

Struktur akrilamida dan poliakrilamida adalah sebagai berikut:



Gambar 4.11 a. Struktur Akrilamida, b. Struktur Poliakrilamida



Gambar 4.12 Spektrum FTIR Binding Gel a. TiO_2 gel, b. Ferrihidrit gel

Selanjutnya, untuk spektrum FTIR binding gel TiO_2 dan ferrihidrit ditunjukkan pada Gambar 4.12 di atas. Kedua binding gel memiliki puncak-puncak yang hampir sama. Puncak-puncak yang terlihat menunjukkan puncak dari poliakrilamida sebagai *cast* dari binding gel, yaitu $-\text{CONH}_2$ pada 3200 cm^{-1} dan $\text{C}=\text{O}$ pada 1680 cm^{-1} . Selain itu, dideteksi juga adanya N-H dan C-N masing-masing pada 1598.99 cm^{-1} dan 1327 cm^{-1} . Bilangan gelombang 648 cm^{-1} pada spektrum gel TiO_2 menunjukkan puncak Ti-O.

4.6 Pengujian DGT-Ferrihidrit

Penggunaan ferrihidrit dalam poliakrilamida gel merupakan metode yang telah diuji sebelumnya oleh Hao Zhang pada tahun 1998. Metode ini akan dijadikan sebagai pembanding bagi metode yang akan digunakan oleh penulis selanjutnya yaitu TiO_2 gel. Beberapa uji yang dilakukan adalah uji kemaampuan binding dan uji variasi konsentrasi dan pH. Serta perlu juga dilakukan pengujian

Universitas Indonesia

homogenitas untuk menunjukkan binding gel yang dibuat telah cukup baik untuk digunakan.

4.6.1 Uji Kemampuan Binding Gel Ferrihidrit

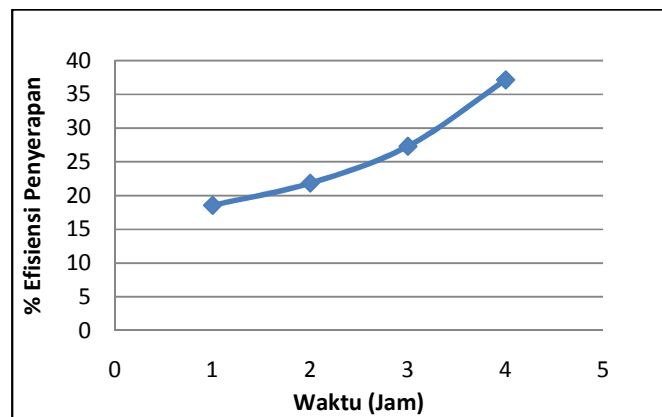
Uji kemampuan binding gel dilakukan untuk mengetahui apakah binding gel dapat menyerap fosfat. Pengujian dilakukan pada binding gel berukuran 1x1 cm dan direndam langsung pada larutan fosfat ($\text{P-PO}_4^{3-} = 4 \text{ mg/L}$) selama waktu yang berbeda yaitu 1, 2, 3, dan 4 jam. Setelah waktu yang ditentukan, gel dielusi dan ditentukan konsentrasi fosfat yang terserap.

Elusi dengan H_2SO_4 0.25 M bertujuan agar anion fosfat terlepas dari ferrihidrit ke larutan elusi. Fosfat yang terikat pada atom besi akan digantikan oleh SO_4^{2-} . Menurut penelitian yang dilakukan oleh Hao Zhang (1998) mengenai pengukuran fosfat dengan menggunakan DGT-Ferrihidrit, H_2SO_4 0.25 M merupakan larutan elusi dengan konsentrasi yang paling tepat untuk mengelusi gel yang telah mengikat fosfat. Hasil elusi untuk mengetahui kemampuan binding gel ferrihidrit dapat dilihat pada Tabel 4.4 berikut ini:

Tabel 4.4 Uji kemampuan binding gel ferrihidrit

Waktu (Jam)	Konsentrasi dalam eluen H_2SO_4 ($\mu\text{g/L}$)	Massa (μg)	Efisiensi (%)
1	639.0977	6.4229	18.570
2	751.8797	7.5564	21.848
3	939.8496	9.4454	27.310
4	1287.195	12.8459	37.141

Dari tabel uji kemampuan di atas, dapat dilihat bahwa serapan fosfat bertambah seiring dengan bertambahnya waktu yang digunakan untuk perendaman. Hubungan antara serapan fosfat pada ferrihidrit gel dan waktu dapat dilihat pada grafik Gambar 4.13 di bawah ini:



Gambar 4.13 Hubungan antara efisiensi penyerapan fosfat pada ferrihidrit gel terhadap waktu

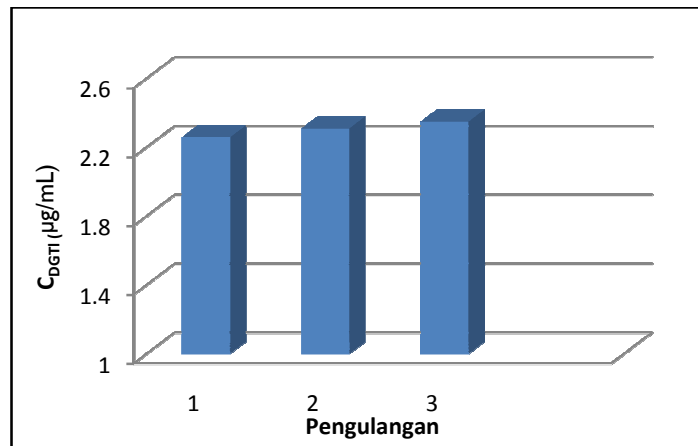
4.6.2 Uji Homogenitas DGT-Ferrihidrit

Uji homogenitas dilakukan untuk menentukan apakah binding gel yang digunakan untuk pengujian homogen atau tidak. Pengujian dilakukan dengan *deployment* tiga perangkat DGT pada konsentrasi yang hampir sama dan dibandingkan serapannya pada masing-masing larutan.

Tabel 4.5 Uji homogenitas gel ferrihidrit dalam perangkat DGT

C.Awal terukur (mg/L)	Massa (µg)	CDGT (µg/mL)	Cdgt:Cawal (%)
4.50	32.61	2.26	50.16
4.60	33.39	2.31	50.25
4.70	34.00	2.35	50.08

Dari nilai C_{DGT} pada Tabel 4.5 diketahui bahwa ketiga perlakuan menunjukkan hasil yang hampir sama. Nilai standar deviasi yang didapat 1.02×10^{-3} dan % RSD yang diperoleh 1.35 % sehingga dapat disimpulkan bahwa ferrihidrit gel yang dibuat telah cukup homogen. Grafik tentang banyaknya pengulangan yang dilakukan terhadap C_{DGT} yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 4.14 di bawah ini:



Gambar 4.14 Grafik uji homogenitas ferrihidrit gel

4.6.3 Uji Pengaruh Variasi Konsentrasi P terhadap Konsentrasi DGT Terukur

Pengujian ini bertujuan untuk mengetahui jumlah fosfat yang dapat terikat pada ferrihidrit. Selain itu, dapat juga ditentukan kemampuan maksimum dari ferrihidrit dalam mengikat fosfat. Konsentrasi fosfat yang diuji adalah 0.5-5 ppm. Hasil yang didapatkan adalah sebagai berikut:

Tabel 4.6 Uji pengaruh konsentrasi terhadap C_{DGT}

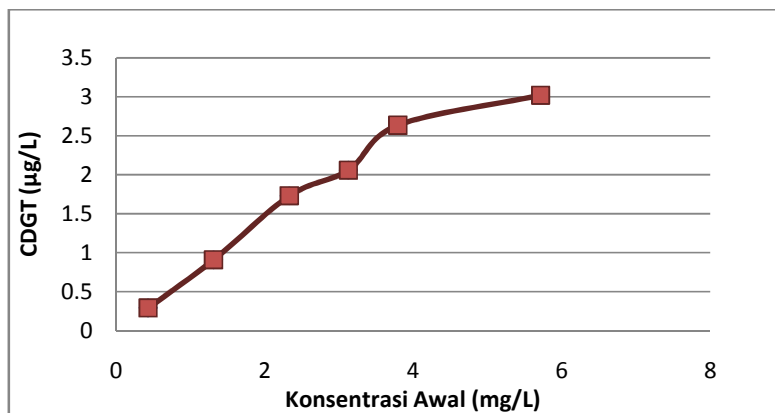
Suhu	C.Awal terukur (mg/L)	Massa (µg)	C_{DGT} (µg/mL)	Cdgt:Cawal (%)
28	0.43	4.16	0.28	66.65
28	1.31	13.08	0.90	68.99
28	2.33	24.98	1.72	74.14
28	3.12	29.73	2.05	65.82
28	3.80	38.06	2.63	69.46
28	5.71	43.62	3.02	52.83

Dari Tabel 4.6 mengenai uji pengaruh konsentrasi terhadap C_{DGT} di atas, dapat diketahui bahwa dengan semakin meningkatnya konsentrasi fosfat, C_{DGT}

Universitas Indonesia

atau konsentrasi fosfat yang terserap semakin tinggi. Namun, pada konsentrasi $\text{P-PO}_4^{3-} = 5 \text{ mg/L}$ $C_{\text{DGT}}:C_{\text{Awal}}$ menurun. Hal tersebut kemungkinan disebabkan oleh kapasitas binding gel ferrihidrit yang sudah mencapai kapasitas maksimalnya sehingga kemampuan mengikatnya menjadi tidak maksimal lagi.

Hubungan antara konsentrasi dan C_{DGT} (konsentrasi fosfat yang terserap DGT-Ferrihidrit) dapat dilihat pada grafik Gambar 4.15 berikut ini:



Gambar 4.15 Grafik C_{DGT} terhadap Konsentrasi Fosfat

Permukaan kompleks fosfat dan ferrihidrit sangat stabil dan sulit untuk terjadi reaksi reversibel dan digantikan oleh SO_4^{2-} (anion dari elutan). Oleh karena itu, $C_{\text{DGT-Ferr}}:C_{\text{awal}}$ yang didapat untuk berbagai konsentrasi di atas hanya hingga $\pm 70\%$. Mekanisme adsorpsi pada ferrihidrit secara umum didominasi oleh pertukaran ligan dimana dua gugus hidroksil atau molekul air digantikan oleh satu anion fosfat membentuk kompleks bidentat *binuclear* (Reddy, *et al.*, 1999; Torrent, 1997; Colombo, *et al.*, 1994; Goldberg and Sposito, 1985; Parfitt and Russell, 1977; Parfitt, *et al.*, 1975).

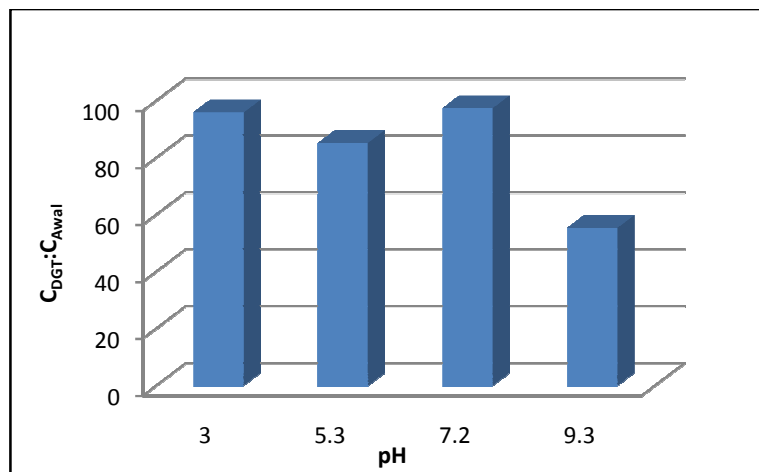
4.6.4 Uji Pengaruh pH terhadap Konsentrasi DGT terukur

Pengujian variasi pH ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh pH terhadap pengukuran fosfat dan untuk mengetahui range pH yang dapat ditolerir dalam pengujian fosfat dengan DGT-Ferrihidrit. Pengujian dilakukan pada pH 3, 5.3, 7.2, dan 9.3.

Tabel 4.7 Uji pengaruh pH terhadap C_{DGT}

pH	C.Awal terukur (mg/L)	Massa (μg)	CDGT ($\mu\text{g/mL}$)	$C_{DGT}:C_{awal}$ (%)
3	1.12	15.50	1.07	95.95
5.3	0.99	12.14	0.84	85.21
7.2	1.08	15.25	1.06	97.42
9.3	1.18	9.41	0.65	55.41

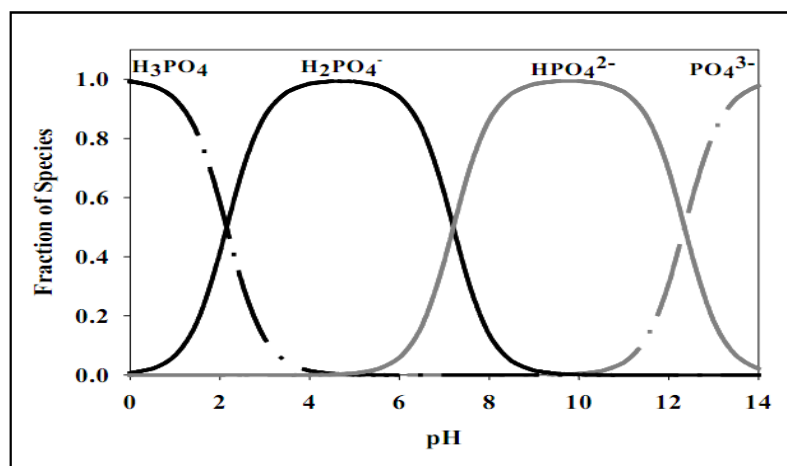
Dari tabel pengaruh pH terhadap C_{DGT} di atas, dapat dilihat bahwa $C_{DGT}:C_{awal}$ untuk larutan fosfat dengan pH 3-7 menunjukkan hasil yang cukup baik. Hal ini menunjukkan bahwa pengujian terhadap fosfat dapat dilakukan pada range pH 3-7.2. Menurut Arai dan Sparks (2001) yang melakukan pengamatan interaksi fosfat dengan ferrihidrit pada pH 3.9-9, pada pH lebih dari 7.5 fosfat akan membentuk kompleks yang tidak terprotonasi pada ferrihidrit. Pernyataan tersebut relevan dengan hasil serapan fosfat pada pH 9.3 yang menunjukkan penurunan yang cukup besar. Sehingga pengukuran fosfat pada pH yang tinggi tidak terlalu efektif. Untuk lebih jelasnya, hubungan pH dan $C_{DGT}:C_{awal}$ dapat dilihat pada Gambar 4.16 di bawah ini:

**Gambar 4.16** Grafik Hubungan pH dan $C_{DGT}:C_{awal}$

Adsorpsi fosfat pada FeOOH dipengaruhi pH karena adanya kontribusi dari H_2O dan OH^- dalam pertukaran ligan. Pada pH tinggi pertukaran ligan

menjadi lemah karena keberadaan OH^- , yang diketahui sebagai monovalen basa lewis yang paling kuat. Oleh karena itu, fosfat diserap oleh ferrihidrit dengan baik pada pH yang rendah. Permukaan ferrihidrit memiliki jumlah FeOH_2^+ dan FeO^- yang sama pada pH tinggi, sedangkan pada pH rendah permukaan ferrihidrit memiliki muatan lebih positif dan mudah mengikat fosfat. Pada pH tinggi muatan permukaan ferrihidrit menjadi lebih negatif pada pH tinggi sehingga menyebabkan tolakan elektrostatis terhadap fosfat yang bermuatan negatif

Hasil pengujian variasi pH tersebut menunjukkan bahwa DGT-ferrihidrit dapat digunakan untuk pengujian fosfat pada pH lingkungan, terutama untuk ortofosfat. Spesi ortofosfat di lingkungan umumnya berada di sekitar 4-7. Untuk spesi lainnya dapat dilihat pada Gambar 4.17 di bawah ini:



Gambar 4.17 Spesiasi Fosfat sebagai fungsi pH

4.7 Pengujian DGT-TiO₂

Pengembangan metode TiO₂ untuk pengujian fosfat pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan TiO₂ yang dibuat dalam poliakrilamida gel sebagai binding gel. TiO₂ yang digunakan berbeda dengan penelitian sebelumnya yang menggunakan TiO₂ adsorben komersial (Metsorb) yang telah dilakukan oleh Teasdale, *et al* (2010). TiO₂ digunakan adalah hasil sintesis melalui metode sol-gel. Selain itu, larutan pengelusi yang digunakan bukan H₂SO₄ seperti yang telah ditetapkan oleh Hao Zhang (1998), tetapi menggunakan NaOH 1 M yang telah dilaporkan oleh Teasdale, *et al.* (2010) sebagai larutan elusi yang memiliki efisiensi elusi paling tinggi untuk TiO₂.

Universitas Indonesia

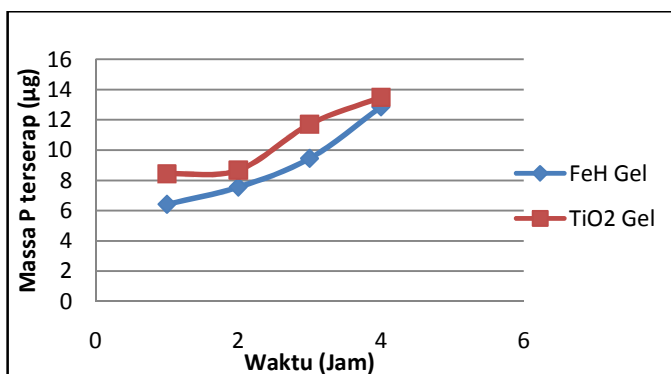
4.7.1 Uji Kemampuan Binding Gel TiO_2

Pengujian kemampuan binding gel untuk TiO_2 gel dilakukan sama seperti pada ferrihidrit gel, yaitu tanpa menggunakan DGT *disc* dengan merendam langsung binding gel pada larutan fosfat 4 ppm. Hasil yang didapatkan dapat dilihat pada Tabel 4.8 berikut ini:

Tabel 4.8 Uji kemampuan binding gel TiO_2

Waktu (Jam)	konsentrasi dalam eluen NaOH ($\mu\text{g/L}$)	Massa (μg)	Efisiensi (%)
1	2.08	8.42	23.53
2	2.14	8.67	24.21
3	2.89	11.70	32.70
4	3.33	13.49	37.67

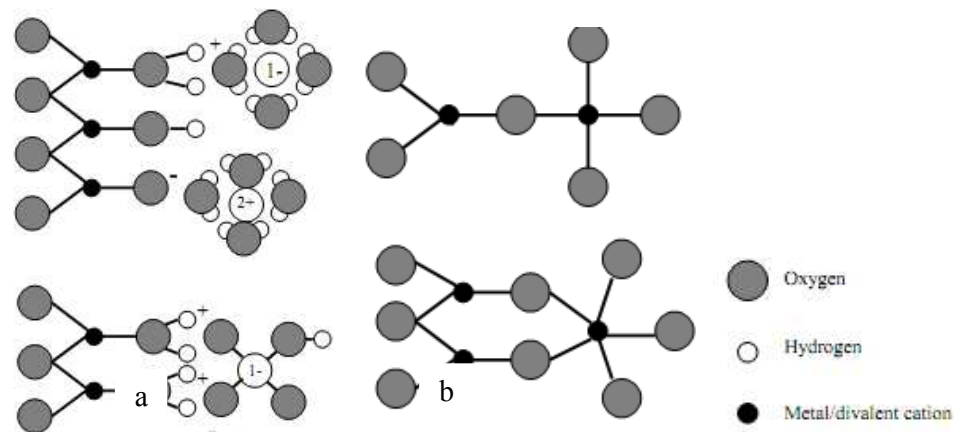
Dari hasil tersebut dapat dilihat bahwa jumlah fosfat yang terikat setiap penambahan waktu perendaman juga semakin meningkat. Hal tersebut membuktikan bahwa TiO_2 dapat digunakan sebagai binding gel untuk pengukuran fosfat pengganti ferrihidrit. Selain itu, efisiensi fosfat terikat terhadap gel juga cukup besar jika dibandingkan dengan menggunakan binding gel ferrihidrit. Kemampuan binding gel TiO_2 dalam mengikat fosfat dapat dilihat pada Gambar 4.18 berikut yang membandingkan % penyerapan fosfat terhadap waktu perendaman sekaligus dibandingkan dengan penyerapan oleh binding gel ferrihidrit:



Gambar 4.18 Hubungan antara penyerapan fosfat terhadap waktu untuk ferrihidrit dan TiO_2 gel

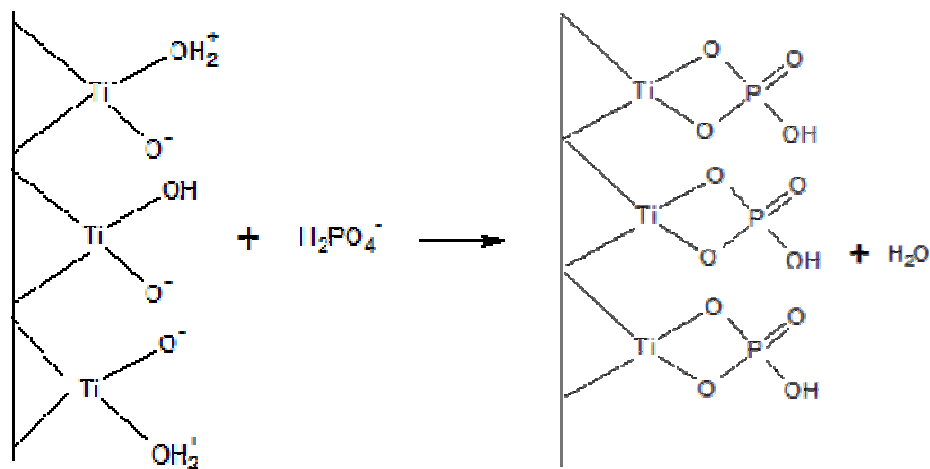
Universitas Indonesia

Connor dan McQuillan (1999) telah menjelaskan bahwa fosfat terikat kuat pada permukaan TiO_2 secara bidentat dengan pembentukan kompleks permukaan *inner-sphere*. Interaksi yang hampir sama dengan interaksi antara ferrihidrit dan fosfat. Pada Gambar 4.19 berikut diberikan ilustrasi kompleks *inner* dan *outer sphere*.



Gambar 4.19 Diagram berbagai kompleks permukaan. a. kompleks outer-sphere, b. kompleks inner-sphere (monodentat dan bidentat)
(Sumber: McBride, 1994)

Sedangkan untuk interaksi antara TiO_2 dengan H_2PO_4^- dapat diilustrasikan sebagai berikut:



Larutan elusi yang dipilih untuk pengujian dengan TiO_2 adalah NaOH karena OH^- merupakan monovalen basa lewis yang kuat dan diharapkan dapat menggantikan semua fosfat yang terikat melalui mekanisme pertukaran ligan. Elusi fosfat dari TiO_2 gel kemungkinan disebabkan oleh hidroksida yang mengubah muatan permukaan titanium dioksida (sebagai adsorben) atau mengubah kesetimbangan kompleks permukaannya, sehingga fosfat dapat dilepas. (Connor dan McQuillan, 1999)

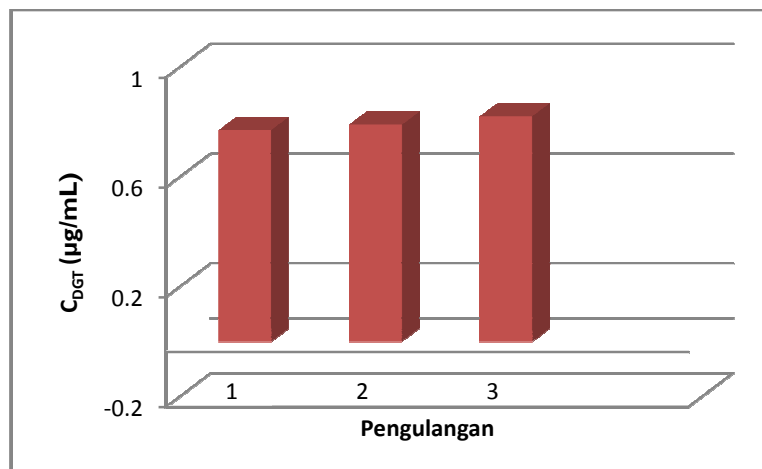
4.7.2 Uji Homogenitas DGT- TiO_2

Uji homogenitas dilakukan untuk memastikan bahwa binding gel yang dibuat memiliki serapan terhadap fosfat yang sama pada area yang berbeda. Pengujian dilaksanakan menggunakan larutan P dengan konsentrasi 1 ppm dan menunjukkan hasil seperti ditunjukkan pada Tabel 4.9 berikut ini:

Tabel 4.9 Uji homogenitas binding gel TiO_2

C.Awal terukur (mg/L)	Massa (μg)	CDGT ($\mu\text{g/mL}$)	Cdgt:Cawal (%)
0.86	11.09	0.77	87.28
0.89	11.79	0.79	87.25
0.93	11.97	0.82	86.80

Dari data di atas, dapat diketahui bahwa $C_{\text{DGT}}:C_{\text{Awal}}$ yang didapatkan untuk area gel yang berbeda. Nilai standar deviasi yang didapat adalah sebesar 3.1×10^{-4} dan % RSD yang diperoleh 2.5 % sehingga dapat disimpulkan bahwa TiO_2 gel yang dibuat telah cukup homogen. Grafik tentang banyaknya pengulangan yang dilakukan terhadap C_{DGT} yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 4.20 di bawah ini:



Gambar 4.20 Grafik uji homogenitas TiO_2 gel

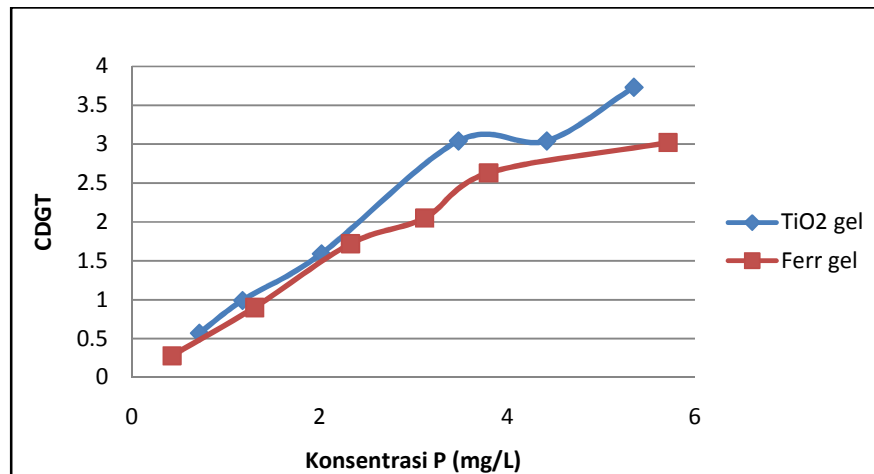
4.7.3 Uji Pengaruh Konsentrasi P terhadap C_{DGT}

Pengujian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh kenaikan konsentrasi terhadap serapan fosfat pada binding gel TiO_2 dengan *deployment* DGT pada larutan $\text{P-PO}_4^{3-}=0.5\text{-}5$ ppm. Pengujian ini juga bertujuan untuk menentukan jumlah maksimum fosfat yang dapat diserap oleh TiO_2 gel. Hasil pengujian dapat dilihat pada Tabel 4.10 berikut ini:

Tabel 4.10 Uji pengaruh konsentrasi terhadap C_{DGT}

Suhu ($^{\circ}\text{C}$)	C.Awal Terukur (mg/L)	Massa (μg)	C_{DGT} ($\mu\text{g/mL}$)	Cdgt:Cawal (%)
28	0.63	8.31	0.57	90.24
28	1.08	14.36	0.99	92.02
28	1.76	23.07	1.59	90.74
28	3.10	41.07	3.04	91.70
28	3.96	43.89	3.04	76.71
28	4.83	53.92	3.73	77.28

Dari Tabel 4.10 di atas, dapat dipastikan bahwa TiO_2 gel menyerap jumlah fosfat sesuai dengan kenaikan konsentrasi. Kenaikan tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.21 di bawah ini yang sekaligus dibandingkan dengan serapan oleh ferrihidrit gel, dengan metode elusi yang berbeda.



Gambar 4.21 Kurva hubungan konsentrasi DGT terhadap konsentrasi P antara metode DGT-ferrihidrit dengan DGT-TiO₂

4.7.4 Uji Pengaruh pH terhadap C_{DGT}

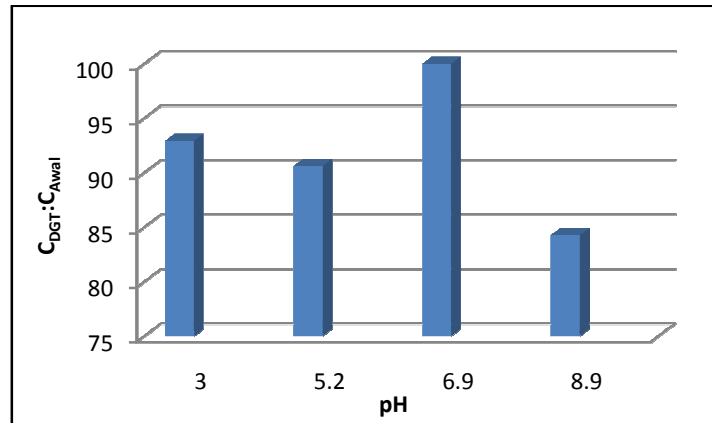
Pengujian pengaruh pH terhadap C_{DGT} dilakukan dengan *deployment* DGT dalam larutan P yang diatur pH-nya sekitar 3-9 pada konsentrasi P yang hampir sama. Selanjutnya keempat data dibandingkan dan ditentukan range kondisi pH yang masih baik untuk penyerapan fosfat di lingkungan. Hasil serapan fosfat pada berbagai pH dapat dilihat pada Tabel 4.11 berikut ini:

Tabel 4.11 Uji Pengaruh pH terhadap C_{DGT}

pH	C.Awal terukur (mg/L)	Massa (µg)	CDGT (µg/mL)	$C_{DGT}:C_{Awal}$ (%)
3	1.18	15.88	1.10	92.93
5.2	1.47	19.31	1.34	90.62
6.9	1.30	18.90	1.30	100.00
8.9	1.30	15.92	1.10	84.28

Ronson dan McQuillan (2002) melakukan pengamatan terhadap penyerapan fosfat oleh TiO₂ dan menyatakan bahwa fosfat cenderung diserap dengan baik oleh TiO₂ pada pH 6.5. Tabel 4.9 di atas menunjukkan bahwa pada pH 6.9 yang dekat dengan pH nilai muatan permukaan nol (pH_{pzc}) untuk TiO₂ yaitu pada range 6.0-6.8, $C_{DGT}:C_{Awal}$ mencapai nilai yang paling besar, namun

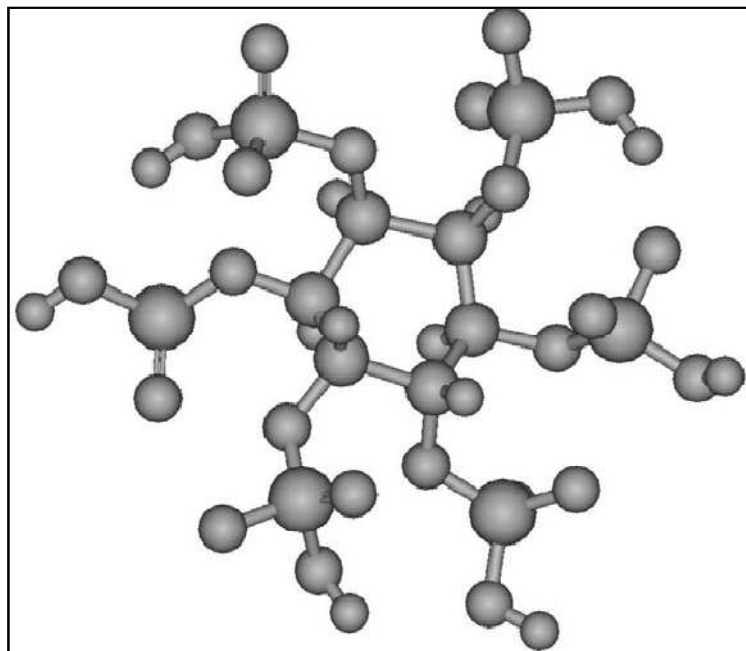
pada keempat pH yang berbeda C_{DGT} yang didapatkan memiliki nilai hampir sama. Hal tersebut menunjukkan bahwa DGT-TiO₂ dapat digunakan untuk pengukuran hingga pH=8.9. Pada Gambar 4.22 ditunjukkan kurva hubungan $C_{DGT}:C_{Awal}$ dengan pH.



Gambar 4.22 Kurva pengaruh pH terhadap C_{DGT}

4.8 Pengaruh *Phytic acid* terhadap Pengikatan P oleh DGT-TiO₂

Menurut Johnson, *et al* (2011), *phytic acid* (dikenal juga sebagai *inositol phosphate*) merupakan organofosfat yang diserap dengan kuat oleh oksida logam. *Phytic acid* juga disimpulkan sebagai organofosfat yang penyerapannya pada oksida logam tidak terlalu dipengaruhi oleh kehadiran P dari sumber lain (Berg dan Joern, 2006).



Gambar 4.23 Struktur inositol heksafosfat (*phytic acid*)

(Sumber: B.B. Johnson, *et al*, 2012)

Beberapa studi mengenai serapan *phytic acid* pada oksida logam menjelaskan juga interaksi yang terjadi. Berdasarkan observasi-observasi yang telah dilakukan, setiap *phytic acid* membutuhkan area yang setara dengan empat *site* untuk penyerapan ortofosfat. Empat dari enam gugus fosfat dari *phytic acid* berikatan pada satu sisi dan dua gugus lainnya merupakan gugus bebas. Itulah salah satu penyebab kuatnya interaksi antara *phytic acid* dengan oksida logam, yang dalam penelitian ini adalah TiO_2 .

Penelitian penyerapan *phytic acid* bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan *phytic acid* terhadap C_{DGT} fosfat yang terukur. Pada pengujian ini, digunakan *phytic acid* dalam bentuk garam sodium terhidrat. Pengujian dilakukan dengan perendaman perangkat DGT dalam empat larutan berbeda, masing-masingnya mengandung ± 1 ppm ortofosfat dan *phytic acid* dengan konsentrasi berbeda 1-4 ppm. Kemudian akan dilihat masing-masing konsentrasi fosfat yang terserap pada binding gel.

Metode analisis fosfat untuk pengujian ini dibagi dua, yaitu tanpa destruksi dan dengan destruksi. Analisis tanpa destruksi dilakukan untuk mengukur fosfat

Universitas Indonesia

dari ortofosfat saja. Analisis dengan destruksi adalah untuk pengukuran konsentrasi konsentrasi P dari fosfat total (ortofosfat dan *phytic acid*). Proses destruksi akan menghidrolisis organofosfat menjadi fosfat inorganik dan dapat ditentukan konsentrasinya sebagai fosfat total dengan metode pembentukan fosfomolibdenum biru.

Tabel 4.12 Data C_{DGT} fosfat dari larutan fosfat (ortofosfat dan *phytic acid*)

Konsentrasi P Awal (<i>Phytic Acid</i>)	C_{awal} P Ortofosfat Terukur (mg/L)	Massa P Terserap (μ g)	C_{DGT} P (μ g/mL)	% $C_{DGT}:C_{Awal}$
1	1.47	24.74	1.71	116.48
2	1.57	26.11	1.81	115.12
3	1.66	29.01	2.01	120.97
4	1.86	30.08	2.08	111.95

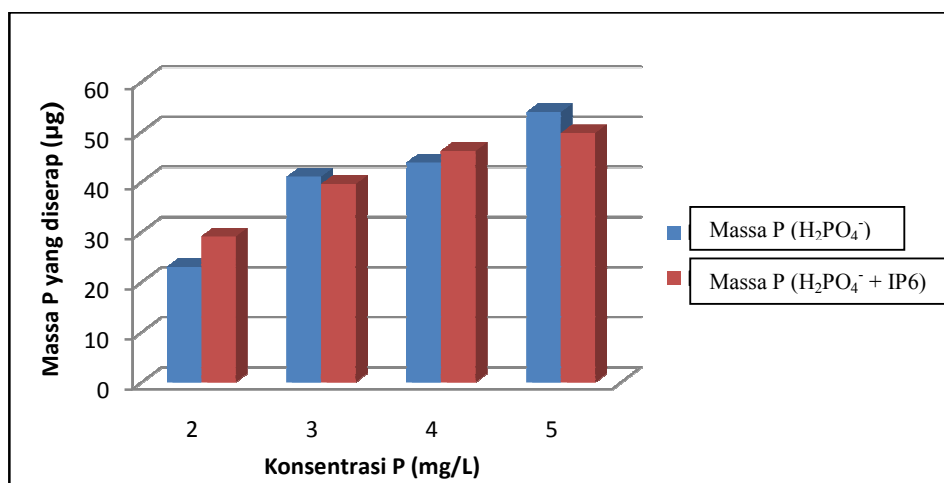
Tabel 4.12 di atas menunjukkan konsentrasi DGT fosfat yang berasal dari ortofosfat. % $C_{DGT}:C_{Awal}$ ternyata lebih besar dari 100% artinya fosfat yang terukur tidak hanya berasal dari ortofosfat, yang dalam pengujian ini dapat dipastikan berasal dari *phytic acid*. Walaupun tidak dilakukan destruksi, kemungkinan sejumlah *phytic acid* dapat terhidrolis pada saat analisis fosfat karena reagen kombinasi yang digunakan cukup asam (mengandung H_2SO_4 2.5 N). Selain itu, terdapat juga kemungkinan bahwa *phytic acid* mengalami hidrolisis saat elusi menggunakan NaOH 1 M. Informasi tersebut cukup untuk menunjukkan bahwa terdapat sejumlah *phytic acid* yang melewati diffusive gel dan terikat pada gel TiO_2 .

Untuk membuktikan kebenaran dugaan tersebut, maka dilakukan perbandingan massa larutan elusi dengan konsentrasi ortofosfat yang sama (diambil dari data pada Tabel 4.10 mengenai pengaruh konsentrasi terhadap C_{DGT}) dengan konsentrasi fosfat total (ortofosfat dan *phytic acid*), sehingga didapatkan data seperti pada Tabel 4.13 di bawah ini:

Tabel 4.13 Data fosfat total (ortofosfat dan *phytic acid*) dalam larutan awal dan elusi

Kons P Awal Total (mg/L)	Kons P Tot Hasil Elusi (mg/L)	Massa P Tot dalam Lar. Elusi (μg)	Kons P Awal (mg/L) (Tabel 4.8)	Massa P (μg) (Tabel 4.8)
1.55	3.57	29.12	1.76	23.07
3.48	4.35	39.61	3.10	41.07
4.24	4.98	46.21	3.96	43.89
4.98	5.28	49.77	4.83	53.92

Data pada Tabel 4.13 di atas menunjukkan bahwa organofosfat yang terdapat dalam larutan uji mampu melewati diffusive gel dan terikat cukup baik pada TiO_2 gel. Untuk lebih jelasnya, pada gambar bawah ini diberikan gambaran perbandingan antara jumlah massa yang diserap oleh TiO_2 gel pada *deployment* DGT larutan dengan P berasal dari H_2PO_4^- saja dan larutan yang konsentrasi P yang sama namun berasal dari H_2PO_4^- dan *phytic acid*.



Gambar 4.24 Perbandingan massa P pada larutan ortofosfat dan campuran (ortofosfat+*phytic acid*)

Perbandingan massa yang diperlihatkan pada Gambar 4.24 di atas memperlihatkan bahwa pada konsentrasi P yang sama, jumlah P yang terserap oleh TiO_2 gel juga hampir sama walaupun sumber fosfornya berbeda. Hasil yang didapatkan tersebut menunjukkan bahwa teknik DGT dengan diffusive gel

Universitas Indonesia

poliakrilamida belum cukup selektif untuk pengukuran ortofosfat saja karena terbukti *phytic acid* juga mampu melewati diffusive gel poliakrilamida. Padahal pada kenyataannya, *phytic acid* memiliki tingkat bioavailabilitas yang rendah. Oleh karena itu DGT, sebagai salah satu perangkat untuk memprediksi bioavailabilitas fosfat, ternyata memiliki kekurangan.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

- Berdasarkan hasil penelitian, TiO_2 hasil sintesis melalui metode sol-gel mampu menggantikan ferrihidrit sebagai binding gel yang dapat digunakan dalam perangkat DGT untuk pengukuran fosfat di lingkungan.
- Pengujian terhadap binding gel ferrihidrit dan TiO_2 hasil sintesis menunjukkan bahwa kemampuan pengikatan TiO_2 gel lebih besar dibandingkan dengan ferrihidrit gel.
- Hasil penelitian mengenai pengaruh *phytic acid* menunjukkan bahwa *phytic acid* dapat melewati diffusive gel dan terikat cukup baik pada TiO_2 gel.
- Jumlah fosfat total yang terikat pada TiO_2 meningkat seiring dengan semakin tinggi konsentrasi *phytic acid* yang ditambahkan.
- DGT sebagai perangkat untuk memprediksi bioavailabilitas fosfat memiliki kekurangan dengan adanya *phytic acid* melewati diffusive gel.

5.2 Saran

Penelitian mengenai pengembangan teknik DGT dengan binding gel TiO_2 untuk pengukuran fosfat ini belum sempurna. Untuk peninjauan yang lebih baik, perlu dilakukan aplikasi secara langsung ke lingkungan perairan. Selain itu, dapat dilakukan variasi metode pembuatan diffusive gel untuk menghasilkan ukuran pori yang berbeda dan dapat difungsikan dalam spesiasi senyawa fosfat (organik dan ortofosfat). Perlakuan dengan menggunakan variasi konsentrasi ortofosfat dan *phytic acid* juga sebaiknya dilakukan untuk mengetahui kompetisi kedua spesi terhadap pengikatannya dengan TiO_2 gel.

DAFTAR REFERENSI

- Achmad, R. 2004. *Kimia Lingkungan*.Jogjakarta: Penerbit Andi.
- Arai, Y., dan D.L. Sparks. 2001. ATR-FTIR Spectroscopic Investigation on Phosphate Adsorption Mechanisms at The Ferrihidrit-Water Interface. *J. Colloid Interface Sci.* 241:317-326.
- Barber, T.M. 2002. *Phosphate Adsorption by Mixed and Reduced Iron Phase in Static and Dynamic Systems*. California: Standford University, Department of Geology.
- Berner, E.K., dan R.A. Berner. 1996. *Global Environment: Water, Air, and geochemical Cycles*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ
- Brady, N.C., dan R.R. Weil. 1999. *The nature and Properties of Soils. Edisi ke-12*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ
- Bu, S., *et al.* 2005. Synthesis of TiO₂ Porous Thin Films by Polyethylene glycol Templating and Chemistry of the Process. *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005): 673-679.
- Comell, R.M. dan U. Schwertmann. 1996. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. New York: 99.
- Connor, P.A and McQuillan, A. J. 1999. Phosphate Adsorption onto TiO₂ from Aqueous solution: An In Situ Internal Reflection Infrared Spectroscopic Study. *Langmuir*, 15: 2916-2921
- DeBusk, W.F., K.R. Reddy, M.S. Koch, and Y. Wang. 1994. Spatial Distribution of Soil Nutrients in A Northern Everglades Marsh: Water Conservation Area 2A. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58:543-552.
- Deng, Y., and W. Stumm. 1994. Reactivity of Aquatic iron (III) Oxyhydroxides-- Implications for Redox Cycling of Iron in Natural Waters. *Appl. Geochem.* 9:23-36.
- DGT Research Ltd. 1997. *Technical Info-DGT*. 6 Oktober 2011. Lancaster University, UK. <http://www.dgtresearch.com/dgtresearch/dgtresearch.pdf>

- Ding, Shiming, *et al.* 2010. Measurement of Dissolved Reactive Phosphorus Using The Diffusive Gradients in Thin Films Technique with a High-Capacity Binding Phase. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 8169–8174.
- Filippelli, G.M., and C. Souch. 1999. Effects of Climate and Landscape Development on The Terrestrial Phosphorus Cycle. *Geology* 27:171-174.
- Hench, L.L dan Jon K.W. 1990. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* 90 (1): 33-72
- Huang, P.M., dan M.K. Wang. 1997. Formation Chemistry and Selected Surface Properties of Iron Oxides. *Adv. Geology* 30:241-270.
- Langmuir, D., dan R.A. Loeppert. 2000. Effect of Competing Anions of Adsorption of Arsenate and Arsenite by Ferrihidrit. *J. Environ. Qual.* 29 : 1422-1430.
- Linsebigler, Amy L., Lu, Guangquan, and Yates, John T., Jr. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev* 95 (1995): 735-758.
- Lopez, L, W. D. (2010). Preparation of Large Scale Photocatalytic TiO₂ films by Sol-Gel Process. *Surface & Coating Technology* 205 , 251-257.
- Manahan, S.E. 1994. *Environmental Chemistry*. 6th ed. Boca raton, FL: Lewis Publisher
- McBride, M.B. 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxfords University Press, New York.
- Reddy, K.R., R.H. kadlec, E. Flaig, dan P.M. Gale. 1999. *Phosphorus Retention in Streams and Wetlands-A review*. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 29:86-146
- Rumhayati, B, C. Bisri, dan W.O. Fajarina. 2009. The Performance of Chitosan-Ferrihydrit Membrane for Phosphate Uptake. *Indo. J. Chem.*, 9 (3), 404-409.
- Ruttenberg, K. C. 2004. *The Global Phosphorus Cycle*. Amsterdam, Elsevier Pergamon: 585
- Schlesinger, W.H. 1991. *Biochemistry: An Analysis of Global Change*. San Diego: Academic Press, Inc.

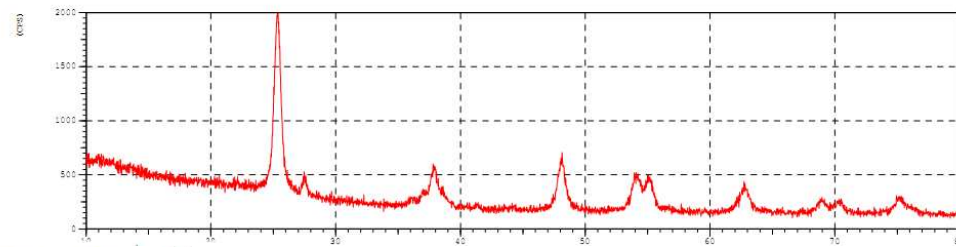
- S.E. Allen (Ed.), *et al.* 1989. *Chemical Analysis of Ecological Materials*. Blackwell, Oxford.
- Teasdale, P., *et al.* 2010. Titanium Dioxide-Based DGT Technique for In situ Measurement of Dissolved Reactive Phosphorus in Fresh and marine Waters. *Environ. Sci. Technol.* 44: 9419-9424
- Teasdale, P, *et al.* 2011. Comparing Dissolved Reaactive Phosphorus Measured by DGT with Ferrihidrit and Titanium Dioxide Adsorbent: Anionic Interferences, Adsorbent Capacity and Deployment Time. *Analytica Chimica Acta* 698: 20-26
- Tiara, H. 2011. *Studi Preparasi dan Karakterisasi Titanium Dioksida Mesopori*. Depok: Departemen Kimia UI.
- Volterra, L., *et al.* (2002). *Eutrophication and Health*. Diakses April 26, 2012, dari World Health Organization Regional Office Europe-European Commission: <http://www.europe.eu.int>.
- Widodo, S. 2010. *Teknologi Sol Gel pada Pembuatan Nano Kristalin Metal Oksida untuk Aplikasi Sensor Gas*. Semarang: Seminar Rekayasa Kimia dan Proses, Jurusan teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
- Wiederholt, R dan B. Johnson. 2005. *Phosphorus Behavior in The Environment*. North Dakota State University, Fargo, ND 58103.
- Zhang dan Davison. 1995. Performance Characteristics of Diffusion Gradient in Thin Film for The in situ Measurement of Trace Metal in Aqueos Solution. *Anal Chem.* 67, 3391-3400.
- Zhang, H., *et al.* 1998. In Situ Measurement of Dissolved Phosphorus in natural Waters using DGT. *Analytical Chimica Acta* 370: 29-38
- Zhang, H & W Davison. 1999. Diffusional Characteristic of Hydrogels used in DGT and DET Technique. *Analytical Chimica Acta* 398 (2-3): 329-340
- Zhang, H. 2005. *Practical Guide for Making 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 Data Hasil XRD TiO₂ Hasil Sintesis melalui Metode Sol-Gel

Group Name : 46
 Data Name : TiO₂
 File Name : TiO₂.PKR
 Sample Name : TiO₂
 Comment :
 Date & Time : 04-30-12 10:25:17

<Raw Data>



Group Name : 46
 Data Name : TiO₂
 File Name : TiO₂.PKR
 Sample Name : TiO₂
 Comment :

<Entry Card>

No.	Card	Chemical Formula	S	L	d	I	R
		Chemical Name (Mineral Name)		Dx	WT%	S.G.	
1	21-1272	TiO ₂	0.961	0.929(13/39)	0.854	0.919	0.729
		Titanium Oxide (Anatase, syn)		3.89		I41/amd	
2	21-1276	TiO ₂	0.222	0.375(6/38)	0.702	0.421	0.111
		Titanium Oxide (Rutile, syn)		4.25		P42/mnm	

peak no.	2Theta (deg)	d (Å)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
1	25.3192	3.51481	100	0.65440	621	23808
2	27.4866	3.24238	8	0.46670	52	1406
3	36.0400	2.49007	4	0.46660	23	649
4	37.0000	2.42764	8	0.61340	48	1623
5	37.8550	2.37475	22	0.77000	135	4193
6	38.4800	2.33760	9	0.76000	58	2319
7	48.0530	1.89189	29	0.71110	183	8140
8	54.0600	1.69499	20	0.82000	126	5821
9	55.0800	1.66599	19	0.73600	116	4969
10	62.1000	1.49345	6	0.44000	37	1110
11	62.7050	1.48049	15	0.85000	93	3946
12	68.8766	1.36211	8	0.76670	47	2082
13	70.1650	1.34022	6	0.97000	40	1950
14	75.1550	1.26313	10	0.89000	59	2453
15	75.9200	1.25229	4	1.10660	23	1275

Lampiran 2 Perhitungan Data Hasil Percobaan pada Ferrihidrit Gel

L.2.1. Uji Kemampuan Ferrihidrit gel

Larutan sampel : $3.458 \text{ mg/L} = 3.458 \times 10^{-3} \text{ mg/mL}$

dalam 10 mL larutan sampel terdapat : $3.458 \times 10^{-3} \text{ mg/mL} \times 10 \text{ mL} = 34.58 \text{ } \mu\text{g}$

Jumlah massa logam yang diikat oleh binding gel (M) dapat ditentukan dengan rumus :

$$M = Ce \frac{Vg + Ve}{fe}$$

Dimana : Ce : konsentrasi logam dalam HNO_3 1 M

Vg : volume resin gel ($5,5 \times 10^{-5} \text{ L}$)

Ve : volume eluen H_2SO_4 0.25M (0.01 L)

fe : faktor elusi fosfat (1)

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)	Ce ($\mu\text{g/L}$)	Massa (μg)	Efisiensi (%)
1	0.6391	639.10	6.42	18.57
2	0.75188	751.88	7.56	21.85
3	0.93985	939.85	9.44	27.31
4	1.278195	1278.20	12.84	37.14

L.2.2 Uji Homogenitas Resin Gel

Komponen DGT yang digunakan mempunyai ukuran:

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

$V_e = 0.01 \text{ L}$

$f_e = 1$

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

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

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

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 ($^{\circ}\text{C}$)	Waktu (jam)	Binding Gel	C.awal terukur (mg/L)	C.akhir Terukur (mg /L)	Ce ($\mu\text{g/L}$)	Massa (μg)	C _{DGT} ($\mu\text{g/mL}$)	C _{DGT} : C _{awal} (%)
28	24	1	4.50	3.17	3175.573	32.61	2.26	50.16
28	24	2	4.60	3.25	3251.908	33.40	2.31	50.25
28	24	3	4.70	5.42	5423.7	34.00	2.35	50.08

L.2.3 Variasi Konsentrasi

Waktu 24 jam (t = 86.400 detik), volume elusi = 6 mL

suhu ($^{\circ}\text{C}$)	Konsentrasi (mg/L)	C.awal terukur (mg/L)	C.akhir terukur (mg /L)	Ce ($\mu\text{g/L}$)	Massa (μg)	C _{DGT} ($\mu\text{g/mL}$)	C _{DGT} : C _{awal} (%)
28	0.43	0.43	0.66	664.1	4.167	0.29	66.65
28	1.31	1.31	1.27	1274.1	13.09	0.91	69.00
28	2.33	2.33	2.43	2432.4	24.98	1.73	74.14
28	3.12	3.13	2.90	2895.8	29.74	2.06	65.82
28	3.80	3.79	3.71	3706.6	38.07	2.63	69.45
28	5.71	5.71	4.24	4247.1	43.62	3.02	52.83

L.2.4 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)	Ce ($\mu\text{g/L}$)	Massa (μg)	C _{DGT} ($\mu\text{g/mL}$)
3	28	1.12	2.47	2471.6	15.50	1.07
5.3	28	0.99	1.94	1936.6	12.14	0.84
7.2	28	1.08	2.43	2432.6	15.25	1.06
9.3	28	1.18	1.50	1502.3	9.42	0.65

Lampiran 3 Perhitungan Data Hasil Percobaan pada TiO_2 Gel

L.3.1. Uji Kemampuan TiO_2

Larutan sampel : $3.58 \text{ mg/L} = 3.58 \times 10^{-3} \text{ mg/mL}$

dalam 10 mL larutan sampel terdapat : $3.58 \times 10^{-3} \text{ mg/mL} \times 10\text{mL} = 35.8 \mu\text{g}$

Jumlah massa logam yang diikat oleh resin (M) dapat ditentukan dengan rumus :

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

Ket : C_e : konsentrasi logam dalam NaOH 1 M

V_g : volume binding gel ($5,5 \times 10^{-5} \text{ L}$)

V_e : volume eluen NaOH 1 M ($4 \times 10^{-3} \text{ L}$)

f_e : faktor elusi fosfat (1)

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)	Ce ($\mu\text{g/L}$)	Massa (μg)	efisiensi (%)
1	2.08	2080	8.424	23.53
2	2.14	2140	8.667	24.21
3	2.89	2890	11.704	32.70
4	3.33	3330	13.487	37.67

L.3.2 Uji Homogenitas TiO₂ Gel

Komponen DGT yang digunakan mempunyai ukuran:

$$T_{\text{TiO}_2} = 0,055 \text{ cm} ; r_{\text{TiO}_2} = 1,25 \text{ cm}$$

$$V_e = 3 \text{ mL} = 6 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$f_e = 1$$

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

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

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

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 binding gel

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 (°C)	C.awal terukur (mg/L)	C.akhir terukur (mg /L)	Ce (µg/L)	Massa (µg)	C _{DGT} (µg/L)
24	28	0.86	1.77	1770	11.0979	0.768
24	28	0.89	1.83	1830	11.4741	0.794
24	28	0.93	1.91	1910	11.9757	0.829

L.3.3 Variasi Konsentrasi

Waktu 24 jam (t = 86.400 detik),, volume elusi=6 mL

Konsentrasi (mg/L)	Suhu (°C)	C.awal terukur (mg/L)	C.akhir terukur (mg /L)	Ce (µg/L)	Massa (µg)	C _{DGT} (µg/mL)
0.5	28	0.63	1.31	1310	8.214	0.569
1	28	1.08	2.29	2290	14.358	0.994
2	28	1.76	3.68	3680	23.073	1.59

3	28	3.1	6.55	6550	41.069	2.843
4	28	3.96	7	7000	43.890	3.038

L.3.4 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)	Ce ($\mu\text{g/L}$)	Massa (μg)	C _{DGT} ($\mu\text{g/L}$)
3	28	1.183	2.533	2533	15.88	1.10
5.2	28	1.475	3.08	3080	19.31	1.34
6.9	28	1.308	3.014	3014	18.89	1.31
8.9	28	1.308	2.54	2540	15.92	1.10

Lampiran 4 Perhitungan dan Data Hasil Percobaan TiO_2 dengan Ortofosfat dan *Phytic Acid*

L.4.1. Perhitungan C_{DGT}, dipengaruhi *Phytic acid* (IP6)

$t=86400$ (24 jam), volume elusi=15 mL

Kons P ortofosfat (mg/L)	Kons P IP6 (mg/L)	suhu ($^{\circ}\text{C}$)	C.awal terukur (mg/L)	C.akhir terukur (mg /L)	Ce ($\mu\text{g/L}$)	Massa (μg)	C _{DGT} ($\mu\text{g/mL}$)
1	1	28	1.47	1.62	1620	24.74	1.71
1	2	28	1.57	1.71	1710	26.11	1.81
1	3	28	1.66	1.9	1900	29.01	2.01
1	4	28	1.86	1.97	1970	30.08	2.08

L.4.2. Perhitungan Fosfat Total

Volume elusi=15 mL

Konsentrasi P Awal Total (mg/L)	Konsentrasi P Total Hasil Elusi (mg/L)	Massa P total dalam Lar. Elusi
1.55	3.57	29.12
3.48	4.35	39.61
4.24	4.98	46.21
4.98	5.28	49.77

Lampiran 5 Perhitungan Standar Deviasi dan %RSD Ferrihidrit dan TiO₂ Gel

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

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

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

Standar deviasi, s :

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

Deviasi rata-rata relatif, %RSD :

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

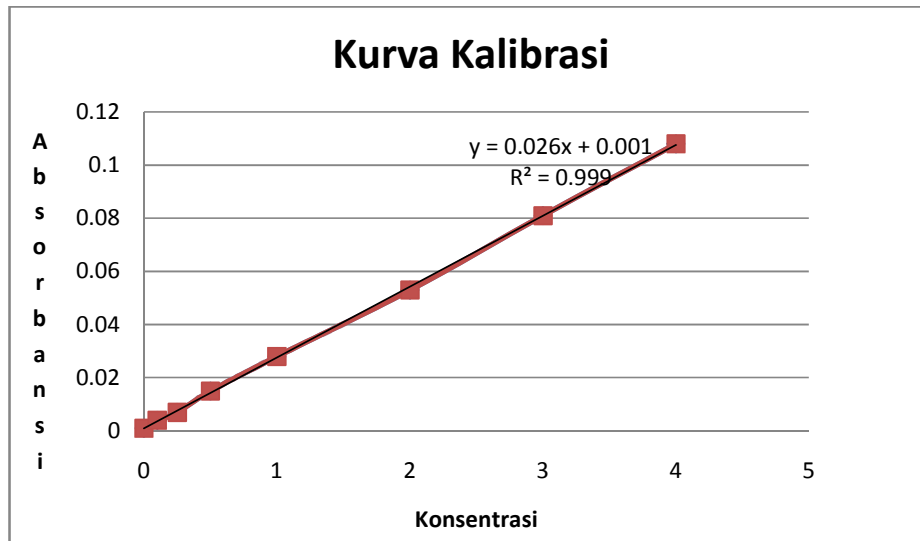
Ferrihidrit binding gel

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	2.26	2.306	-0.046	0.046	0.0026
2	2.31		0.004	0.004	0.000016
3	2.35		0.044	0.044	0.001936
Jumlah				0.094	0.004068
Deviasi rata-rata					0.03133
Standar deviasi					0.001017
% RSD					1.3587

TiO₂ binding gel

DGT	C_{DGT} (x_i)	$x_{rata-rata}$	$x_i - x_{rata-rata}$	$ x_i - x_{rata-rata} $	$ x_i - x_{rata-rata} ^2$
1	0.77	0.793	-0.0233	0.0233	0.00054
2	0.79		-0.0033	0.0033	1.11×10^{-5}
3	0.82		0.0267	0.0267	0.00071
Jumlah				0.05333	0.001267
Deviasi rata-rata					0.0178
Standar deviasi					0.0003167
% RSD					2.2409

Lampiran 6 Perhitungan LOD (*Limit of Detection*) dan LOQ (*Limit of Quantitation*)



x	y	x^2	$(x-\bar{x})^2$	y^2	x.y	$\hat{y}$	$y - \hat{y}$
0	0.001	0	0	0.000001	0	0.001	0
0.1	0.004	0.01	0.0081	0.000016	0.0004	0.00366	0.00034
0.25	0.007	0.0625	0.035156	0.000049	0.00175	0.00765	-0.00065
0.5	0.015	0.25	0.0625	0.000225	0.0075	0.0143	0.0007
1	0.028	1	0	0.000784	0.028	0.0276	0.0004
2	0.053	4	4	0.002809	0.106	0.0542	-0.0012
3	0.081	9	36	0.006561	0.243	0.0808	0.0002
4	0.108	16	144	0.011664	0.432	0.1074	0.0006

$$a = 0.0266; b = 0.001$$

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum (y - \hat{y})^2}{n-1}} = 1.086 \times 10^{-8}$$

$$LOD = \frac{3S_y}{b} = 3.259 \times 10^{-5}$$

$$LOQ = \frac{10S_y}{b} = 0.0001086$$