Jurnal Ilmiah Ilmu-Ilmu Pertanian 3(1):13-19 (1995) ISSN 0854-7394

Pengukuran Aktivitas Ion Bebas Logam Berat di Dalam Larutan Tanah dengan Metode Analisis Donnan

Abdul Kadir Salam dan Philip A. Helmke
Fakultas Pertanian, Universitas Lampung dan Department of Soil Science, University of Wisconsin-Madison

Abstrak : Aktivitas ion bebas logam berat adalah sebuah peubah larutan tanah yang penting untuk mempelajari kelakuan logam berat di dalam sistem tanah-air-tanaman. Percobaan ini mengukur aktivitas ion bebas logam berat secara eksperimental dengan menggunakan teknik analisis donnan. Larutan contoh atau larutan donor (berupa larutan baku atau ekstrak tanah) disetimbangkan dengan sebuah larutan akseptor yang memiliki kekuatan ion (*ionic strength*) sama dengan larutan donor melalui membran pertukaran-ion donnan. Setelah kesetimbangan donnan tercapai, aktivitas ion bebas logam berat di dalam larutan akseptor sama dengan aktivitas ion bebas logam berat di dalam larutan contoh (larutan donor). Aktivitas ion bebas logam berat diukur di dalam kedua larutan tersebut dengan *graphite furnace* AAS. Hasil percobaan menunjukkan bahwa teknik analisis donnan dapat mengukur aktivitas ion bebas logam berat di dalam sistem-air alami secara memuaskan.
Kata kunci: Ion Bebas, Kadmium, Tembaga, Analisis Donnan, Logam Berat

Measurement of Free Ionic Activities of Heavy Metals in Soil Solution Using Donnan Analysis : Abdul Kadir Salam and Philip A. Helmke (*Faculty of Agriculture, University of Lampung, Jl. Sumantri Brojonegoro No. 1, Bandar Lampung 35145 and Department of Soil Science, University of Wisconsin-Madison, USA*)

Abstract : The activity of free ionic form of dissolved metals is an important soil solution variable for evaluating the behaviors of heavy metals in soil-water-plant system. This experiment measured the activities of free ionic heavy metals experimentally using donnan analytical technique. Sample solution (standard solution or soil extracts) was equilibrated with a pure acceptor solution of equal ionic strength to the donor's (sample solution) through a sheet of donnan ion-exchange membrane. Only positively charged ions passed through the membrane. After the donnan equilibrium was reached, the activities of free metal ions in the acceptor solution equalled to the activities of the free ionic dissolved metals in the sample solution (donor solution) and were measured with graphite furnace AAS. The results show that this technique can measure the activities of free metal ions in natural water system satisfactorily.
Keywords : Free Ion, Cadmium, Copper, Donnan Analysis, Heavy Metals

Pendahuluan

Logam berat di dalam larutan tanah berada dalam berbagai bentuk. Secara umum, bentuk-bentuk ini dapat dimasukkan ke dalam 2 kelompok: (1) ion-ion bebas dan (2) ion-ion kompleks. Ion-ion bebas biasanya merupakan sebagian kecil saja dari total logam berat terlarut. Ellis dan Knezek (1982) melaporkan bahwa hanya sekitar 2 % dari total Cu dan 40 % dari total Zn terlarut berada dalam bentuk ion bebas. Selebihnya berada dalam bentuk ion-ion kompleks dengan berbagai ligan organik maupun inorganik.

Pengetahuan tentang aktivitas ion bebas logam berat sangat penting untuk memahami interaksi antara logam berat dengan makhluk hidup. Laporan terakhir menunjukkan bahwa aktivitas ion bebas logam berat berkorelasi lebih baik dengan tingkah laku logam berat di dalam air tanah daripada konsentrasi total logam berat terlarut atau ion-ion kompleks. Allen *et al.* (1980) melaporkan bahwa jumlah logam berat yang diserap oleh tanaman ditentukan oleh aktivitas ion bebas di dalam larutan. Toksisitas logam berat di dalam bioasay ganggang tidak berkorelasi dengan konsentrasi total Zn terlarut, tetapi dengan perkiraan aktivitas ion bebas Zn^{2+}. Checkai *et al.* (1987a; 1987b) melaporkan bahwa penumpukan Cd, Zn, Mn, dan Cu di dalam tanaman tomat (*Lycopersicon esculentum*, cv. Wisconsin-55) lebih berkorelasi dengan masing-masing aktivitas ion bebasnya

daripada dengan masing-masing konsentrasi totalnya di dalam larutan hidroponik. Proses adsorpsi dan desorpsi logam berat juga sangat berkaitan dengan aktivitas ion bebas logam berat (Bowman dan O'Connor, 1982; Sanders, 1982; Elliott, 1983; Alloway, 1990).

Penentuan aktivitas ion bebas logam berat dapat dilakukan dengan 2 cara: (1) perhitungan berdasarkan teori yang telah mapan atau (2) pengukuran langsung dengan teknik yang sensitif dan bebas dari interferensi. Aktivitas ion bebas dapat dihitung dengan model pengkelatan kompetitif (Lindsay, 1979; Ma dan Lindsay, 1990; El-Falaky *et al.*, 1991). Masukan data yang diperlukan mencakup konsentrasi total logam berat terlarut, komposisi anion utama yang terlarut, pH larutan, dan kekuatan ion (*ionic strength*). Model ini didasarkan pada asumsi bahwa konsentrasi total logam berat terlarut sama dengan jumlah konsentrasi ion bebas dan ion-ion kompleks dominan di dalam larutan tanah. Persamaan untuk Zn dapat dituliskan sebagai berikut:

$$[Zn]_{total} = [Zn^{2+}] + [ZnSO_4^0] + [ZnOH^+] + [Zn(OH)_2^0] + [ZnHPO_4^0]$$

Dengan memasukkan konstanta kesetimbangan dan aktivitas dari masing-masing spesies diperoleh hubungan sebagai berikut:

$$(Zn^{2+}) = \frac{[Zn]_{total}}{A + B + C + D + E}$$

dengan,

$$A = \frac{1}{\gamma Zn^{2+}}, \quad B = 10^{2,33}(SO_4^{2-})$$

$$C = \frac{10^{-7,69}}{\gamma ZnOH^+ (H^+)}, \quad D = \frac{10^{-16,8}}{(H^+)^2}$$

$$E = \frac{10^{-3,90}(H_2PO_4^-)}{(H^+)}$$

serta [ ] menunjukkan konsentrasi, ( ) menunjukkan aktivitas, dan γ menunjukkan koefisien aktivitas. Aktivitas ion bebas dari unsur lain dapat dihitung dengan rumus serupa yang dapat diperoleh dengan memperhitungkan ion-ion yang dominan di dalam larutan tanah.

Baru-baru ini, Workman dan Lindsay (1990) melaporkan bahwa aktivitas Cd^{2+} dapat dihitung secara tidak langsung dengan metode pengkelatan kompetitif. Mereka mereaksikan seri 10^{-5} M larutan DTPA (*diethylene triamine pentaacetic acid*) yang berisi berbagai fraksi mol awal dari Cd dan Pb dengan tanah selama 140 jam. Pb^{2+} digunakan sebagai ion pesaing. Aktivitas ion bebas Pb^{2+} diasumsikan dikontrol oleh $PbCO_3$, yang ditambahkan ke dalam sistem. Selama reaksi berlangsung beberapa larutan memperoleh Cd dan kehilangan Pb sedang larutan lainnya memperoleh Pb dan kehilangan Cd. Aktivitas Cd^{2+} dihitung berdasarkan pada fraksi mol dimana komposisi larutan tidak berubah selama proses pencapaian kesetimbangan, dengan menggunakan hubungan sebagai berikut:

$$(Cd^{2+}) = \frac{10^{8,81-2pH}[CdL]^{3-}}{(PbL^{3-})}$$

Konsentrasi CdL dan PbL ditentukan dengan *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer* (ICP-AES). Berdasarkan pada data percobaan, mereka menemukan model sederhana yang memberikan hubungan langsung antara aktivitas Cd^{2+} dan pH:

$$(Cd^{2+}) = 10^{7,61}(H^+)^2$$

Mereka menyatakan bahwa persamaan ini dapat menduga aktivitas ion bebas Cd^{2+} pada tanah alkalin yang tidak terkontaminasi berdasarkan pada pH. Baru-baru ini, El-Falaky *et al.* (1991) melaporkan percobaan serupa pada beberapa tanah masam dan alkalin. Mereka melaporkan persamaan serupa:

$$(Cd^{2+}) = 10^{6,30}(H^+)^2$$

Metode pengkelatan kompetitif didasarkan pada asumsi bahwa Pb^{2+} dalam sistem dikontrol oleh $PbCO_3$. Workman dan Lindsay (1990) melaporkan bahwa asumsi ini tidak dapat diverifikasi. Sementara ini tidak mungkin untuk menentukan aktivitas ion bebas Pb^{2+} secara langsung dengan *Ion Selective Electrode*. *Ion Selective Electode* memiliki batas deteksi 10^{-6} M sedangkan aktivitas Pb^{2+} di dalam larutan tanah adalah sekitar 10^{-7} M, dihitung dari

kelarutan $PbCO_3$. Kenyataan ini menunjukkan bahwa pengukuran ion bebas secara langsung diperlukan.

Aktivitas ion bebas logam berat dapat juga dihitung dengan model komputer, diantaranya adalah dengan program GEOCHEM-PC dan MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1991). Kedua program ini dapat menghitung konsentrasi ion-ion kompleks, yang tidak mungkin diukur secara eksperimental. Masukan data yang diperlukan adalah pH larutan dan konsentrasi total seluruh kation, anion, dan ligan utama. Program GEOCHEM-PC telah banyak digunakan, tetapi penggunaannya untuk tanah perlu diverifikasi. Berbagai koreksi dan perbaikan telah dibuat (Moore dan Pattrick, 1989a; 1989b; Parker *et al.*, 1987; Sposito, 1986).

Beberapa metode dapat digunakan untuk mengukur konsentrasi ion bebas logam berat secara langsung di dalam sistem larutan. *Anodic Stripping Voltametry* (ASV) dapat mengukur konsentrasi ion bebas logam berat dengan baik. Metode ini dapat digunakan untuk pengukuran tepat pada tingkat ppb atau sub-ppb, tetapi sangat rentan terhadap interferensi dalam sistem alami (Figura dan McDuffle, 1980). *Ion Selective Electrode* dapat digunakan juga, namun batas deteksi metode ini terlalu tinggi untuk sistem alami (Minnich dan McBride, 1987; Jackson dan Bondietti, 1977). *Ion Exchange Chromatography* (HPLC) dapat mencapai batas deteksi yang diperlukan untuk sistem alami, tetapi ion kompleks alami sering tidak stabil dalam eluen kromatografi yang cocok (Ge dan Wallace, 1988).

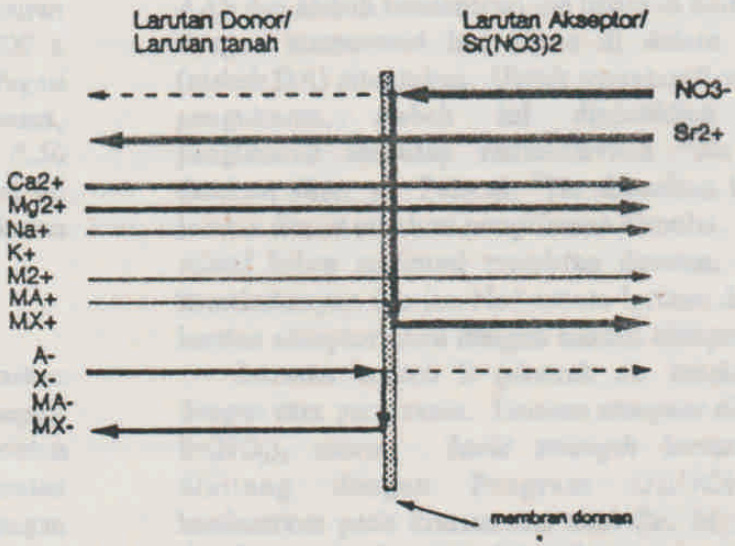
Ion Exchange Resin dapat juga disetimbangkan dengan larutan contoh dalam percobaan "batch" atau kolom (Treit *et al.*, 1983; Cantwell *et al.*, 1982; Beach dan Creamer, 1974). Kesetimbangan dapat deperoleh dengan melewatkan larutan contoh melalui sebuah kolom *cation-exchange resin* sampai *breakthrough* lengkap dari kation logam berat terjadi. Setelah dicuci dengan air, kation yang dijerap dikeluarkan dari resin dan diukur konsentrasinya. Metode ini memiliki batas deteksi yang baik tetapi dapat mengganggu kesetimbangan larutan yang dipelajari (Treit *et al.*, 1983).

Ion exchanger dalam bentuk membran adalah alternatif yang baik untuk memisahkan ion bebas logam berat secara selektif dari larutan tanah dengan menggunakan prinsip kesetimbangan Donnan (Blaedel dan Haupert, 1966). Metode ini memiliki beberapa kelebihan: (1) bebas dari interferensi, (2) tidak mengubah kesetimbangan larutan contoh, dan (3) relatif sensitif. Prinsip kesetimbangan membran Donnan telah dikembangkan oleh Helmke dan rekan-rekan sejawatnya di University of Wisconsin-Madison, Amerika Serikat, untuk mengukur konsentrasi ion-ion bebas logam berat (Helmke *et al.*, 1993; Fitch dan Helmke, 1989; Lampert, 1982). Artikel ini akan menggambarkan metode dan penggunaan Teknik Analisis Donnan untuk mengukur konsentrasi ion-ion bebas logam berat, dalam hal ini adalah Cd^{2+} dan Cu^{2+}.

Gambaran Teknik Analisis

Metode ini memungkinkan larutan donor, dalam hal ini adalah larutan contoh yang dipelajari, mencapai kesetimbangan dengan larutan akseptor melalui membran *ion-exchange* (Nafion* - 117). Larutan akseptor harus memiliki kekuatan ion yang sama dengan larutan donor untuk mengurangi angkutan air. Larutan akseptor dibuat dari $Sr(NO_3)_2$ murni.

Selama proses pencapaian kesetimbangan, ion-ion logam berat yang bermuatan positif di dalam larutan donor, yang sebagian besar adalah ion bebas, mengalami pertukaran dengan ion Sr^{2+} dari larutan akseptor melalui membran. Fluks ion-ion netral dan bermuatan negatif jauh lebih rendah daripada fluks ion-ion bermuatan positif (Gambar 1), sehingga konsentrasi ion-ion ini di dalam larutan akseptor



Gambar 1. Gerakan kation dan anion bebas atau kompleks melalui membran donnan

setelah kesetimbangan tercapai tidak berarti dibandingkan dengan konsentrasi ion bebas (bermuatan positif) selama waktu yang diperlukan untuk mencapai kesetimbangan donnan.

Pada kesetimbangan Donnan, konsentrasi kation bebas logam berat di dalam larutan donor dan larutan akseptor sama, sepanjang kekuatan ion kedua larutan tersebut sama. Konsentrasi logam berat di dalam larutan akseptor dapat ditentukan dengan *graphite furnace* AAS dan merupakan konsentrasi ion bebas di dalam larutan yang diukur (larutan donor). Pengenceran konsentrasi kation di dalam larutan donor oleh larutan akseptor tidak berarti karena volume akseptor (400 μl) terlalu kecil dibandingkan dengan volume larutan donor (100 ml).

Bahan dan Metode

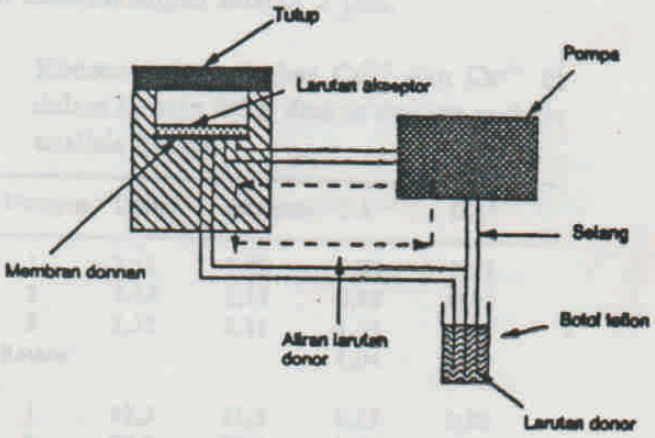
Larutan Contoh

Larutan contoh 1, yang terdiri dari larutan baku Cd dan Cu, digunakan untuk mengukur konsentrasi ion bebas Cd dan Cu yang telah diketahui sebelum pengukuran. Untuk percobaan ini digunakan Cd dan Cu masing-masing dengan konsentrasi sekitar 3 ppb dan 200 ppb di dalam $Sr(NO_3)_2$ 0.01 M.

Larutan contoh 2 merupakan ekstrak dari contoh tanah, sebagian telah diperlakukan dengan ion Ca^{2+} dalam bentuk $Ca(NO_3)_2$. Untuk memperoleh sekitar 100 ml ekstrak air, 500 g contoh tanah dimasukkan ke dalam dua buah tabung sentrifusi, ditambah larutan $Ca(NO_3)_2$ sesuai dengan perlakuan dan air sehingga kelembaban tanah mencapai 10% di atas kapasitas lapang. Setelah dikocok selama 24 jam, campuran kemudian disentrifugasi dengan kecepatan 4200 x gravitasi selama 1 jam. Fase cairnya disentrifugasi kembali dengan kecepatan dan waktu yang sama, kemudian disaring dengan filter teflon FH 047 0.50 μm untuk mendapatkan cairan bening. Supernatan ini digunakan sebagai larutan donor dalam pengukuran dengan metode analisis donnan.

Pengukuran

Larutan contoh 1 di dalam botol teflon dibiarkan mencapai kesetimbangan dengan larutan akseptor yang berbatasan dengan larutan donor (larutan contoh 1) pada membran donnan (Gambar 2). Larutan akseptor, yang dibuat dari $Sr(NO_3)_2$ murni dengan kekuatan ion sama dengan larutan donor, diletakkan di atas membran (Gambar 2). Selama proses pencapaian kesetimbangan, larutan donor dipompa dan disebar merata pada bagian bawah membran dan kemudian kembali ke dalam botol teflon. Dengan cara demikian, larutan donor selalu berada dalam keadaan kontak dengan larutan akseptor yang berada di atas membran. Kesetimbangan dicapai setelah 2 jam. Waktu kesetimbangan 2 jam diperoleh dari percobaan sebelumnya (Lampert, 1982).



Gambar 2. Pengukuran konsentrasi ion bebas dengan metode analisis donnan

Setelah kesetimbangan donnan tercapai, konsentrasi logam berat di dalam larutan donor dan larutan akseptor dianalisis dengan *graphite furnace* AAS dan nisbah konsentrasi ion bebas di dalam donor dengan konsentrasi ion bebas di dalam akseptor (nisbah DA) ditentukan. Untuk mengkonfirmasi hasil pengukuran, nisbah ini dicocokkan dengan pengukuran terhadap radioaktivitas ^{22}Na dengan detektor sinar γ. Pelacak ^{22}Na diberikan ke dalam larutan donor sebelum pengukuran dimulai. Ion Na^+ relatif bebas melintasi membran donnan, sehingga kesetimbangan ion-ion Na^+ antara larutan donor dan larutan akseptor akan dengan mudah dicapai.

Larutan contoh 2 (ekstrak air tanah) diukur dengan cara yang sama. Larutan akseptor dibuat dari $Sr(NO_3)_2$ murni. *Ionic strength* larutan donor dihitung dengan Program GEOCHEM-PC berdasarkan pada konsentrasi total Ca, Mg, K, Na, dan S yang terdapat di dalam larutan tersebut yang ditentukan dengan ICP-AES. Untuk keperluan praktis, *ionic strength* dapat juga diduga dari

konduktivitas listrik larutan donor. Konsentrasi logam berat di dalam larutan akseptor menunjukkan konsentrasi ion bebas, sedangkan konsentrasi logam berat di dalam larutan donor merupakan penjumlahan konsentrasi ion bebas dan ion kompleks, sebab larutan tanah terdiri dari berbagai bentuk ion. Nisbah DA dapat diketahui dengan analisis radioaktivitas ^{22}Na pada kedua larutan tersebut dengan menggunakan detektor sinar γ.

Penyiapan Membran Donnan

Membran donnan (Nafion® -117) adalah *strong-acid, cation exchange membrane* yang merupakan copolimer *tetrafluoroethylene* dan *sulfonyl fluoride vinyl ethers*. Membran donnan memiliki ketebalan 0.18 mm dan KTK 0.83 mmol$_e$ g^{-1}. Untuk keperluan pengukuran ion bebas logam berat, lembaran membran dengan diameter 1.98 cm direndam di dalam elixir (elixir adalah larutan pencuci yang mengandung 10 % metil alkohol, 10 % HCl pekat, dan 80 % air bebas ion). Setelah 24 jam, membran tersebut dibilas beberapa kali dengan air kemudian direndam di dalam air bebas ion selama 5 jam. Membran akseptor tersebut direndam selama 24 jam di dalam larutan akseptor sebelum digunakan. Larutan akseptor yang digunakan untuk merendam membran diganti 3 kali selama perendaman.

Hasil dan Pembahasan

Larutan Contoh 1

Larutan contoh 1 adalah larutan baku Cu dan Cd yang dilarutkan dalam $Sr(NO_3)_2$ 0.01 M. Karena ion-ion Cu dan Cd berada dalam bentuk nitrat dan berada pada pH rendah, maka seluruh ion-ion Cu dan Cd berada dalam bentuk bebas. Dengan demikian, dalam pengukuran konsentrasi ion bebas unsur yang bersangkutan, konsentrasinya di dalam larutan akseptor akan sama dengan di dalam larutan donor, karena ion-ion bebas Cu dan Cd tidak akan mendapatkan hambatan untuk melintasi membran donnan memasuki larutan akseptor untuk mencapai kesetimbangan. Keadaan demikian penting sebagai langkah validasi untuk membuktikan bahwa konsentrasi ion bebas Cu dan Cd di dalam larutan akseptor dan larutan donor dapat mencapai suatu kesetimbangan dan metode ini dapat digunakan untuk mengukur konsentrasi ion bebas di dalam larutan donor.

Pengukuran konsentrasi Cu dan Cd menunjukkan bahwa konsentrasi unsur-unsur ini di dalam larutan donor relatif sama dengan konsentrasinya di dalam larutan akseptor, dengan nisbah DA rata-rata 1.04 dan 1.09, masing-masing untuk Cd dan Cu (Tabel 1). Nisbah ini diperkuat dengan data pengukuran radioaktivitas ^{22}Na di dalam kedua larutan tersebut dengan detektor sinar γ, yang menunjukkan nisbah DA rata-rata 1.00 (Tabel 1). Hasil pengamatan ini menunjukkan bahwa ion-ion bebas Cu dan Cd bergerak dari larutan donor ke larutan akseptor dan mencapai kesetimbangan setelah 2 jam.

Tabel 1. Konsentrasi ion bebas Cd^{2+} dan Cu^{2+} di dalam larutan baku diukur dengan metode analisis donnan

Unsur	Ulangan	Donor	Akseptor	DA	DA[1]
Cd	1	2,18	2,03	1,07	0,93
	2	2,14	2,17	0,99	0,99
	3	2,35	2,21	1,06	1,09
	Rataan			1,04	1,00
Cu	1	92,3	81,5	1,13	0,93
	2	89,2	83,5	1,07	0,99
	3	88,8	84,0	1,06	1,09
	Rataan			1,09	1,00

[1]ditentukan dari radioaktivitas pelacak ^{22}Na

Proses demikian dapat juga diterapkan untuk mengukur konsentrasi ion-ion bebas di dalam larutan donor yang terdiri dari berbagai bentuk ion. Namun demikian, hanya ion-ion bermuatan positif saja, yang kebanyakan ialah ion-ion bebas, yang dapat melintasi membran. Untuk larutan demikian, konsentrasi logam berat yang akan terukur dari larutan akseptor akan lebih kecil daripada yang terukur dalam larutan donor. Hal ini karena ion-ion bebas (yang kemudian masuk ke dalam larutan akseptor) hanya merupakan sebagian saja dari total unsur terlarut di dalam larutan donor. Dalam kaitannya dengan larutan demikian, kesetimbangan antara larutan donor dan larutan akseptor harus dikonfirmasi. Ini dapat dilakukan dengan cara: (1) memenuhi waktu pencapaian kesetimbangan seperti telah ditemukan sebelumnya dan/ atau (2) menentukan nisbah DA dengan ^{22}Na yang dimasukkan ke dalam larutan donor sebelum analisis dan mengukur nisbah radioaktivias DA setelah kesetimbangan tercapai. Bila tenyata nisbah DA tidak sama dengan satu, maka konsentrasi ion

bebas yang terukur harus dikoreksi berdasarkan nisbah DA yang terukur.

Larutan Contoh 2

Larutan contoh 2 adalah ekstrak air tanah atau larutan tanah. Larutan tanah merupakan sistem yang kompleks, dimana ion-ion Cd dan Cu selain berada dalam bentuk ion bebas, juga berada dalam bentuk ion-ion kompleks dan kelat dengan berbagai ligan. Ion-ion bebas Cu bahkan mencakup hanya sebagian kecil dari total Cu terlarut. Ini menunjukkan bahwa introduksi pelacak ^{22}Na sangat diperlukan, terutama untuk mengoreksi konsentrasi ion bebas di dalam larutan donor dari hasil pengukuran.

Hasil pengukuran konsentrasi ion bebas Cd dan Cu di dalam larutan tanah disajikan pada Tabel 2. Nisbah DA menunjukkan bahwa kesetimbangan antara larutan donor dan larutan akseptor telah tercapai pada saat pengukuran. Konsentrasi ion bebas Cd^{2+} (telah dikonversi dengan nisbah DA) mencakup sekitar 19 - 45 % dari total Cd terlarut, sedangkan Cu^{2+} 7 - 33 % dari Cu terlarut. Konsentrasi ion bebas Cu^{2+} dan Cd^{2+} meningkat secara linear dengan peningkatan Ca^{2+}. Fenomena ini merupakan petunjuk terjadinya pertukaran kation antara Ca^{2+} dengan Cu^{2+} dan Cd^{2+}. Hasil pengukuran ini menunjukkan bahwa metode analisis donnan dapat digunakan untuk mengukur konsentrasi ion bebas Cu dan Cd di dalam sistem air tanah.

Tabel 2. Konsentrasi ion bebas Cd^{2+} dan Cu^{2+} dan total Cu terlarut di dalam ekstrak air Typic Argiudolls, Wisconsin, yang diperlakukan dengan Ca^{2+}, diukur dengan metode analisis donnan

Unsur	Tingkat Ca^{2+}	Total	Ion bebas	DA[2]
Cd	0	22,1	4,12	0,93
	2	18,4	5,64	0,88
	4	30,9	10,0	0,97
	6	37,9	17,0	0,95
Cu	0	391	29,1	0,93
	2	225	30,4	0,88
	4	252	45,2	0,97
	6	169	55,8	0,95

[1]Rataan dari 2 ulangan; [2]ditentukan dari radioaktivitas pelacak ^{22}Na

Kesimpulan

Konsentrasi ion bebas Cu^{2+} dan Cd^{2+} di dalam sistem larutan (termasuk larutan tanah) dapat diukur secara langsung dengan menggunakan metode analisis donnan. Salah satu hal yang harus diperhatikan adalah bahwa untuk mencapai kesetimbangan dengan nisbah DA mendekati 1 *ionic strength* larutan donor dan larutan akseptor harus sama.

Daftar Pustaka

Allen, H. E., R. H. Hall, and T. D. Brisbin. 1980. Metal speciation. Effects on aquatic toxicity. Environ. Sci. Technol. 14:441-443.

Allison, J. D., D. S. Brown, and K. J. Novo-Gradac. 1991. MINTEQA2/ PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual. Environmental Research and Development, U. S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia.

Alloway, B. J. 1990. Heavy metals in soils. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Blaedel, W. J. and T. J. Haupert. 1966. Exchange equilibrium through ion exchange membranes. Anal. Chem. 38:1305-1308.

Bowman, R. S. and G. A. O'Connor. 1982. Control of nickel and strontium sorption by free metal ion activity. Soil Sci. Soc. Am. J. 46:933-936.

Cantwell, F. F., J. A. Nielson, and S. E. Hrudey. 1982. Free nickel ion concentration in sewage by an ion exchange column equilibration method. Anal. Chem. 54:1498-1507.

Checkai, R. T., L. L. Hendrickson, R. B. Corey, and P. A. Helmke. 1987a. A method for controlling the activities of free metal, hydrogen, and phosphate ions in hydroponic solutions using ion exchange and chelating resins. Plant Soil 99:321-334.

Checkai, R. T., R. B. Corey, and P. A. Helmke. 1987b. Effect of ionic and complexed metal concentrations on plant uptake of cadmium and micronutrient metals from solution. Plant Soil 99:335-345.

El-Falaky, A. A., S. A. Aboulroos, and W. L. Lindsay. 1991. Measurement of cadmium activities in slightly acidic to alkaline soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 55:974-979.

Elliott, H. A. 1983. Adsorption behavior of cadmium in response to soil surface charge. Soil Sci. 136:317-321.

Ellis, B. G. and B. Z. Knezek. 1982. Adsorption reactions of micronutrients in soils. Hlm. 59-78. *Dalam* J. J. Mortvedt, P. M. Giordano, dan W. L. Lindsay. Micronutrients in agriculture. SSSA, Inc., Madison, Wisconsin.

Figura, P. and B. McDuffle. 1980. Determination of labilities of soluble trace metal species in aqueous environmental samples by anodic stripping voltammetry and chelex column and batch methods. Anal. Chem. 52:1433-1439.

Fitch, A. and P. A. Helmke. 1989. Donnan equilibrium/ graphite furnace atomic absorption estimates of soil extract complexation capacities. Anal. Chem. 61:1295-1298.

Ge, H. and G. G. Wallace. 1988. Separation and detection of metal ions using in situ ligand exchange chromatography. Anal. Chem. 60:830-832.

Helmke, P. A., J K. Lampert, and Y. Li. 1994. Determination of hydrated free cation activities of Cd, Cu, and Zn in water saturation extracts of soils. Soil Sci. Soc. Am. J. (Dalam review).

Jackson, D. R. and E. A. Bondietti. 1977. Cd ion activity in soils: evaluation of Cd ion selective electrode. Environ. Sci. Technol. 11:585-587.

Lampert, J. K. 1982. Measurement of trace cation activities by donnan membrane equilibrium and atomic absorption analysis. Disertasi Ph. D. University of Wisconsin-Madison, Wisconsin.

Lindsay, W. L. 1979. Chemical equilibria in soils. John Wiley & Sons, New York.

Ma, Q. and W. L. Lindsay. 1990. Divalent zinc activity in arid-zone soils obtained by chelation. Soil Sci. Soc. Am. J. 54:719-722.

Minnich, M. M. and M. S. McBride. 1987. Copper activity in soil solution: I. Measurement by ion-selective electrode and donnan dialysis. Soil Sci. Soc. Am. J. 51:568-572.

Moore, Jr., P. A. and W. H. Patrick, Jr. 1989a. Manganese availability and uptake by rice in acid sulfate soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 53:104-109.

Moore, Jr., P. A. and W. H. Patrick, Jr. 1989b. Iron availability and uptake by rice in acid soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 53:471-476.

Parker, D. R., L. W. Zelazny, and T. B. Kinrade. 1987. Improvements to the program GEOCHEM. Soil Sci. Soc. Am. J. 51:488-491.

Pearce, K. N. and L. K. Creamer. 1974. Determination of cation activities in solutions by the ion exchange resin method. Anal. Chem. 46:457-458.

Sanders, J. R. 1982. The effect of pH upon the copper and cupric ion concentrations in soil solution. J. Soil Sci. 33:679-689.

Sposito, G. 1986. Corrections to the program GEOCHEM. Soil Sci. Soc. Am. J. 50:270.

Treit, J., J. S. Nielson, B. Kratochvil, and F. F. Cantwell. 1983. Semiautomated ion exchange/ atomic absorption system for free metal ion determinations. Anal. Chem. 55:1650-1653.

Workman, S. M. and W. L. Lindsay. 1990. Estimating divalent cadmium activities measured in arid-zone soils using competitive chelation. Soil Sci. Soc. Am. J. 54:987-993.

PENYUNTING : MARSI