

Uji Homogenitas dan Penetapan Koefisien Difusi Penjerapan Fosfat Pada Probe Sedimen *Diffusive Gradient in Thin Film (DGT)* Menggunakan *Binding Gel Ferrihidrit*

Ardina Purnama Tirta^{1*)}, Imas Solihat²

¹⁾Program Studi Analisis Kimia, Politeknik AKA Bogor

²⁾Program Studi Nanoteknologi Pangan, Politeknik AKA Bogor

Jl. Pangeran Sogiri No.283, Tanah Baru, Bogor Utara, Kota Bogor, Jawa Barat 16154

*Email: ana.ardina@gmail.com

(Received : 3 November 2021; Accepted: 16 Desember 2021; Published: 20 Desember 2021)

Abstract

Telah dilakukan penelitian untuk menguji homogenitas dan penetapan koefisien difusi penjerapan fosfat pada probe sedimen *Diffusive Gradient In Thin Film (DGT)* menggunakan gel ferrihidrit sebagai binding gel. Uji homogenitas dilakukan dengan melakukan penggelaran tiga perangkat DGT probe sedimen pada larutan standar fosfat 5 mg/L selama 24 jam. Setelah waktu yang ditentukan, binding gel dilepas dan dipotong setiap kedalaman 1 cm, kemudian dielusi menggunakan H_2SO_4 0,25 M yang selanjutnya diukur konsentrasi fosfat yang terserap menggunakan spektrofotometer UV Visible. Penetapan koefisien difusi dilakukan dengan melakukan penggelaran DGT dalam larutan fosfat dengan konsentrasi $PO_4^{2-} = 5$ mg/L dengan waktu kontak 4, 8, 12, 18 dan 24 jam. Nilai koefisien difusi dihitung dengan membuat kurva hubungan antara waktu penggelaran dengan nilai massa fosfat yang terserap. Hasil uji homogenitas gel ferrihidrit yang dapat digunakan dari kedalaman 1 – 15 cm diperoleh rerata massa fosfat yang terjerap binding gel $26,88 \pm 3,15$ μg dengan nilai % RSD sebesar 11,71 %. Nilai koefisien difusi gel ferrihidrit yang disintesis sebesar $1,63 \times 10^{-6}$ cm^2/s .

Keywords: gel ferrihidrit; uji homogenitas; koefisien difusi

Abstract

Research has been carried out to test the homogeneity and determination of the diffusion coefficient of phosphate adsorption on Diffusive Gradient in Thin Film (DGT) on sediment probe using ferrihydrite gel as a binding gel. The homogeneity test was carried out by deploying three sedimentary probe DGT devices in a 5 mg/L phosphate standard solution for 24 hours. After the specified time, binding gel was removed and cut in every 1 cm depth, then eluted by H_2SO_4 0,25 M which by then the measurement of concentration of adsorbed phosphate was done by using a Spectrophotometry UV Vis. The determination of coefficient diffusion was carried out by deploying DGT on phosphate solution of = 5 mg/L with contact time of 4, 8, 12, 18 and 24 hours. Coefficient score was calculated by making a curve of the connection between the deployment time and the mass value of the adsorbed phosphate. The results of homogeneity test of ferrihydrite gel that can be used on a depth of 1-15 cm obtained an average mass of adsorbed phosphate on binding gel is $26,88 \pm 3,15$ μg with % RSD score of 11,71 %. The coefficient diffusion value of the synthesized ferrihydrite gel is $1,63 \times 10^{-6}$ cm^2/s .

Keywords: ferrihydrite gel; homogeneity test; coefficient diffusion

PENDAHULUAN

Fosfat merupakan salah satu pencemar di perairan yang dapat menyebabkan proses eutrofikasi, sehingga monitoring fosfat di perairan perlu dilakukan. Penetapan fosfat secara akurat sulit dilakukan karena spesi fosfor dapat berubah ketika sampel disimpan, yang disebabkan interaksi dinamis dari spesi fosfat dalam sistem alam. Oleh karena itu, pengukuran fosfat secara in situ menjadi solusi permasalahan.

Teknik *Diffusive Gradient in Thin Film (DGT)* telah dikembangkan untuk pengukuran secara in situ dari spesies fosfor reaktif dalam perairan alami, sedimen dan tanah (Zhang, et al 2014). Pada mulanya DGT dikembangkan untuk logam berat dan nutrisi, penelitian selama dua dekade terakhir menunjukkan bahwa teknik DGT berpotensi menjadi teknik pengambilan sampel standar, karena kesederhanaan dan penerapannya yang luas untuk berbagai spesi anorganik (Davison

dan Zhang 2012). Teknik DGT telah dikembangkan untuk pengukuran secara in situ pada logam vanadium, arsenat, antimonat dan molybdenum di perairan (Zhang et.al, 2017), metil merkuri pada padi (Liu,J.L et.al, 2012), spesi fosfor aktif pada perairan, sedimen dan tanah (Zhang et.al, 2014). DGT juga dapat digunakan untuk monitoring lingkungan yang dilakukan secara insitu di perairan tawar dan laut dengan menghitung konsentrasi rerata analit selama proses monitoring. Selain itu, DGT dapat digunakan untuk mengukur spesi organik dan anorganik labil dari analit yang akan diukur.

Prinsip pengukuran fosfat menggunakan teknik DGT ini yaitu spesi fosfat berdifusi melalui lapisan gel poliakrilamid dan kemudian terikat oleh lapisan ferrihidrit yang tertanam pada lapisan gel berikutnya. Massa fosfat yang terikat oleh ferrihidrit dalam waktu penyebaran tertentu, diukur secara kolorimeter setelah elusi asam. Pada pengukuran fosfat menggunakan DGT, ferrihidrit umumnya digunakan sebagai adsorben

Teknik DGT dapat digunakan untuk mengukur fosfat pada sedimen dengan berbagai kedalaman. Penggelaran DGT dalam sedimen membutuhkan perangkat DGT dalam bentuk probe DGT. Probe DGT ini merupakan sebuah perangkat yang dirakit dari plastik dengan jendela yang terbuka berukuran 1,8 cm x 15 cm, dimensi secara keseluruhan ketika dikemas adalah 24 x 4 x 0,5 cm. Probe DGT dikemas dengan memasukkan potongan binding gel diletakkan terlebih dahulu pada probe DGT dengan binding menghadap ke atas, kemudian diikuti dengan meletakkan diffusif gel dan membran filter. DGT ditutup dengan benar (sampai kencang).

Pada saat sintesis gel ferrihidrit, terdapat kesulitan untuk memperoleh gel dengan sebaran ferrihidrit yang merata, hal ini dapat menyebabkan perbedaan penjerapan fosfat pada beberapa kedalaman probe DGT. Selain itu, ketebalan diffusif gel dan ferrihidrit perlu diperhatikan agar proses difusi fosfat ke dalam probe DGT memberikan hasil yang maksimal. Oleh karena itu, dalam sintesis probe DGT perlu dilakukan uji homogenitas dan penetapan koefisien difusi untuk melihat kualitas dari probe DGT yang dihasilkan. Gel ferrihidrit diharapkan memiliki homogenitas yang merata untuk berbagai kedalaman, nilai koefisien difusi menunjukkan kemampuan binding gel dalam menjerap fosfat, semakin tinggi nilai koefisien difusi jumlah fosfat yang terjerap semakin tinggi pula.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan meliputi bahan uji dan bahan kimia. Bahan uji yaitu probe sedimen DGT dan binding gel ferrihidrit. Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian yaitu : Akrilamida (Merck), N,N'-methylenebisacrylamide (Sigma),

Ammonium persulphate (Sigma), N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine (TEMED) 99% (Sigma), Aquademineralisasi, KH_2PO_4 , NaOH, H_2SO_4 (p), Ammonium molibdat (Merck), Kalium antimonitrat (Merck), Asam askorbat (Merck), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck)

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi instrumen dan peralatan gelas. Instrumen yang digunakan meliputi spektrofotometer UV-Visible dan oven. Peralatan gelas terdiri dari gelas piala, gelas ukur, labu takar, pipet volumetrik, buret, kaca preparat.

Metode Penelitian

Metode penelitian dibagi dalam 3 tahap, yaitu : tahap preparasi bahan uji, tahap pengujian dan tahap pengolahan data. Tahap preparasi bahan uji meliputi sintesis gel ferrihidrit dan pemasangan probe sedimen DGT. Tahap pengujian meliputi uji homogenitas dan penentuan koefisien difusi. Tahap pengolahan data dilakukan menggunakan Teknik statistika.

Preparasi Ferrihidrit

Larutan 0,1 M Fe^{3+} disiapkan dengan melarutkan 10,1 gram $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dalam labu ukur 250 mL. Larutan Fe^{3+} dititrasi dengan NaOH 1 M hingga terbentuk endapan ferrihidrit yang berwarna cokelat kemerahan, pH dipastikan tidak lebih dari 7. Setelah endapan menggumpal, air yang ada di permukaan dipindahkan dengan menggunakan pipet. Endapan dicuci dengan aquademin sebanyak dua hingga tiga kali. Ferrihidrit dalam bentuk *slurry* disimpan dalam kondisi gelap pada suhu 4°C.

Pembuatan Larutan Gel.

Pembuatan larutan gel berdasarkan prosedur Zhang et.al (2014) merupakan larutan 15% acrylamide dan 0,3% DGT *Crosslinker*. Pada percobaan ini digunakan N,N'-methylenebisacrylamide dengan konsentrasi 0,05% sebagai cross linker. 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 0,125 mL N,N'-methylenebisacrylamide, 1,9 mL acrylamide 40%, dan 2,35 mL aquademineralisasi (dengan urutan sesuai prosedur Hao Zhang, 2014).

Pembuatan Gel Ferrihidrit

Binding gel dibuat dengan mencampurkan 2 gram *slurry* ferrihidrit (kelebihan air diambil menggunakan kertas tissue) ke dalam 10 mL larutan gel. Campuran ditambahkan 70 μL ammonium persulfat dan 20 μL TEMED. Pengadukan dilakukan sampai homogen, kemudian dipipet ke dalam cetakan yang telah dibersihkan dengan HNO_3 , dan dipanaskan dalam oven pada suhu 42 – 45 °C selama satu jam hingga terbentuk gel (tidak terdapat cairan). Gel ferrihidrit direndam

dalam aquademin selama 24 jam untuk hidrasi dengan diganti sebanyak 3-4 kali dalam 24 jam. Setelah hidrasi *binding gel* direndam dalam aquademin hingga akan digunakan.

Pemasangan Komponen DGT

Pada preparasi perangkat DGT ini, lembaran gel (*diffusive gel* dan *binding gel*) terlebih dahulu dipotong dengan ukuran 16 x 3,2 cm (menggunakan DGT cutter), 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).

Uji Homogenitas

Uji homogenitas dilakukan dengan melakukan penggelaran tiga perangkat DGT probe sedimen pada larutan standar fosfat 5 mg/L selama 24 jam. Setelah waktu yang ditentukan, *binding gel* dilepas dan dipotong setiap kedalaman 1 cm, kemudian dielusi menggunakan H_2SO_4 0,25 M yang selanjutnya diukur konsentrasi fosfat yang terserap menggunakan spektrofotometer UV Visible. Homogenitas *binding gel* dilihat dari konsentrasi fosfat yang terserap pada berbagai kedalaman per 1 cm dengan tiga perangkat *binding gel*.

Penetapan Koefisien Difusi

Penetapan koefisien difusi dilakukan dengan melakukan penggelaran DGT dalam larutan fosfat dengan konsentrasi $PO_4^{2-} = 5$ mg/L dengan waktu kontak 4, 8, 12, 18 dan 24 jam. Setelah waktu yang diinginkan, *binding gel* dielusikan dengan 25 mL H_2SO_4 0,25 M selama 16 jam. Eluen sebanyak 2 mL kemudian diencerkan sampai 10 mL untuk uji spektrofotometer UV-VIS. Nilai koefisien difusi melalui perhitungan dengan rumus sebagai berikut :

$$D = \frac{\alpha \Delta g}{AC} \quad (1)$$

Keterangan :

D : Koefisien difusi

α : Nilai slope

Δg : Ketebalan *binding gel* dan membrane selulose nitrat

A : Luas permukaan *binding gel*

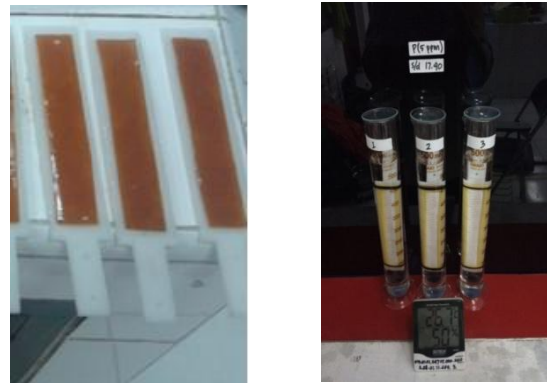
C : Konsentrasi awal fosfat

HASIL DAN PEMBAHASAN

Uji Homogenitas

Pada penelitian ini akan dipelajari distribusi sebaran fosfat yang terjerap oleh gel ferrihidrit pada berbagai kedalaman, oleh karena itu sebelum digunakan pada sampel sedimen dilakukan

uji homogenitas *binding gel* terhadap larutan standar fosfat. Uji homogenitas dilakukan dengan melakukan penggelaran tiga perangkat DGT probe sedimen pada larutan standar fosfat 5 mg/L selama 24 jam seperti dapat dilihat pada Gambar 1 berikut ini :



Gambar 1. Uji Homogenitas Binding Gel Pada Berbagai Kedalaman.

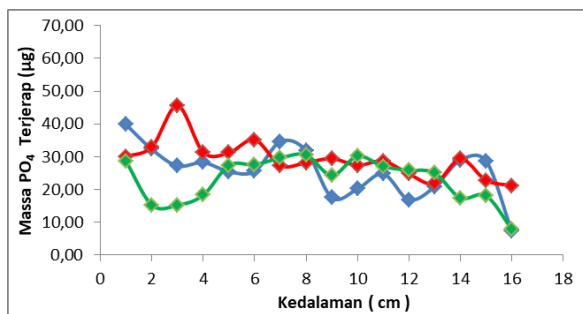
Setelah waktu yang ditentukan, *binding gel* dilepas dan dipotong setiap kedalaman 1 cm, kemudian dielusi menggunakan H_2SO_4 0,25 M yang selanjutnya diukur konsentrasi fosfat yang terserap menggunakan spektrofotometer UV Visible. Hasil uji homogenitas gel ferrihidrit dapat dilihat pada Tabel 1 berikut ini:

Tabel 1. Uji Homogenitas Binding Gel Pada Berbagai Kedalaman

Kedalaman (cm)	Ce PO_4 (mg/L)	Massa PO_4 (μg)
1	3,46 ± 0,65	32,80 ± 6,12
2	2,83 ± 1,06	26,86 ± 10,05
3	3,10 ± 1,61	29,34 ± 15,30
4	2,74 ± 0,72	25,96 ± 6,81
5	2,96 ± 0,31	28,03 ± 2,94
6	3,11 ± 0,54	29,45 ± 5,10
7	3,22 ± 0,40	30,53 ± 3,76
8	3,19 ± 0,20	30,21 ± 1,85
9	2,51 ± 0,63	23,76 ± 5,97
10	2,74 ± 0,54	25,93 ± 5,16
11	2,83 ± 0,21	26,83 ± 1,95
12	2,38 ± 0,52	22,52 ± 2,38
13	2,38 ± 0,23	22,56 ± 2,19
14	2,66 ± 0,71	25,25 ± 6,76
15	2,45 ± 0,56	23,19 ± 5,30
16	1,28 ± 0,83	12,12 ± 7,86

Berdasarkan hasil uji homogenitas seperti terlihat pada Gambar 3, jika digunakan gel ferrihidrit dari kedalaman 1 – 16 cm diperoleh

rerata massa fosfat yang terjerap binding gel $25,96 \pm 4,78 \mu\text{g}$ dengan nilai % RSD sebesar 18,43 %. Sedangkan jika digunakan gel ferrihidrit dari kedalaman 1 – 15 cm diperoleh rerata massa fosfat yang terjerap binding gel $26,88 \pm 3,15 \mu\text{g}$ dengan nilai % RSD sebesar 11,71 %. Homogenitas suatu data dapat dilihat dari nilai % RSD, semakin kecil nilai % RSD menunjukkan data yang diperoleh semakin homogen. Pada kedalaman 16 cm, massa P yang terjerap menurun drastis, hal ini bisa disebabkan pada kedalaman tersebut permukaan binding gel yang kontak dengan air hanya sebagian saja karena tertutup oleh jendela probe. Oleh karena itu, pada pengujian selanjutnya pengukuran fosfat yang terserap yang akan dipelajari dari kedalaman 1 – 15 cm. Hasil pengukuran uji homogenitas dalam bentuk kurva dapat dilihat pada Gambar 2 berikut ini :



Gambar 2. Kurva Hasil Pengukuran Uji Homogenitas

Berdasarkan Gambar 2. Bisa dilihat fosfat yang terjerap oleh binding gel ferrihidrit memiliki nilai massa yang bervariasi. Variasi fosfat yang terjerap oleh binding gel dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya yaitu endapan ferrihidrit yang secara fisik sulit untuk dipisahkan dengan pelarutnya. Selain itu, pencetakan binding gel menggunakan kaca preparat memiliki tingkat kesulitan yang tinggi, karena dengan ketebalan binding gel sebesar 0,123 cm sangat sulit untuk melakukan homogenisasi ferrihidrit dalam cetakan kaca preparat. Proses penuangan bahan pun harus dilakukan secepat mungkin, karena proses pembentukan gel sangat cepat. Hal ini menyebabkan saat proses sintesis binding gel, terjadi penumpukan ferrihidrit di beberapa titik.

Penetapan Koefisien Difusi

Prinsip kerja DGT dalam mengikat fosfat yaitu analit fosfat berdifusi melalui lapisan poliakrilamida, kemudian diikat oleh suatu adsorben. Pada penelitian ini adsorben atau binding gel yang digunakan adalah ferrihidrit. Proses difusi terjadi karena ada gradien konsentrasi fosfat di luar sistem terhadap sistem DGT. Nilai koefisien difusi dari DGT perlu ditetapkan untuk menghitung konsentrasi fosfat yang berdifusi ke sistem DGT. Penetapan koefisien difusi dilakukan dengan melakukan penggelaran perangkat DGT probe sedimen ke dalam larutan standar fosfat 5 mg/L

dengan waktu kontak 4 ; 8 ; 12 ; 18 dan 24 jam seperti dapat dilihat pada Gambar 3 berikut ini :



Gambar 3. Penetapan Koefisien Difusi

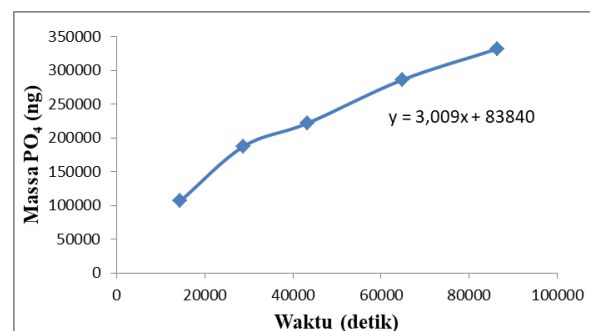
Setelah selesai sesuai waktu kontak yang ditentukan, perangkat DGT dilepas dan binding gel dilusi menggunakan H_2SO_4 0,25 M sebanyak 25 mL selama 16 jam. Konsentrasi fosfat yang terserap oleh binding gel ditetapkan menggunakan spektrofotometer UV Visible. Hasil pengukuran nilai koefisien difusi dapat dilihat pada Tabel 2 berikut ini :

Tabel 2. Hasil Pengukuran Koefisien Difusi

Waktu (detik)	Massa PO_4 Terserap (ng)			Rerata
	Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 3	
14400	103770	94926	120868	106521
28800	178649	208718	175701	187689
43200	219331	208129	237609	221690
64800	281239	292442	284777	286153
86400	333124	347864	315436	332141

Nilai koefisien difusi dapat dihitung dengan membuat kurva hubungan antara waktu penggelaran dengan nilai massa fosfat yang terserap. Nilai slope dari kurva (α) digunakan untuk menghitung nilai koefisien difusi melalui perhitungan dengan persamaan (1).

Kurva hubungan antara waktu penggelaran dengan nilai rerata massa fosfat yang terserap dapat dilihat pada Gambar 4 berikut ini :



Gambar 4. Kurva Hubungan Antara Waktu Penggelaran dengan Nilai Massa Fosfat Terjerap

Berdasarkan Gambar 4 diperoleh nilai slope (α) sebesar 3,009 ng/s, dengan memasukkan nilai ketebalan binding gel dan membran selulose nitrat (Δg) sebesar 0,123 cm, luas permukaan binding (A) gel sebesar 44,8 cm² dan konsentrasi awal 5 mg/L diperoleh nilai koefisien difusi sebesar 1,63 x 10⁻⁶ cm²/s. Nilai koefisien difusi (D) ini yang nantinya digunakan untuk menghitung konsentrasi fosfat yang diikat oleh gel ferrihidrit.

Nilai koefisien difusi dipengaruhi oleh ketebalan gel ferrihidrit, luas permukaan, komposisi bahan (Shiva et al., 2015), nilai pH, konsentrasi analit (Price et al., 2013) dan temperatur. Semakin tebal binding gel laju difusi berkurang. Komposisi bahan mempengaruhi sifat fisik dari gel yang terbentuk, semakin besar konsentrasi crosslinker, nilai koefisien difusi semakin kecil. Hal ini disebabkan dengan bertambahnya konsentrasi crosslinker yang ditambahkan, bentuk polimer menjadi semakin rigid yang menyebabkan kecenderungan interaksi semakin kecil.

KESIMPULAN

Hasil uji homogenitas pada gel ferrihidrit dari kedalaman 1 – 16 cm diperoleh rerata massa fosfat yang terjerap binding gel 25,96 ± 4,78 µg dengan nilai % RSD sebesar 18,43 %. Hasil uji homogenitas gel ferrihidrit dari kedalaman 1 – 15 cm diperoleh rerata massa fosfat yang terjerap binding gel 26,88 ± 3,15 µg dengan nilai % RSD sebesar 11,71 %. Nilai koefisien difusi gel ferrihidrit sebesar 1,63 x 10⁻⁶ cm²/s.

DAFTAR PUSTAKA

- Davison, W., & Zhang, H., (2012), Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT)—back to basics, *J. Environ. Chem*, 9, 1–13.
- DGT Research Ltd., (2015), DGT— for measurements in waters, soils, and sediments, http://www.dgtresearch.com/dgt_research/dgtresearch.pdf (last access date: 03/04/2020).
- Liu, J. L., Feng, X. B., Qiu, G. L., Anderson, C. W., & Yao, H. (2012). Prediction of methyl mercury uptake by rice plants (*Oryza sativa* L.) using the diffusive gradient in thin films technique. *Environ Sci Technol*, 46(20), 11013–11020.
- Price, H. L., Teasdale, P. R., & Jolley, D. F. (2013). *An evaluation of ferrihydrite- and Metsorb™-DGT techniques for measuring oxyanion species (As, Se, V, P): Effective capacity, competition and diffusion coefficients. Analytica Chimica Acta*, 803, 56–65. doi:10.1016/j.aca.2013.07.001
- Shiva, A. H., Teasdale, P. R., Bennett, W. W., & Welsh, D. T. (2015). *A systematic*

determination of diffusion coefficients of trace elements in open and restricted diffusive layers used by the diffusive gradients in a thin film technique. Analytica Chimica Acta, 888, 146–154. doi:10.1016/j.aca.2015.07.027

- Zhang, C., Ding, S., Xu, D., Tang, Y., Wong, M.W., (2014), Bioavailability assesment of phosphorus and metals in soils and sediments: a review of diffusive gradients in thin films (DGT), *Environ Monit Assess*, 186:7367, <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3933->
- Zhang, S., Williams, P.N., Zhou, C.Y., Ma, L.Q., & Luo, J., (2017), Extending the functionality of the slurry ferrihydrite-DGT method: Performance evaluation for the measurement of vanadate, arsenate, antimonate, and molybdate in water, *Chemosphere*, 184