Jurnal Matematika dan Pengetahuan Alam
Volume 6, Nomor 1, Tahun 1997
ISSN 0853-0033

PENGEMBANGAN SISTIM ON-LINE UNTUK MEMONITOR KANDUNGAN TOTAL FOSFOR DALAM AIR LIMBAH

Edison Munaf
Laboratorium Kimia Analisa Lingkungan, FMIPA Universitas Andalas, Padang 25163

ABSTRACT

An automated continuous monitoring method for total phosphorus content in waste water using microflow technique has been developed. The method based on absorption of molybdenum blue and detected with spectrophotometric detection. The sample, oxidizing reagent and colouring reagent are continuously pumped at the flow rates of 200, 100 and 100 L/min, respectively. The decomposed solution is mixed with the colouring reagent to perform molybdenum blue complex and then introduced into the flow cell and detected at 880 nm. The method was successfully applied to the completely continuous monitoring of total phosphorus in waste water from chemical laboratories.

Keywords : On-line monitoring; microflow; phosphorus; spectrophotometric.

PENDAHULUAN

Kimia analitik dan kimia lingkungan memegang peranan penting dalam proses kontrol dan perlindungan lingkungan dari segala jenis bahan pencemar. Untuk menentukan tingkat pencemaran suatu bahan

kimia, maka dibutuhkan metoda analisa yang sensitif, selektif, cepat dan ekonomis yang dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi bahan pencemar dalam jumlah runut. Untuk itu ada 3 metoda yang dapat digunakan (Valcarcel dan Luque de Castro, 1987; Rujizka dan Hansen, 1988), yaitu dengan cara konvensional, semi automatis dan ful automatis.

Metoda automatis dengan menggunakan batch analyser mempunyai beberapa kelemahan, dimana secara mekanik terlalu banyak peralatan yang digunakan. Sebaliknya dengan teknik analisa suntikan aliran (flow injection analysis) peralatan yang digunakan lebih simpel dan jumlah pereaksi dan larutan contoh juga kecil. Tetapi cara analisa dengan metoda suntikan aliran ini tidak dapat digunakan untuk memonitor kandungan bahan pencemar seperti phosphor, nitrogen, kebutuhan oksigen kimia ataupun logam-logam berbahaya secara terus menerus dengan sistim on-line.

Beberapa peneliti telah melaporkan penelitian untuk menentukan kandungan phosphor didalam contoh biologi (Stewart dan Rujizka, 1976; Hansen dan Rujizka 1976) , air laut (Korenaga dan Okada, 1984), air sungai (Jhonson dan Petty, 1982) ataupun air limbah (Motomizu dan Oshima, 1987) dengan menggunakan teknik analisa suntikan aliran dan spektrofotometri sebagai sistim pendeteksinya. Pada penelitian tersebut pengukuran serapan didasarkan atas warna biru dari kompleks phosphomolibdate dan warna kuning dari vanadomolibdate. Meskipun metoda asam vanadomolibdophosphat lebih stabil dari pada phophomolibdenum biru, tetapi vanadomolibdophosphat memberikan kesensitifan yang rendah (Basson dan kawan-kawan, 1981; Basson, 1982).

Munaf dan kawan-kawan (1988; 1989; 1990; 1991; 1992 dan 1997) telah mengembangkan sistim on-line untuk memonitor kandungan merkuri dan besi total dalam air limbah. Pada artikel ini akan diterangkan sistim on-line yang dapat digunakan untuk memonitor kandungan total phosphor didalam air limbah secara terus menerus.

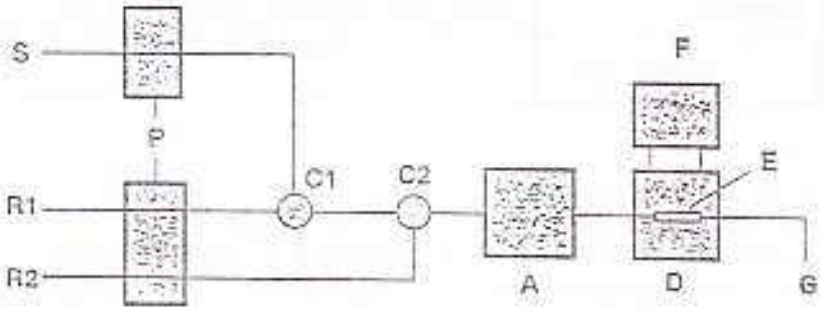
PERCOBAAN

Bahan kimia yang digunakan

Semua bahan kimia yang digunakan pada penelitian ini berada dalam tingkat analitikal grade. Adenosine-5'-monophosphat (AMP), adenosine-5'-diphosphat (ADP), adenosine-5'-triphosphat (ATP), amonium molibdat, asam askorbat dan larutan standar silika diperoleh dari Wako Pure Chemical Industries (Osaka, Jepang). Kalium dihidrogenphosphat, kalium peroksodisulfat dan asam sulfat diperoleh dari E.Merck (Darmstadt, Jerman).

Peralatan yang digunakan

Skematik diagram dari sistim peralatan yang digunakan untuk penentuan phosphor secara on-line ini diperlihatkan pada Gambar 1. Sedangkan spesifikasi dan kondisi operasinya diperlihatkan pada Tabel 1.



Gambar 1. Skematik diagram sistim on-line untuk memonitor kandungan total fosfor. S = larutan contoh; R_1 = reagen pengoksidasi; R_2 = reagen pewarna; P_1 = P_2 = pompa pristaltik; A = penangas aluminium; D = detektor; E = sel aliran; F = rekorder dan G = limbah.

Tabel 1. Parameter dan spesifikasi yang digunakan

Parameter / komponen	Spesifikasi
Kecepatan alir, S	200 µL/min
Kecepatan alir, R_1	100 µL/min
Kecepatan alir, R_2	100 µL/min
S	Sampel
R_1	Kalium peroksodisulfat
R_2	Campuran amonium molibdat 2%, asam askorbat 0,36 % dan asam sulfat 1,5 M.
P_1 dan P_2	Aluminium blok batch, Eyela, EMG-1, Jepang
Detektor	Jasco model UV-VIS 870 inteligent spektrofotometer
Panjang gelombang	880 nm
Rekorder	Yokogawa Elektronik Work, Ltd, YEW, tipe 3056 pen rekorder

Cara kerja

Pertama larutan contoh dicampur dengan larutan pengoksidasi dan dialirkan melalui selang PTFE (panjang 8 m, diameter dalam 0,5 mm) yang ditempatkan dalma penangas aluminium. Dimana semua senyawa fosfor organik diuraikan menjadi ion fosfat. Proses ini dipercepat dengan bantuan katalis kawat platina, yang ditempatkan dalam selang PTFE tadi. Selanjutnya orthophosphat yang terbentuk tersebut direaksikan dengan larutan pewarna dalam selang PTFE dengan panjang 5 m dan diameter dalam 0,5 mm pada temperatur kamar. Komplek molibdenum biru yang terbentuk kemudian dialirkan kedalam sel aliran dari spektrofotometer dan dideteksi serapannya pada 880 nm.

Tabel 1. Parameter dan spesifikasi yang digunakan

Parameter / komponen	Spesifikasi
Kecepatan alir, S	200 µL/min
Kecepatan alir, R_1	100 µL/min
Kecepatan alir, R_2	100 µL/min
S	Sampel
R_1	Kalium peroksodisulfat
R_2	Campuran amonium molibdat 2%, asam askorbat 0,36 % dan asam sulfat 1,5 M.
P_1 dan P_2	Aluminium blok batch, Eyela, EMG-1, Jepang
Detektor	Jasco model UV-VIS 870 inteligent spektrofotometer
Panjang gelombang	880 nm
Rekorder	Yokogawa Elektronik Work, Ltd, YEW, tipe 3056 pen rekorder

Cara kerja

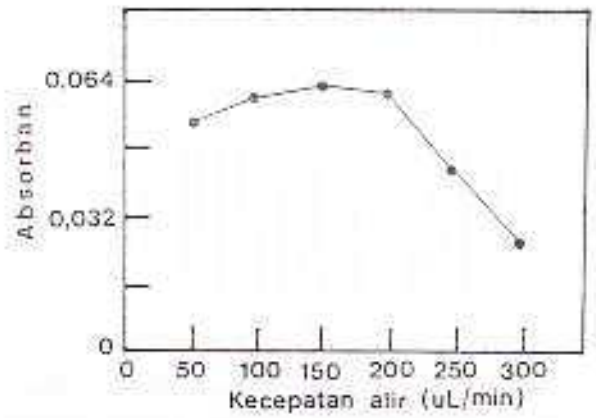
Pertama larutan contoh dicampur dengan larutan pengoksidasi dan dialirkan melalui selang PTFE (panjang 8 m, diameter dalam 0,5 mm) yang ditempatkan dalma penangas aluminium. Dimana semua senyawa fosfor organik diuraikan menjadi ion fosfat. Proses ini dipercepat dengan bantuan katalis kawat platina, yang ditempatkan dalam selang PTFE tadi. Selanjutnya orthophosphat yang terbentuk tersebut direaksikan dengan larutan pewarna dalam selang PTFE dengan panjang 5 m dan diameter dalam 0,5 mm pada temperatur kamar. Komplek molibdenum biru yang terbentuk kemudian dialirkan kedalam sel aliran dari spektrofotometer dan dideteksi serapannya pada 880 nm.

HASIL DAN DISKUSI

Pada penelitian ini, kondisi percobaan untuk penentuan fosfor total dioptimalkan. Dimana konsentrasi optimum dan komposisi dari larutan pengoksidasi dan larutan pewarna dapat dilihat pada Tabel 1. Pada penelitian terdahulu (Motomizu dan kawan-kawan, 1988) melaporkan bahwa kawat Pt dapat digunakan sebagai katalis untuk menguraikan senyawa organofosfor menjadi fosfat. Senyawa fosfor organik memberikan rekoveri yang baik jika dalam penguraiannya ditambahkan katalis kawat Pt. Untuk itu pada penelitian ini digunakan kawat Pt, yang dimasukkan kedalam selang PTFE.

Pengaruh kecepatan aliran pereaksi terhadap respon serapan

Kecepatan aliran larutan pereaksi yang digunakan untuk penentuan phosphor diperiksa dengan menggunakan larutan kalium peroksodisulfat 4% sebagai reagen pengoksidasi dan campuran larutan 2% amonium molibdat yang mengandung 0,36% asam askorbat dan 1,5 M asam sulfat sebagai larutan pewarna. Larutan pengoksidasi dan pewarna dialirkan dengan menggunakan pompa peristaltik melalui canel R_1 dan R_2 pada Gambar 1. Kecepatan aliran kedua larutan dibuat sama. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 2.

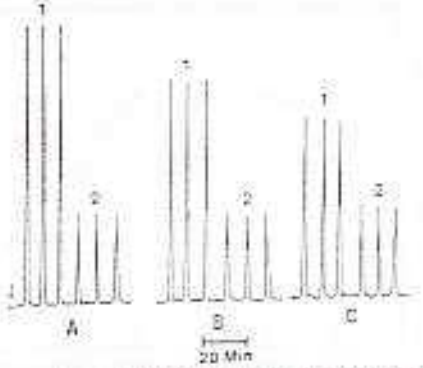


Gambar 2. Pengaruh total kecepatan aliran larutan pereaksi pada penentuan fosfor

Pada Gambar 2 terlihat bahwa jika kecepatan aliran dirubah dari 50 µL/min ke 300 µL/min, respon serapan akan bertambah dengan bertambahnya kecepatan aliran hingga 150 µL/min dan mencapai respon serapan yang konstan pada kecepatan aliran antara 150 – 200 L/min. Sedangkan pada kecepatan aliran besar dari 200 µL/min, serapan akan menunjukkan kecenderungan menurun. Hal ini mungkin disebabkan karena waktu reaksi yang singkat. Jadi kecepatan aliran 200 µL/min atau 100 µL/min untuk masing-masing larutan pengoksidasi dan pewarna dipilih sebagai kecepatan aliran optimal pada penelitian ini.

Pengaruh kalium peroksodisulfat terhadap respon serapan

Fosfor dalam air limbah tidak hanya terdapat dalam bentuk anorganik phosphor saja, tetapi juga terdapat dalam bentuk-bentuk senyawa organophosphor. Pada penelitian ini dipelajari pengaruh penambahan larutan pengoksidasi terhadap respon serapan senyawa organik phosphor. Untuk percobaan ini digunakan AMP, ADP dan ATP sebagai model senyawa. Pada Gambar 3 terlihat bahwa dengan adanya 4% kalium peroksodisulfat, kesensitifan analisa bertambah 3; 2,5 dan 2 kali masing-masingnya untuk senyawa AMP, ADP dan ATP, dibandingkan dengan serapannya tanpa penambahan kalium peroksodisulfat 4%.

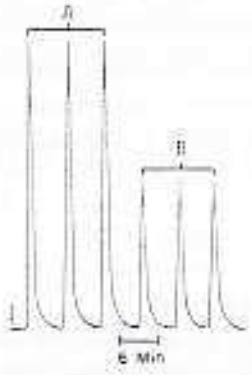


Gambar 3. Pengaruh penambahan kalium peroksodisulfat pada proses penguraian senyawa fosfor organik (1 mg/L sebagai P). A = AMP; B = ADP; C = ATP; 1 = dengan penambahan kalium peroksodisulfat dan 2 = tanpa penambahan kalium peroksodisulfat.

Pengaruh temperatur reaksi terhadap respon serapan

Karena ortofosfat membentuk kompleks dengan molibdat pada metoda molibdenum biru, maka senyawa organofosfor yang ada dalam larutan contoh harus didekomposisi terlebih dahulu untuk membentuk ortofosfat sebelum direaksikan dengan larutan pewarna.

Sebagai larutan pendekomposisinya digunakan larutan kalium peroksodisulfat, dimana efektifitas proses dekomposisinya dipengaruhi oleh temperatur reaksi. Pada Gambar 4 diperlihatkan respon serapan phosphor untuk ATP dibandingkan dengan respon serapan kalium dihidrogenfosfat pada temperatur reaksi 120 °C. Dari gambar 4 tersebut terlihat bahwa pada temperatur 120 °C, hanya 53% dari ATP yang dapat didekomposisi menjadi orthophosphat. Untuk itu dibutuhkan penelitian kondisi temperatur reaksi dekomposisi yang terbaik yang dapat memberikan kesensitifan yang lebih baik. Untuk ini telah dilakukan penelitian terhadap senyawa AMP, ADP dan ATP dan hasilnya dapat dilihat pada Tabel 2. Dari Tabel 2 terlihat bahwa respon serapan senyawa organofosfor bertambah dengan bertambahnya temperatur reaksi dekomposisi. Pada temperatur reaksi 140 °C, respon serapan senyawa organophosphor memberikan nilai yang sama dengan kalium dihidrogenphosphat. Meskipun pada temperatur tinggi terjadi gangguan pada detektor karena adanya gelembung udara, ganguan tersebut dapat dihilangkan dengan memberikan tekanan tambahan pada aliran yang keluar dari sel.



Gambar 4. Perbedaan kesensitifan signal antara K_2HPO_4 dan ATP pada temperatur penguraian 120 °C (1 mg/L sebagai P).

Tabel 2. Pengaruh temperatur reaksi penguraian pada rekoveri senyawa fosfor

Temperatur (°C)	Nama Senyawa	Rekoveri (%)*
100	AMP	60,3
	ADP	43,6
	ATP	26,2
120	AMP	85,1
	ADP	65,2
	ATP	53,4
140	AMP	99,6
	ADP	99,3
	ATP	99,1

*Rata-rata dari 3 kali pengukuran.

Pengaruh ion asing terhadap respon serapan

Pada penentuan phosphor dengan amonium molibdat, beberapa kation seperti Si (IV), W (VI), As(V) dan V(V) dapat memberikan gangguan terhadap analisa. Pada penelitian ini telah diperiksa pengaruh Si(IV) pada penentuan fosfor. Dari hasil didapat bahwa dengan penambahan 20 mg/L Si(IV) pada 200 g/L P. Interferensi atau gangguan yang terjadi kurang dari 1%.

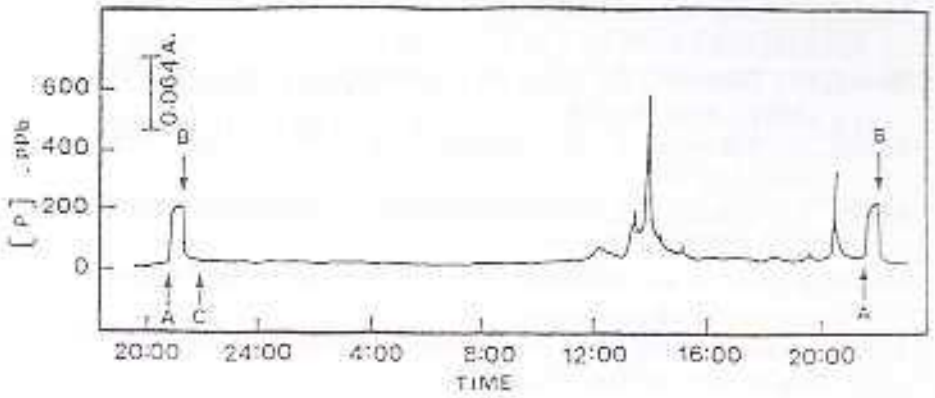
Kalibrasi linear

Dengan menggunakan sistim peralatan yang terdapat pada Gambar 1 dan memakai kondisi optimum yang didapat, kurva kalibrasi linear untuk penentuan fosfor ini telah dievaluasi. Didapat bahwa kalibrasi linear pada rentang konsentrasi 50-2.000 g/L dengan limit deteksi konsentrasinya 16 g/L pada S/N = 3. Standar deviasi relatif pengukuran pada tingkat konsentrasi 500 g/L adalah 1,2% (n=10).

Aplikasi pada contoh air limbah

Sistim on-line monitoring ini telah diaplikasikan untuk memonitor kandungan fosfor didalam air limbah dari laboratorium kimia. Karena air limbah tersebut tidak mengalir secara terus menerus, maka air limbah yang terkumpul dirotasikan secara kontinyu dengan

menggunakan pompa peristaltik dan untuk memvariasikan konsentrasi fosfor dalam air limbah tersebut, ditambahkan fosfor dengan konsentrasi yang bervariasi dan tidak diketahui. Hasil monitoring dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Monitoring kandungan fosfor dalam air limbah laboratorium kimia secara terus menerus. A = larutan standar (200 µg/L sebagai P); B = larutan blanko dan C = larutan contoh.

Sebagai kesimpulan dapat dijelaskan bahwa dengan menggunakan cara aliran mikro, kandungan phosphor didalam air limbah dapat dideteksi secara terus menerus. Selain itu metoda ini mempunyai keuntungan dari segi biaya karena jumlah pereaksi yang digunakan sangat sedikit dan menggunakan kecepatan aliran yang sangat rendah serta ukuran diameter koil yang juga kecil

DAFTAR PUSTAKA

Basson, WD., (1982), *Fresenius J. Anal. Chem.*, 311, 23.

Basson, WD.,Van Staden, Jr. and Catin, PM., (1981), *Fresenius J. Anal. Chem.*, 307, 373.

Jhonson, K.S. and Petty, R.L., (1982), *Anal. Chem.*, 54, 1185.

Korenaga, T. and Okada, K., (1984), *Bunseki Kagaku*, 33, 683.

Motomizu and Oshima, M., *Analyst*, (1987), 112, 295.

Motomizu, S., Oshima, M and Hirashima, A., (1988), *Anal. Chim. Acta*, 211, 119.

Munaf, E., Goto, M. and Ishii, D., (1988), *Fresenius J. Anal. Chem.*, 332, 745.

Munaf, E., Goto, M. and Ishii, D., (1989), *Fresenius J. Anal. Chem.*, 334, 115.

Munaf, E., Takeuchi, T., Goto, M., Haraguchi, H. and Ishii, D., (1990), *Anal. Scie.*, 6, 313.

Munaf, E., Takeuchi, T. and Haraguchi, H., (1991), *Anal. Chim. Acta*, 243, 247.

Munaf, E., Takeuchi, T. and Haraguchi, H., (1992), *Fresenius J. Anal. Chem.*, 342, 154.

Munaf, E., Zein, R and Durmawel, (1997), *Fresenius J. Anal. Chem.*, submitted for publication.

Rujizka, J and Hansen, EH., (1988), *Flow Injection Analysis*, 2nd ed., Jhon Willey and Sons, New York.

Stewart, JWB. And Rujizka, J., (1976), *Anal. Chim. Acta*, 82, 137.

Valcarcel, M. and Luque de Castro, MD., (1987), *Flow Injection Analysis: Principle and applications*, Ellis Horwood, Chichester, 1987.