

**MODIFIKASI ELEKTRODA KARBON DENGAN NANOPARTIKEL EMAS
DAN APLIKASINYA SEBAGAI SENSOR ARSEN (III)**

LANY WIJAYA

0304030286



UNIVERSITAS INDONESIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
DEPARTEMEN KIMIA
DEPOK
2008

**MODIFIKASI ELEKTRODA KARBON DENGAN NANOPARTIKEL EMAS
DAN APLIKASINYA SEBAGAI SENSOR ARSEN (III)**

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

Oleh:

LANY WIJAYA

0304030286



DEPOK

2008

SKRIPSI : MODIFIKASI ELEKTRODA KARBON DENGAN
NANOPARTIKEL EMAS DAN APLIKASINYA SEBAGAI
SENSOR ARSEN (III)

NAMA : LANY WIJAYA

NPM : 0304030286

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI

DEPOK, JULI 2008

Dr. IVANDINI TRIBIDASARI A.

Dr. JARNUZI GUNLAZUARDI

PEMBIMBING I

PEMBIMBING II

Tanggal lulus Ujian Sidang Sarjana :

Penguji I :

Penguji II :

Penguji III :



I dedicate this for my lovely father

Dad...

You are the best father that I ever had in my life

You are a strong father

You never give up and complain in any kind of situation

You always give motivations to your children to be better day to day

That's make me proud of you

Now...

You had gone

Losing you forever is a biggest punch for my life

But...

I know this is not the end of everything

Life still must go on

And I promise to you

I will make you proud of me

To become scientist like you want

We'll pray, miss and love you always...

I love you Dad...

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa dan Sang Tiratana karena atas berkah dan karunia-Nya lah penulis dapat menyelesaikan penulisan skripsi ini. Skripsi yang berjudul “ Modifikasi Elektroda Karbon dengan Nanopartikel Emas dan Aplikasinya sebagai Sensor Arsen (III) “ ini disusun sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains.

Dalam penulisan skripsi ini begitu banyak bantuan yang diberikan, oleh karena itu dengan segala kerendahan hati penulis ingin mengucapkan rasa terima kasih yang sedalam-dalamnya kepada keluarga besar Mamaku di Tangerang, Alm. Papa, atas doanya dari atas sana, Mama, atas doa, kesabaran, pengertian, dukungan, dan semangat yang selalu diberikan kepadaku, Kakakku Leo, yang selalu menenangkanku di saat aku gundah dan menghiburku di saat aku sedih, Adikku Atie yang selalu memberikan keceriaan di rumah dengan canda dan tawanya, serta Minto yang selalu ada untukku di saat senang ataupun sedih, yang tak pernah lelah mendengarkan segala keluh kesahku, dan selalu memberikan dukungan, perhatian, serta motivasi kepadaku. Terima kasih atas pengertian, serta kesabarannya. Kalian semua sangat berharga dan berarti untukku.

Penulis pun ingin mengucapkan terima kasih kepada :

1. Ibu Dr. Ivandini Tribidasari A. selaku pembimbing I dan Bapak Dr. Jarnuzi Gunlazuardi selaku pembimbing II yang dengan sabar membimbing dan

memberikan masukan, saran, arahan, serta diskusi yang sangat berarti bagi penulis selama penelitian berlangsung hingga tersusunnya skripsi ini. Juga mohon dimaafkan bila selama ini ada yang tidak berkenan di hati.

2. Bapak Prof. Dr. Usman Sumo Friend Tambunan selaku pembimbing akademis yang telah banyak memberikan saran, arahan, dan masukan kepada penulis.
3. Bapak Dr. Ridla Bakri, M.Phil selaku ketua Departemen Kimia.
4. Ibu Dr.rer.nat. Widajanti Wibowo selaku ketua KBI Kimia Fisik, Ibu Dra. Tresye Utari, M.Si selaku koordinator penelitian, Ibu Dra. Susilawati Hs., M.Si selaku manajer laboratorium penelitian, Ibu Ir. Widyastuti Samadi, M.Si selaku koordinator pendidikan, dan Bapak Drs. Sunardi selaku manajer instrumentasi.
5. Bapak dan Ibu Dosen yang telah memberikan wawasan dan ilmu pengetahuan kepada penulis.
6. Bapak Hedi, Mba Ina, Mba Cucu, Mba Emma dan Mba Tri yang telah membantu dalam peminjaman alat dan penyediaan bahan.
7. Bapak Marji, Mas Edi, Bapak Trisno, Bapak Amin, Bapak Kiri, serta seluruh karyawan dan karyawan Departemen Kimia FMIPA UI. Terima kasih atas bantuannya selama ini.
8. Natalia Gunadi sebagai sahabat terbaikku yang selama empat tahun ini telah mau berbagi suka dan duka bersamaku, yang selalu meluangkan waktunya untuk mendengarkan segala curhat-anku. Terima kasih atas

persahabatannya yang indah selama ini. *Hope our friendship will be forever.*

9. Kak Isti, Kak Vena, Kak Dina, dan Kak Santi, yang selalu mewarnai hari-hari penelitian dengan penuh canda tawa.
10. Teman-teman seperjuangan lantai 3 dan 4, Ratna, Hamim, Opick, Hanum, Basit, Bernat, Nur, Atul, Tya, Fitri, QQ, Janti, Tina, Kurnia, Ruth, Ami, Ari, Atri, Danar, Vero, Ima, serta teman-teman 2004 lainnya yang tidak dapat disebutkan satu persatu. Terima kasih atas kebersamaannya selama ini.
11. Teman-teman 2003, Kak Vera, Riki, Leo, Farid.
12. Juliana, Novi, Murni, Dewi yang selalu membantu segala kesulitan penulis. Terima kasih atas bantuannya selama ini.
13. *And the last but not least for my old friend* : Anita, Fumiko, Liani dan Eldes atas persahabatannya yang indah selama 10 tahun ini. Semoga persahabatan kita bisa terus untuk selamanya dan tidak pudar oleh waktu. *Friends never ends.*

Demikian dengan segala kekurangan dan ketidak sempurnaan dalam skripsi ini, semoga skripsi ini tetap dapat memberikan manfaat dan wawasan dalam ilmu pengetahuan.

Juli 2008

Penulis

ABSTRAK

Modifikasi elektroda karbon dengan nanopartikel emas dilakukan dengan teknik *self-assembly*. Teknik ini didasarkan pada kemampuan nanopartikel emas terikat secara kovalen pada elektron bebas dari gugus ujung amina yang ada di permukaan elektroda karbon setelah proses modifikasi pada permukaannya. Kemampuan nanopartikel emas membentuk kompleks dengan arsen membuat elektroda karbon (*glassy carbon* dan *boron-doped diamond*) yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas dapat diaplikasikan untuk sensor arsen (III). Deteksi terhadap arsen (III) dilakukan dengan menggunakan metode *Anodic Stripping Voltammetry* (ASV). Hasil karakterisasi secara elektrokimia yang memperlihatkan adanya puncak arus oksidasi As^{3+} pada elektroda karbon yang telah di modifikasi dengan nanopartikel emas, dimana puncak arus oksidasi ini tidak ditemui pada elektroda karbon yang belum di modifikasi dengan nanopartikel emas.

Hasil optimasi kondisi pengukuran arsen (III) pada elektroda karbon yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas (GC-AuNP dan BDD-AuNP), mendapatkan kondisi optimum untuk waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV. Respon arus terhadap konsentrasi arsen (III) pada elektroda GC-AuNP linier pada rentang konsentrasi 0 – 10 μM dengan nilai limit deteksi sebesar 13,128 ppb sedangkan untuk elektroda BDD-AuNP respon arus linier pada rentang konsentrasi 0 – 20 μM dengan nilai limit deteksi sebesar 4,642 ppb.

Presisi pengukuran respon arus terhadap larutan arsen (III) 10 μM sebanyak 20 kali pengulangan adalah 4,54 % (RSD) untuk GC-AuNP dan 2,93 % (RSD) untuk BDD-AuNP. Hasil pengujian kestabilan elektroda GC-AuNP dan BDD-AuNP selama satu minggu menunjukkan bahwa GC-AuNP lebih stabil dibandingkan BDD-AuNP. Hal ini ditunjukkan oleh nilai persen penurunan arus yang lebih signifikan pada BDD-AuNP dibandingkan pada GC-AuNP.

Kata kunci : *glassy carbon, boron-doped diamond, anodic stripping voltammetry, arsen, nanopartikel emas.*

xvii + 109 hlm.; gbr.; lamp

Bibliografi : 41 (1975-2008)

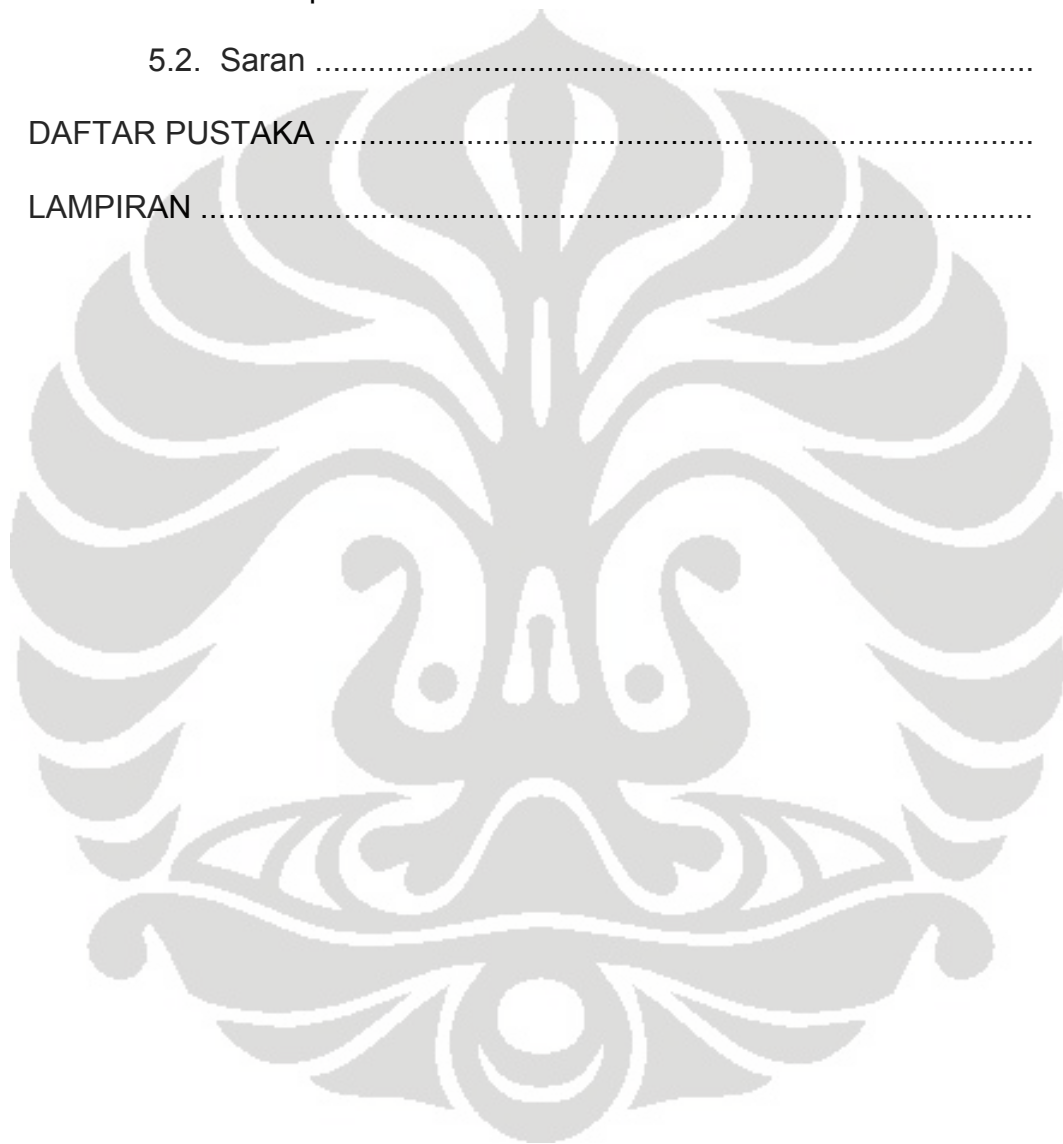
DAFTAR ISI

	Halaman
KATA PENGANTAR	i
ABSTRAK	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xvii
BAB I. PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang	1
1.3. Tujuan Penelitian.....	5
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1. Sensor Kimia	7
2.2. <i>Anodic Stripping Voltammetry</i>	8
2.3. Karbon.....	12
2.3.1. Elektroda Karbon.....	14
2.3.1.1. <i>Glassy Carbon (GC)</i>	15
2.3.1.2. <i>Boron-Doped Diamond (BDD)</i>	16
2.4. Nanopartikel	18
2.4.1. Nanopartikel Logam	19
2.4.1.1. Nanopartikel Emas	20

3.2.3.1. Pembersihan elektroda <i>Glassy Carbon</i>	35
3.2.3.2. Pembersihan elektroda <i>Boron-Doped Diamond</i>	36
3.2.4. Modifikasi elektroda karbon dengan nanopartikel emas	36
3.2.4.1. Aktivasi permukaan elektroda.....	36
3.2.4.2. Modifikasi elektroda karbon dengan nanopartikel emas.....	36
3.2.5. Aplikasi sebagai sensor arsen (III).....	37
3.2.5.1. Optimasi kondisi pengukuran arsen (III)	37
3.2.5.1.1. Penentuan waktu deposisi optimum	37
3.2.5.1.2. Penentuan potensial deposisi optimum	37
3.2.5.1.3. Penentuan <i>scan rate</i> optimum...	38
3.2.5.2. Penentuan kurva kalibrasi linier	38
3.2.5.3. Penentuan batas deteksi	39
3.2.6. Penentuan <i>reproducibility</i> elektroda karbon yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas	39
3.2.7. Pengujian kestabilan elektroda karbon yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas	40
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN.....	41
4.1. Pembuatan nanopartikel emas.....	41

4.2. Karakterisasi larutan nanopartikel emas.....	43
4.2.1. Karakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis.....	43
4.2.2. Karakterisasi dengan <i>Transmission Electron</i> <i>Microscopy</i> (TEM).....	45
4.3. Preparasi elektroda karbon (<i>glassy carbon dan boron-</i> <i>doped diamond</i>)	47
4.4. Modifikasi elektroda karbon (<i>glassy carbon dan boron-</i> <i>doped diamond</i>) dengan nanopartikel emas	49
4.5. Karakterisasi nanopartikel emas pada permukaan elektroda karbon (<i>glassy carbon dan boron-doped</i> <i>diamond</i>)	51
4.6. Aplikasi sebagai sensor arsen (III)	57
4.6.1. Optimasi kondisi pengukuran arsen (III) pada elektroda GC-AuNP dan BDD-AuNP	57
4.6.1.1. Penentuan waktu deposisi optimum	57
4.6.1.2. Penentuan potensial deposisi optimum	60
4.6.1.3. Penentuan <i>scan rate</i> optimum	64
4.7. Penentuan kurva kalibrasi elektroda GC-AuNP dan BDD-AuNP.....	67
4.8. Penentuan batas deteksi elektroda GC-AuNP dan BDD-AuNP.....	71
4.9. Penentuan <i>reproducibility</i> elektroda GC-AuNP dan BDD-AuNP	73

4.10. Pengujian kestabilan elektroda GC-AuNP dan BDD-AuNP	75
BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN	81
5.1. Kesimpulan.....	81
5.2. Saran	82
DAFTAR PUSTAKA	85
LAMPIRAN	91



DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1. Skema sensor kimia	7
2.2. Ilustrasi proses <i>anodic stripping voltammetry</i>	9
2.3. Contoh <i>stripping</i> voltamogram.....	9
2.4. Instrumentasi potensiostat.....	10
2.5. Struktur allotropi karbon	14
2.6. (a) Instrumentasi TEM.....	25
(b) Prinsip kerja TEM.....	25
2.7. Prinsip kerja <i>X-ray Fluorecence</i>	27
2.8. Prinsip kerja SEM.....	29
2.9. Instrumentasi SEM	30
4.1. (a) Larutan HAuCl_4	42
(b) Larutan nanopartikel emas.....	42
4.2. Ilustrasi pembentukan nanopartikel emas	42
4.3. Spektra serapan UV-Vis larutan nanopartikel emas pada selang waktu tertentu.....	44
4.4. Kurva kestabilan nanopartikel emas terhadap waktu	44
4.5. Kurva pergeseran $\lambda_{\text{maksimum}}$ nanopartikel emas terhadap waktu	45
4.6. Hasil foto TEM nanopartikel emas	
(a) perbesaran 30.000 x, 80 KV	47

	(b) perbesaran 40.000 x, 80 KV.....	47
4.7.	Ilustrasi proses modifikasi permukaan elektroda GC dan BDD dengan nanopartikel emas	50
4.8.	<i>Stripping</i> voltamogram GC-AuNP dalam HCl 0,1 M dengan dan tanpa adanya arsen (III) 10 μ M	53
4.9.	<i>Stripping</i> voltamogram BDD-AuNP dalam HCl 0,1 M dengan dan tanpa adanya arsen (III) 10 μ M	54
4.10.	<i>Stripping</i> voltamogram Au <i>bare</i> dalam HCl 0,1 M dengan dan tanpa adanya arsen (III) 10 μ M	54
4.11.	<i>Stripping</i> voltamogram GC <i>bare</i> dan GC-AuNP dalam larutan uji arsen (III) 20 μ M	56
4.12.	<i>Stripping</i> voltamogram BDD <i>bare</i> dan BDD-AuNP dalam larutan uji arsen (III) 20 μ M.....	57
4.13.	<i>Stripping</i> voltamogram GC-AuNP dalam larutan arsen (III) 20 μ M dengan variasi waktu deposisi.....	59
4.14.	Plot respon arus arsen (III) 20 μ M terhadap variasi waktu deposisi pada GC-AuNP	59
4.15.	<i>Stripping</i> voltamogram BDD-AuNP dalam larutan arsen (III) 20 μ M dengan variasi waktu deposisi.....	60
4.16.	Plot respon arus arsen (III) 20 μ M terhadap variasi waktu deposisi pada BDD-AuNP	60
4.17.	<i>Stripping</i> voltamogram GC-AuNP dalam larutan arsen (III) 20 μ M dengan variasi potensial deposisi.....	62

4.18.	Plot respon arus arsen (III) 20 μ M terhadap variasi potensial deposisi pada GC-AuNP	63
4.19.	<i>Stripping</i> voltamogram BDD-AuNP dalam larutan arsen (III) 20 μ M dengan variasi potensial deposisi.....	63
4.20.	Plot respon arus arsen (III) 20 μ M terhadap variasi potensial deposisi pada BDD-AuNP	64
4.21.	<i>Stripping</i> voltamogram GC-AuNP dalam larutan arsen (III) 20 μ M dengan variasi <i>scan rate</i>	66
4.22.	Plot respon arus arsen (III) 20 μ M terhadap variasi <i>scan rate</i> pada GC-AuNP..	66
4.23.	<i>Stripping</i> voltamogram BDD-AuNP dalam larutan arsen (III) 20 μ M dengan variasi <i>scan rate</i>	67
4.24.	Plot respon arus arsen (III) 20 μ M terhadap variasi <i>scan rate</i> pada BDD-AuNP	67
4.25.	<i>Stripping</i> voltamogram GC-AuNP dalam berbagai variasi konsentrasi arsen (III).....	69
4.26.	Plot respon arus terhadap variasi konsentrasi arsen (III) pada GC-AuNP.....	69
4.27.	Kurva kalibrasi arsen (III) pada GC-AuNP	70
4.28.	<i>Stripping</i> voltamogram BDD-AuNP dalam berbagai variasi konsentrasi arsen (III).....	70
4.29.	Plot respon arus terhadap variasi konsentrasi arsen (III) pada BDD-AuNP	71

4.30.	Kurva kalibrasi arsen (III) pada BDD-AuNP.....	71
4.31.	<i>Stripping</i> voltamogram larutan arsen (III) 10 μ M sebanyak 20 kali pengukuran pada GC-AuNP	74
4.32.	Plot respon arus larutan arsen (III) 10 μ M terhadap jumlah pengukuran pada GC-AuNP	74
4.33.	<i>Stripping</i> voltamogram larutan arsen (III) 10 μ M sebanyak 20 kali pengukuran pada BDD-AuNP	75
4.34.	Plot respon arus larutan arsen (III) 10 μ M terhadap jumlah pengukuran pada BDD-AuNP	75
4.35.	<i>Stripping</i> voltamogram kestabilan GC-AuNP dalam larutan arsen (III) 10 μ M	77
4.36.	Plot respon arus larutan arsen (III) 10 μ M terhadap waktu pengukuran kestabilan pada GC-AuNP	77
4.37.	Kurva % penurunan respon arus larutan arsen (III) 10 μ M terhadap waktu pengukuran kestabilan pada GC-AuNP	78
4.38.	<i>Stripping</i> voltamogram kestabilan BDD-AuNP dalam larutan arsen (III) 10 μ M	78
4.39.	Plot respon arus larutan arsen (III) 10 μ M terhadap waktu pengukuran kestabilan pada BDD-AuNP	79
4.40.	Kurva % penurunan respon arus larutan arsen (III) 10 μ M terhadap waktu pengukuran kestabilan pada BDD-AuNP	79

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Skema kerja penelitian	93
2. Data karakterisasi larutan nanopartikel emas dengan spektrofotometer UV-Visible	94
3. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi waktu deposisi	95
4. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi potensial deposisi	96
5. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi <i>scan rate</i>	97
6. Data tinggi arus penentuan kurva kalibrasi linier dan penentuan batas deteksi	98
7. Data tinggi arus penentuan <i>reproducibility</i> elektroda	102
8. Data tinggi arus pengujian kestabilan elektroda.....	103
9. Hasil foto SEM nanopartikel emas pada permukaan elektroda karbon.....	104
10. Hasil karakterisasi XRF nanopartikel emas pada permukaan elektroda karbon.....	106

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Kontaminasi logam berat di lingkungan merupakan masalah besar dunia saat ini. Persoalan spesifik logam berat di lingkungan terutama karena akumulasinya sampai pada rantai makanan dan keberadaannya di alam, serta meningkatnya sejumlah logam berat yang menyebabkan keracunan terhadap tanah, udara dan air juga meningkat. Seperti halnya sumber-sumber polusi lingkungan lainnya, logam berat tersebut dapat ditransfer dalam jangkauan yang sangat jauh di lingkungan yang selanjutnya berpotensi mengganggu kehidupan biota lingkungan dan akhirnya berpengaruh terhadap kesehatan manusia walaupun dalam jangka waktu yang lama dan jauh dari sumber polusi utamanya.¹

Arsen merupakan salah satu logam berat yang sangat menarik perhatian karena sifatnya yang sangat beracun dan terdistribusi luas di alam dan ada dalam bentuk senyawaan organik maupun anorganik. Komponen arsen organik memiliki toksisitas yang lebih rendah dibandingkan dengan komponen arsen anorganik.²

Arsen hadir dalam empat macam tingkat valensi yaitu -3, 0, +3, dan +5. Arsen (III) merupakan bentuk paling dominan dan paling bersifat racun dibandingkan arsen (V), arsen organik, maupun logam arsen itu sendiri.³

Toksisitas arsen (III) yang lebih tinggi dikarenakan arsen (III) diikat lebih lama dalam tubuh karena terikat kuat pada gugus sulfhidril yang banyak terdapat dalam protein.⁴

Kontaminasi arsen anorganik dalam air minum yang melebihi batas ambang dapat menimbulkan permasalahan serius terhadap kesehatan seperti dapat menyebabkan *hyperkeratosis*, gangguan pernafasan, gangguan sistem sirkulasi dan dapat menimbulkan berbagai macam kanker (paru-paru, kulit, kandung kemih dan ginjal).^{5,6} Tingkat kontaminasi maksimum arsen dalam air minum berdasarkan ketentuan yang telah ditentukan oleh *World Health Organization* (WHO) dan *U.S. Environmental Protection Agency* adalah sebesar 2-20 ppb.²

Karena sifat arsen yang sangat beracun ini, banyak metode yang dikembangkan untuk mendeteksi keberadaan dari senyawa arsen. Metode yang telah dikembangkan untuk mendeteksi keberadaan senyawa arsen ini meliputi, *inductively coupled plasma mass spectrometry* (ICPMS), *graphite furnace atomic absorption spectrometry*, dan *high performance liquid chromatography* yang dilengkapi ICPMS. Namun teknik-teknik tersebut memiliki kekurangan antara lain waktu analisisnya yang relatif lama, perangkat instrumennya yang mahal, dan tidak mudah dibawa (*non-portable*).⁷ Oleh karena itu dikembangkan metode sensor secara elektrokimia untuk mengatasi masalah-masalah ini. Metode elektrokimia ini khususnya analisis dengan teknik *stripping voltammetry* menyajikan keakuratan pengukuran untuk konsentrasi ion logam yang rendah bahkan sampai tingkat

part per billion (ppb) dengan waktu analisa yang cepat, murah, sederhana dan mudah dibawa (*portable*).^{2,8}

Metode elektrokimia dengan teknik *stripping voltametry* untuk identifikasi arsen (III) telah banyak dilakukan. Forsberg *et al.* menyelidiki keberadaan arsen dengan teknik *anodic stripping voltametry* (ASV) dan *differential pulse anodic stripping voltametry* (DPASV) dengan berbagai elektroda (Hg, Au, Pt) dan menunjukkan bahwa Au memberikan respon paling sensitif terhadap reaksi oksidasi arsen.⁹ Hua *et al.* menentukan total kandungan arsen dalam air laut menggunakan ultramikroelektroda emas (25 μm) menggunakan ASV dan didapatkan batas deteksi sebesar 0,2 ppb.¹⁰ Kopanica dan Novotny dengan menggunakan teknik DPASV dalam menentukan arsen (III) dalam larutan mendapatkan batas deteksi sebesar 0,15 ppb.¹¹

Elektroda karbon memiliki kegunaan yang cukup luas dalam elektroanalisis karena harganya yang relatif lebih murah, mudah diperoleh, inert, memiliki sifat konduktivitas elektrik yang sangat baik, memiliki kisaran potensial yang lebih lebar, cukup stabil, dan arus *background* yang rendah.⁴ Dengan pertimbangan inilah elektroda karbon banyak digunakan dalam aplikasi sensor. Namun keterbatasan elektroda karbon yang tidak sensitif terhadap arsen membutuhkan suatu perlakuan awal pada permukaannya, salah satunya dengan memodifikasi permukaannya dengan suatu material tertentu agar menjadi sensitif terhadap arsen. Modifikasi permukaan elektroda karbon dengan lapisan tipis logam pernah dilakukan dan mampu

memberikan respon terhadap deteksi arsen namun sering timbul masalah dalam penggunaan analisis rutin seperti sensitivitasnya rendah, presisinya buruk, reaksi transfer elektronnya lambat, stabilitasnya buruk, dan tidak *reproducible*.¹²

Baru-baru ini penggunaan material berukuran nano sangat luas, salah satunya adalah penggunaan nanopartikel logam dalam bidang sensor. Penggunaan nanopartikel logam yang sangat luas dalam bidang elektrokatalisis dikarenakan sifat yang dimiliki oleh nanopartikel logam itu sendiri seperti memiliki sifat katalisis, konduktivitas, dan luas permukaan yang baik.^{3,7}

Modifikasi permukaan elektroda karbon dengan nanopartikel logam menyajikan keuntungan dalam bidang sensor kimia karena dapat memfasilitasi transfer elektron antara permukaan elektroda karbon dengan analit.¹³ Beberapa metode modifikasi permukaan elektroda karbon dengan nanopartikel logam telah dikembangkan, antara lain deposisi secara kimia (*chemical precipitation*), deposisi secara elektrokimia (*electrochemical deposition*), *vacuum vapor deposition*, dan *sputtering*.^{13,14} Dengan metode-metode tersebut nanopartikel logam dapat dideposisikan pada permukaan elektroda, namun dalam banyak kasus metode tersebut memiliki beberapa kelemahan, seperti waktu persiapannya lama, rumit, dan memiliki kestabilan yang rendah untuk diaplikasikan sebagai sensor karena tidak adanya ikatan kimia antara nanopartikel dengan permukaan elektroda karbon.¹³

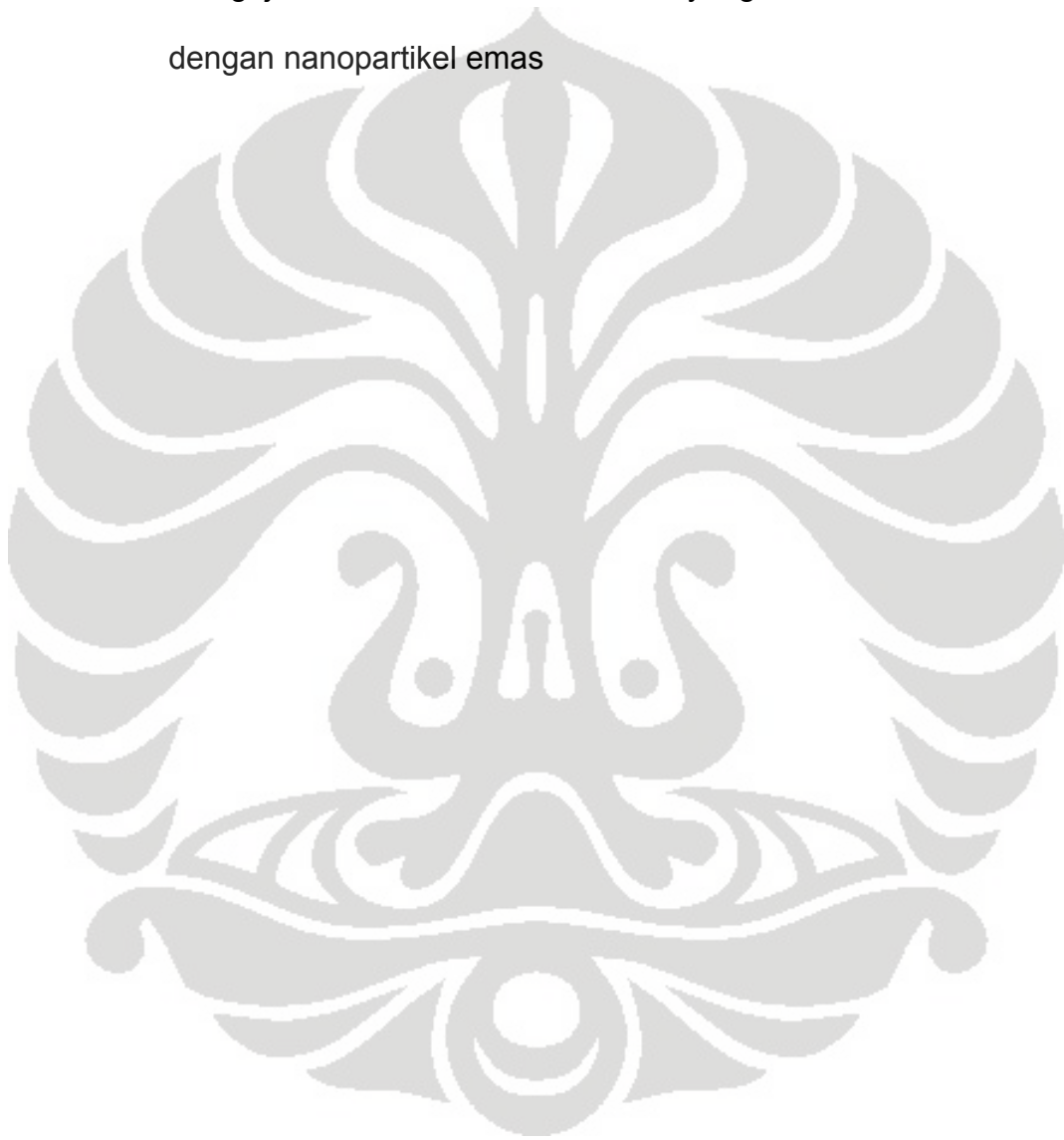
Untuk mengatasi kelemahan dari metode-metode tersebut, permukaan elektroda karbon dimodifikasi untuk memfasilitasi ikatan kimia antara nanopartikel logam dengan elektroda karbon, yang dikenal juga sebagai teknik *self-assembly*. Melalui teknik *self-assembly* ini afinitas permukaan elektroda karbon terhadap nanopartikel logam akan meningkat karena adanya ikatan kovalen antara nanopartikel logam dengan permukaan elektroda karbon, dengan demikian kestabilannya pun akan ikut meningkat.^{13,14}

Pada penelitian kali ini dilakukan modifikasi permukaan elektroda karbon dengan nanopartikel emas menggunakan teknik *self-assembly* untuk mendeteksi keberadaan arsen (III) dengan metode ASV.

1.2 Tujuan

- a. Membuat nanopartikel emas.
- b. Memodifikasi permukaan elektroda karbon dengan nanopartikel emas.
- c. Mengaplikasikan elektroda karbon yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas untuk sensor arsen (III) dan menentukan kondisi optimum pengukuran arsen (III) seperti waktu deposisi, potensial deposisi, dan *scan rate*.

- d. Menentukan kurva kalibrasi linier dari elektroda karbon yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas dan menentukan batas deteksinya.
- e. Menguji kestabilan elektroda karbon yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas

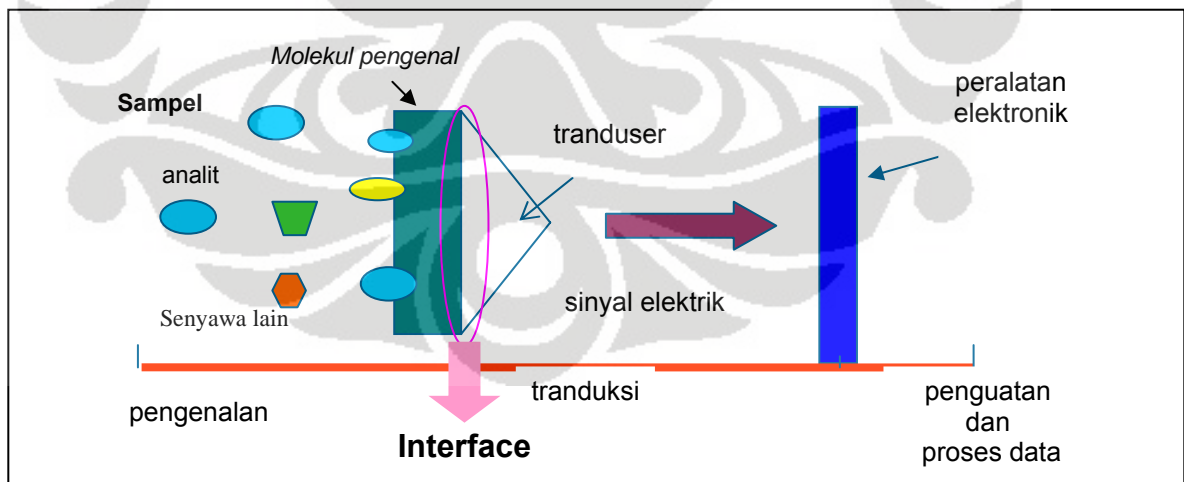


BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sensor Kimia

Sensor kimia merupakan instrumen analisis yang dilengkapi suatu molekul pengenal berupa material biologis atau senyawa kimia yang secara langsung diubah menjadi sinyal elektrik oleh suatu pengubah sinyal (*transducer*). *Transducer* adalah alat yang dapat mengubah proses pengenalan molekul pengenal terhadap suatu analit menjadi data elektrik. Hasil kerja alat itu dapat dibaca dan digunakan untuk mengidentifikasi jenis dan jumlah analit. Sinyal yang terbentuk selanjutnya dihubungkan dengan konsentrasi analit tersebut.¹⁵ Secara umum gambaran mengenai sensor kimia dapat dilihat pada Gambar 2.1

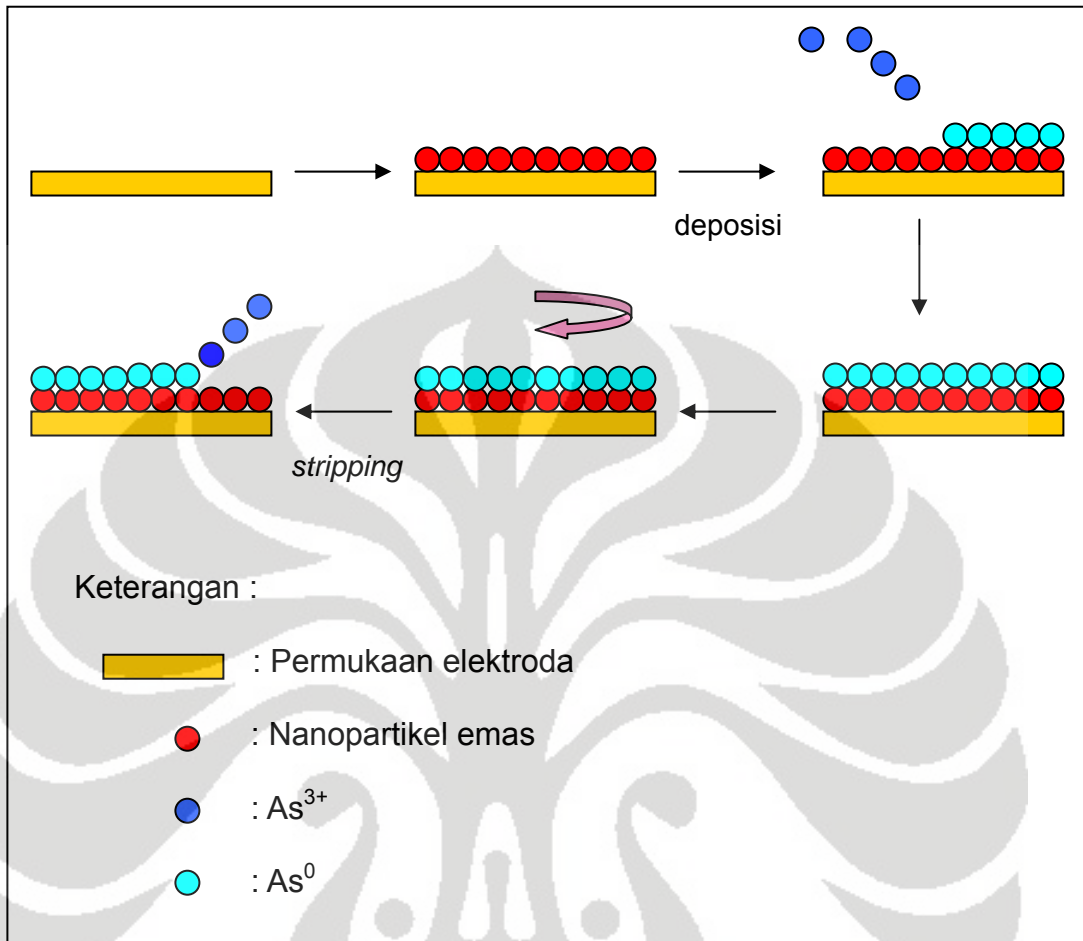


Gambar 2.1. Skema sensor kimia¹⁶

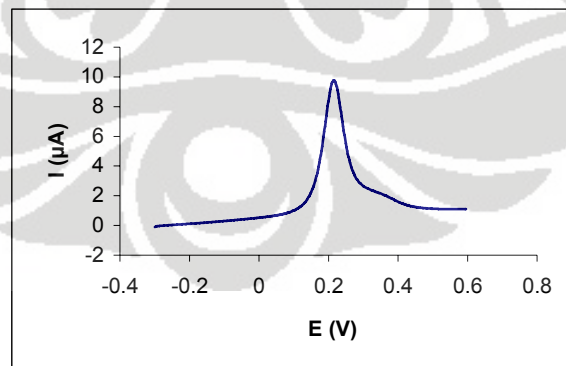
2.2 *Anodic Stripping Voltammetry*

Anodic Stripping Voltammetry (ASV) merupakan salah satu metode elektrokimia yang sangat sensitif dan paling luas digunakan untuk mendeteksi logam perunut (*trace metal*) karena memiliki kemampuan untuk mengukur konsentrasi yang sangat rendah (*low detection limit*) dan pengoperasiannya sederhana.¹⁷

Dalam metode ASV terdapat dua tahapan. Tahap pertama yaitu tahap pre-konsentrasi atau deposisi analit pada permukaan elektroda melalui reaksi reduksi. Dalam tahap ini elektroda diatur pada potensial tertentu (tetap) dan ion logam dalam larutan dibiarkan terdeposisi (tereduksi dipermukaan elektroda). Tahap kedua adalah tahap pelepasan (*stripping*) analit yang telah dideposisikan di permukaan elektroda tadi melalui reaksi oksidasi. Dalam tahap ini ion logam yang telah tereduksi selanjutnya dioksidasi kembali dengan memberikan potensial yang lebih positif sehingga arus anodik (arus oksidasi) dapat diukur. Arus anodik yang terukur ini ditampilkan sebagai suatu voltamogram dan besarnya arus anodik akan sebanding dengan konsentrasi ion logam dalam larutan.^{18,19} Ilustrasi proses ASV digambarkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2. Ilustrasi proses *anodic stripping voltammetry*



Gambar 2.3. Contoh *stripping voltamogram*

Instrumen yang digunakan dalam teknik ASV adalah potensiostat. Potensiostat merupakan alat elektronik yang mengontrol beda potensial antara elektroda kerja dan elektroda pembanding dalam suatu sel elektrokimia yang tersusun atas tiga elektroda yaitu elektroda kerja (*working electrode*), elektroda pembanding (*reference electrode*), dan elektroda pendukung (*counter electrode*). Contoh fisik potensiostat ini ditunjukkan pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4. Instrumentasi potensiostat

Elektroda pembanding adalah elektroda yang potensialnya dibuat konstan sehingga dapat digunakan sebagai pembanding terhadap perubahan yang terjadi pada elektroda kerja. Fungsi elektroda pembanding adalah sebagai penstabil beda potensial pada elektroda kerja dalam sel elektrokimia. Elektroda pembanding yang biasa digunakan adalah elektroda kalomel dan Ag/AgCl. Elektroda Ag/AgCl ini dapat dibuat dengan mudah melalui elektrolisis larutan klorida menggunakan anoda perak, sehingga membentuk lapisan elektrolit AgCl pada permukaan kawat perak.¹⁵

Elektroda pendukung adalah elektroda yang berperan sebagai sumber atau tempat masuknya elektron sehingga arus dapat dilewatkan melalui sel. Elektroda pendukung yang biasa digunakan adalah platina (Pt) yang dapat berupa kawat lurus, kawat spiral, atau cakram (*disk*). Zat lain yang bersifat inert seperti karbon grafit pun dapat juga digunakan sebagai elektroda pendukung.¹⁵

Elektroda kerja adalah elektroda tempat reaksi reduksi-oksidasi analit berlangsung. Elektroda ini umumnya terbuat dari logam, bahan semikonduktor, dan juga karbon. Elektroda logam yang sering digunakan adalah platina (Pt), emas (Au), dan perak (Ag). Sedangkan elektroda semikonduktor yang umum digunakan adalah Silikon (Si) dan Galium (Ga). Untuk elektroda karbon terdapat beberapa jenis, yaitu pasta, *glassy carbon*, dan juga *pyrolytic graphite*.¹⁵

Penggunaan elektrolit di dalam sel elektrokimia juga merupakan hal yang penting di samping elektroda. Elektrolit berfungsi sebagai medium penghantar dimana transfer muatan terjadi melalui pergerakan ion-ion elektrolit tersebut. Larutan elektrolit yang digunakan harus menghantarkan arus listrik dan tidak mengganggu reaksi kimia yang terjadi. Elektrolit dapat berupa larutan, garam, atau padatan konduktor seperti natrium- β -alumina yang memiliki ion natrium yang dapat bergerak. Untuk menambah konduktivitas dari elektrolit kadang perlu ditambahkan suatu elektrolit pendukung seperti larutan garam anorganik, asam, atau basa.⁴

2.3 Karbon

Karbon (C) merupakan unsur golongan IV A dengan nomor atom 6, memiliki konfigurasi $1s^2 2s^2 2p^2$. Titik lelehnya mencapai 350°C dengan massa atom relatif 12,011 gram/mol.^{4,20}

Berdasarkan allotropinya (bentuk geometrisnya) karbon terbagi menjadi lima kelas besar, yaitu grafit, intan (*diamond*), *fullerene*, *carbon nanotubes*, dan *amorphous carbon*.^{20,21}

Grafit memiliki tingkat kekerasan 2, sedangkan intan 10 pada skala 1-10 berdasarkan skala Mohs. Densitas grafit sebesar $2,25 \text{ gram/cm}^3$ dan intan $3,52 \text{ gram/cm}^3$. Daya hantar listrik grafit lebih besar daripada hantaran listrik intan, sehingga grafit dapat bertindak sebagai konduktor sedangkan intan sebagai isolator. Daya hantar grafit dan intan dipengaruhi oleh ikatan antar karbon pada struktur molekulnya. Grafit memiliki struktur susunan atom karbon heksagonal (hibridisasi sp^2) dengan lembaran segi enam dan masing-masing atom karbon memiliki tiga tetangga terdekat yang tersusun pada masing-masing atom karbon membentuk segitiga samasisi. Karbon memiliki empat elektron valensi, tiga elektron akan membentuk ikatan kovalen dengan tiga atom tetangganya, sedangkan satu elektron lagi akan bergerak bebas pada permukaan elektroda. Elektron inilah yang akan menimbulkan muatan listrik karena dapat menghantarkan arus elektron pada grafit. Intan memiliki struktur susunan atom dodekahedral (hibridisasi sp^3). Seluruh elektron

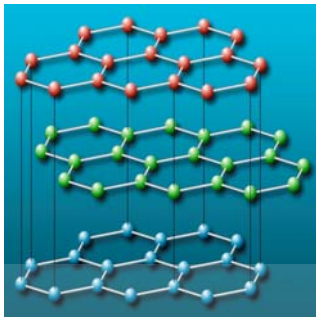
valensi atom karbon digunakan untuk membentuk ikatan kovalen dengan empat atom tetangganya sehingga sulit menghantarkan arus listrik.^{4,20}

Fullerene atau dikenal juga dengan nama "*Buckyball*"

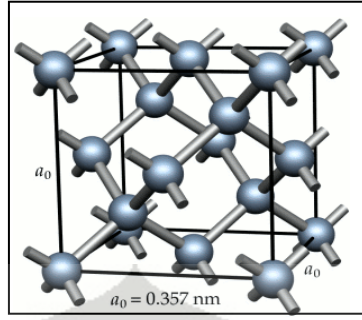
(*Buckminsterfullerene*) ditemukan sekitar tahun 1985. *Fullerene* ini berbentuk seperti bola sepak (*soccerball*) dan tersusun atas 60 atom karbon yang terbagi atas 20 susunan atom karbon berbentuk heksagonal (hibridisasi sp^2) dan 12 susunan atom karbon berbentuk pentagonal, sehingga bentuk fisik *fullerene* lebih kuat daripada grafit yang susunan atom karbonnya berupa lembaran-lembaran. *Fullerene* juga dapat menghantarkan arus listrik karena hibridisasinya yang sama dengan grafit, yaitu sp^2 .^{4,20}

Carbon nanotubes ditemukan sekitar tahun 1991. *Carbon nanotubes* tersusun atas 60 atom karbon yang dibuat dengan cara menggulung lembaran grafit dan dimampatkan dalam *tube* (semacam silinder) yang diameternya berukuran nanometer, dan panjangnya berukuran mikrometer. *Carbon nanotubes* dapat bersifat seperti logam atau semikonduktor.²⁰

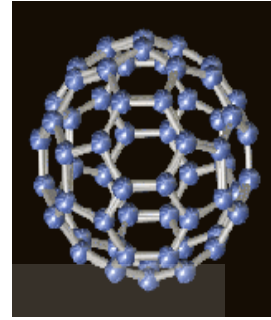
Amorphous carbon merupakan karbon amorf dengan susunan atom yang kurang beraturan, hibridisasinya merupakan campuran antara sp^2 dan sp^3 dengan panjang ikatan yang tidak seragam satu dengan yang lainnya. Adapun yang termasuk ke dalam kelas karbon amorf ini adalah *carbon black*, *carbon fiber*, *porous carbon*, *glassy carbon*, *diamond like carbon* (DLC) dan *pyrocarbon*.²⁰



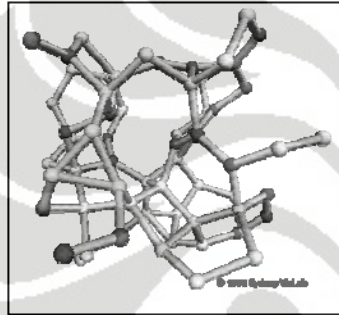
(a) Grafit²²



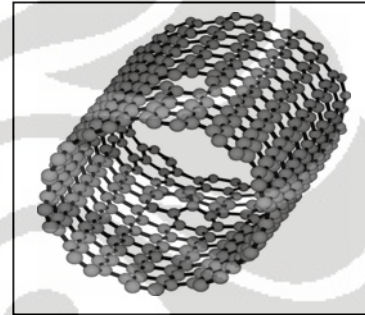
(b) *Diamond*²³



(c) *Fullerene*²⁴



(d) *Amorphous carbon*²⁵



(e) *Carbon nanotubes*²⁶

Gambar 2.5. Struktur allotropi karbon

2.3.1 Elektroda Karbon

Salah satu jenis elektroda kerja yang sering digunakan adalah elektroda padat. Materi yang biasa digunakan sebagai elektroda padat adalah platina, emas, perak, nikel, dan karbon.¹⁷

Hal yang penting untuk diperhatikan dalam penggunaan elektroda padat sebagai elektroda kerja adalah adanya ketergantungan respon yang dihasilkan pada permukaan elektroda. Oleh karena itu dibutuhkan perlakuan awal tertentu berdasarkan jenis materialnya untuk meningkatkan

reproduksibilitas dari permukaan elektroda tersebut. Ada beberapa cara untuk meningkatkan reproduksibilitas dari permukaan elektroda, antara lain secara mekanik (*polishing* dengan menggunakan material *abrasive*), secara fisika (dengan pemanasan pada suhu tertentu dan kondisi vakum, atau dengan sonikasi dalam pelarut tertentu), dan secara elektrokimia (dengan menggunakan *potential cycling*).²⁰

Elektroda karbon memiliki kegunaan yang cukup luas dalam bidang elektroanalisis, terutama karena harganya yang relatif lebih murah, mudah diperoleh, memiliki kisaran potensial yang cukup lebar, arus background-nya rendah, cukup stabil, inert secara kimia, memiliki konduktivitas elektrik yang sangat baik, *biocompatible*, dan dapat digunakan dalam aplikasi sensor.^{13,20}

2.3.1.1 Glassy Carbon

Glassy carbon merupakan material yang impermeable yang terdiri dari kombinasi efektif dari karakter karbon dan kaca. *Glassy carbon* sering disebut sebagai kaca/*vitreous carbon* karena bentuknya seperti kaca hitam yang mudah pecah.²⁰

Glassy carbon sangat populer digunakan sebagai elektroda kerja karena memiliki sifat mekanik, elektrik, dan konduktivitas termal yang sangat baik, memiliki kisaran potensial yang lebar, inert secara kimia (tahan terhadap pelarut), dan relatif mudah diperoleh. Sifat elektrik yang dimiliki oleh *glassy carbon* disebabkan oleh hibridisasinya yang sama dengan grafit (hibridisasi sp^2) sehingga dapat menghantarkan arus listrik.²⁰

Glassy carbon termasuk ke dalam kelas *amorphous carbon* yang memiliki struktur amorf, namun kurang reaktif karena kerapatannya yang relatif besar, sifatnya inert, kemurniannya tinggi, dan memiliki pori-pori yang berdekatan dalam ukuran yang kecil/mikro.²⁰

Glassy carbon perlu diberi perlakuan awal untuk membuat *glassy carbon* menjadi mirip seperti kaca, yaitu dengan *polishing* menggunakan material *abrasive* seperti amplas (silika karbida)⁴ dan α -alumina, kemudian disonikasi dalam 1-propanol.

Elektroda *glassy carbon* dapat dimodifikasi secara biologis dan secara kimia. Modifikasi secara biologis adalah dengan cara melapisi elektroda dengan membran yang mengandung biomolekul tertentu seperti enzim ataupun molekul biologi lainnya. Modifikasi secara kimia dapat dilakukan dengan dua cara, yaitu modifikasi secara keseluruhan (*bulk modified electrode*) dan modifikasi pada permukaannya (*surface modified electrode*).²⁰

2.3.1.2 Boron-Doped Diamond

Lapisan tipis intan (*diamond film*) merupakan suatu material substrat yang menarik karena kemampuannya untuk di-*doping* dan dideposisikan dalam bentuk lapisan yang sangat tipis pada berbagai substrat, seperti silikon (Si).¹⁴ Hibridisasi sp^3 yang dimiliki oleh intan menyebabkan intan bersifat non-konduktif, oleh karenanya perlu dilakukan suatu perlakuan khusus pada permukaannya agar dapat menjadi lebih bersifat konduktif. Salah satu

caranya adalah dengan men-*doping* permukaannya dengan suatu material yang bersifat konduktif seperti boron.

Boron-doped diamond banyak diaplikasikan secara luas dalam bidang elektrokimia karena memiliki morfologi dan mikrostruktur permukaan yang stabil dalam kondisi elektrokimia yang ekstrim, memiliki konduktivitas elektrik dan konduktivitas termal yang sangat baik, memiliki arus *background* yang rendah, memiliki kisaran potensial yang lebar, stabil dalam jangka waktu yang lama/stabilitasnya baik, sensitivitas terhadap oksigen rendah, memberikan respon terhadap reaksi redoks pada kebanyakan analit tanpa perlu adanya perlakuan awal pada permukaannya, memiliki daya adsorpsi yang lemah terhadap molekul polar karena adanya gugus akhir hidrogen pada permukaannya yang bersifat non-polar, dan *biocompatible*.^{5,12,14}

Salah satu sifat *boron-doped diamond* yang tidak reaktif atau inert karena adanya gugus akhir hidrogen pada permukaannya memang menguntungkan dalam hal stabilitas yang tinggi, namun di sisi lain sifat inertnya ini dapat membatasi penggunaannya dalam aplikasi sensor.¹⁴ Untuk memperbaiki sifat kereaktifannya ini perlu dilakukan suatu modifikasi kimia pada permukaannya seperti menempelkan suatu material yang mampu memfasilitasi transfer elektron antara permukaan elektroda boron-doped diamond dengan analit dalam larutan.¹³

2.4 Nanopartikel

Sebuah nanopartikel adalah sebuah partikel mikroskopis berukuran nanometer (nm). Nanopartikel didefinisikan sebagai partikel yang memiliki ukuran 1-100 nm. Nanopartikel menarik perhatian di bidang ilmiah, karena peranannya sebagai jembatan antara material "*bulk*" dan struktur atomik/molekular. Sebuah material "*bulk*" harus memiliki sifat fisik yang konstan tanpa memperhatikan ukurannya, tetapi hal ini tidak dapat diterapkan pada skala nano.²⁷

Nanopartikel terkadang memiliki sifat terlihat (*visible*) yang tidak terduga, karena dengan ukurannya yang cukup kecil tetapi dapat menghamburkan cahaya dibandingkan mengabsorpsinya. Sebagai contoh, nanopartikel emas terlihat berwarna merah gelap dalam larutan.²⁷

Pada batas ukuran maksimal dari nanopartikel (mendekati 100 nm), biasanya nanopartikel berada dalam bentuk kluster. Nanopartikel logam, nanopartikel dielektrik, dan nanopartikel semikonduktor terbentuk sebagai struktur hibridanya (misalnya: *core-shell* nanopartikel). Nanopartikel memiliki beberapa bentuk seperti *nanospheres*, *nanorods*, *nanocups*, dan *nanoprisms*. Karakterisasi nanopartikel penting diketahui untuk mendapatkan pemahaman dan kontrol dalam sintesis nanopartikel dan aplikasinya. Karakterisasi dapat dilakukan dengan menggunakan berbagai macam instrumen, diantaranya: spektrofotometer UV-Vis, *electron microscopy* (TEM, SEM), *Atomic Force Microscopy* (AFM), *Dynamic Light Scattering* (DLS), *X-ray Photoelectron*

*Spectroscopy (XPS), Powder X-ray Diffractometry (XRD), dan Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).*²⁷

2.4.1 Nanopartikel Logam

Nanopartikel logam mempunyai struktur 3 dimensi berbentuk bola (*solid*). Partikel ini dapat dibuat dengan cara mereduksi ion logam yang direduksi menjadi logam yang tidak bermuatan lagi (muatan = nol). Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



M^{n+} adalah ion logam yang akan dibuat menjadi nanopartikel. Contoh: Au, Pt, Ag, Pd, Co, Fe. Sedangkan, contoh dari zat pereduksi adalah Natrium sitrat, borohidrat, NaBH_4 , dan alkohol. Nanopartikel terjadi dengan adanya transfer elektron dari zat pereduksi menuju ion logam.²⁷

Sintesis nanopartikel logam dengan berbagai jenis ukuran dan beberapa kontrol dapat dibuat dengan metode-metode fisik dan kimia. Metode fisik yaitu dengan cara memecah padatan logam (dalam bentuk *bulk*), sedangkan metode kimia dengan cara menumbuhkan partikel-partikel yang berasal dari atom-atom logam. Atom-atom logam ini berasal dari prekursor molekul atau ionik.²⁷ Dalam metode kimia, biasanya sintesis nanopartikel dilengkapi dengan penambahan zat penstabil (*capping agent*). Zat penstabil berfungsi untuk mencegah pertumbuhan partikel yang tidak terkontrol dan mencegah agregasi partikel akibat energi permukaan dari nanopartikel yang

besar, sehingga kecepatan pertumbuhan dan ukuran partikel dapat dikontrol. Umumnya zat penstabil berupa ligan organik, surfaktan, atau polimer.²⁸

Sintesis nanopartikel dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti konsentrasi reaktan, zat penstabil (*capping agent*), pH larutan, temperatur, dan pengadukan. Nanopartikel logam dapat distabilkan baik didalam larutan organik atau larutan yang encer, dan mereka dapat dikarakteristik dengan mudah.²⁹

2.4.1.1 Nanopartikel Emas

Di dalam bentuk *bulk*, emas adalah sebuah logam berwarna kuning yang halus dan lembam (*inert*), serta memiliki titik leleh 1068°C. Emas adalah elemen kimia dalam tabel periodik dengan simbol Au (dari bahasa latin *aurum*), dan memiliki nomor atom 79. Emas tidak bereaksi dengan sebagian besar senyawa-senyawa kimia, tetapi bereaksi dengan klorin, fluorin, aqua regia (air raja), dan terlarut dalam merkuri (Hg). Emas memiliki karakteristik berwarna kuning, tetapi dapat juga berwarna hitam atau *ruby*, sementara larutan koloidnya berwarna lebih gelap (biasanya berwarna ungu). Warna-warna yang timbul ini adalah hasil frekuensi pita plasmon emas yang terletak di jangkauan daerah tampak (*visible*) yang memantulkan cahaya merah dan kuning, serta menyerap cahaya biru. Emas merupakan konduktor panas dan listrik yang baik, serta tidak dipengaruhi oleh udara dan sebagian besar reagen. Panas, kelembaban, oksigen, dan sebagian besar reagen korosif mengakibatkan efek kimia yang sangat kecil pada emas.^{27,30}

Emas merupakan material ideal yang dapat digunakan untuk aplikasi yang beragam. Hal ini disebabkan oleh karakteristik emas yang bersifat mulia dan ketahanannya terhadap oksidasi permukaan. Sifat optikal emas pada skala nano juga menarik, karena nanopartikel emas memiliki warna yang bervariasi dari merah ke ungu tergantung pada ukuran partikelnya.²⁷

2.5 Arsen

Arsen merupakan salah satu unsur kimia yang memiliki simbol As dalam sistem periodik unsur. Ia terletak pada golongan V A periode 4 dan merupakan unsur metaloid. Arsen ditemukan oleh Albertus Magnus (Jerman) pada tahun 1250. Arsen berwarna abu-abu metalik (*steel-grey*) dan memiliki nomor atom 33, nomor massa 74.92, serta muatan valensi -3, 0, +3 atau +5.³¹ Senyawa arsen di alam berada dalam tiga bentuk yakni Arsen triklorida (AsCl_3) berupa cairan berminyak, Arsen trioksida (As_2O_3 , arsen putih) berupa kristal putih dan berupa gas arsine (AsH_3). Lewisite, yang sering disebut sebagai gas perang, merupakan salah satu turunan gas arsine. Pada umumnya arsen tidak berbau, tetapi beberapa senyawanya dapat mengeluarkan bau bawang putih. Racun arsen pada umumnya mudah larut dalam air, khususnya dalam air panas.³² Standar arsen dalam air minum yang ditetapkan oleh *World Health Organization* (WHO) dan *The U.S Environmental Protection Agency* (EPA) hanya sebesar 2-20 ppb.²

Zaman dahulu arsen dan senyawanya banyak digunakan sebagai pestisida, herbisida, insektisida, dan pengawet kayu.³¹ Namun karena

sifatnya yang sangat beracun, penggunaan arsen saat ini mulai digantikan dengan senyawaan lain yang lebih aman.

2.6 Spektrofotometri UltraViolet-Visible (UV-Vis)

Spektrofotometer UV-Vis biasanya beroperasi dari 190 sampai 1100 nm. Semua molekul dapat menyerap radiasi dalam daerah UV-Vis karena molekul mempunyai elektron yang dapat dieksitasikan ke tingkat energi yang lebih tinggi. Panjang gelombang dimana absorpsi itu terjadi bergantung pada kekuatan elektron yang terikat dalam molekul tersebut.²⁸

Elektron dalam ikatan kovalen tunggal terikat dengan kuat, agar elektron dapat tereksitasi diperlukan radiasi yang besar, yang memberikan panjang gelombang kecil. Elektron dalam ikatan tunggal tereksitasi dari σ ke σ^* . Jika suatu molekul mengandung sebuah atom yang mempunyai elektron bebas, sebuah elektron tidak terikat (nonbonding) dapat dieksitasikan ke tingkat energi yang lebih tinggi. Karena elektron nonbonding tidak terikat terlalu kuat seperti elektron bonding sigma, maka absorpsinya terjadi pada panjang gelombang yang lebih panjang. Transisi yang terjadi disini adalah $n \rightarrow \sigma^*$ untuk menunjukkan bahwa sebuah elektron nonbonding dinaikkan ke orbital antibonding σ^* . Pada ikatan rangkap baik rangkap dua maupun rangkap tiga mempunyai elektron π , yang dapat dieksitasikan ke tingkat π^* . Dalam molekul terkonjugasi (molekul yang memiliki ikatan rangkap berselang-seling dengan ikatan tunggal) absorpsi bergeser ke panjang gelombang yang lebih panjang. Geseran ke panjang gelombang yang lebih

panjang (batokromik) mencerminkan fakta bahwa elektron dalam suatu sistem terkonjugasi kurang kuat terikat daripada sistem tak terkonjugasi, karena energi yang dibutuhkan untuk mengeksitasikan elektron dalam ikatan tersebut kecil, dengan kata lain panjang gelombang berbanding terbalik dengan energi eksitasi.²⁸

Spektrum UV-Vis secara ideal diambil dari larutan encer. Apabila radiasi atau cahaya putih dilewatkan melalui larutan berwarna maka radiasi dengan panjang gelombang tertentu akan diserap (absorpsi) sedangkan radiasi lainnya akan diteruskan (transmisi).²⁸

Pengukuran larutan dengan spektrofotometer UV-Vis dilakukan pada nilai absorbansi. Absorbansi dengan simbol A dari larutan merupakan logaritma dari (1/T atau logaritma I_0/I). Absorbansi yang diukur sesuai dengan hukum Lambert-Beer.²⁷

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C$$

Keterangan : A = Absorbansi

b = Tebal kuvet (cm)

ϵ = Absorptivitas molar ($M^{-1}cm^{-1}$)

C = Konsentrasi larutan (M)

Secara sederhana, spektrofotometer UV-Vis terdiri dari lima komponen pokok, yaitu sumber radiasi (lampu hidrogen, lampu deuterium, atau wolfram), wadah sampel berupa kuvet (kuarsa, kaca, atau plastik, dengan ketebalan $b = 1$ cm), monokromator, detektor, dan rekorder.²⁷

Ada beberapa istilah transisi serapan elektronik pada pengukuran dengan spektrofotometer UV-Vis, diantaranya adalah pergeseran batokromik dan pergeseran hipokromik. Pergeseran batokromik yaitu pergeseran serapan ke arah panjang gelombang yang lebih tinggi. Sedangkan pergeseran hipokromik merupakan pergeseran serapan ke arah panjang gelombang yang lebih pendek. Baik pergeseran batokromik maupun hipokromik dapat disebabkan oleh substitusi atau pengaruh pelarut.²⁸

2.7 Transmission Electron Microscopy (TEM)

Transmission Electron Microscopy (TEM) merupakan suatu teknik mikroskopi yang bekerja dengan prinsip menembakkan elektron ke lapisan tipis sampel, yang selanjutnya informasi tentang komposisi struktur dalam sampel tersebut dapat terdeteksi dari analisis sifat tumbukan, pantulan maupun fase sinar elektron yang menembus lapisan tipis tersebut. Dari sifat pantulan sinar elektron tersebut juga bisa diketahui struktur kristal maupun arah dari struktur kristal tersebut. Bahkan dari analisa lebih detail, bisa diketahui deretan struktur atom dan ada tidaknya cacat (*defect*) pada struktur tersebut. Hanya perlu diketahui, untuk observasi TEM ini, sampel perlu ditipiskan sampai ketebalan lebih tipis dari 100 nanometer. Obyek yang tidak dapat ditipiskan sampai order tersebut sulit diproses oleh TEM.³³

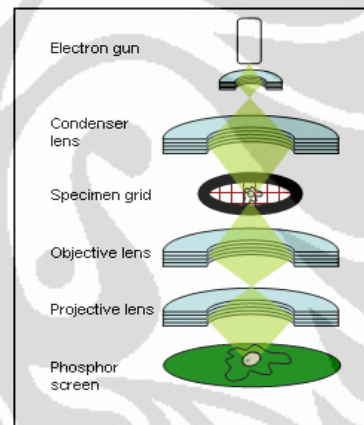
TEM dapat diaplikasikan baik untuk sampel biologi maupun nonbiologi. Keduanya harus berada dalam bentuk yang sangat tipis agar cahaya atau sinar yang berasal dari *electron gun* dapat berpenetrasi ke dalam sampel.

Kondisi pengukuran juga dilakukan dalam keadaan vakum untuk mencegah penghamburan elektron oleh udara yang mengakibatkan tidak terfokusnya sinar elektron mengenai sampel.³⁴

Sampel yang akan dikarakterisasi dengan TEM pertama kali harus ditempatkan dalam sebuah grid, kemudian grid ini diletakkan dalam mikroskop elektron dengan kondisi vakum. Selanjutnya sampel ini akan ditembak oleh elektron yang berasal dari kawat tungsten yang dipanaskan (*elektron gun*). Sinar elektron yang mengenai sampel inilah yang kemudian ditangkap oleh *projective lens* dan diubah menjadi sinyal gambar.³⁴



(a)



(b)

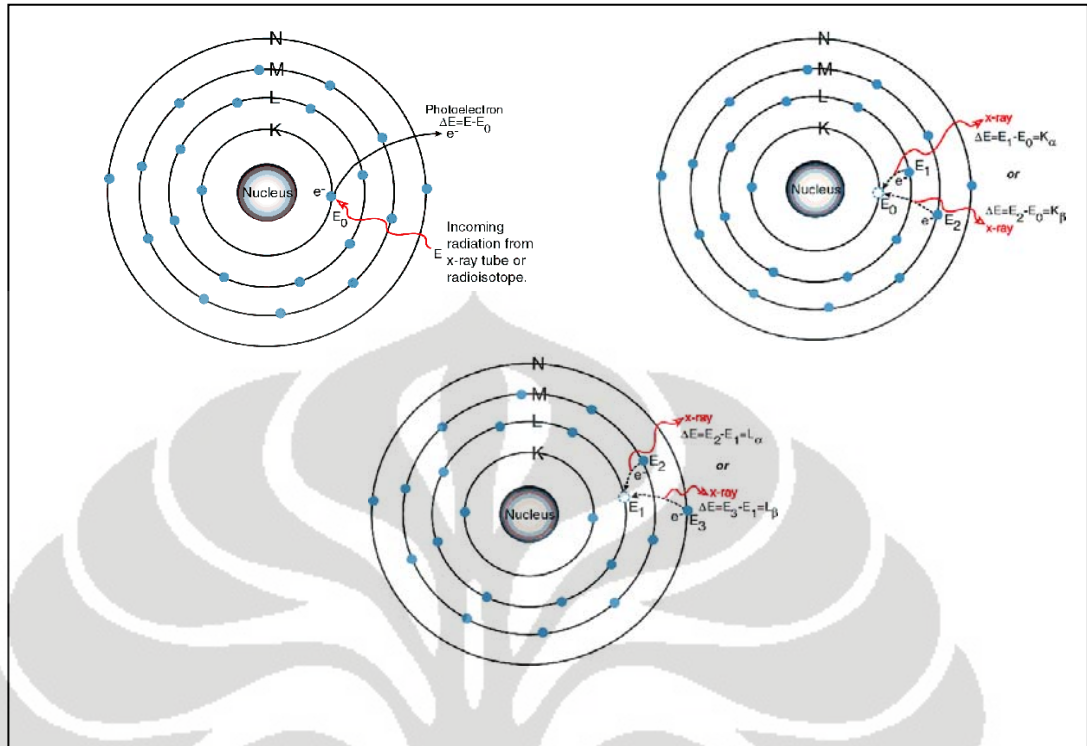
Gambar 2.6. (a) Instrumentasi TEM³⁵ (b) Prinsip kerja TEM³⁴

2.8 X-ray Fluorescence (XRF)

X-ray Fluorescence (XRF) adalah suatu instrumen yang biasa digunakan untuk menganalisa elemen dengan kemampuan yang unik, antara lain dapat menentukan elemen utama dengan akurasi yang tinggi dan

analisis kualitatif terhadap sampel dilakukan tanpa menggunakan standar serta minimalnya preparasi terhadap sampel. Limit deteksi untuk mendeteksi elemen berat sekitar 10-100 ppm, sedangkan untuk elemen yang lebih ringan daripada natrium sangat sulit bahkan tidak mungkin terdeteksi.⁴

Prinsip kerja dari XRF ini adalah foton yang memiliki energi tinggi (*X-rays*) menembak elektron pada kulit dalam (biasanya kulit K atau L) yang menyebabkan elektron tersebut berpindah ke lapisan kulit luarnya. Pada saat yang bersamaan, kulit dalam terjadi kekosongan elektron dan menyebabkan keadaan yang tidak stabil sehingga elektron dari kulit di atasnya berpindah mengisi kekosongan dengan mengemisikan sinar (*fluorescence*), dengan energi sebesar perbedaan energi dari kedua keadaan dan panjang gelombang yang sesuai dengan karakteristik dari tiap elemen. Intensitas sinar yang diemisikan sebanding dengan konsentrasi dari tiap elemen.⁴



Gambar 2.7. Prinsip kerja X-ray Fluorescence³⁶

2.9 Scanning Electron Microscopy (SEM)

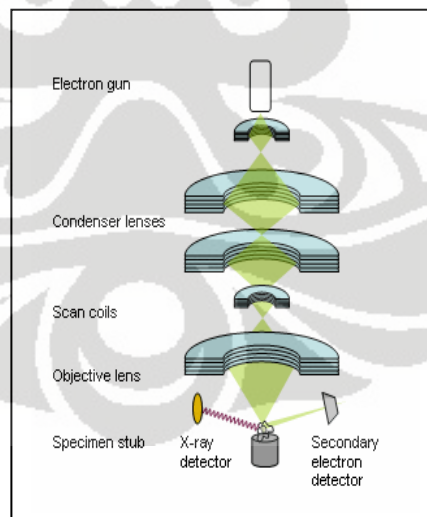
SEM merupakan suatu mikroskop elektron yang mampu menghasilkan gambar beresolusi tinggi dari sebuah permukaan sampel. Gambar yang dihasilkan oleh SEM memiliki karakteristik penampilan tiga dimensi, dan dapat digunakan untuk menentukan struktur permukaan dari sampel. Hasil gambar dari SEM hanya ditampilkan dalam warna hitam putih.²⁷

SEM menerapkan prinsip difraksi elektron, dimana pengukurannya sama seperti mikroskop optik. Prinsipnya adalah elektron yang ditembakkan akan dibelokkan oleh lensa elektromagnetik dalam SEM.²⁷

SEM menggunakan suatu sumber elektron berupa pemacu elektron (*electron gun*) sebagai pengganti sumber cahaya. Elektron-elektron ini akan diemisikan secara termionik (emisi elektron dengan membutuhkan kalor, sehingga dilakukan pada temperatur yang tinggi) dari sumber elektron. Elektron-elektron yang dihasilkan adalah elektron berenergi tinggi, yang biasanya memiliki energi berkisar 20 keV-200 keV atau sampai 1 MeV. Dalam prinsip pengukuran ini dikenal dua jenis elektron, yaitu elektron primer dan elektron sekunder. Elektron primer adalah elektron berenergi tinggi yang dipancarkan dari katoda (Pt, Ni, W) yang dipanaskan. Katoda yang biasa digunakan adalah tungsten (W) atau lanthanum hexaboride (LaB_6). Tungsten digunakan karena memiliki titik lebur yang paling tinggi dan tekanan uap yang paling rendah dari semua metal, sehingga memungkinkannya dipanaskan pada temperatur tinggi untuk emisi elektron. Elektron sekunder adalah elektron berenergi rendah, yang dibebaskan oleh atom pada permukaan. Atom akan membebaskan elektron sekunder setelah ditembakkan oleh elektron primer. Elektron sekunder inilah yang akan ditangkap oleh detektor, dan mengubah sinyal tersebut menjadi suatu sinyal *image* (gambar).²⁷

Proses pemindaian (*scanning process*) SEM secara singkat dapat dijelaskan sebagai berikut. Sinar elektron, yang biasanya memiliki energi berkisar dari beberapa ribu eV hingga 50 kV, difokuskan oleh satu atau dua lensa kondenser menjadi sebuah sinar dengan *spot focal* yang sangat baik berukuran 1 nm hingga 5 nm. Sinar tersebut melewati beberapa pasang

gulungan pemindai (*scanning coils*) di dalam lensa obyektif, yang akan membelokkan sinar itu dengan gaya *raster* di atas area berbentuk persegi dari permukaan sampel. Selagi elektron-elektron primer mengenai permukaan, mereka dipancarkan secara inelastis oleh atom-atom di dalam sampel. Melalui kejadian penghamburan ini, sinar elektron primer menyebar secara efektif dan mengisi volume berbentuk air mata, yang dikenal sebagai volume interaksi, memanjang dari kurang dari 100 nm hingga sekitar 5 μm ke permukaan. Interaksi di dalam wilayah ini mengakibatkan terjadinya emisi elektron sekunder, yang kemudian dideteksi untuk menghasilkan sebuah gambar. Elektron-elektron sekunder akan ditangkap oleh detektor, dan mengubah sinyal tersebut menjadi suatu sinyal *image* (gambar). Kekuatan cahaya tergantung pada jumlah elektron-elektron sekunder yang mencapai detektor.²⁷



Gambar 2.8. Prinsip kerja SEM³⁷

SEM memiliki beberapa keunggulan, seperti kemampuan untuk menggambar area yang besar secara komparatif dari spesimen, kemampuan untuk menggambar materi *bulk*, dan berbagai mode analitikal yang tersedia untuk mengukur komposisi dan sifat dasar dari spesimen. Tergantung dari instrumen, resolusi dapat jatuh di suatu tempat diantara kurang dari 1 nm dan 20 nm. Pembesaran gambar dan resolusi SEM yang tinggi dipengaruhi oleh besarnya energi elektron yang diberikan. Semakin kecil panjang gelombang yang diberikan oleh elektron, energinya semakin besar, sehingga resolusinya juga semakin tinggi.²⁷

Preparasi sampel pada SEM harus dilakukan dengan hati-hati karena memanfaatkan kondisi vakum serta menggunakan elektron berenergi tinggi. Sampel yang digunakan harus dalam keadaan kering dan bersifat konduktif (menghantarkan elektron). Bila tidak, sampel harus dibuat konduktif terlebih dahulu oleh pelapisan dengan karbon, emas, atau platina.²⁷



Gambar 2.9. Instrumentasi SEM³⁸

BAB III

PERCOBAAN

3.1 Bahan dan Peralatan

3.1.1 Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini meliputi asam klorida, kalium klorida, 1-propanol, ammonium hidroksida, natrium sitrat, seluruhnya dengan spesifikasi *pro analyst (p.a)* yang diperoleh dari Merck. HAuCl_4 (Aldrich), NaBH_4 (Aldrich), Sodium (meta)-arsenit (Wako), α -alumina 0,5 μm (Wako), kertas saring (PT. Bratachem), serta akuademin (PT. STU).

3.1.2 Peralatan

Pembuatan larutan dilakukan dengan menggunakan alat-alat gelas laboratorium seperti: botol timbang, labu ukur, pipet ukur, gelas kimia, pengaduk kaca, spatula, dan lain-lain. Pembersihan elektroda menggunakan sonikator dari Branson seri 2510 dan untuk aktivasi permukaan elektroda digunakan sumber UV dengan panjang gelombang 254 nm.

Pengukuran respon arus dengan metode *anodic stripping voltammetry* dikerjakan menggunakan potensiostat (EDAQ) dengan sistem tiga elektroda. Sistem tiga elektroda tersebut menggunakan elektroda karbon (*glassy carbon dan boron-doped diamond*) sebagai elektroda kerja, elektroda Ag/AgCl jenuh

dalam KCl 3,5 M sebagai elektroda pembanding, dan elektroda Pt berbentuk spiral sebagai elektroda pendukung.

Pengukuran spektrum nanopartikel emas menggunakan spektrofotometer UV-Visible (Shimadzu), karakterisasi nanopartikel emas pada permukaan elektroda karbon dilakukan secara elektrokimia menggunakan potensiostat (EDAQ), selain itu juga dikarakterisasi dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *X-ray Fluorescence* (XRF) dan untuk menentukan ukuran nanopartikel emas yang terbentuk digunakan *Transmission Electron Microscopy* (TEM).

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Pembuatan larutan

3.2.1.1 Pembuatan larutan stok HCl 0,1 M

Larutan stok HCl 0,1 M disiapkan dengan cara memipet larutan HCl 37% sebanyak 4,17 mL kemudian diencerkan dengan akuademin dalam labu ukur 500 mL.

3.2.1.2 Pembuatan larutan stok arsen (III)

Larutan stok arsen (III) dibuat dalam tiga konsentrasi, yakni 10000 μM , 1000 μM , dan 100 μM . Larutan stok arsen (III) 10000 μM disiapkan dengan

cara menimbang sodium (meta)-arsenit sebanyak 0,065 gram kemudian dilarutkan dengan HCl 0,1 M dalam labu ukur 50 mL.

Larutan stok arsen (III) 1000 μM disiapkan dengan cara memipet larutan stok arsen (III) 10000 μM sebanyak 5 mL kemudian dilarutkan dengan HCl 0,1 M dalam labu ukur 50 mL, sedangkan untuk larutan stok arsen (III) 100 μM disiapkan dengan cara memipet larutan stok arsen (III) 1000 μM sebanyak 5 mL kemudian dilarutkan dengan HCl 0,1 M dalam labu ukur 50 mL.

3.2.1.2.1 Pembuatan larutan arsen (III) dengan berbagai konsentrasi

Dari larutan stok arsen (III) dibuat beberapa variasi konsentrasi larutan arsen (III), yakni 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80, dan 100 μM . Larutan arsen (III) dengan konsentrasi 1, 5, dan 10 μM disiapkan dengan memipet larutan stok arsen (III) 100 μM masing-masing 0,25, 1,25, dan 2,5 mL secara berturut-turut, kemudian diencerkan dengan HCl 0,1 M dalam labu ukur 25 mL. Sedangkan larutan arsen (III) dengan konsentrasi 20, 40, 60, 80, dan 100 μM disiapkan dengan memipet larutan stok arsen (III) 1000 μM masing-masing 0,5, 1, 1,5, 2, dan 5 mL secara berturut-turut, kemudian diencerkan dengan HCl 0,1 M dalam labu ukur 25 mL.

3.2.1.2.2 Pembuatan larutan uji arsen (III) 20 μ M

Larutan uji arsen (III) 20 μ M disiapkan dengan cara memipet larutan stok arsen (III) 1000 μ M sebanyak 0,5 mL kemudian diencerkan dengan HCl 0,1 M dalam labu ukur 25 mL.

3.2.2 Pembuatan larutan nanopartikel emas

3.2.2.1 Pembuatan larutan stok HAuCl_4

Larutan stok HAuCl_4 0,01 M disiapkan dengan cara menimbang $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 0,0985 gram kemudian dilarutkan dengan akuademin dalam labu ukur 25 mL.

3.2.2.2 Pembuatan larutan natrium sitrat 0,1 M

Larutan natrium sitrat 0,1 M disiapkan dengan menimbang natrium sitrat sebanyak 0,2941 gram kemudian dilarutkan dalam akuademin dalam labu ukur 10 mL. Larutan ini dibuat *fresh*.

3.2.2.3 Pembuatan larutan NaBH_4 0,1 M

Larutan NaBH_4 0,1 M disiapkan dengan menimbang NaBH_4 sebanyak 0,038 gram kemudian dilarutkan dengan akuademin dalam labu ukur 10 mL. Larutan ini dibuat *fresh*.

3.2.2.4 Pembuatan larutan nanopartikel emas

Larutan nanopartikel emas disiapkan dengan cara menambahkan sebanyak 0,5 mL larutan HAuCl_4 0,01 M ke dalam 18,5 mL akuademin yang selanjutnya diaduk selama 5 menit. Setelah itu ke dalam larutan tersebut ditambahkan sebanyak 0,5 mL natrium sitrat 0,1 M lalu diaduk kembali selama 5 menit dan terakhir ditambahkan NaBH_4 0,1 M sebanyak 0,5 mL.³⁹ Nanopartikel yang telah dibuat ini kemudian dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-Visible dengan mengamati serapannya setiap selang waktu tertentu dan juga dilakukan karakterisasi dengan menggunakan *Transmission Electron Microscopy* (TEM).

3.2.3 Preparasi elektroda karbon

3.2.3.1 Pembersihan elektroda *glassy carbon*

Pembersihan secara mekanik dilakukan dengan mengamplas salah satu sisi permukaannya (permukaan yang akan dimodifikasi) dengan α -alumina 0,5 μm sampai permukaannya mengkilap seperti kaca. Setelah itu elektroda disonikasi dalam 1-propanol dan akuademin masing-masing selama 10 menit. Selanjutnya elektroda dikeringkan lalu diukur hambatannya dan elektroda ini siap untuk digunakan.

3.2.3.2 Pembersihan elektroda *boron-doped diamond*

Pembersihan secara mekanik dilakukan pada sisi belakang permukaan elektroda *boron-doped diamond* dengan menggunakan amplas, sedangkan sisi depan permukaannya yang akan dimodifikasi tidak dibersihkan secara mekanik. Setelah itu elektroda disonikasi dalam 1-propanol dan akuademin masing-masing selama 10 menit. Selanjutnya elektroda dikeringkan lalu diukur hambatannya dan elektroda ini siap untuk digunakan.

3.2.4 Modifikasi elektroda karbon dengan nanopartikel emas

3.2.4.1 Aktivasi permukaan elektroda

Permukaan elektroda karbon (*glassy carbon* dan *boron-doped diamond*) yang telah dibersihkan selanjutnya dicelupkan ke dalam larutan NH_4OH pekat kemudian diiradiasi dibawah sumber UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) selama 6 jam. Setelah itu elektroda dibilas dengan akuademin dan dikeringkan. Elektroda ini siap untuk dimodifikasi dengan nanopartikel emas.

3.2.4.2 Modifikasi elektroda karbon dengan nanopartikel emas

Modifikasi dilakukan dengan cara mencelupkan elektroda karbon (*glassy carbon* dan *boron-doped diamond*) yang telah diaktivasi permukaannya ke dalam larutan nanopartikel emas selama 20 menit. Setelah proses pencelupan selesai, elektroda dibilas dengan akuademin dan

dikeringkan menggunakan oven dengan suhu 60°C. Elektroda yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas ini selanjutnya dikarakterisasi secara elektrokimia.

3.2.5 Aplikasi sebagai sensor arsen (III)

3.2.5.1 Optimasi kondisi pengukuran arsen (III)

3.2.5.1.1 Penentuan waktu deposisi optimum

Permukaan elektroda karbon (*glassy carbon* dan *boron-doped diamond*) yang sudah dimodifikasi dengan nanopartikel emas selanjutnya diaplikasikan untuk deteksi arsen (III) dengan memvariasikan waktu deposisi 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, dan 480 detik pada larutan uji arsen (III) 20 µM.

Dikarakterisasi secara elektrokimia menggunakan teknik *anodic stripping voltammetry* dengan kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/AgCl, potensial deposisi -500 mV dan *scan rate* 100 mV/s.

3.2.5.1.2 Penentuan potensial deposisi optimum

Permukaan elektroda karbon (*glassy carbon* dan *boron-doped diamond*) yang sudah dimodifikasi dengan nanopartikel emas selanjutnya diaplikasikan untuk deteksi arsen (III) dengan memvariasikan potensial deposisi -100, -200, -300, -350, -400, -500 dan -600 mV pada larutan uji arsen (III) 20 µM.

Dikarakterisasi secara elektrokimia menggunakan teknik *anodic stripping voltammetry* dengan kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 180 detik dan *scan rate* 100 mV/s.

3.2.5.1.3 Penentuan *scan rate* optimum

Permukaan elektroda karbon (*glassy carbon* dan *boron-doped diamond*) yang sudah dimodifikasi dengan nanopartikel emas selanjutnya diaplikasikan untuk deteksi arsen (III) dengan memvariasikan *scan rate* 20, 40, 80, 100, 200, 250, dan 400 mV/s pada larutan uji arsen (III) 20 μM .

Dikarakterisasi secara elektrokimia menggunakan teknik *anodic stripping voltammetry* dengan kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 180 detik, dan potensial deposisi -500 mV.

3.2.5.2 Penentuan kurva kalibrasi linier

Penentuan kurva kalibrasi linier pada elektroda karbon (*glassy carbon* dan *boron-doped diamond*) yang sudah dimodifikasi dengan nanopartikel emas dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi arsen (III) 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80, dan 100 μM .

Dikarakterisasi secara elektrokimia menggunakan teknik *anodic stripping voltammetry* dengan kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan

scan rate 100 mV/s. Pengukuran variasi konsentrasi ini dilakukan pengulangan sebanyak tiga kali.

3.2.5.3 Penentuan batas deteksi

Penentuan batas deteksi pada elektroda karbon (*glassy carbon* dan *boron-doped diamond*) yang sudah dimodifikasi dengan nanopartikel emas dilakukan dengan mengukur konsentrasi arsen yang memberikan respon arus yang linier. Pengukuran respon arus dilakukan sebanyak tiga kali pengulangan. Pengukuran dilakukan pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV (vs Ag/AgCl), waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s.

3.2.6 Penentuan *reproducibility* elektroda karbon yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas

Elektroda karbon (*glassy carbon* dan *boron-doped diamond*) yang sudah dimodifikasi dengan nanopartikel emas diuji dalam larutan arsen (III) 10 μ M sebanyak dua puluh kali dengan kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s.

3.2.7 Pengujian kestabilan elektroda karbon yang telah di modifikasi dengan nanopartikel emas

Elektroda karbon (*glassy carbon dan boron-doped diamond*) yang sudah dimodifikasi dengan nanopartikel emas diamati kestabilannya selama satu minggu dalam selang waktu pemakaian 1 hari menggunakan larutan arsen (III) 10 μM dengan kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s. Tinggi arus yang dihasilkan pada setiap pengukuran dibandingkan dengan tinggi arus yang dihasilkan pada awal pengukuran. Selama tidak digunakan elektroda ini disimpan dalam akuademin.

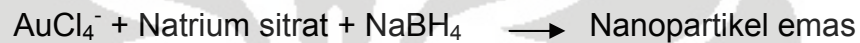
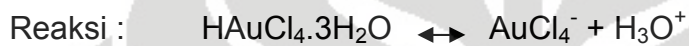
Skema kerja penelitian selengkapnya dapat dilihat pada lampiran 1.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pembuatan nanopartikel emas

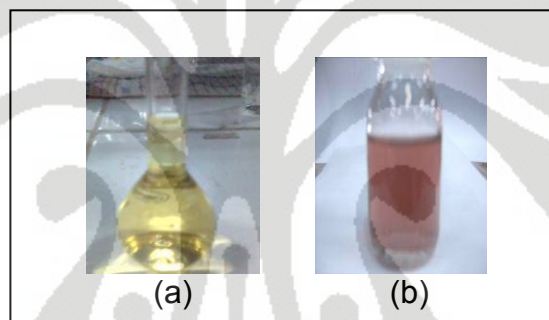
Pada penelitian kali ini nanopartikel emas (AuNP) dibuat dengan menambahkan larutan natrium sitrat dan NaBH_4 ke dalam larutan HAuCl_4 .



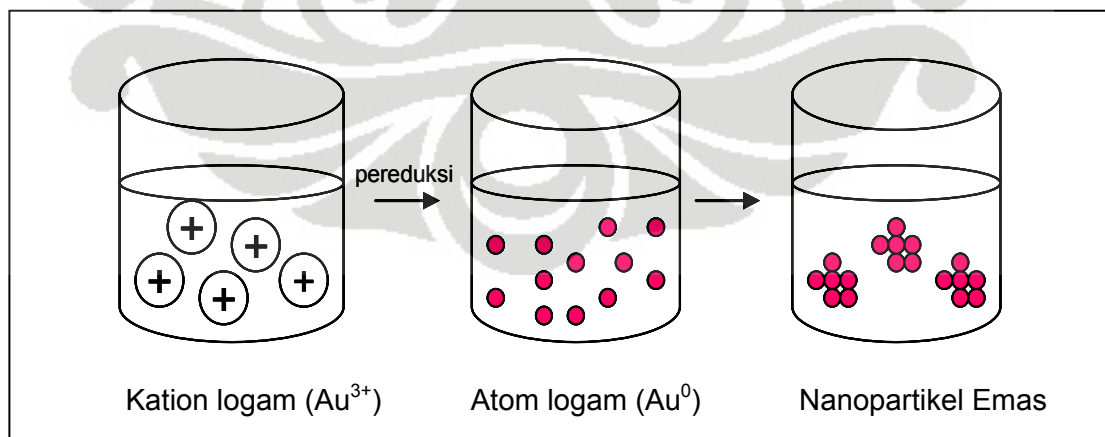
Larutan NaBH_4 di sini berperan sebagai zat pereduksi yang akan mereduksi Au^{3+} dalam larutan menjadi Au^0 . Sedangkan natrium sitrat sendiri selain berfungsi sebagai zat pereduksi juga berperan sebagai zat penstabil (*capping agent*). Muatan negatif dari ion sitrat akan di adsorpsi oleh permukaan nanopartikel emas sehingga antar nanopartikel emas akan saling bertolakan karena adanya muatan negatif di sekeliling permukaannya. Hal ini dapat mencegah agregasi dari nanopartikel emas.

Larutan HAuCl_4 yang semula berwarna kuning, setelah direduksi dengan NaBH_4 dan natrium sitrat warnanya akan berubah menjadi merah *ruby* (Gambar 4.1). Hal ini menandakan bahwa telah terbentuk nanopartikel emas. Proses pembentukan nanopartikel emas dapat dijelaskan sebagai berikut : HAuCl_4 merupakan suatu asam lemah yang mana dalam larutannya membentuk suatu sistem kesetimbangan. Karena berada dalam kesetimbangan, jumlah AuCl_4^- yang dihasilkan tidak banyak sehingga

memungkinkan untuk direduksi menjadi Au^0 . Ketika berada dalam bentuk ionnya, AuCl_4^- akan saling tolak-menolak karena pengaruh muatan sejenis, namun setelah direduksi menjadi Au^0 maka muatan atom Au menjadi netral sehingga memungkinkan antar atom Au akan saling mendekat dan berinteraksi satu sama lain melalui ikatan antar logam membentuk suatu kluster yang berukuran nano. Larutan yang terdiri dari kluster tersebut yang dikenal dengan larutan nanopartikel emas. Proses pembentukan nanopartikel emas ini dapat digambarkan seperti gambar 4.2.



Gambar 4.1. (a) Larutan HAuCl_4 (b) Larutan nanopartikel emas



Gambar 4.2. Ilustrasi pembentukan nanopartikel emas

4.2 Karakterisasi larutan nanopartikel emas

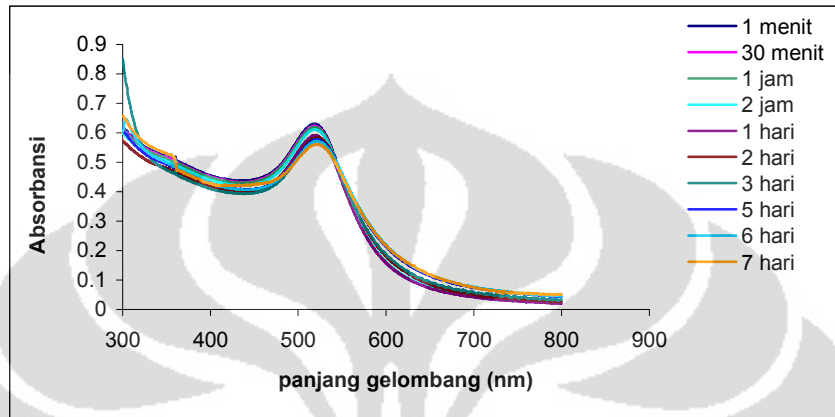
4.2.1 Karakterisasi dengan spektrofotometer UV-Visible

Larutan nanopartikel emas yang dibuat kemudian dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-Visible (UV-Vis) pada panjang gelombang 300 – 800 nm. Spektra serapan yang diberikan oleh larutan nanopartikel emas tersebut diamati setiap selang waktu tertentu (Gambar 4.3). Pada menit pertama terlihat bahwa nanopartikel emas memberikan serapan maksimum pada panjang gelombang (λ) 519 nm. Serapan maksimum dari nanopartikel emas pada panjang gelombang tertentu dapat menunjukkan ukuran dari nanopartikel emas tersebut. Hal ini disebabkan oleh karakteristik sifat optikal dari nanopartikel emas.

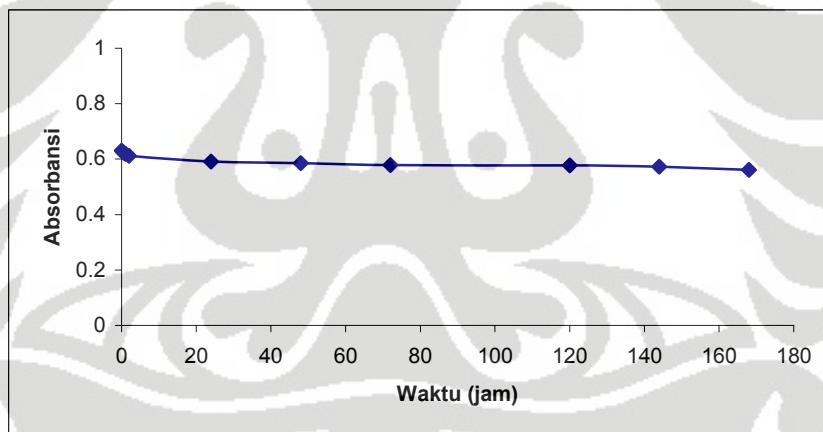
Seiring dengan berjalannya waktu nanopartikel emas ini akan terus tumbuh, namun pertumbuhannya masih terkontrol atau dengan kata lain nanopartikel emas yang dibuat relatif stabil. Hal ini ditunjukkan oleh nilai absorbansinya yang tidak menurun secara signifikan dengan bertambahnya waktu (Gambar 4.4). Selain itu juga dapat dilihat dari panjang gelombang maksimumnya yang tidak bergeser secara signifikan (Gambar 4.5).

Nanopartikel emas yang dibuat ini relatif stabil karena adanya natrium sitrat yang bertindak sebagai zat penstabil (*capping agent*). Natrium sitrat menstabilkan nanopartikel emas secara elektrostatik. Muatan negatif dari ion sitrat yang teradsorpsi pada permukaan nanopartikel emas akan dapat

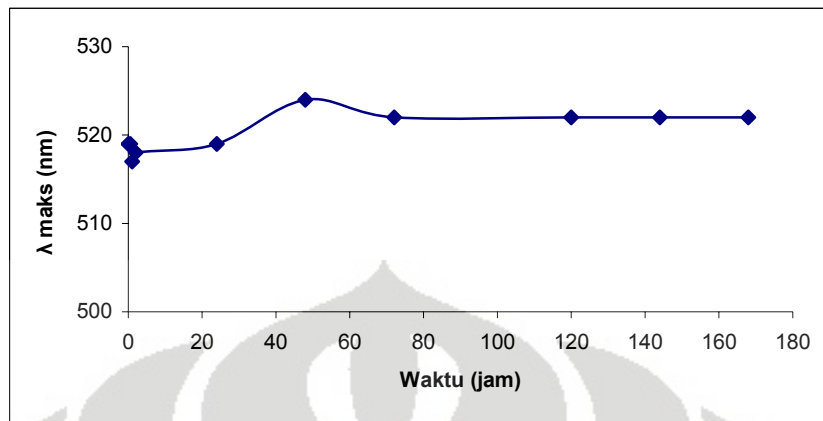
mencegah terjadinya agregasi antar sesama nanopartikel emas karena adanya gaya tolakan antar muatan negatif pada permukaannya.



Gambar 4.3. Spektra serapan UV-Vis larutan nanopartikel emas pada selang waktu tertentu



Gambar 4.4. Kurva kestabilan nanopartikel emas terhadap waktu



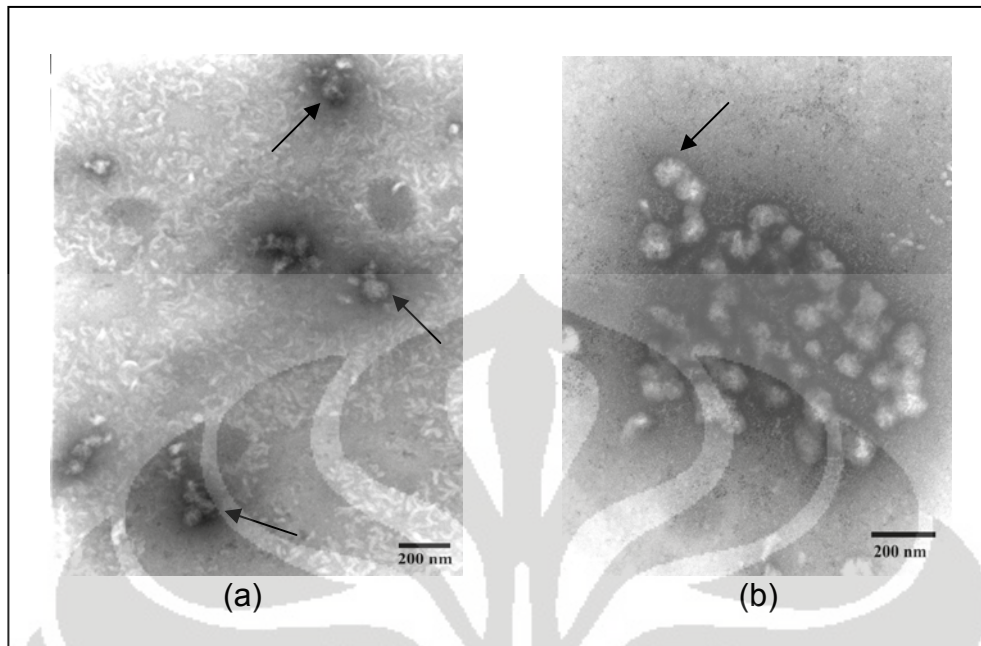
Gambar 4.5. Kurva pergeseran λ maksimum nanopartikel emas terhadap waktu

4.2.2 Karakterisasi dengan *Transmission Electron Microscopy* (TEM)

Larutan nanopartikel emas yang dibuat juga karakterisasi dengan menggunakan *Transmission Electron Microscopy* (TEM). Melalui karakterisasi dengan TEM akan didapatkan informasi mengenai bentuk dan ukuran dari nanopartikel emas yang dibuat.

Gambar 4.6 menunjukkan hasil karakterisasi nanopartikel emas dengan TEM. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa nanopartikel emas yang terbentuk tampak membentuk kelompok atau kluster yang ukurannya tidak seragam. Ukuran kluster terkecil kira-kira 30 nm. Adanya perbedaan ukuran pada kluster nanopartikel emas ini dikarenakan sifat dari natrium sitrat sebagai zat penstabil tidak terlalu kuat untuk menstabilkan nanopartikel emas yang terbentuk. Hal ini dikarenakan natrium sitrat menstabilkan nanopartikel emas hanya dengan adsorpsi muatan negatif dari ion sitrat pada permukaan nanopartikel emas sehingga masih memungkinkan terjadinya agregasi atau

dengan kata lain kemampuan natrium sitrat untuk mencegah terjadinya agregasi antar nanopartikel emas tidak sebaik zat penstabil lainnya seperti ligan organik yang mengandung gugus thiol atau gugus amina yang menstabilkan nanopartikel emas melalui pembentukan *self assembled monolayer* antara nanopartikel emas dengan gugus thiol atau gugus amina, dimana atom S pada gugus thiol atau atom N pada gugus amina akan memberikan pasangan elektron bebasnya pada atom emas (Au) sehingga terjadi ikatan kovalen koordinasi Au-S atau Au-N. Dengan adanya ikatan kimia (ikatan kovalen koordinasi) antara Au-S atau Au-N akan membuat nanopartikel emas yang distabilkan oleh ligan organik akan jauh lebih stabil dibandingkan dengan nanopartikel emas yang distabilkan oleh natrium sitrat. Selain itu, adanya ligan organik yang terikat pada nanopartikel emas akan memberikan efek sterik sehingga dapat meminimalisasi terjadinya agregasi antar sesama nanopartikel emas.



Gambar 4.6. Hasil foto TEM nanopartikel emas (a) perbesaran 30.000 x, 80 KV (b) perbesaran 40.000 x, 80 KV (tanda panah menunjukkan nanopartikel emas)

4.3 Preparasi elektroda karbon (*glassy carbon dan boron-doped diamond*)

Proses dasar reaksi elektrokimia sangat dipengaruhi oleh struktur mikro, kekasaran permukaan elektroda, perintang bagian aktif dari permukaan elektroda akibat adsorpsi senyawa tertentu, serta adanya gugus fungsi alamiah pada permukaan elektroda. Oleh karena itu perlu dilakukan suatu preparasi awal untuk memperhalus permukaan elektroda dan untuk menghilangkan senyawa atau pengotor yang teradsorpsi pada permukaan elektroda, sehingga dihasilkan permukaan elektroda yang *reproducible* dan dapat meningkatkan kinetika transfer elektron.

Banyak cara yang dapat dilakukan untuk membuat permukaan elektroda menjadi *reproducible* antara lain adalah dengan pengamplasan (*polishing*), sonikasi dalam pelarut tertentu, pemanasan pada suhu tertentu dan kondisi vakum, atau dapat juga dilakukan dengan metode elektrokimia yaitu melalui proses *potential cycling* dalam pelarut tertentu.

Pada penelitian kali ini pembersihan elektroda karbon dilakukan dengan dua cara, yaitu secara mekanik dan secara fisika. Pembersihan secara mekanik untuk elektroda *glassy carbon* (GC) dilakukan dengan mengamplas permukaan elektroda GC yang akan dimodifikasi dengan α -alumina 0,5 μm sampai permukaannya mengkilap seperti kaca. Selanjutnya, permukaan elektroda GC tersebut dibersihkan kembali secara fisika, yaitu dengan sonikasi dalam n-propanol dan akuademin. Sonikasi ini dapat menghilangkan pengotor pada permukaan elektroda, bahkan efek getarannya dapat menghilangkan pengotor yang terjebak dalam pori-pori elektroda GC. Elektroda GC yang telah dibersihkan ini, selanjutnya dikeringkan dan diukur hambatannya. Hambatan dari elektroda GC yang telah dibersihkan ini adalah 0,7 Ω . Elektroda GC ini disebut sebagai elektroda GC *bare* yang selanjutnya siap untuk dimodifikasi permukaannya.

Pembersihan elektroda *boron-doped diamond* (BDD) lebih sederhana dibandingkan dengan elektroda GC. Elektroda BDD ini tidak memerlukan perlakuan awal pada permukaannya yang akan dimodifikasi. Sedikit pengamplasan pada sisi belakang permukaannya dilakukan untuk menambah daya hantar pada elektroda tersebut. Pembersihan elektroda

BDD dilakukan dengan sonikasi dalam n-propanol dan akuademin. Elektroda BDD yang telah dibersihkan ini kemudian dikeringkan dan diukur hambatannya. Hambatan dari elektroda BDD ini didapatkan sebesar 0,9 Ω . Elektroda BDD yang telah dibersihkan ini disebut sebagai elektroda BDD *bare* dan siap untuk dimodifikasi permukaannya.

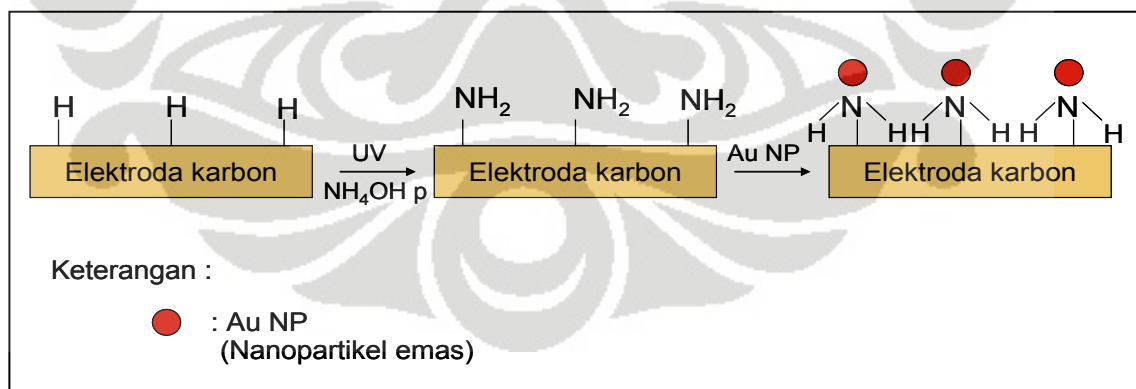
4.4 Modifikasi elektroda karbon (*glassy carbon dan boron-doped diamond*) dengan nanopartikel emas

Elektroda *glassy carbon* (GC) dan *boron-doped diamond* (BDD) yang telah dibersihkan tadi selanjutnya dilakukan modifikasi dengan nanopartikel emas pada permukaannya. Proses modifikasi permukaan elektroda GC dan BDD diawali dengan proses aktivasi permukaan elektroda tersebut. Permukaan elektroda GC dan BDD perlu diaktivasi terlebih dahulu sebelum dilakukan modifikasi karena sifat dari gugus ujung elektroda GC dan BDD yang berupa gugus hidrogen tidak reaktif terhadap nanopartikel emas sehingga nanopartikel emas tidak dapat menempel dengan baik pada permukaan elektroda GC dan BDD tanpa adanya aktivasi pada permukaannya terlebih dahulu.

Banyak cara untuk mengaktivasi permukaan elektroda GC dan BDD, salah satunya adalah dengan reaksi fotokimia. Reaksi fotokimia di sini dilakukan dengan merendam elektroda GC dan BDD ke dalam larutan NH_4OH pekat yang kemudian diiradiasi di bawah sinar UV dengan panjang gelombang 254 nm selama 6 jam. Proses ini akan menghasilkan gugus

amina (-NH₂) pada permukaan elektroda GC dan BDD yang menggantikan gugus hidrogen pada permukaannya.

Dengan terbentuknya gugus ujung -NH₂ pada permukaan elektroda GC dan BDD memungkinkan nanopartikel emas menempel dengan baik pada permukaan elektroda tersebut. Hal ini dikarenakan adanya pasangan elektron bebas yang didonorkan oleh gugus amina ke orbital kosong yang dimiliki oleh nanopartikel emas. Nanopartikel emas yang menempel pada permukaan elektroda GC dan BDD membentuk suatu monolayer dengan gugus ujung amina yang ada pada permukaan elektroda tersebut melalui proses *self-assembly*.^{14,40} Ikatan kovalen koordinasi yang dibentuk antara nanopartikel emas dengan gugus amina dapat meningkatkan kestabilan nanopartikel emas pada permukaan elektroda GC dan BDD. Proses modifikasi permukaan elektroda GC dan BDD dengan nanopartikel emas digambarkan seperti pada Gambar 4.7.



Gambar 4.7. Ilustrasi proses modifikasi permukaan elektroda GC dan BDD dengan nanopartikel emas¹⁴

4.5 Karakterisasi nanopartikel emas pada permukaan elektroda karbon (*glassy carbon dan boron-doped diamond*)

Elektroda GC dan BDD yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas ini selanjutnya disebut sebagai GC-AuNP dan BDD-AuNP.

Karakterisasi secara elektrokimia dilakukan terhadap elektroda GC-AuNP dan BDD-AuNP dalam larutan HCl 0,1 M yang mengandung arsen (III) dan tanpa arsen (III). Pengukuran dilakukan dengan metode *anodic stripping voltammetry* pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV (vs Ag/AgCl), waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV dan *scan rate* 100 mV/s. Gambar 4.8 dan Gambar 4.9 masing-masing menunjukkan perbandingan *stripping* voltamogram dari GC-AuNP dan BDD-AuNP dalam larutan HCl 0,1 M dengan dan tanpa adanya arsen (III).

Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa puncak arus oksidasi muncul pada GC-AuNP dan BDD-AuNP yang dikarakterisasi dalam larutan HCl 0,1 M yang mengandung arsen (III). Puncak arus oksidasi ini tidak muncul pada GC-AuNP dan BDD-AuNP yang dikarakterisasi dalam larutan HCl 0,1 M tanpa arsen (III). Hal ini menunjukkan bahwa puncak arus oksidasi tersebut adalah hasil oksidasi dari arsen yang berikatan dengan nanopartikel emas pada permukaan elektroda.

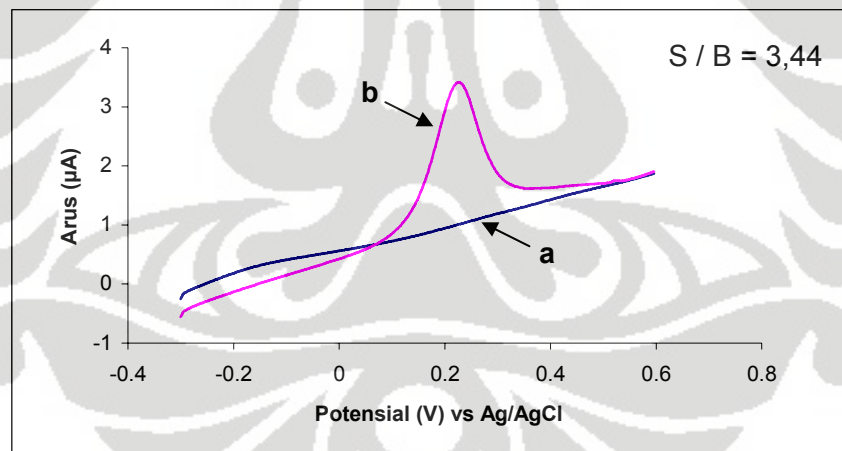
Tahapan reaksi yang terjadi pada permukaan elektroda GC-AuNP dan BDD-AuNP dengan adanya arsen (III) dapat dijelaskan sebagai berikut :
ketika mulai diberikan potensial deposisi, As^{3+} yang ada dalam larutan akan

direduksi menjadi As^0 pada permukaan elektroda. As^0 ini akan berinteraksi dengan nanopartikel emas pada permukaan elektroda membentuk ikatan *intermetallic* Au-As. Tahap ini disebut dengan tahap pre-konsentrasi atau deposisi analit. Ketika potensial disapu ke arah potensial yang lebih positif, elektroda kerja akan kekurangan elektron dan akan mengambil elektron pada analit As^0 yang menempel pada permukaannya. Pada keadaan inilah terjadi oksidasi kembali dari As^0 menjadi As^{3+} . Tahap ini disebut dengan tahap *stripping* analit. Adanya proses oksidasi kembali dari As^0 menjadi As^{3+} inilah yang menyebabkan timbulnya puncak arus oksidasi.

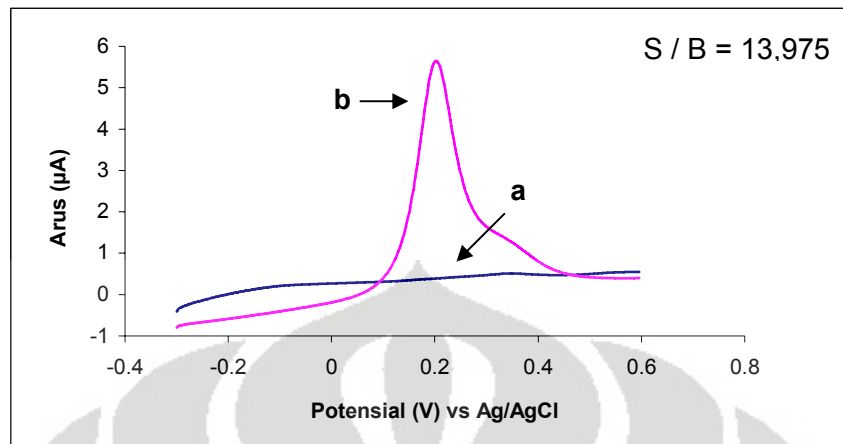
Gambar 4.8 dan Gambar 4.9 juga memperlihatkan perbandingan sinyal yang terbentuk antara GC-AuNP dan BDD-AuNP dengan dan tanpa adanya arsen (III). Dapat dilihat bahwa perbandingan sinyal arus yang diberikan saat adanya arsen (III) terhadap sinyal arus yang diberikan tanpa arsen (III) (S / B) pada GC-AuNP lebih kecil dibandingkan S/B pada BDD-AuNP. Hal ini dikarenakan arus *background* (B) dari GC-AuNP lebih besar dibandingkan arus *background* dari BDD-AuNP sehingga dengan sinyal arus (S) yang sama akan memberikan nilai S/B yang lebih besar pada BDD-AuNP dibandingkan GC-AuNP. Ini menunjukkan bahwa kemampuan pemisahan sinyal dari *background* pada BDD-AuNP lebih baik dibandingkan dengan GC-AuNP.

Kontrol dilakukan terhadap elektroda emas (Au) *bare* dengan menggunakan kondisi yang sama seperti pada GC-AuNP dan BDD-AuNP. Dari Gambar 4.10 dapat dilihat bahwa nilai S/B dari Au *bare* lebih kecil

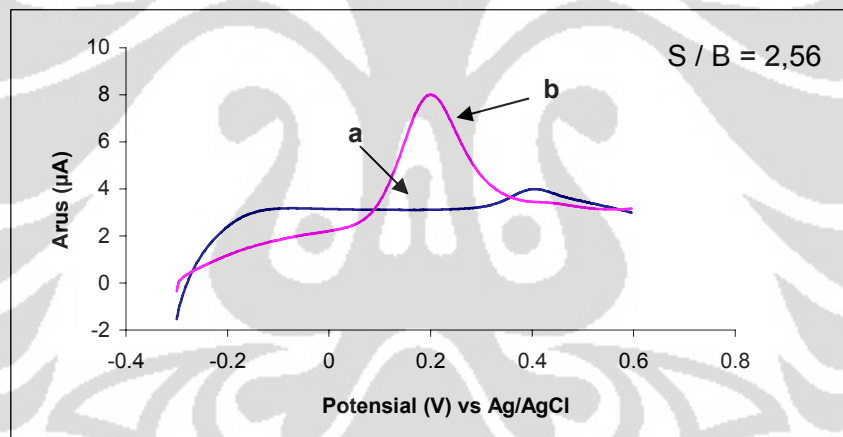
dibandingkan S/B pada GC-AuNP maupun BDD-AuNP. Hal ini dikarenakan arus *background* dari Au lebih besar dibandingkan GC-AuNP dan BDD-AuNP sehingga dengan sinyal arus yang sama akan memberikan nilai S/B yang lebih kecil pada Au *bare* dibandingkan GC-AuNP dan BDD-AuNP. Ini menunjukkan bahwa kemampuan elektroda Au *bare* memisahkan sinyal dari *background* tidak sebaik GC-AuNP dan BDD-AuNP. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa nanopartikel emas memiliki kemampuan katalitik terhadap arsen yang lebih baik daripada Au *bare* yang berukuran makro. Ini dikarenakan ukuran dari nanopartikel emas yang sangat kecil sehingga membuat luas permukaan efektif menjadi lebih besar akibatnya daya katalitiknya menjadi bertambah.



Gambar 4.8. *Stripping* voltamogram GC-AuNP dalam HCl 0,1 M (a) tanpa adanya arsen (III) 10 µM (b) dengan adanya arsen (III) 10 µM



Gambar 4.9. *Stripping* voltamogram BDD-AuNP dalam HCl 0,1 M (a) tanpa adanya arsen (III) 10 µM (b) dengan adanya arsen (III) 10 µM



Gambar 4.10. *Stripping* voltamogram Au bare dalam HCl 0,1 M (a) tanpa adanya arsen (III) 10 µM (b) dengan adanya arsen (III) 10 µM

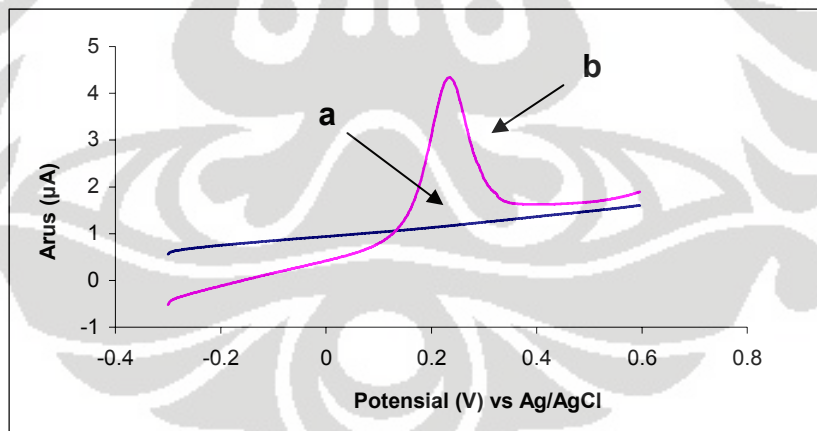
Karakterisasi nanopartikel emas pada permukaan elektroda GC dan BDD dilakukan secara elektrokimia dengan cara menguji GC *bare* dan GC-AuNP serta BDD *bare* dan BDD-AuNP dengan menggunakan larutan uji arsen (III) 20 µM. Pengujian dilakukan dengan metode *anodic stripping*

voltammetry pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV (vs Ag/AgCl), waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV dan *scan rate* 100 mV/s. Gambar 4.11 dan Gambar 4.12 menunjukkan perbedaan respon yang diberikan oleh *GC bare* dengan GC-AuNP dan *BDD bare* dengan BDD-AuNP terhadap larutan uji arsen (III).

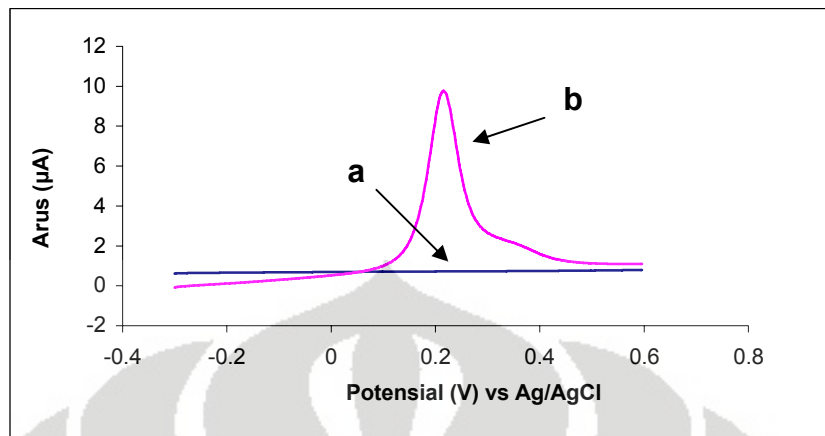
Dapat dilihat bahwa pada *GC bare* dan *BDD bare* tidak ditemui adanya puncak arus oksidasi As^{3+} . Hal ini dikarenakan permukaan *GC bare* dan *BDD bare* tidak reaktif terhadap arsen. Pada saat proses deposisi tidak terjadi reduksi As^{3+} menjadi As^0 , sehingga saat proses *stripping* tidak ada As^0 yang dioksidasi kembali menjadi As^{3+} akibatnya tidak ditemui adanya puncak arus oksidasi As^{3+} . Dengan demikian dapat dikatakan bahwa *GC bare* dan *BDD bare* tidak memiliki kemampuan katalitik terhadap arsen (III).

Sebaliknya pada GC-AuNP dan BDD-AuNP ditemui adanya puncak arus oksidasi As^{3+} . Dengan adanya nanopartikel emas pada permukaan elektroda membuat permukaan elektroda menjadi reaktif atau memiliki sifat katalitik terhadap arsen. As^{3+} akan direduksi menjadi As^0 selama proses deposisi berlangsung dan terjadi pembentukan ikatan *intermetallic* Au-As. Selanjutnya As^0 ini akan di oksidasi kembali menjadi As^{3+} pada saat proses *stripping* dan menimbulkan puncak arus oksidasi. Timbulnya puncak arus oksidasi ini menunjukkan bahwa permukaan elektroda GC dan BDD telah termodifikasi oleh nanopartikel emas. Untuk melihat keberadaan nanopartikel emas pada permukaan elektroda GC dan BDD dapat dilakukan karakterisasi dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *X-ray*

Fluorecence (XRF). Karakterisasi dengan SEM ini dapat memberikan informasi mengenai gambar atau foto dari nanopartikel emas pada permukaan elektroda karena dengan SEM dapat terlihat perbedaan antara permukaan elektroda sebelum dan sesudah di modifikasi dengan nanopartikel emas. Selain itu, karakterisasi dengan SEM juga dapat memberikan informasi mengenai ukuran nanopartikel emas yang menempel pada permukaan elektroda. Sedangkan karakterisasi dengan XRF dapat memberikan informasi mengenai keberadaan nanopartikel emas pada permukaan elektroda. Namun karena keterbatasan alat dan resolusi alat yang kurang baik, karakterisasi dengan SEM dan XRF tidak memberikan hasil yang memuaskan sehingga karakterisasi nanopartikel emas pada permukaan elektroda GC dan BDD hanya dilakukan secara elektrokimia.



Gambar 4.11 *Stripping* voltamogram GC *bare* (a) dan GC-AuNP (b) dalam larutan uji arsen (III) 20 µM



Gambar 4.12. *Stripping* voltamogram BDD bare (a) dan BDD-AuNP (b) dalam larutan uji arsen (III) 20 μM

4.6 Aplikasi sebagai sensor arsen (III)

4.6.1 Optimasi kondisi pengukuran arsen (III) pada elektroda

GC- AuNP dan BDD-AuNP

4.6.1.1 Penentuan waktu deposisi optimum

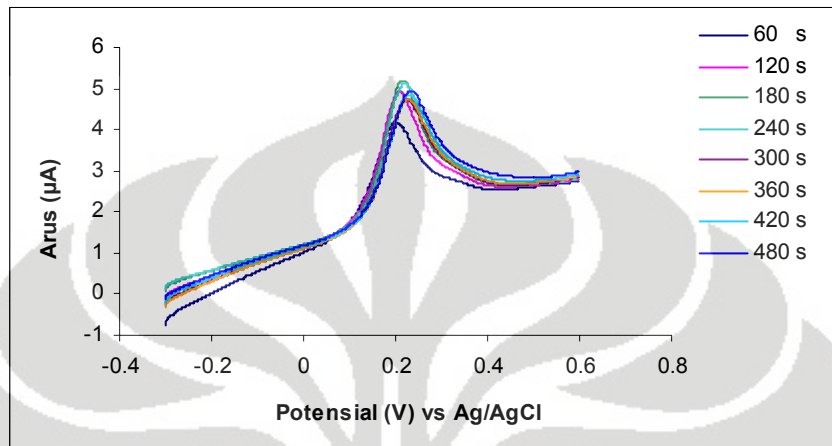
Waktu deposisi adalah waktu yang dibutuhkan untuk mereduksi As^{3+} yang ada dalam larutan menjadi As^0 pada permukaan elektroda. Untuk mendeteksi As^{3+} pada konsentrasi yang rendah dibutuhkan waktu deposisi yang lebih lama. Sedangkan untuk konsentrasi As^{3+} yang tinggi dapat digunakan waktu deposisi yang singkat untuk mencegah terjadinya penjuhan pada permukaan elektroda.⁷ Oleh karena itu perlu dilakukan penentuan waktu deposisi optimum. Penentuan waktu deposisi optimum dilakukan dengan melakukan variasi waktu deposisi 60, 120, 180, 240, 300,

360, 420, dan 480 detik. Kondisi pengukuran dilakukan pada rentang potensial -300 mV sampai 600 mV (vs Ag/AgCl), potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s. Gambar 4.13 dan Gambar 4.15 masing-masing menunjukkan *stripping* voltamogram GC-AuNP dan BDD-AuNP dalam larutan uji arsen (III) 20 μM dengan berbagai waktu deposisi.

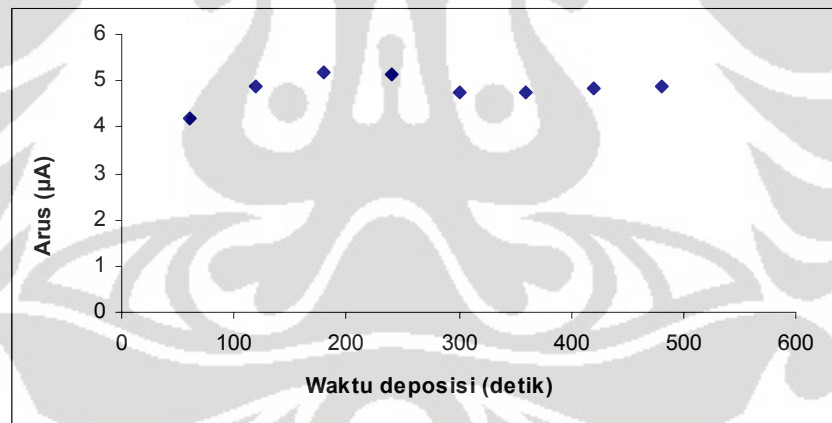
Dari Gambar 4.13 dan Gambar 4.15 dapat dilihat bahwa dengan bertambahnya waktu deposisi maka arus yang dihasilkan semakin besar. Hal ini dikarenakan dengan bertambahnya waktu deposisi maka kesempatan untuk mereduksi As^{3+} yang ada dalam larutan menjadi As^0 akan semakin besar sehingga akan semakin banyak As^{3+} yang dapat di reduksi menjadi As^0 . Dengan demikian jumlah As^0 yang berinteraksi dengan nanopartikel emas pada permukaan elektroda akan semakin banyak sehingga pada saat proses *stripping*, semakin banyak pula As^0 yang akan di oksidasi kembali menjadi As^{3+} dan arus pun akan ikut meningkat.

Dari plot hubungan arus terhadap waktu deposisi pada GC-AuNP dan BDD-AuNP (Gambar 4.14 dan Gambar 4.16) terlihat bahwa terjadi peningkatan arus yang signifikan sampai waktu deposisi 180 detik. Ini menunjukkan bahwa sebelum waktu deposisi 180 detik di dalam larutan masih ada As^{3+} yang belum di reduksi menjadi As^0 sehingga arus yang dihasilkan masih terus meningkat secara signifikan. Namun peningkatan arus tidak lagi terjadi secara signifikan setelah waktu deposisi 180 detik. Ini berarti pada waktu deposisi 180 detik seluruh As^{3+} yang ada dalam larutan telah tereduksi secara optimal menjadi As^0 sehingga setelah waktu deposisi

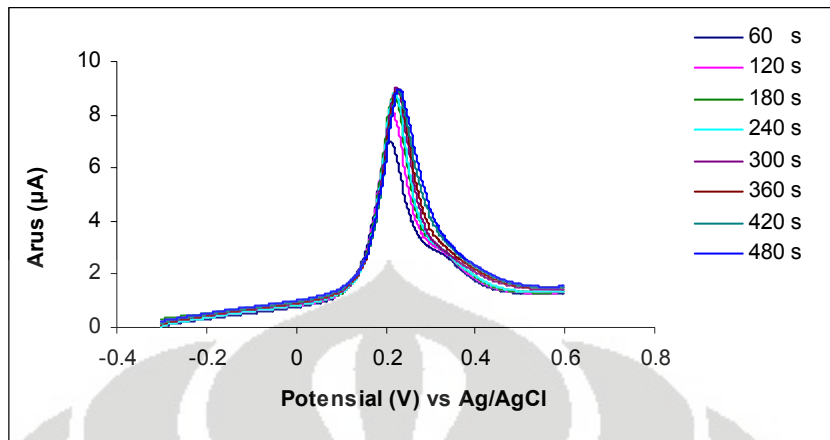
180 detik arus tidak lagi meningkat secara signifikan karena di dalam larutan sudah tidak ada lagi As^{3+} yang dapat direduksi menjadi As^0 .



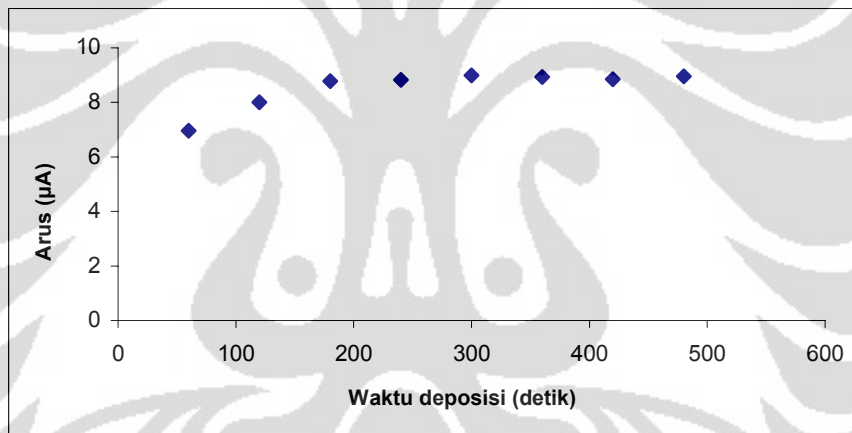
Gambar 4.13. *Stripping* voltamogram GC-AuNP dalam larutan arsen (III) 20 µM dengan variasi waktu deposisi



Gambar 4.14. Plot respon arus arsen (III) 20 µM terhadap variasi waktu deposisi pada GC-AuNP



Gambar 4.15. *Stripping* voltamogram BDD-AuNP dalam larutan arsen (III) 20 μM dengan variasi waktu deposisi



Gambar 4.16. Plot respon arus arsen (III) 20 μM terhadap variasi waktu deposisi pada BDD-AuNP

4.6.1.2 Penentuan potensial deposisi optimum

Potensial deposisi adalah potensial yang diberikan untuk mereduksi As^{3+} yang ada di dalam larutan menjadi As^0 pada permukaan elektroda. Penentuan potensial deposisi optimum dilakukan dengan melakukan variasi potensial deposisi -100, -200, -300, -350, -400, -500, dan -600 mV. Kondisi

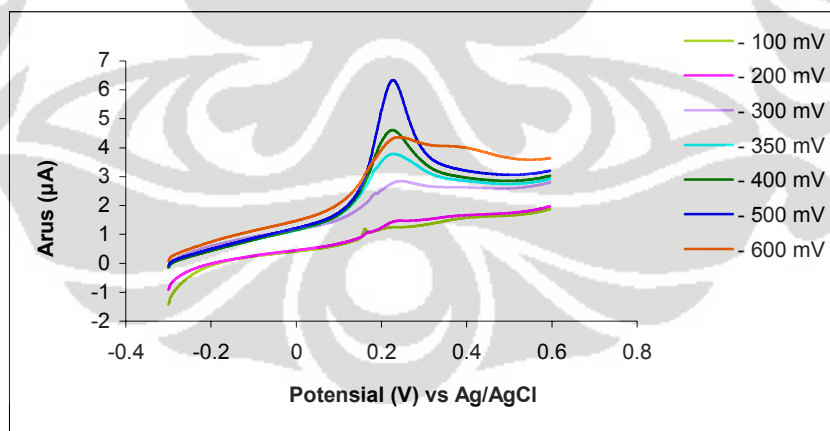
pengukuran dilakukan pada rentang potensial -300 mV sampai 600 mV (vs Ag/AgCl), waktu deposisi 180 detik, dan *scan rate* 100 mV/s. Gambar 4.17 dan Gambar 4.19 masing-masing menunjukkan *stripping* voltamogram GC-AuNP dan BDD-AuNP dalam larutan uji arsen (III) 20 μM dengan berbagai potensial deposisi.

Dari Gambar 4.17 dan Gambar 4.19 dapat dilihat bahwa semakin besar (semakin negatif) potensial deposisi yang diberikan maka arus yang dihasilkan semakin besar. Hal ini karena semakin besar potensial deposisi yang diberikan maka kemampuan untuk mereduksi As^{3+} yang ada dalam larutan menjadi As^0 akan semakin besar sehingga akan semakin banyak As^{3+} yang di reduksi menjadi As^0 , dengan demikian jumlah As^0 yang berinteraksi dengan nanopartikel emas pada permukaan elektroda akan semakin banyak sehingga pada saat proses *stripping* akan semakin banyak pula As^0 yang dioksidasi kembali menjadi As^{3+} .

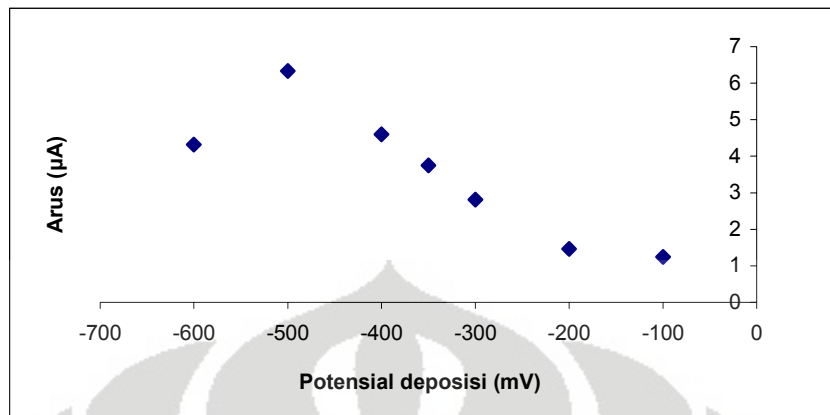
Dari plot hubungan arus terhadap potensial deposisi pada GC-AuNP dan BDD-AuNP (Gambar 4.18 dan Gambar 4.20) terlihat bahwa arus terus meningkat sampai pada potensial deposisi -500 mV, namun setelah potensial deposisi -500 mV terjadi penurunan arus yang sangat signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa pada potensial deposisi -500 mV seluruh As^{3+} yang ada dalam larutan telah tereduksi secara optimal menjadi As^0 . Setelah potensial deposisi -500 mV, arus menurun dengan sangat signifikan dan terjadi pelebaran puncak pada *stripping* voltamogram yang dihasilkan. Hal ini dikarenakan pada potensial deposisi yang lebih besar

(lebih negatif) dari -500 mV memungkinkan terjadinya persaingan reduksi antara As^{3+} menjadi As^0 dengan reduksi H^+ menjadi H_2 yang dapat menutupi permukaan elektroda sehingga arus oksidasi akan menurun. Selain itu, pada potensial deposisi yang lebih besar (lebih negatif) sebagian As^{3+} akan tereduksi menjadi As^{3-} sehingga proses reduksi dari As^{3+} menjadi As^0 tidak optimal akibatnya oksidasi kembali As^0 menjadi As^{3+} pada saat proses *stripping* menjadi berkurang dan arus oksidasi akan menurun.

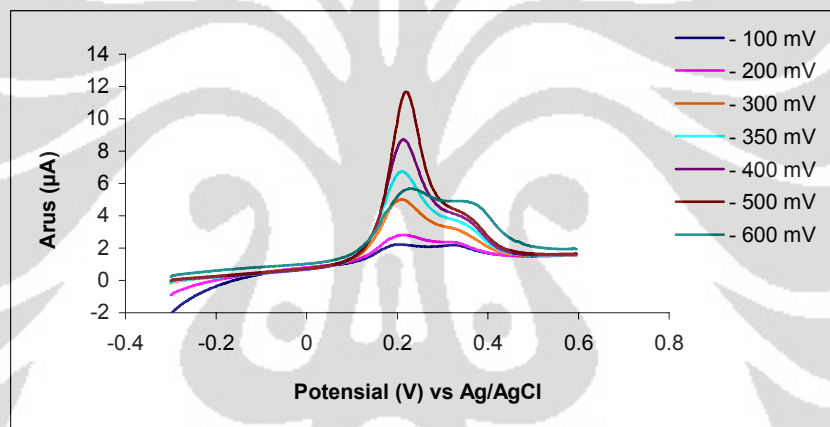
Perbedaan terlihat pada BDD-AuNP. Dari *stripping* voltamogram yang dihasilkan terlihat bahwa adanya puncak oksidasi tambahan pada potensial sekitar 0,37 V. Puncak oksidasi tambahan ini diperkirakan muncul karena adanya spesi lain di dalam larutan yang aktif terhadap permukaan BDD sehingga saat terjadi proses reduksi dan oksidasi, spesi ini ikut tereduksi dan teroksidasi juga.



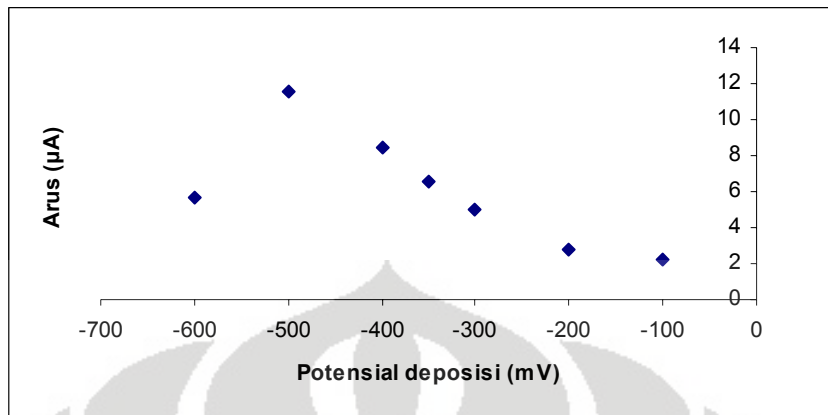
Gambar 4.17. *Stripping* voltamogram GC-AuNP dalam larutan arsen (III) 20 μM dengan variasi potensial deposisi



Gambar 4.18. Plot respon arus arsen (III) 20 μM terhadap variasi potensial deposisi pada GC-AuNP



Gambar 4.19. *Stripping* voltamogram BDD-AuNP dalam larutan arsen (III) 20 μM dengan variasi potensial deposisi



Gambar 4.20. Plot respon arus arsen (III) 20 μM terhadap variasi potensial deposisi pada BDD-AuNP

4.6.1.3 Penentuan *scan rate* optimum

Penentuan *scan rate* optimum dilakukan dengan melakukan variasi *scan rate* 20, 40, 80, 100, 200, 250, dan 400 mV/s. Kondisi pengukuran dilakukan pada rentang potensial -300 mV sampai 600 mV (vs Ag/AgCl), waktu deposisi 180 detik, dan potensial deposisi -500 mV. Gambar 4.21 dan Gambar 4.23 masing-masing menunjukkan *stripping* voltamogram GC-AuNP dan BDD-AuNP dalam larutan uji arsen (III) 20 μM dengan berbagai *scan rate*.

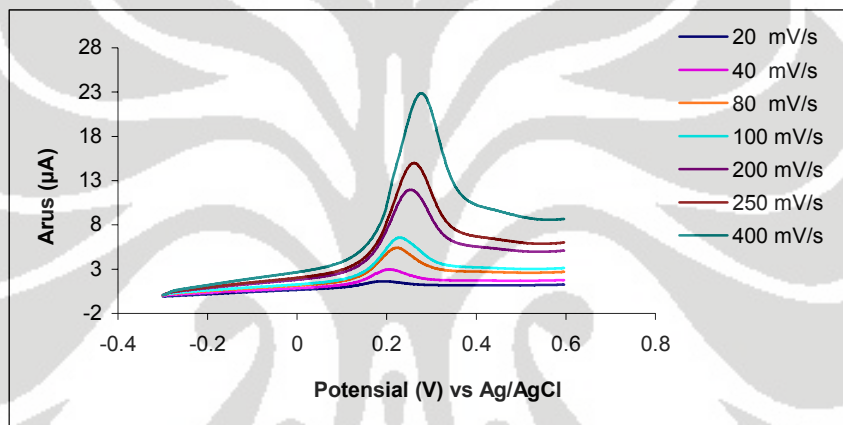
Dari Gambar 4.21 dan Gambar 4.23 dapat dilihat bahwa semakin besar *scan rate* yang digunakan maka arus yang dihasilkan semakin besar. Hal ini dikarenakan *scan rate* dapat mempengaruhi ketebalan lapisan difusi. Pada *scan rate* yang besar lapisan difusi akan tumbuh lebih dekat dari permukaan elektroda (lapisan difusinya tipis) sehingga transfer elektron ke permukaan elektroda menjadi lebih mudah akibatnya arus yang dihasilkan

pun semakin besar. Sebaliknya *scan rate* yang kecil akan menyebabkan lapisan difusi tumbuh lebih jauh dari permukaan elektroda (lapisan difusinya tebal) sehingga proses transfer elektron ke permukaan elektroda menjadi terhambat, akibatnya arus yang dihasilkan pun menjadi lebih kecil. Kenaikan arus memberikan respon yang linier terhadap *scan rate* (v) dengan besar kelinieran untuk GC-AuNP dan BDD-AuNP masing-masing sebesar 0,9993 dan 0,9962 (Gambar 4.22 dan Gambar 4.24). Hasil ini mengindikasikan bahwa proses yang terjadi di permukaan elektroda GC-AuNP dan BDD-AuNP lebih dikontrol oleh proses adsorpsi daripada proses difusi.⁴¹

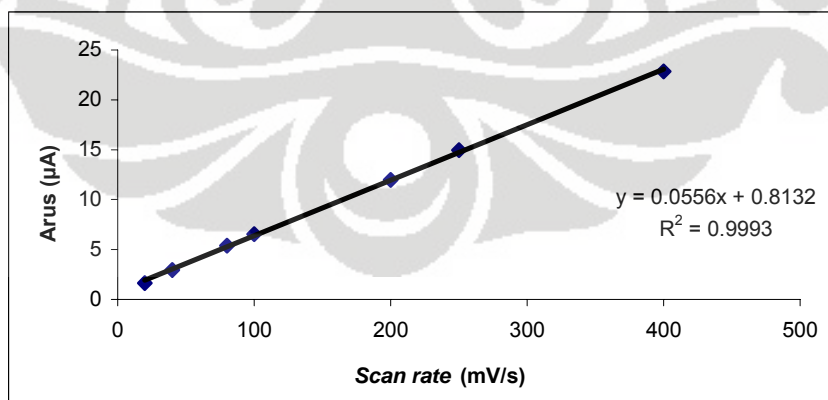
Dari Gambar 4.21 dan Gambar 4.23 juga terlihat bahwa terjadi pergeseran nilai potensial terhadap puncak oksidasi seiring dengan semakin besarnya *scan rate* yang digunakan. Semakin besar *scan rate*, nilai potensial puncak oksidasi bergeser ke arah yang lebih positif. Ini mengindikasikan bahwa semakin besar *scan rate*, diperlukan potensial yang lebih positif untuk berlangsungnya reaksi oksidasi. Hal ini disebabkan kinetika transfer elektron yang terjadi agak lambat sehingga kesetimbangan tidak terjadi dengan cepat dibandingkan *scan rate*.

Scan rate yang lambat dapat mengoksidasi dengan baik As^0 yang ada di permukaan elektroda karena waktu kontakannya terhadap analit lama namun *scan rate* yang terlalu lambat dapat mengakibatkan terjadinya reaksi lain di dalam matriks sehingga akan mengganggu proses oksidasi dari analit. Dengan bertambahnya *scan rate* dapat mengurangi kemungkinan terjadinya reaksi lain di dalam matriks yang dapat mengganggu sinyal yang dihasilkan.

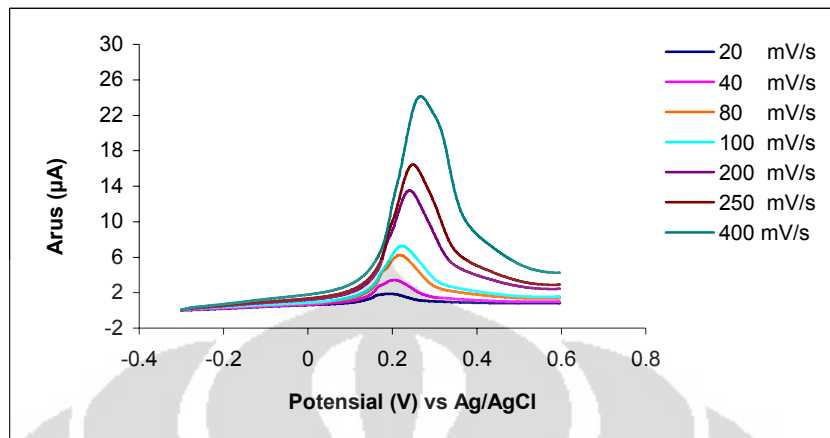
Namun jika *scan rate*-nya terlalu cepat pun dapat mengakibatkan proses oksidasi dari analit menjadi tidak sempurna karena waktu kontak dengan analitnya terlalu cepat. Oleh karena itu *scan rate* yang digunakan adalah *scan rate* yang tidak memerlukan potensial terlalu positif untuk terjadinya reaksi oksidasi namun cukup untuk meminimalisasi gangguan dalam matriks, yaitu 100 mV/s.



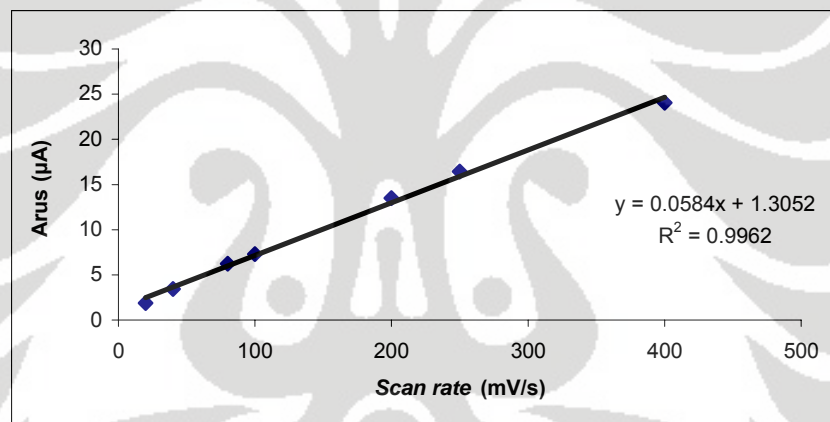
Gambar 4.21. Stripping voltamogram GC-AuNP dalam larutan arsen (III) 20 μM dengan variasi *scan rate*



Gambar 4.22. Plot respon arus arsen (III) 20 μM terhadap variasi *scan rate* pada GC-AuNP



Gambar 4.23. *Stripping* voltamogram BDD-AuNP dalam larutan arsen (III) 20 μM dengan variasi *scan rate*



Gambar 4.24. Plot respon arus arsen (III) 20 μM terhadap variasi *scan rate* pada BDD-AuNP

4.7 Penentuan kurva kalibrasi linier elektroda GC-AuNP dan BDD-AuNP

Penentuan kurva kalibrasi linier dilakukan terhadap sembilan variasi konsentrasi arsen (III), yaitu 0, 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80, dan 100 μM .

Pengukuran dilakukan pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV

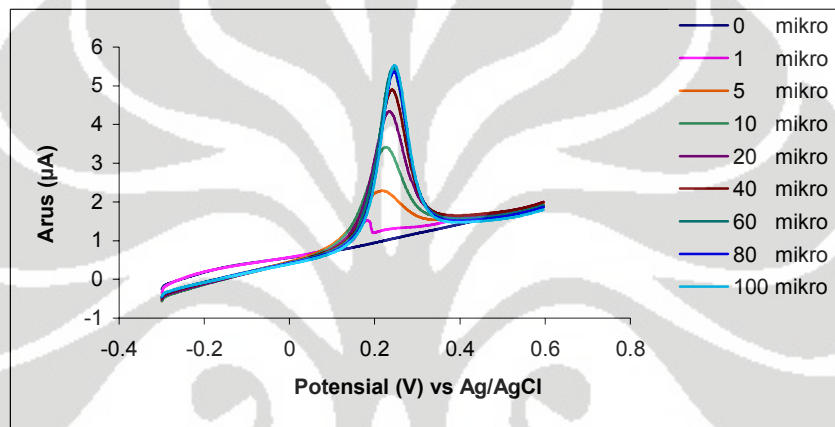
(vs Ag/AgCl) dengan kondisi optimum yaitu waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV dan *scan rate* 100 mV/s. Masing-masing konsentrasi dilakukan pengulangan pengukuran sebanyak tiga kali. Gambar 4.25 dan Gambar 4.28 masing-masing menunjukkan *stripping* voltamogram hasil pengukuran variasi konsentrasi pada GC-AuNP dan BDD-AuNP.

Dari Gambar 4.25 dan Gambar 4.28 terlihat bahwa arus meningkat seiring dengan bertambahnya konsentrasi arsen (III). Hal ini dikarenakan dengan bertambahnya konsentrasi arsen (III) maka akan semakin banyak jumlah As^{3+} di dalam larutan yang dapat di reduksi menjadi As^0 pada permukaan elektroda saat proses deposisi dan kompleks Au-As yang terbentuk akan semakin banyak. Dengan demikian semakin banyak pula As^0 yang di oksidasi kembali menjadi As^{3+} saat proses *stripping* dan arus pun akan meningkat.

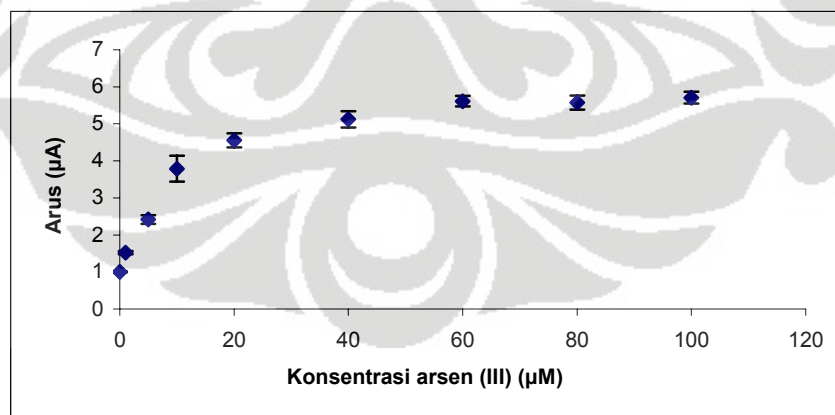
Pada GC-AuNP kelinieran respon arus terhadap konsentrasi arsen (III) terjaga pada rentang konsentrasi 0 – 10 μM (Gambar 4.26). Sedangkan pada BDD-AuNP kelinieran respon arus terjaga pada rentang konsentrasi 0 – 20 μM (Gambar 4.29). Di atas konsentrasi tersebut sudah tidak lagi terjadi peningkatan arus yang signifikan. Hal ini dikarenakan seluruh nanopartikel emas yang ada pada permukaan elektroda telah membentuk kompleks *intermetallic* dengan As^0 secara optimal.

Daerah kelinieran konsentrasi arsen (III) pada GC-AuNP lebih rendah dibandingkan pada BDD-AuNP. Hal ini mungkin karena struktur permukaan *glassy carbon* yang bersifat *porous* (berpori), sehingga memungkinkan

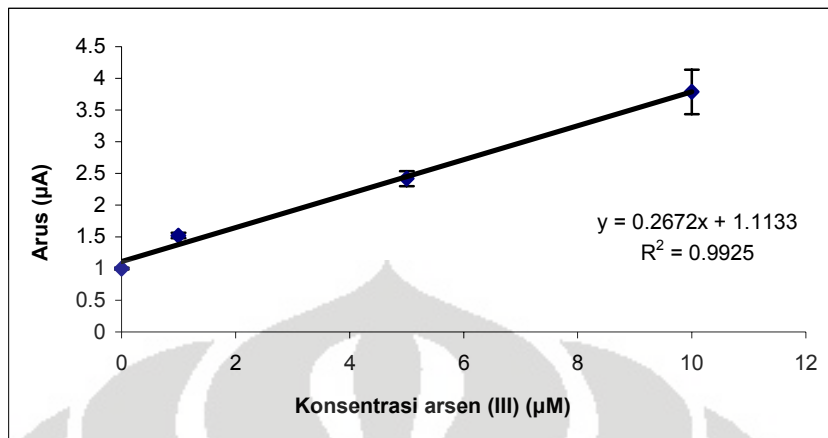
sebagian arsen yang ada dalam larutan terjebak dalam pori-pori nya dan menutupi sisi aktif yang ada pada permukaannya akibatnya sisi aktif yang ada di permukaannya menjadi berkurang dan respon arus yang diberikan tidak lagi sebanding dengan kenaikan konsentrasi arsen atau dengan kata lain permukaan elektroda menjadi lebih cepat jenuh.



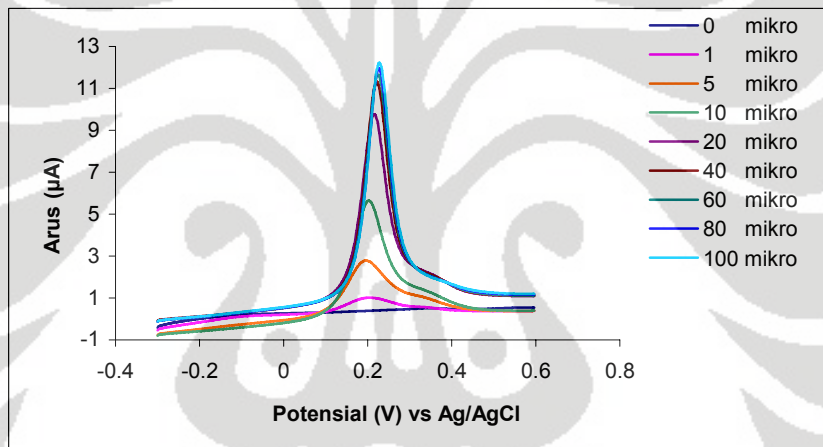
Gambar 4.25. *Stripping* voltamogram GC-AuNP dalam berbagai variasi konsentrasi arsen (III)



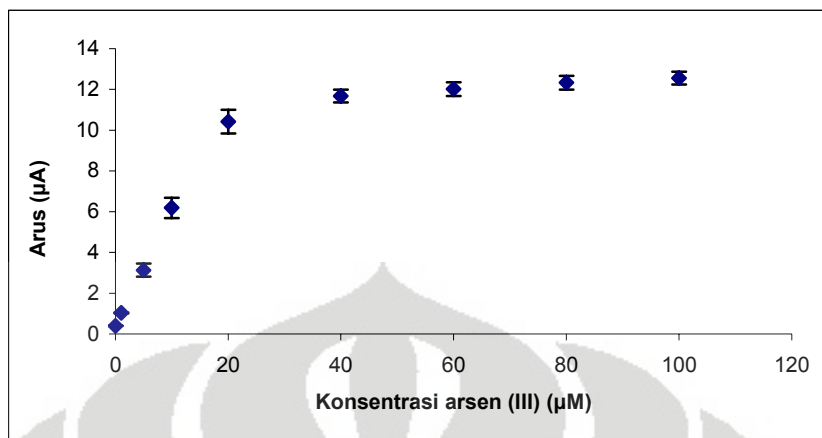
Gambar 4.26. Plot respon arus terhadap variasi konsentrasi arsen (III) pada GC-AuNP



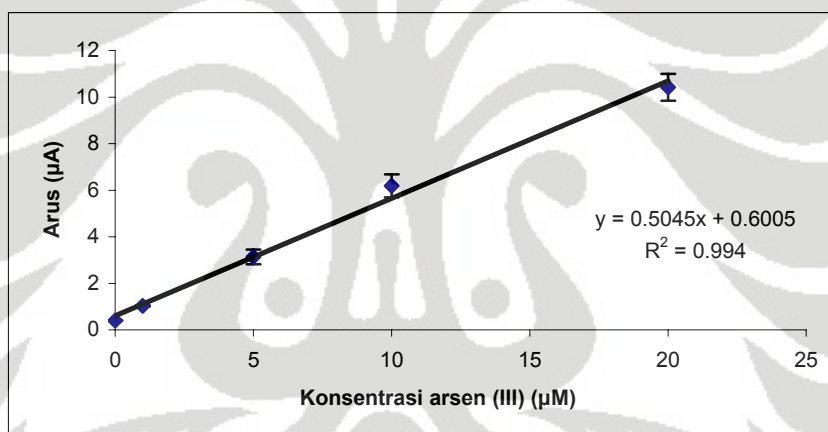
Gambar 4.27. Kurva kalibrasi arsen (III) pada GC-AuNP



Gambar 4.28. *Stripping* voltamogram BDD-AuNP dalam berbagai variasi konsentrasi arsen (III)



Gambar 4.29. Plot respon arus terhadap variasi konsentrasi arsen (III) pada BDD-AuNP



Gambar 4.30. Kurva kalibrasi arsen (III) pada BDD-AuNP

4.8 Penentuan batas deteksi elektroda GC-AuNP dan BDD-AuNP

Batas deteksi atau yang biasa disebut LOD (*limit of Detection*) ditentukan untuk mengetahui kadar minimal arsen yang dapat terdeteksi oleh elektroda GC-AuNP dan BDD-AuNP. LOD merupakan kadar arsen yang memberikan respon arus sebesar arus blanko (respon arus elektroda GC-

AuNP dan BDD-AuNP tanpa adanya arsen (III) ditambah tiga kali simpangan baku blanko.

Penentuan batas deteksi dari elektroda GC-AuNP dan BDD-AuNP dilakukan terhadap konsentrasi arsen yang memberikan respon arus yang linier. Pengukuran respon arus dilakukan sebanyak tiga kali pengulangan. Pengukuran dilakukan pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV (vs Ag/AgCl), waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s.

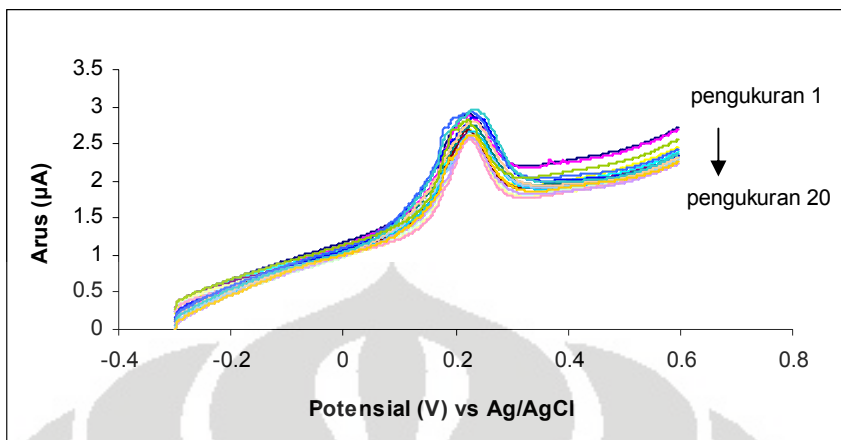
LOD ditentukan dari nilai respon arus rata-rata yang dihasilkan elektroda GC-AuNP dan BDD-AuNP terhadap konsentrasi arsen. Berdasarkan perhitungan pada lampiran 6 didapatkan nilai LOD untuk elektroda GC-AuNP sebesar 0,175 μM (13,128 ppb). Nilai ini menunjukkan bahwa konsentrasi arsen terendah yang dapat dideteksi oleh elektroda GC-AuNP adalah sebesar 13,128 ppb. Sedangkan untuk elektroda BDD-AuNP didapatkan nilai LOD-nya sebesar 0,0619 μM (4,642 ppb). Ini berarti elektroda BDD-AuNP mampu mendeteksi arsen dengan konsentrasi terendah 4,642 ppb. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa sensitifitas elektroda BDD-AuNP terhadap arsen lebih baik dibandingkan elektroda GC-AuNP. Hal ini dikarenakan kemampuan pemisahan sinyal dari *background* (S/B) pada BDD-AuNP lebih baik dibandingkan GC-AuNP.

Kadar arsen dalam air minum yang diperbolehkan oleh *World Health Organization* (WHO) dan *U.S. Environmental Protection Agency* adalah

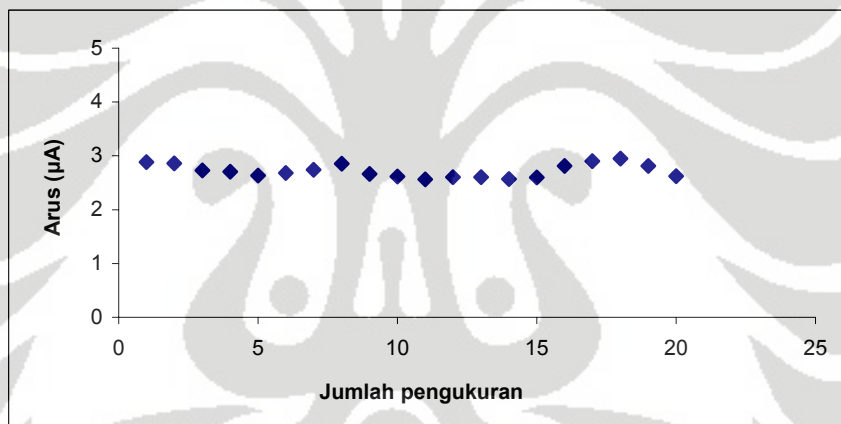
sebesar 2-20 ppb.² Dengan demikian, kedua elektroda ini dapat digunakan untuk mendeteksi kontaminasi arsen dalam air minum.

4.9 Penentuan *reproducibility* elektroda GC-AuNP dan BDD-AuNP

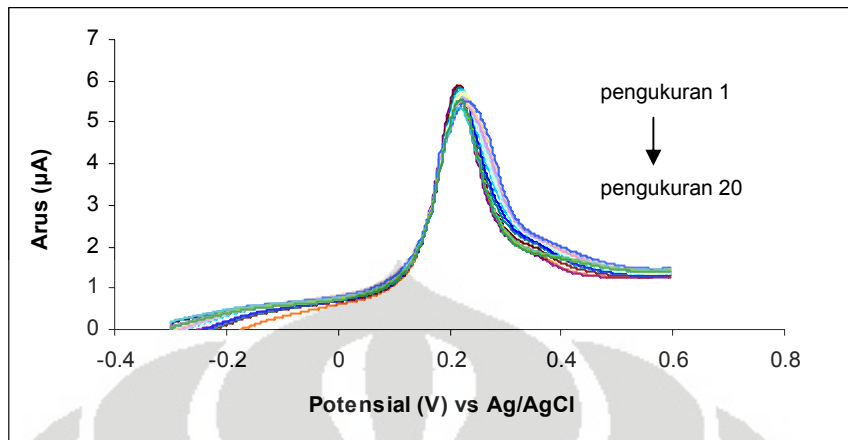
Penentuan *reproducibility* dilakukan untuk mengetahui presisi dari data yang diperoleh. Pengukuran dilakukan pada elektroda GC-AuNP dan BDD-AuNP terhadap larutan arsen (III) 10 μ M sebanyak dua puluh kali pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV (vs Ag/AgCl) dengan kondisi pengukuran optimum yang telah dicapai, yaitu waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s. *Stripping* voltamogram hasil pengukuran dan plot respon arus terhadap jumlah pengukuran dapat dilihat pada Gambar 4.31 dan Gambar 4.32 untuk GC-AuNP serta Gambar 4.33 dan Gambar 4.34 untuk BDD-AuNP. Dari hasil pengukuran didapatkan nilai standar deviasi relatif (RSD) sebesar 4,54 % untuk GC-AuNP dan 2,93 % untuk BDD-AuNP. Semakin kecil nilai RSD yang diperoleh maka akan semakin baik presisinya.



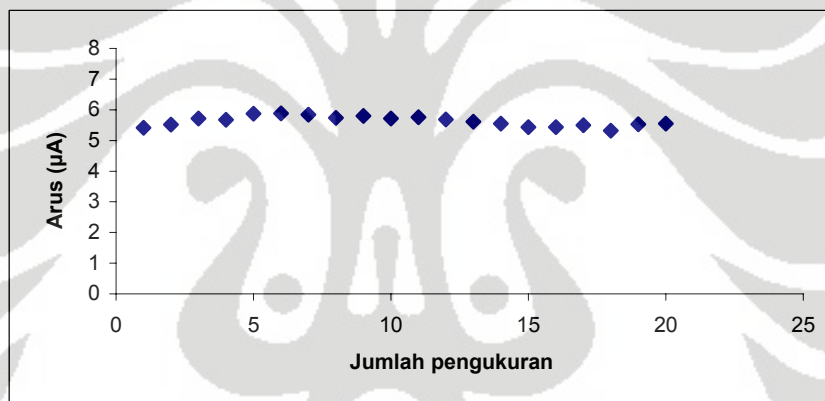
Gambar 4.31. Stripping voltamogram larutan arsen (III) 10 μM sebanyak 20 kali pengukuran pada GC-AuNP



Gambar 4.32. Plot respon arus larutan arsen (III) 10 μM terhadap jumlah pengukuran pada GC-AuNP



Gambar 4.33. *Stripping* voltamogram larutan arsen (III) 10 μM sebanyak 20 kali pengukuran pada BDD-AuNP



Gambar 4.34. Plot respon arus larutan arsen (III) 10 μM terhadap jumlah pengukuran pada BDD-AuNP

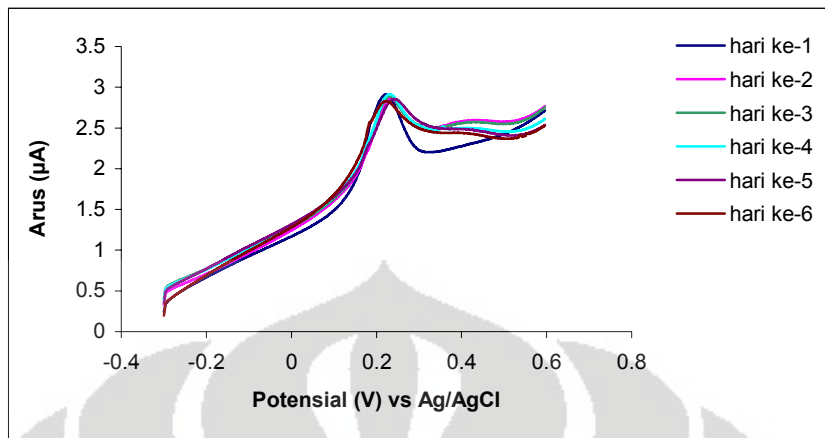
4.10 Pengujian kestabilan elektroda GC-AuNP dan BDD-AuNP

Kestabilan elektroda GC-AuNP dan BDD-AuNP dapat diketahui dengan mengamati respon arus yang dihasilkan terhadap pengukuran larutan arsen (III) setiap harinya selama kurun waktu satu minggu. Selama tidak digunakan, elektroda GC-AuNP dan BDD-AuNP disimpan dalam akuademin.

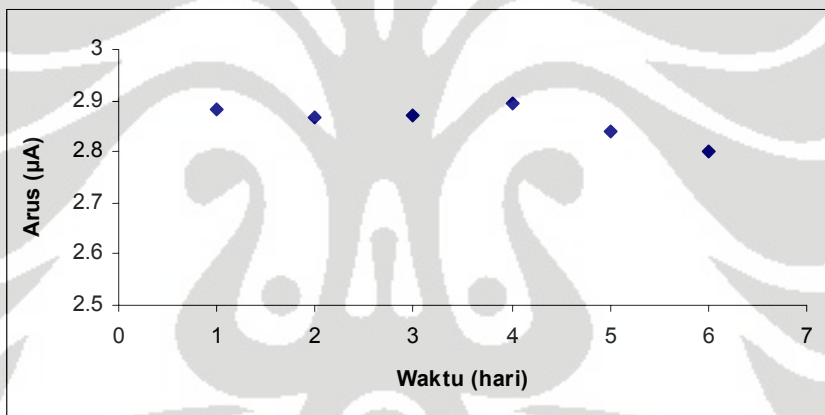
Pengukuran dilakukan pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV (vs Ag/AgCl), waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s. Gambar 4.35 dan Gambar 4.38 masing-masing menunjukkan *stripping* voltamogram kestabilan GC-AuNP dan BDD-AuNP setiap harinya.

Dapat dilihat bahwa penurunan respon arus pada BDD-AuNP (Gambar 4.39 dan Gambar 4.40) lebih signifikan dibandingkan pada GC-AuNP (Gambar 4.36 dan Gambar 4.37). Ini menunjukkan bahwa GC-AuNP lebih stabil dibandingkan BDD-AuNP. Kestabilan ini mungkin dipengaruhi oleh pola hibridisasi yang dimiliki oleh GC dan BDD itu sendiri. BDD yang memiliki pola hibridisasi sp^3 mengakibatkan nanopartikel emas yang terikat pada permukaan BDD tidak sekuat pada GC yang pola hibridisasinya sp^2 .

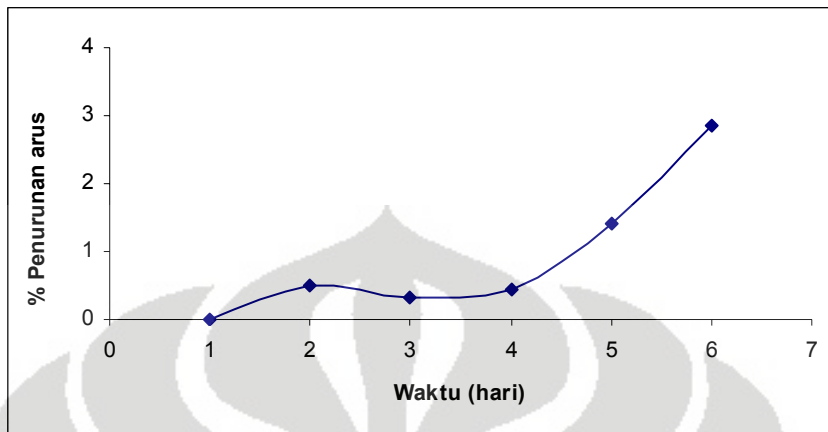
Penurunan arus yang terjadi menunjukkan bahwa kemampuan GC-AuNP dan BDD-AuNP dalam mengkompleks As^0 semakin menurun setiap harinya. Hal ini mungkin karena adanya oksidasi terhadap nanopartikel emas yang ada di permukaan elektroda selama proses penyimpanan sehingga kemampuan katalitiknya terhadap As^{3+} menjadi berkurang atau mungkin dikarenakan adanya pelepasan nanopartikel emas dari permukaan elektroda selama proses penyimpanan dalam akuademin.



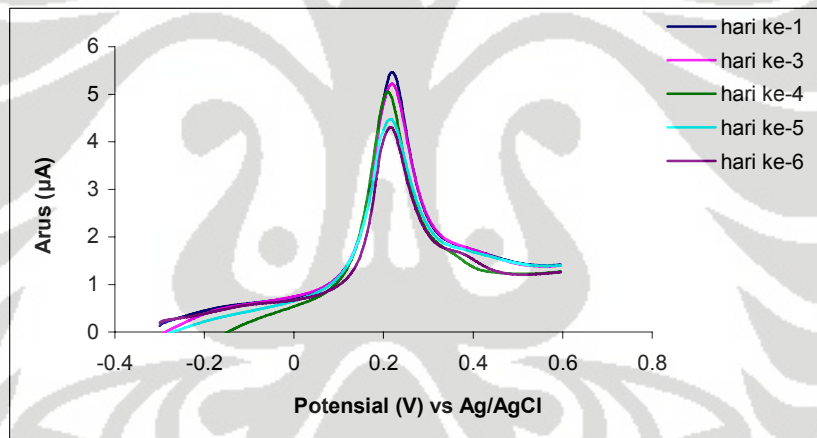
Gambar 4.35. *Stripping* voltamogram kestabilan GC-AuNP dalam larutan arsen (III) 10 µM



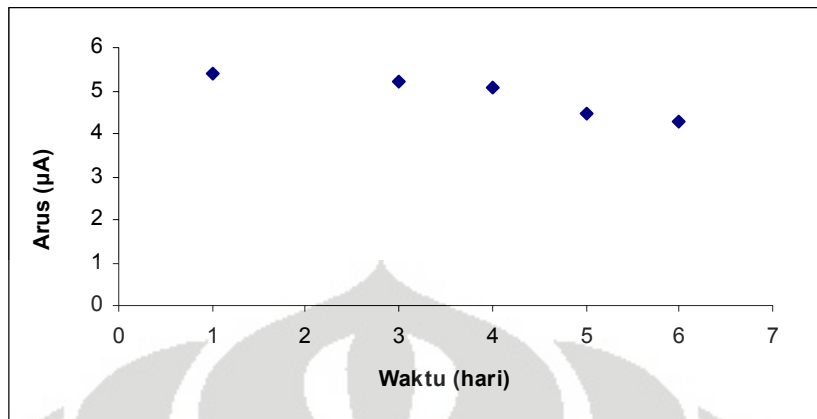
Gambar 4.36. Plot respon arus larutan arsen (III) 10 µM terhadap waktu pengukuran kestabilan pada GC-AuNP



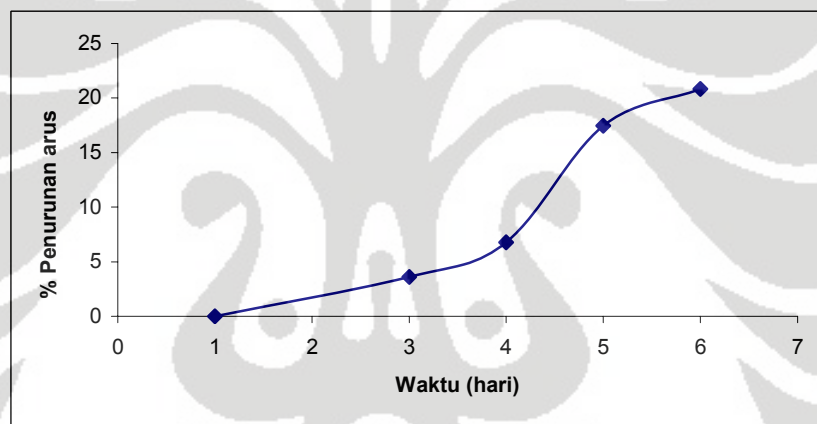
Gambar 4.37. Kurva % penurunan respon arus larutan arsen (III) $10 \mu\text{M}$ terhadap waktu pengukuran kestabilan pada GC-AuNP



Gambar 4.38. *Stripping* voltamogram kestabilan BDD-AuNP dalam larutan arsen (III) $10 \mu\text{M}$



Gambar 4.39. Plot respon arus larutan arsen (III) $10 \mu\text{M}$ terhadap waktu pengukuran kestabilan pada BDD-AuNP



Gambar 4.40. Kurva % penurunan respon arus larutan arsen (III) $10 \mu\text{M}$ terhadap waktu pengukuran kestabilan pada BDD-AuNP

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Pada penelitian ini telah berhasil dibuat nanopartikel emas dengan ukuran sekitar 30 nm. Nanopartikel emas (AuNP) ini digunakan untuk memodifikasi permukaan elektroda karbon, dalam hal ini elektroda *glassy carbon* dan *boron-doped diamond* (BDD). Modifikasi permukaan elektroda karbon dengan nanopartikel emas dilakukan dengan teknik *self-assembly* dan dikarakterisasi secara elektrokimia menggunakan metode *anodic stripping voltammetry*. Hasil karakterisasi menunjukkan adanya puncak arus oksidasi As^{3+} pada elektroda karbon yang telah di modifikasi dengan nanopartikel emas, dimana puncak arus oksidasi ini tidak ditemui pada elektroda karbon yang belum di modifikasi dengan nanopartikel emas. Hal ini menunjukkan bahwa proses modifikasi elektroda karbon dengan nanopartikel emas berhasil dilakukan.

Dari hasil optimasi kondisi pengukuran arsen (III) pada elektroda karbon yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas (GC-AuNP dan BDD-AuNP) didapatkan waktu deposisi optimum 180 detik, potensial deposisi optimum -500 mV dan *scan rate* optimum 100 mV/s. Kelinieran respon arus terhadap konsentrasi arsen (III) pada GC-AuNP terjaga pada rentang konsentrasi 0 – 10 μM dengan nilai limit deteksi sebesar 13,128 ppb,

sedangkan pada BDD-AuNP kelinieran respon arus terjaga pada rentang konsentrasi 0 – 20 μM dengan nilai limit deteksi sebesar 4,642 ppb.

Presisi pengukuran respon arus terhadap larutan arsen (III) 10 μM sebanyak 20 kali pengulangan diperoleh sebesar 4,54 % (RSD) untuk GC-AuNP dan 2,93 % (RSD) untuk BDD-AuNP. Hasil pengujian kestabilan elektroda GC-AuNP dan BDD-AuNP selama satu minggu menunjukkan bahwa GC-AuNP lebih stabil dibandingkan BDD-AuNP. Hal ini ditunjukkan oleh nilai persen penurunan arus yang lebih signifikan pada BDD-AuNP dibandingkan pada GC-AuNP.

5.2 Saran

Pada penelitian ini ada beberapa hal yang perlu diperhatikan agar didapatkan hasil yang lebih maksimal. Distribusi nanopartikel emas pada permukaan elektroda sangat mempengaruhi sensitifitas hasil pengukuran. Oleh karena itu, untuk penelitian selanjutnya disarankan agar melakukan optimasi pada proses pembuatan nanopartikel emas yang akan dimodifikasikan ke permukaan elektroda, seperti melakukan variasi pada konsentrasi HAuCl_4 yang digunakan dan variasi pada pH larutan nanopartikel emas. Karakterisasi dengan SEM penting dilakukan untuk melihat gambar dan ukuran nanopartikel emas yang menempel pada permukaan elektroda, oleh karena itu perlu dicari alat SEM yang memiliki resolusi yang lebih baik. Selain itu disarankan juga untuk menggunakan variasi asam sebagai larutan

elektrolit pada pengukuran arsen agar dapat dipelajari mengenai efek penggunaan asam yang berbeda.

Perlu juga dipelajari mengenai efek kehadiran ion logam lain dalam deteksi arsen dan dicoba untuk diaplikasikan ke sampel nyata.



DAFTAR PUSTAKA

1. Bioremoval Logam Berat.
<http://wwwstd.ryu.titech.ac.jp/~indonesia/zoa/paper/html/papers/uhendrayatna.html>. 9 Januari 2008. pk. 14.30.
2. Ehsan, Majid., et.al. Electrochemical Determination of Arsenite Using a Gold Nanoparticle Modified Glassy Carbon Electrode and Flow Analysis. *Anal. Chem.* 2006, 78, 762-769.
3. Al-Nakib., et.al. Arsenic Detection by Nanogold/Conducting-Polymer-Modified Glassy Carbon Electrodes. *Journal of Applied Polymer Science.* 2007, 104, 1306-1311.
4. Aurelia, Inezia. 2005. *Studi Modifikasi Glassy Carbon dengan Teknik Elektrodeposisi Iridium Oksida untuk Aplikasi sebagai Elektroda Sensor Arsen (III)*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia. FMIPA UI.
5. Yang, Song and Greg M.Swain. Total Inorganic Arsenic Detection in Real Water Sample Using Anodic Stripping Voltammetry and a Gold-Coated Diamond Thin-Film Electrode. *Analytica Chimica Acta.* 2007, 593, 7-12.
6. Andrew O., Simm., et.al. a Comparison of Different Types of Gold-Carbon Composite Electrode for Detection of Arsenic. *Anal Bioanal Chem.* 2005, 381, 979-985.

7. Xuan, Dai., et.al. Anodic Stripping Voltametry of Arsenic (III) Using Gold Nanoparticle-Modified Electrode. *Anal. Chem.* 2004, 76,5924-5929.
8. Rosemary, Feeney and Samuel P. Kounaves. On-Site Analysis of Arsenic in Groundwater Using a Microfabricated Gold Ultramicroelectrode Array. *Anal. Chem.* 2000, 72, 2222-2228.
9. Forsberg, Gustaf., et.al. Determination of Arsenic by Anodic Stripping Voltammetry and Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. *Anal. Chem.* 1975, 47, 1586-1591.
10. Hua, Chi., et.al. Automated Determination of Total Arsenic in Sea Water by Flow Constant-Current Stripping Analysis with Gold Fibre Electrodes. *Analytica Chimica Acta.* 1987, 201, 263-268.
11. Kopanica, M and L. Novotny. Determination of Traces of Arsenic (III) by Anodic Stripping Voltammetry in Solutions, Natural Water and Biological Material. *Analytical Chimica Acta.* 1998, 368, 211-218.
12. Tribidasari A., Ivandini., et.al. Electrochemical Detection of Arsenic (III) Using Iridium-Implanted Boron-Doped Diamond Electrodes. *Anal. Chem.* 2006, 78, 6291-6298.
13. Tribidasari A., Ivandini., et.al. Construction of Gold Nanoparticles Array at Carbon Substrate by Self-Assembly Method for Sensor and Biosensor Applications (Research Proposal for Bangkok Meeting). 2008.

14. Ru-hai, Tian., et.al. Construction of Two-Dimensional Arrays Gold Nanoparticles Monolayer onto Boron-Doped Diamond Electrode Surfaces. *Chem. Mater.* 2006, 18, 939-945.
15. Pramasasti, Sisma. 2007. *Modifikasi Elektroda Emas dengan EDTA untuk Mengidentifikasi Ion Hg²⁺*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia. FMIPA-UI.
16. Wibowo, Rahmat. 2007. *Power Point Biosensor*. Departemen Kimia. FMIPA UI.
17. Wang, Joseph. 2000. *Analytical Electrochemistry*, 2nd edition. USA: A John Wiley and Sons , Inc.
18. Daisuke, Yamada., et al. Anodic Stripping Voltammetry of Inorganic Species of As³⁺ and As⁵⁺ at Gold-Modified Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2008, 615, 145-153.
19. Wibowo, Rahmat. 2007. *KSK Analisa II : Analisis Elektrokimia*. Departemen Kimia. FMIPA UI.
20. Tri A., Maria. 2006. *Modifikasi Glassy Carbon dan Grafit dengan Teknik elektrodposisi Iridium Oksida untuk Aplikasi sebagai Elektroda Sensor Merkuri*. Karya Utama Sarjan Kimia. Departemen Kimia. FMIPA-UI.
21. The Mysterious Allotropes of Carbon.
<http://www.dendritics.com/scale/c-allotropes.asp>. 14 Mei 2008.
pk. 19.00.

22. Structure of Graphite.

www.scifun.ed.ac.uk/.../graphite-layer.jpg. 14 Mei 2008.

pk. 19.40.

23. Structure of Diamond.

<http://newton.ex.ac.uk/.../sque/diamond/structure/>.

14 Mei 2008. pk. 20.00.

24. Buckyball.

<http://www.nanotech-now.com./nanotube-buckyball-sites.htm>.

14 Mei 2008. pk. 20.15.

25. Structure of Amorphous Carbon.

<http://vislab.uq.edu.au./research/carbon/images/nigel.gif>.

14 Mei 2008. pk. 20.30.

26. Irradiated of Suspended Carbon Nanotubes.

<http://beam.helsinki.fi./nanotubes/suspended/sub/bs.jpg>

14 Mei 2008. pk. 21.05.

27. Aplesiasfika, Haqiki. 2007. *Pengembangan Reaktor Fotokatalisis*

dengan Teknik Immobilisasi $TiO_2 @Au$ Nanopartikel dalam

Sistem Centrifugal Cylindrical Glass Cell (CCGC). Karya Utama

Sarjana Kimia. Departemen Kimia. FMIPA UI.

28. Arfiah, Yusri. 2006. *Studi Interaksi Nanopartikel Emas Termodifikasi*

Pada Self-Assembled Monolayer Elektroda Emas dengan

Voltametri Siklik. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen

Kimia. FMIPA-UI.

29. Yulizar, Yoki. 2004. *KSK Fisik IV : Kimia Nanopartikel Logam*.
Departemen Kimia. FMIPA UI.
30. Properties of Gold.
[http://www.gold.org/?phpsessid=433fcc66c588300963b770885f617336/discover/scienceand industry/properties of gold](http://www.gold.org/?phpsessid=433fcc66c588300963b770885f617336/discover/scienceand%20industry/properties%20of%20gold).
10 Januari 2008 pk. 15.00.
31. Arsen.
<http://cybermed.cbn.net.id/detil.asp?kategori=health&newsno=2935>. 9 Januari 2008. pk. 14.10.
32. Pencemaran Arsen.
www.freewebs.com/arsenpapdi/index.htm. 9 Januari 2008. pk. 14.00.
33. Mikroskop dan Teknologi Nano
[http://www.beritaiptek.com/zberita-beritaiptek-2006-04-05-Mikroskop-dan-Teknologi-Nano-\(1\).shtml](http://www.beritaiptek.com/zberita-beritaiptek-2006-04-05-Mikroskop-dan-Teknologi-Nano-(1).shtml). 14 Mei 2008. pk. 22.45.
34. Electron Microscopy
[http://www.fei.com/uploadedFiles/Documents/Content/2006_06AllYouWanted pb.pdf](http://www.fei.com/uploadedFiles/Documents/Content/2006_06AllYouWanted_pb.pdf). 14 Mei 2008. pk. 23.15.
35. Instrumentasi TEM
www.orgchem.ugent.be/.../PolymDup_pics equip.htm.
14 Mei 2008. pk. 22.10.

36. X-ray Fluorecence

<http://www.amptek.com/xrf.html>. 15 Mei 2008. pk. 19.10.

37. Scanning Electron Microscopy

www.mos.org/sln/SEM. 15 Mei 2008. pk. 19.40.

38. Scanning Electron Microscopy

www.steve.gb.com/image/sciense/scanning_electtron_microscopy.html. 15 Mei 2008. pk. 20.15.

39. Sherine O., Obare; Rachel E. Hollowell and Catherine J. Murphy.

Sensing Strategy for Lithium Ion Based on Gold Nanoparticles.

Langmuir. 2002, 18, 10407-10410.

40. Sabine, Szunerits., et.al. Direct Amination of Hydrogen-Terminated

Boron-Doped Diamond Surfaces. *Electrochemistry*

Communications. 2006, 8, 1185-1190.

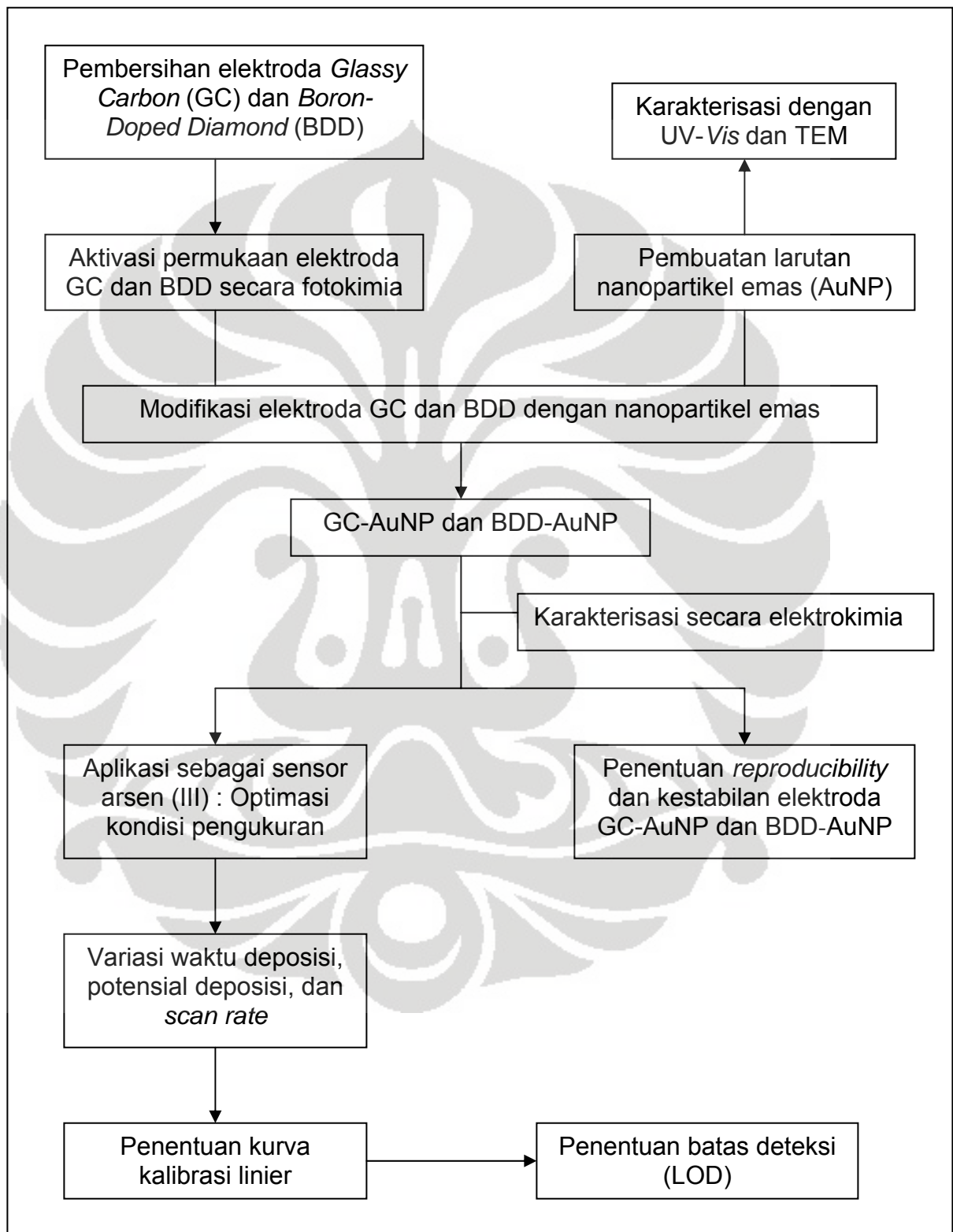
41. Liang, Wang., et.al. Voltametric Sensing of Uric Acid and Ascorbic

Acid with Poly (p-toluene sulfonic acid) Modified Electrode. *Int.*

J. Electrochem. Sci. 2006, 1, 334-342.



Lampiran 1. Skema Kerja Penelitian



Lampiran 2. Data karakterisasi larutan nanopartikel emas dengan spektrofotometer UV-Visible pada selang waktu tertentu

a. Data kestabilan nanopartikel emas terhadap waktu

Waktu (jam)	Absorbansi
0,0167	0,630
0,5	0,624
1	0,619
2	0,612
24	0,591
48	0,585
72	0,579
120	0,577
144	0,573
168	0,561

b. Data pergeseran λ maksimum nanopartikel emas terhadap waktu

Waktu (jam)	λ maksimum (nm)
0,0167	519
0,5	519
1	517
2	518
24	519
48	524
72	522
120	522
144	522
168	522

Lampiran 3. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi waktu deposisi

a. Elektroda GC-AuNP

Waktu deposisi (detik)	Arus (μM)
60	4,174
120	4,89
180	5,196
240	5,132
300	4,744
360	4,728
420	4,832
480	4,892

b. Elektroda BDD-AuNP

Waktu deposisi (detik)	Arus (μM)
60	6,964
120	8
180	8,778
240	8,828
300	8,988
360	8,934
420	8,845
480	8,951

Lampiran 4. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi potensial deposisi

a. Elektroda GC-AuNP

Potensial deposisi (mV)	Arus (μA)
-100	1,2407
-200	1,467
-300	2,808
-350	3,754
-400	4,596
-500	6,332
-600	4,323

b. Elektroda BDD-AuNP

Potensial deposisi (mV)	Arus (μA)
-100	2,192
-200	2,791
-300	4,989
-350	6,552
-400	8,433
-500	11,502
-600	5,644

Lampiran 5. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi *scan rate*

a. Elektroda GC-AuNP

Scan rate (mV/s)	Arus (μ A)
20	1,629
40	2,968
80	5,407
100	6,556
200	11,961
250	14,957
400	22,8618

b. Elektroda BDD-AuNP

Scan rate (mV/s)	Arus (μ A)
20	1,87
40	3,421
80	6,24
100	7,283
200	13,509
250	16,427
400	24,0422

Lampiran 6. Data tinggi arus penentuan kurva kalibrasi linier dan penentuan Batas deteksi (LOD)

a. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi konsentrasi arsen (III) pada GC-AuNP

Konsentrasi arsen (III) (μM)	Arus 1 (μA)	Arus 2 (μA)	Arus 3 (μA)	Arus rata-rata (μA)	standar deviasi
0	0,993	0,993	1,02	1,002	0,01559
1	1,517	1,568	1,48	1,522	0,04419
5	2,282	2,48	2,492	2,418	0,11793
10	3,416	3,833	4,112	3,787	0,35027
20	4,337	4,67	4,665	4,557	0,19083
40	4,897	5,133	5,338	5,123	0,22068
60	5,449	5,685	5,699	5,611	0,14047
80	5,36	5,643	5,717	5,573	0,18842
100	5,524	5,791	5,804	5,706	0,15804

b. Penentuan batas deteksi (LOD) pada GC-AuNP

Daerah kelinieran respon arus terhadap konsentrasi arsen (III)

Konsentrasi arsen (III) (μM)	Arus rata-rata (μA)
0	1,002
1	1,522
5	2,418
10	3,787

Daerah kelinieran respon arus diplot terhadap konsentrasi arsen (III), maka didapatkan persamaan garis :

$$Y = 0,2672 X + 1,1133$$

Batas deteksi / Limit deteksi (LOD) ditentukan dengan:

$$\text{LOD} = a + 3 S_0$$

dengan S_0 adalah standar deviasi untuk larutan uji tanpa arsen (III)

$$\text{LOD} = 1,1133 + 3 (0,01559)$$

$$\text{LOD} = 1,16007$$

LOD yang didapatkan ini kemudian di substitusikan sebagai nilai Y pada persamaan: $Y = 0,2672 X + 1,1133$

Sehingga didapatkan nilai limit deteksi pada $0,175037 \mu\text{M}$ (13,128 ppb)

c. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi konsentrasi

arsen (III) pada BDD-Au

Konsentrasi arsen (III) (μM)	Arus 1 (μA)	Arus 2 (μA)	Arus 3 (μA)	Arus rata-rata (μA)	standar deviasi
0	0,404	0,399	0,384	0,396	0,01041
1	1,013	1,01	1,065	1,029	0,03092
5	2,786	3,206	3,406	3,133	0,31644
10	5,646	6,276	6,63	6,184	0,49841
20	9,767	10,635	10,864	10,422	0,57869
40	11,321	11,772	11,935	11,676	0,31823
60	11,646	12,086	12,317	12,016	0,34113
80	11,952	12,448	12,597	12,332	0,33791
100	12,224	12,591	12,849	12,555	0,31421

d. Penentuan batas deteksi (LOD) pada BDD-AuNP

Daerah kelinieran respon arus terhadap konsentrasi arsen (III)

Konsentrasi arsen (III) (μM)	Arus rata-rata (μA)
0	0,396
1	1,029
5	3,133
10	6,184
20	10,422

Daerah kelinieran respon arus diplot terhadap konsentrasi arsen (III), maka didapatkan persamaan garis :

$$Y = 0,5045 X + 0,6005$$

Batas deteksi / Limit deteksi (LOD) ditentukan dengan:

$$LOD = a + 3 S_0$$

dengan S_0 adalah standar deviasi untuk larutan uji tanpa arsen (III)

$$LOD = 0,6005 + 3 (0,01041)$$

$$LOD = 0,63173$$

LOD yang didapatkan ini kemudian di substitusikan sebagai nilai Y pada persamaan: $Y = 0,5045 X + 0,6005$

Sehingga didapatkan nilai limit deteksi pada $0,06189 \mu\text{M}$ (4,642 ppb)

Lampiran 7. Data tinggi arus penentuan *reproducibility* elektroda

a. Elektroda GC-AuNP

Jumlah pengukuran	Arus (μA)
1	2,882
2	2,861
3	2,726
4	2,704
5	2,634
6	2,683
7	2,743
8	2,822
9	2,664
10	2,617
11	2,56
12	2,607
13	2,605
14	2,569
15	2,599
16	2,813
17	2,903
18	2,947
19	2,813
20	2,619

b. Elektroda BDD-AuNP

Jumlah pengukuran	Arus (μA)
1	5,415
2	5,52
3	5,717
4	5,673
5	5,872
6	5,884
7	5,844
8	5,738
9	5,798
10	5,713
11	5,757
12	5,682
13	5,612
14	5,55
15	5,43
16	5,432
17	5,499
18	5,324
19	5,53
20	5,544

% RSD dihitung dengan cara:

$$\% \text{ RSD} = (\text{Standar Deviasi} / \text{Arus rata-rata}) \times 100 \%$$

Untuk GC-AuNP:

$$\begin{aligned} \% \text{ RSD} &= (0,1234 / 2,7202) \times 100 \% \\ &= 4,54 \% \end{aligned}$$

Untuk BDD-AuNP:

$$\begin{aligned} \% \text{ RSD} &= (0,1648 / 5,6267) \times 100 \% \\ &= 2,93 \% \end{aligned}$$

Lampiran 8. Data tinggi arus pengujian kestabilan elektroda

a. Elektroda GC-AuNP

Waktu	Arus (μA)	% penurunan arus
Hari ke-1	2,882	0
Hari ke-2	2,868	0,48
Hari ke-3	2,873	0,32
Hari ke-4	2,895	0,45
Hari ke-5	2,841	1,42
Hari ke-6	2,8	2,85

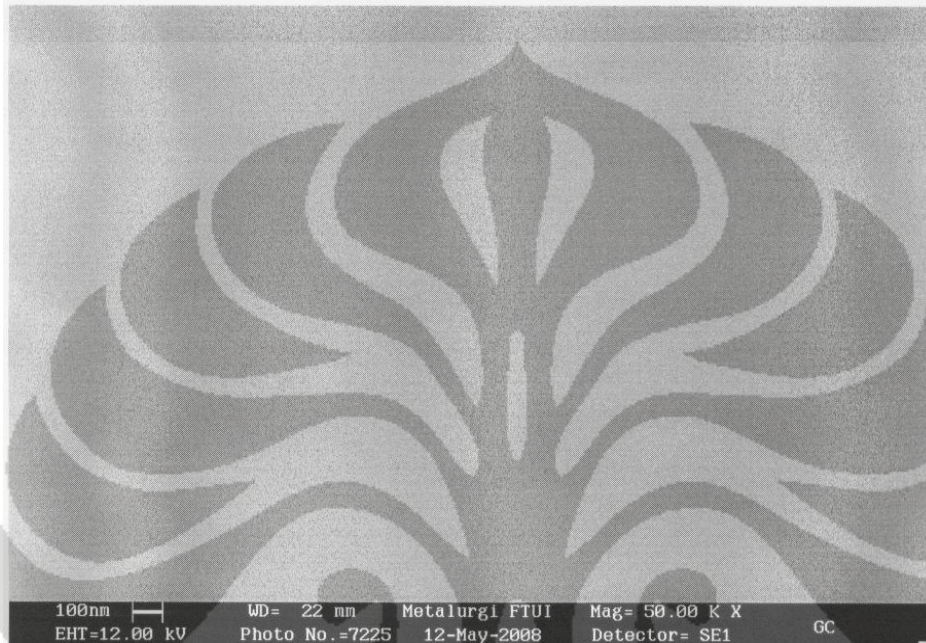
b. Elektroda BDD-AuNP

Waktu	Arus (μA)	% penurunan arus
Hari ke-1	5,415	0
Hari ke-3	5,219	3,61
Hari ke-4	5,048	6,77
Hari ke-5	4,47	17,45
Hari ke-6	4,286	20,84

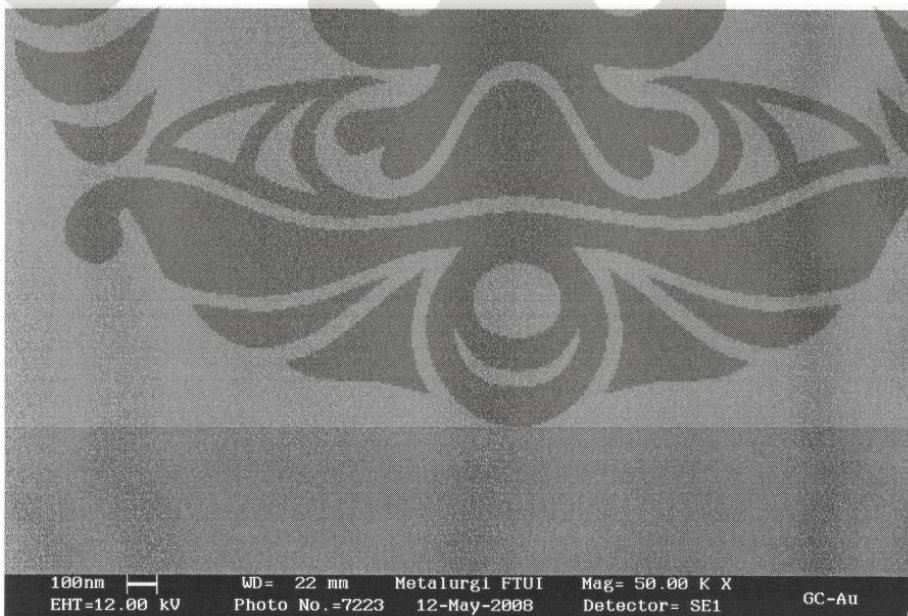
Lampiran 9. Hasil foto SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

nanopartikel emas pada permukaan elektroda karbon

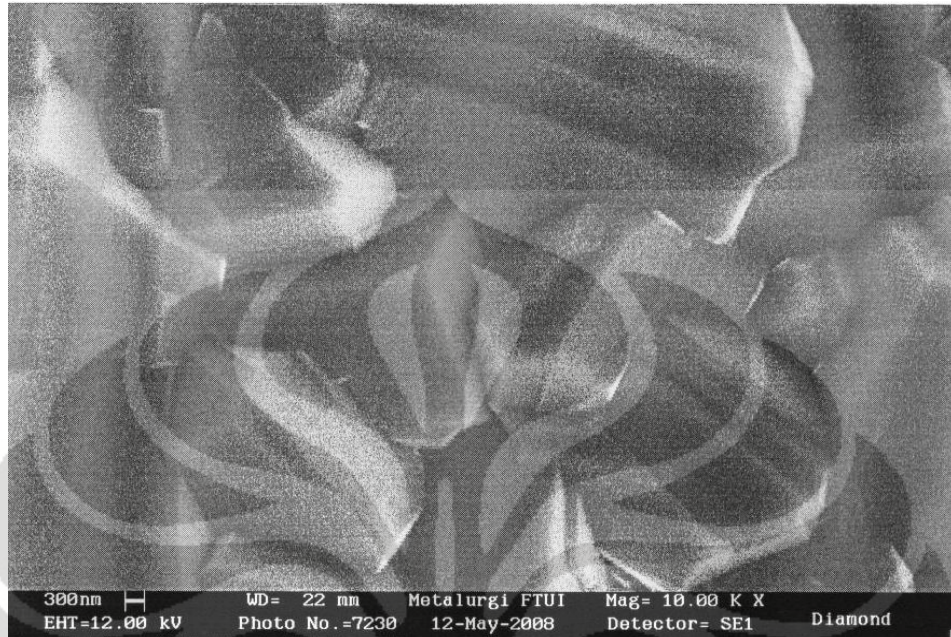
a. GC bare



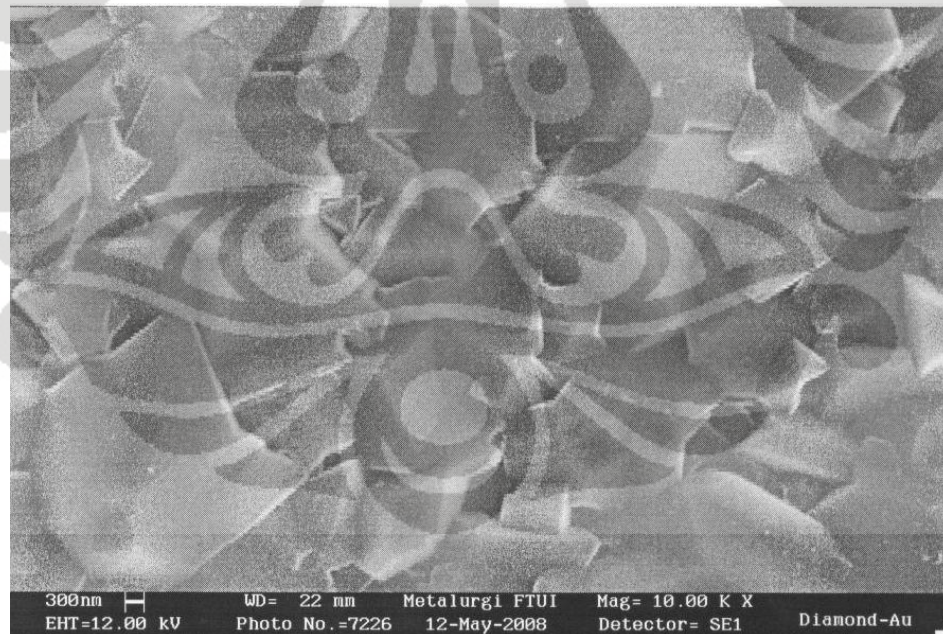
b. GC-AuNP



c. BDD bare

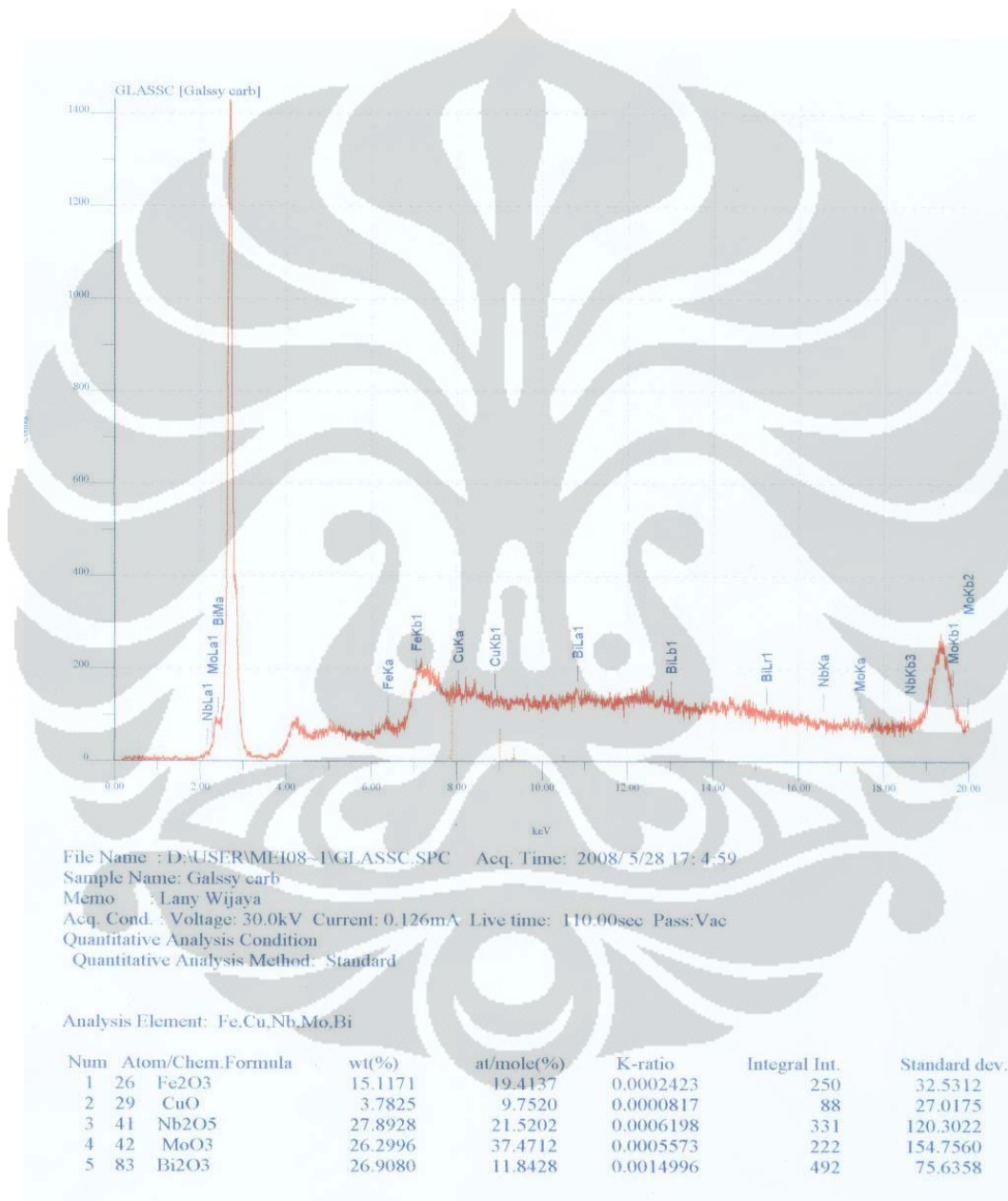


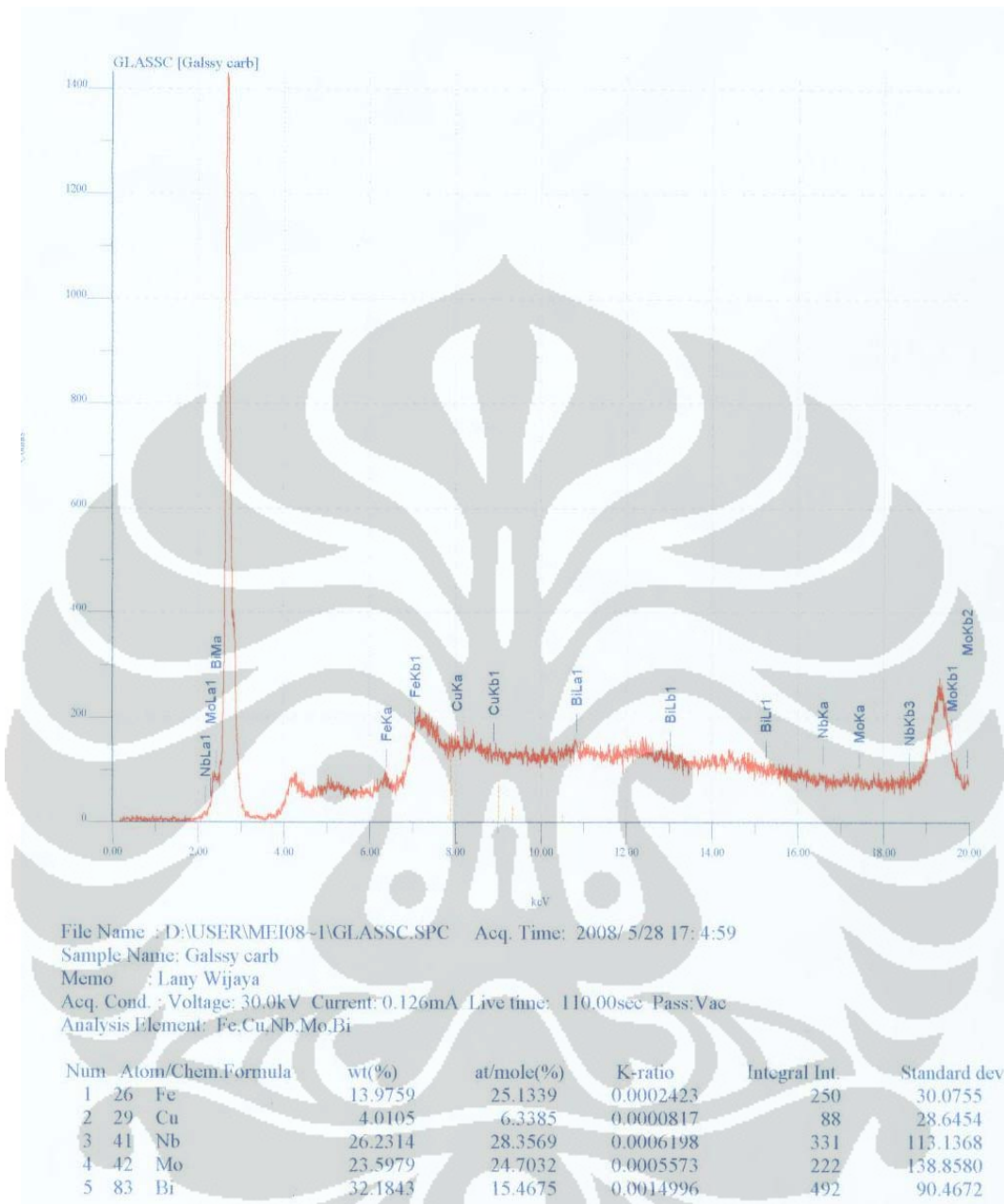
d. BDD-AuNP



Lampiran 10. Hasil Karakterisasi XRF (*X-ray Fluorecence*) nanopartikel emas pada permukaan elektroda karbon

a. GC- AuNP





b. BDD-AuNP

