



UNIVERSITAS INDONESIA

***ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY PADA As(III) DAN As(V)
DENGAN ELEKTRODA GLASSY CARBON DAN SCREEN PRINTED
ELECTRODE TERMODIFIKASI NANOPARTIKEL EMAS***

SKRIPSI

**RANIA UMAR
0806326903**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI S1 KIMIA
DEPOK
JANUARI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

***ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY PADA As(III) DAN As(V)
DENGAN ELEKTRODA GLASSY CARBON DAN SCREEN PRINTED
ELECTRODE TERMODIFIKASI NANOPARTIKEL EMAS***

SKRIPSI


Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana

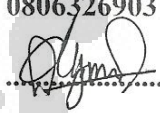
**RANIA UMAR
0806326903**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI S1 KIMIA
DEPOK
JANUARI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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



Nama : Rania Umar
NPM : 0806326903
Tanda Tangan : 
Tanggal : 10 Januari 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Rania Umar
NPM : 0806326903
Program Studi : S1 Kimia
Judul Skripsi : *Anodic Stripping Voltammetry* pada As(III) dan As(V) dengan Elektroda *Glassy Carbon* dan *Screen Printed Electrode* Termodifikasi Nanopartikel Emas

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Ivandini Tribidasari A, M.Si.

()

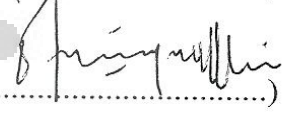
Pembimbing : Dr. Endang Saepudin

()

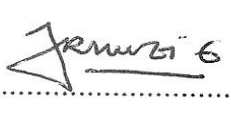
Penguji : Dra. Susilowati Hadisusilo, M.Sc.

()

Penguji : Dr. Yoki Yulizar

()

Penguji : Dr. Jarnuzi Gunlazuardi

()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 10 Januari 2012

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT, karena atas rahmat dan karunia-Nya akhirnya penulis dapat menyelesaikan penelitian serta penulisan skripsi ini tepat pada waktunya. Penulisan skripsi yang berjudul “*Anodic Stripping Voltammetry* pada As(III) dan As(V) dengan Elektroda *Glassy Carbon* dan *Screen Printed Electrode* Termodifikasi Nanopartikel Emas” ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains Departemen Kimia pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia.

Pada kesempatan ini, penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada pihak-pihak yang telah banyak membantu penulis selama perkuliahan dan penelitian serta dalam penyusunan skripsi ini, yaitu kepada:

1. Ibu Dr. Ivandini Tribidasari A, M.Si. selaku Pembimbing I dan Pembimbing Akademis serta Bapak Dr. Endang Saepudin selaku Pembimbing II atas keikhlasan dan kesabaran dalam memberikan ilmunya, meluangkan waktu untuk membimbing, memberikan saran, arahan dan diskusi yang membantu penulis dalam pelaksanaan penelitian dan penulisan skripsi ini.
2. Bapak Dr. Ridla Bakri selaku Ketua Departemen Kimia FMIPA UI.
3. Ibu Dr. rer. nat. Widajanti Wibowo selaku ketua Tim KBI Kimia Fisik, Ibu Ir. Widyastuti Samadi selaku Koordinator Pendidikan, Ibu Dra. Tresye Utari selaku Koordinator Penelitian, Bapak Dr. Ir. Antonius Herry Cahyana selaku Manajer Laboratorium Penelitian, dan Bapak Drs. Sunardi selaku Manajer Instrumentasi yang telah memberikan bantuan selama penelitian.
4. Ibu Susilowati Hadisusilo, M.Sc., Bapak Dr. Yoki Yulizar, dan Bapak Dr. Jarnuzi Gunlazuardi selaku penguji yang telah memberi masukan dalam perbaikan skripsi ini.
5. Bapak dan Ibu dosen Departemen Kimia FMIPA UI yang telah memberikan begitu banyak ilmu yang bermanfaat.

6. Aryo, atas waktu, tenaga, dan dukungan yang telah diberikan selama ini.
7. Ochi, Merry, dan Adi, atas ilmu, kasih sayang, dan kebersamaan yang tak pernah terlupakan.
8. Mba Ina, Mba Cucu, Mas Hedi, Babeh Sutrisno, Ka Iman, Bapak Marji, Mas Hadi, Mba Ema, Mba Tri, Mba Elva, Pak Amin, Pak Kiri dan Pak Soleh, atas doa, kesabaran dan kebaikannya selama ini.
9. Ka Puji, Ka Rispa, Ka Rasyid, Ka Zora, Ka Daniel, Ka Dio dan staf lab afiliasi yang lain atas bantuannya dalam hal instrumentasi.
10. Teman-teman penelitian, Merry, Ochi, Mumu, Jessica, Ocha, Icha, Dea, Lina, Rasti, Vivi, Sania, Bimmo, Asef, Yogi, Mila, Laras, Dinda, Kaka senior (Sonia, Narita, Rani, Ikor, Riri, Widi, Rohman, Wahyu, Sabil, Reka, Yuliga, Savitri, Ardila, Rafi, Rosa, Kezia, Santi, Hesti, Sisil, Echi, Fitri, Mita, Atur, Tio, Adi, Firman, Hanum, Widya, Putri, Bibah, Adli, Yomi, Uchi), Ibu Nurlita, Pak Nirwan, Elsa, dan Pak Cholid yang telah membantu dan memberikan dukungan.
11. Kakakku Lisa Umar dan Pamanku Saleh Umar serta seluruh keluarga besarku atas doa, dukungan, dan bantuannya selama ini.
12. Teman-teman yang lain, Linyo, Disa, Tina, Mita, Mika, Amalia, Farid, Nisa, Ozy, Inna, Sari, Vina(K&Y), Rina, Rendi, Anthony, Dewi, Daniel, Pandu, Decil dan semua angkatan 2008 yang tidak disebutkan namanya, atas kebersamaan yang sangat berkesan selama ini. Kaka senior (Yulinar, Eno, Nany, Dewi, Rindu, Santi, Andi), teman-teman angkatan 2009, 2010, dan 2011 serta semua pihak yang tidak penulis sebutkan namanya.

Walaupun demikian, penulis menyadari bahwa di dalam skripsi ini masih terdapat banyak kekurangan dan belum dikatakan sempurna, oleh karena itu dengan segala kerendahan hati penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun. sebagai masukan dari para pembaca yang bersifat ingin pembuatan skripsi di waktu yang akan datang bisa lebih baik lagi. Semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi siapa saja yang ingin membacanya.

Penulis

2012

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

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

Nama : Rania Umar
NPM : 0806326903
Program Studi : S1 Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis Karya : Skripsi

demikian pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul:

"Anodic Stripping Voltammetry pada As(III) dan As(V) dengan Elektroda Glassy Carbon dan Screen Printed Electrode Termodifikasi Nanopartikel Emas"

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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 10 Januari 2012

Yang menyatakan



(Rania Umar)

ABSTRAK

Nama : Rania Umar
Program Studi : Kimia
Judul : *Anodic Stripping Voltammetry* pada As(III) dan As(V) dengan Elektroda *Glassy Carbon* dan *Screen Printed Electrode* Termodifikasi Nanopartikel Emas

Deteksi adanya As(III) dan As(V) dapat dilakukan dengan metode *anodic stripping voltammetry*. Elektroda pembanding berupa Ag/AgCl, elektroda pendukung berupa kawat platina, dan elektroda kerja yang digunakan merupakan elektroda *glassy carbon* dan *screen printed electrode* termodifikasi nanopartikel emas. Modifikasi kedua elektroda ini dengan nanopartikel emas dilakukan melalui teknik *self-assembly* menggunakan NH_4OH sebagai aktivator. Nanopartikel emas dibuat dengan cara mereduksi HAuCl_4 yang telah mengandung sitrat menggunakan pereduksi NaBH_4 . Kehadiran sitrat berguna untuk menstabilkan ukuran nanopartikel emas yang terbentuk. Karakterisasi dengan PSA menunjukkan ukuran nanopartikel emas sekitar 8-11 nm. Pada penelitian ini telah dilakukan modifikasi elektroda *glassy carbon* dan *screen printed electrode* dengan nanopartikel emas serta dilakukan pengujian terhadap larutan As(III) dan As(V). Hasil pengukuran larutan As(III) dan As(V) menggunakan *screen printed electrode* termodifikasi nanopartikel emas (SPE-AuNP) belum menunjukkan adanya puncak arus oksidasi. Sebaliknya, pengukuran menggunakan elektroda *glassy carbon* termodifikasi nanopartikel emas (GC-AuNP) memperlihatkan adanya puncak arus oksidasi. Respon arus terhadap As(III) pada elektroda GC-AuNP menunjukkan linearitas yang baik ($r^2=0,996$) pada rentang konsentrasi 5-80 μM . Demikian juga untuk As(V) pada rentang konsentrasi 10-100 μM ($r^2=0,995$). Hal ini menunjukkan bahwa elektroda GC-AuNP dapat digunakan sebagai elektroda kerja menggantikan elektroda Au *bare*.

Kata Kunci : *glassy carbon, screen printed electrode, anodic stripping voltammetry, nanopartikel emas, arsen.*
xiv + 93 halaman : 50 gambar; 3 Tabel; 8 Lampiran
Daftar Pustaka : 43 (1974-2011)

ABSTRACT

Name : Rania Umar
Study Program : Chemistry
Title : Anodic Stripping Voltammetry of As(III) and As(V) on gold nanoparticle-modified Glassy Carbon and Screen Printed Electrodes

Detection of arsenic in the form of As(III) and As(V) can be done by anodic stripping voltammetry method. The reference electrode used is Ag/AgCl, with platinum counter electrode, and as a working electrode glassy carbon and screen printed electrodes modified with gold nanoparticle were used. Modification of both working electrode was conducted through self-assembly technique in which gold nanoparticle is attached to the surface of the electrode activated by NH_4OH . Gold nanoparticle was synthesized by reduction of HAuCl_4 using NaBH_4 in the presence of citrate. Citrate is used to prevent aggregation of gold nanoparticles. PSA characterization indicates that the size of gold nanoparticles are 8-11 nm. In this study, we investigate the possibility of modified glassy carbon electrode with gold nanoparticle to analyze As(III) and As(V). The determination of As(III) and As(V) using gold nanoparticle-modified screen printed electrode (SPE-AuNP) did not show the current oxidation peak. On the other hand, the gold nanoparticle-modified glassy carbon electrode (GC-AuNP) show current oxidation peak when used to analyze As(III) and As(V). Current response for the concentration of As(III) on GC-AuNP electrode gives linear response in the range of 5-80 μM ($r^2=0,996$) whereas for As(V) in the range 10-100 μM ($r^2=0,995$). This indicates that GC-AuNP electrode can replace the Au bare as a working electrode.

Keywords : glassy carbon, screen printed electrode, anodic stripping voltammetry, gold nanoparticle, arsen.
xiv + 93 pages : 50 figures; 3 tables; 8 appendix
Bibliography : 43 (1974-2011)

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS.....	vi
ABSTRAK	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Penelitian Terkait	4
1.3 Perumusan Masalah	5
1.4 Hipotesis.....	5
1.5 Tujuan Penelitian	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1 Sensor.....	6
2.1.1 Sensor Kimia	7
2.2 Elektrokimia.....	10
2.2.1 Voltametri.....	12
2.2.1.1 <i>Anodic Stripping Voltammetry</i>	13
2.3 Karbon.....	14
2.3.1 Elektroda Karbon.....	16
2.3.1.1 <i>Glassy Carbon Electrode</i>	16
2.3.1.2 <i>Screen Printed Electrode</i>	17
2.4 Emas.....	17
2.4.1 Nanopartikel Emas	18
2.5 Arsen	19
2.6 Spektrofotometer Ultra Violet-Visible	20
2.7 <i>Scanning Electron Microscope (SEM)</i>	21
BAB III METODE PENELITIAN	23
3.1 Bahan dan Peralatan	23
3.1.1 Bahan.....	23
3.1.2 Peralatan.....	23
3.2 Prosedur Kerja.....	24
3.2.1 Pembuatan Larutan	24
3.2.1.1 Pembuatan Larutan Stok HCl 0,1 M.....	24
3.2.1.2 Pembuatan Larutan Stok As(III) 1000µM	24
3.2.1.3 Pembuatan Larutan Uji As(III)	24

3.2.1.4	Pembuatan Larutan Stok As(V) 1000 μ M	25
3.2.1.5	Pembuatan Larutan Uji As(V)	25
3.2.1.6	Koloid Nanopartikel Emas.....	25
3.2.1.6.1	Pembuatan Larutan Stok H _{Au} Cl ₄ 0,01 M.....	25
3.2.1.6.2	Pembuatan Larutan Natrium sitrat 0,1 M.....	25
3.2.1.6.3	Pembuatan Larutan NaBH ₄ 0,1 M.....	26
3.2.1.6.4	Pembuatan Koloid Nanopartikel Emas.....	26
3.2.2	Karakterisasi Koloid Nanopartikel Emas.....	26
3.2.2.1	Karakterisasi dengan Spektrofotometer UV-Visible.....	26
3.2.2.2	Karakterisasi dengan <i>Particle Size Analyzer</i> (PSA)	26
3.2.3	Elektroda <i>Glassy Carbon</i> Termodifikasi Nanopartikel Emas	27
3.2.3.1	Pembersihan Elektroda <i>Glassy Carbon</i>	27
3.2.3.2	Aktivasi Permukaan Elektroda <i>Glassy Carbon</i>	27
3.2.3.3	Modifikasi Elektroda <i>Glassy Carbon</i> dengan Nanopartikel Emas.....	27
3.2.3.4	Karakterisasi Nanopartikel Emas pada Permukaan Elektroda <i>Glassy Carbon</i> dengan <i>Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray</i> (SEM-EDX)	27
3.2.3.5	Karakterisasi <i>Glassy Carbon</i> Termodifikasi Nanopartikel Emas (GC-AuNP) Secara Kimia dengan Potensiostat.....	28
3.2.4	<i>Screen Printed Electrode</i> (SPE) Termodifikasi Nanopartikel Emas	28
3.2.4.1	Pembuatan <i>Screen Printed Electrode</i> (Dicetak dengan Printer).....	28
3.2.4.2	Pembuatan <i>Screen Printed Electrode</i> (dengan Tinta Digital Inkjet Printer Canon Pixma ip2770)	29
3.2.4.3	Pembuatan <i>Screen Printed Electrode</i> (Pasta Karbon) ..	29
3.2.4.4	Karakterisasi Ketiga Macam SPE Secara Elektrokimia dengan Potensiostat	30
3.2.5	Pengujian Elektroda <i>Glassy Carbon</i> Termodifikasi Nanopartikel Emas sebagai Sensor As(III) dan As(V)	30
3.2.5.1	Penentuan Kurva Kalibrasi Linear untuk As(III).....	30
3.2.5.2	Penentuan Batas Deteksi As(III).....	30
3.2.5.3	Penentuan Kurva Kalibrasi Linear As(V).....	31
3.2.5.4	Penentuan Batas Deteksi As(V).....	31
3.2.5.5	Penentuan <i>Reproducibility</i> Elektroda <i>Glassy Carbon</i> yang Telah Dimodifikasi dengan Nanopartikel Emas ..	31
3.2.5.6	Pengujian Kestabilan Elektroda <i>Glassy Carbon</i> yang Telah Dimodifikasi dengan Nanopartikel Emas	32
3.2.5.7	Membandingkan Performa Elektroda Kerja <i>Glassy Carbon</i> Termodifikasi Nanopartikel Emas (GC-AuNP) dengan Elektroda Au <i>Bare</i> sebagai Sensor As(III) dan As(V).....	32
BAB IV	HASIL DAN PEMBAHASAN.....	33
4.1	Pembuatan Koloid Nanopartikel Emas	33
4.2	Karakterisasi Koloid Nanopartikel Emas.....	34

4.2.1	Karakterisasi dengan Spektrofotometer UV-Visible.....	34
4.2.2	Karakterisasi dengan <i>Particle Size Analyzer</i> (PSA).....	37
4.3	Elektroda Karbon Termodifikasi Nanopartikel Emas.....	38
4.3.1	Pembersihan Elektroda <i>Glassy Carbon</i>	38
4.3.2	Aktivasi Permukaan Elektroda <i>Glassy Carbon</i>	39
4.3.3	Modifikasi Elektroda <i>Glassy Carbon</i> dengan Nanopartikel Emas	40
4.3.4	Karakterisasi Nanopartikel Emas pada Permukaan Elektroda <i>Glassy Carbon</i> dengan <i>Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray</i> (SEM-EDX)	40
4.3.5	Karakterisasi Nanopartikel Emas pada Permukaan <i>Glassy Carbon</i> Secara Elektrokimia dengan Potensiostat	41
4.4	<i>Screen Printed Electrode</i> (SPE) Termodifikasi Nanopartikel Emas	44
4.4.1	Pembuatan <i>Screen Printed Electrode</i> (Dicetak dengan Printer) dan Modifikasinya dengan Nanopartikel Emas	44
4.4.2	Pembuatan <i>Screen Printed Electrode</i> (dengan Tinta Digital Inkjet Printer Canon Pixma ip2770) dan Modifikasinya dengan Nanopartikel Emas	45
4.4.3	Pembuatan <i>Screen Printed Electrode</i> (Pasta Karbon) dan Modifikasinya dengan Nanopartikel Emas.....	46
4.5	Aplikasi Elektroda <i>Glassy Carbon</i> Termodifikasi Nanopartikel Emas sebagai Sensor As(III) dan As(V)	49
4.5.1	Penentuan Kurva Kalibrasi Linear untuk As(III).....	50
4.5.2	Penentuan Batas Deteksi As(III).....	55
4.5.3	Penentuan <i>Reproducibility</i> Elektroda GC-AuNP dengan Larutan As(III)	56
4.5.4	Pengujian Kestabilan Elektroda GC-AuNP dengan Larutan As(III)	57
4.5.5	Penentuan Kurva Kalibrasi Linear As(V).....	58
4.5.6	Penentuan Batas Deteksi As(V).....	63
4.5.7	Penentuan <i>Reproducibility</i> Elektroda GC-AuNP dengan Larutan As(V)	63
4.5.8	Pengujian Kestabilan Elektroda GC-AuNP dengan Larutan As(V)	65
4.5.9	Membandingkan Performa Elektroda Kerja GC-AuNP dengan Au <i>Bare</i> sebagai Sensor As(III) dan As(V).....	67
BAB V	KESIMPULAN DAN SARAN	68
5.1	Kesimpulan	68
5.2	Saran	69
	DAFTAR PUSTAKA	70
	LAMPIRAN	75

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Skema jalur kerja sensor.....	6
Gambar 2.2	Skema sensor kimia.....	8
Gambar 2.3	(a) Elektroda kerja emas dan <i>glassy carbon</i> (b) <i>screen printed electrode</i> (c) elektroda pembanding Ag/AgCl di sebelah kiri dan elektroda pendukung platina di sebelah kanan.....	11
Gambar 2.4	Ilustrasi proses yang terjadi dalam metode <i>anodic stripping voltammetry</i>	13
Gambar 2.5	Instrumen potensiostat.....	14
Gambar 2.6	Rangkaian sel yang digunakan.....	14
Gambar 2.7	Jenis-jenis alotrop karbon.....	15
Gambar 2.8	<i>Screen printed electrode</i>	17
Gambar 2.9	Berbagai warna koloid nanopartikel emas berdasarkan ukuran partikelnya.....	19
Gambar 2.10	Gambar spektrum UV-Visible.....	20
Gambar 2.11	Instrumen SEM.....	22
Gambar 3.1	Pola <i>screen printed electrode</i>	28
Gambar 4.1	(a) Larutan H ₂ AuCl ₄ (b) Koloid nanopartikel emas.....	34
Gambar 4.2	Kurva pengukuran panjang gelombang maksimum koloid nanopartikel emas dengan spektrofotometer UV-Visible.....	35
Gambar 4.3	Kurva pengujian kestabilan koloid nanopartikel emas dengan spektrofotometer UV-Visible.....	36
Gambar 4.4	Kurva hubungan absorbansi terhadap waktu.....	36
Gambar 4.5	Kurva hubungan panjang gelombang maksimum terhadap waktu.....	37
Gambar 4.6	Perubahan warna yang terjadi pada koloid nanopartikel emas seiring lamanya waktu penyimpanan.....	37
Gambar 4.7	Kurva hasil karakterisasi ukuran nanopartikel emas menggunakan <i>particle size analyzer</i> (PSA).....	38
Gambar 4.8	Pembersihan elektroda <i>glassy carbon</i> secara fisika dengan <i>sonicator</i> Branson 2510.....	39
Gambar 4.9	Aktivasi permukaan elektroda <i>glassy carbon</i> secara fotokimia menggunakan sinar UV ($\lambda=254$ nm).....	39
Gambar 4.10	Ilustrasi proses modifikasi permukaan elektroda <i>glassy carbon</i> dengan nanopartikel emas.....	40
Gambar 4.11	Hasil foto SEM-EDX perbesaran 5000x, 20kV pada (a) permukaan elektroda <i>glassy carbon</i> tanpa modifikasi nanopartikel emas (b) permukaan elektroda <i>glassy carbon</i> dengan modifikasi nanopartikel emas.....	41
Gambar 4.12	<i>Stripping</i> voltamogram Au <i>bare</i> untuk larutan uji HCl 0,1 M (a) tanpa As(III) 20 μ M dan (b) dengan adanya As(III) 20 μ M.....	42
Gambar 4.13	<i>Stripping</i> voltamogram GC-AuNP untuk larutan uji	

	HCl 0,1 M (a) tanpa As(III) 20 μ M dan (b) dengan adanya As(III) 20 μ M	42
Gambar 4.14	<i>Stripping</i> voltamogram Au <i>bare</i> untuk larutan uji HCl 0,1 M (a) tanpa As(V) 20 μ M dan (b) dengan adanya As(V) 20 μ M	43
Gambar 4.15	<i>Stripping</i> voltamogram GC-AuNP untuk larutan uji HCl 0,1 M (a) tanpa As(V) 20 μ M dan (b) dengan adanya As(V) 20 μ M	43
Gambar 4.16	<i>Screen printed electrode</i>	44
Gambar 4.17	Pengukuran larutan As(III) menggunakan SPE-AuNP pada berbagai konsentrasi	45
Gambar 4.18	SPE dari karbon <i>powder</i> dengan berbagai pelarut	47
Gambar 4.19	Kurva pengukuran larutan As(III) dengan elektroda Au <i>bare</i> pada berbagai konsentrasi	51
Gambar 4.20	Kurva respon arus terhadap konsentrasi larutan As(III) pada elektroda Au <i>bare</i>	52
Gambar 4.21	Kurva kalibrasi As(III) pada elektroda Au <i>bare</i>	52
Gambar 4.22	Kurva pengukuran larutan As(III) dengan elektroda GC-AuNP pada berbagai konsentrasi	53
Gambar 4.23	Kurva respon arus terhadap konsentrasi larutan As(III) pada elektroda GC-AuNP	54
Gambar 4.24	Kurva kalibrasi As(III) pada elektroda GC-AuNP	54
Gambar 4.25	<i>Stripping</i> voltamogram larutan As(III) 20 μ M sebanyak 18 kali pengukuran menggunakan elektroda GC-AuNP	56
Gambar 4.26	Kurva respon arus larutan As(III) 20 μ M terhadap jumlah pengukuran pada elektroda GC-AuNP	57
Gambar 4.27	Kurva kestabilan elektroda GC-AuNP terhadap larutan As(III) 20 μ M	58
Gambar 4.28	Kurva respon arus larutan As(III) 20 μ M terhadap waktu pengukuran	58
Gambar 4.29	Kurva pengukuran larutan As(V) dengan elektroda Au <i>bare</i> pada berbagai konsentrasi	59
Gambar 4.30	Kurva respon arus terhadap konsentrasi larutan As(V) pada elektroda Au <i>bare</i>	60
Gambar 4.31	Kurva kalibrasi As(V) pada elektroda Au <i>bare</i>	60
Gambar 4.32	Kurva pengukuran As(V) dengan elektroda GC-AuNP pada berbagai konsentrasi	61
Gambar 4.33	Kurva respon arus terhadap konsentrasi larutan As(V) pada elektroda GC-AuNP	62
Gambar 4.34	Kurva kalibrasi As(V) pada elektroda GC-AuNP	62
Gambar 4.35	<i>Stripping</i> voltamogram larutan As(V) 20 μ M sebanyak 18 kali pengukuran menggunakan elektroda GC-AuNP	64
Gambar 4.36	Kurva respon arus larutan As(V) 20 μ M terhadap jumlah pengukuran pada elektroda GC-AuNP	64
Gambar 4.37	Kurva kestabilan elektroda GC-AuNP terhadap larutan As(V) 20 μ M	65
Gambar 4.38	Kurva respon arus larutan As(V) 20 μ M terhadap waktu pengukuran	66

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1	Hasil voltamogram berbagai jenis SPE	47
Tabel 4.2	Pengamatan berbagai jenis SPE	48
Tabel 4.3	Perbandingan kinerja dua elektroda kerja pada pengukuran As(III) dan As(V)	67

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1	Bagan alur kerja penelitian	75
Lampiran 2	Proses modifikasi elektroda <i>glassy carbon</i> dengan nanopartikel emas	76
Lampiran 3	Data karakterisasi koloid nanopartikel emas dengan spektrofotometer UV-Visible (Shimadzu)	77
Lampiran 4	Data karakterisasi koloid nanopartikel emas dengan <i>particle size analyzer</i> (PSA)	79
Lampiran 5	Data karakterisasi nanopartikel emas pada permukaan elektroda <i>glassy carbon</i> dengan <i>scanning electron microscope-energy dispersive X-ray</i> (SEM-EDX)	80
Lampiran 6	Data tinggi arus puncak oksidasi pada penentuan kurva kalibrasi linear dan penentuan batas deteksi (LOD)	82
Lampiran 7	Data tinggi arus pada penentuan <i>reproducibility</i> elektroda <i>glassy carbon</i> termodifikasi nanopartikel emas dengan larutan uji As(III) dan As(V) 20 μM	90
Lampiran 8	Data tinggi arus pada pengujian kestabilan elektroda <i>glassy carbon</i> termodifikasi nanopartikel emas	93

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Salah satu isu besar dalam pengembangan IPTEK dan Industri di berbagai belahan dunia saat ini adalah permasalahan yang berkenaan dengan isu lingkungan hidup. Isu ini menyangkut bagaimana kondisi lingkungan yang ada pada saat ini dapat terus terkontrol sehingga tidak berbahaya bagi manusia maupun makhluk hidup lainnya. Permasalahan ini mengemuka ketika para peneliti mendapati bahwa tingkat pencemaran akibat berbagai kegiatan industri dan rumah tangga sudah mencapai ambang batas yang membahayakan. Dengan semakin meningkatnya isu lingkungan ini, tidak mengherankan jika di negara-negara industri, penelitian tentang kesehatan lingkungan menjadi penelitian yang mendapat perhatian utama di samping energi dan jaringan informasi.

Arsen merupakan salah satu pencemar logam berat yang banyak ditemukan di dalam air dan tanah. Arsen terdistribusi di alam baik dalam bentuk arsen organik maupun anorganik. Pencemaran arsen di lingkungan dipandang cukup serius, karena tingkat toksisitasnya yang sangat tinggi terhadap organisme hidup. Toksisitas akibat arsen biasanya menimbulkan gangguan pada sistem pernapasan, sistem sirkulasi dan sistem reproduksi. Keracunan arsen akut dapat menimbulkan gejala muntaber disertai darah, disusul dengan koma dan apabila dibiarkan dapat menyebabkan kematian. Penyakit kronik yang disebabkan oleh paparan arsen di antaranya yaitu anorexia, mual, diare atau konstipasi, pendarahan pada ginjal dan kanker kulit. Arsen juga dapat menimbulkan iritasi, alergi dan cacat bawaan. (Idaman, 2008)

Banyaknya dampak dari paparan arsen menyebabkan dibuatnya suatu tetapan tentang nilai ambang batas maksimum kadar arsen dalam sumber air minum. Menurut peraturan menteri kesehatan RI Nomor 492/Menkes/Per/IV/2010 tanggal 29 April 2010, kadar maksimum arsen yang diperbolehkan dalam sumber air minum adalah sebesar 10 µg/L (ppb). Hal ini sesuai dengan tetapan

yang dibuat oleh World Health Organization (WHO) dan US Environmental Protection Agency (EPA). (WHO, 2011; EPA, 2006)

Banyak metode yang digunakan untuk mendeteksi keberadaan senyawa arsen dalam sampel air, di antaranya menggunakan *atomic absorption spectrometry* (AAS), *atomic fluorescence spectrometry* (AFS), *inductively coupled plasma-mass spectrometry* (ICP-MS), *inductively coupled plasma-optical emission spectrometry* (ICP-OES), *high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry* (HPLC-ICPMS), metode elektroanalisis, serta analisis aktivasi neutron. Penentuan adanya arsen dengan metode AAS, AFS, ICP-OES/MS, dan HPLC-ICPMS dilaporkan memiliki limit deteksi yang baik, tetapi penggunaan instrumen seperti ini memiliki beberapa kelemahan, di antaranya perangkat instrumen yang sangat mahal, biaya operasional yang tinggi, *time-consuming*, dan tidak mudah dibawa (*non portable*). (Sanllorrente-Mendez *et al.*, 2010)

Metode elektroanalisis, khususnya *stripping analysis*, merupakan metode yang paling banyak dipilih di antaranya karena memiliki sensitivitas yang cukup tinggi, waktu analisis yang cepat, biaya operasional yang tidak terlalu mahal (*low cost*), pengoperasiannya yang relatif sederhana dan mudah dibawa (*portable*). Selain itu, metode ini dapat digunakan untuk mengukur logam perunut dalam konsentrasi yang rendah. (Sanllorrente-Mendez *et al.*, 2010)

Dalam pengukuran arsen dengan metode *stripping analysis*, biasanya digunakan elektroda kerja berupa merkuri, platina dan emas (Hg, Pt dan Au). Emas lebih banyak digunakan sebagai elektroda untuk deteksi arsen karena senyawa intermetalik dengan arsen (Au-As) yang stabil dapat dibentuk selama tahapan deposisi berlangsung. Senyawa ini kemudian dapat dioksidasi pada tahapan *stripping* sebagai tahap penentuan kadar arsen dalam sampel air tersebut. (Daisuke *et al.*, 2008)

Di samping elektroda emas, penggunaan karbon sebagai elektroda kerja juga telah banyak dikembangkan di antaranya karena memiliki beberapa keunggulan, yaitu kisaran potensial yang cukup lebar dan *arus background* yang rendah. Selain itu karbon juga cukup inert secara kimia sehingga dapat digunakan untuk aplikasi sensor. Salah satu jenis elektroda karbon yang sangat populer saat

ini adalah elektroda *glassy carbon*. Elektroda ini banyak digunakan dalam bidang elektroanalisis di antaranya karena sifatnya yang cukup stabil, memiliki konduktivitas elektrik yang sangat baik, dan relatif mudah diperoleh. Meskipun demikian, kinerja dari elektroda ini belum mampu menyamakan elektroda emas untuk sensor arsen. Oleh karena itu, perlu dilakukan suatu perlakuan pada permukaan elektroda *glassy carbon* misalnya dengan memodifikasinya menggunakan nanopartikel emas agar diperoleh suatu elektroda kerja yang baik. (Aurelia, 2005)

Di sisi lain, elektroda *glassy carbon* yang dimodifikasi nanopartikel emas (GC-AuNP) akan berkurang sensitivitasnya apabila digunakan terus menerus. Oleh karena itu, pada pengukuran yang rutin dilakukan, misalnya pemantauan langsung kadar logam berat di lingkungan tempat kerja, diperlukan elektroda yang permukaannya selalu terbaru, yaitu dengan menggunakan elektroda yang *disposable* (sekali pakai). Elektroda *glassy carbon* yang dimodifikasi nanopartikel emas sendiri kurang tepat untuk dijadikan sebagai elektroda kerja yang *disposable*, karena elektroda ini sulit diperoleh dalam jumlah besar. Maka, alternatif lain yang dapat dilakukan adalah mengembangkan sensor kimia lain, yaitu berupa *screen printed electrode* yang berbahan dasar kertas dan juga berbasis karbon. (Dien, 2011; Swee *et al.*, 2010)

Kertas merupakan material pendukung yang banyak digunakan dalam pengembangan alat sensor, karena memberikan beberapa keuntungan, di antaranya mudah diperoleh di berbagai tempat dan berasal dari sumber daya yang dapat diperbarui; kertas dapat dicetak (*printed*), dilapisi (*coated*), dan diisi (*impregnated*) dengan tinta, bahan kimia, biomolekul dan lain sebagainya; kertas bersifat biodegradabel atau mudah dihancurkan dengan cara dibakar; pembuatan elektroda berbahan kertas juga membutuhkan waktu yang lebih cepat. Maka, elektroda *screen printed electrode* ini dapat digunakan sebagai elektroda yang *disposable* (sekali pakai). *Screen printed electrode* yang dihasilkan juga perlu dimodifikasi dengan nanopartikel emas agar diperoleh elektroda kerja yang baik dan dapat digunakan sebagai pengganti elektroda emas. (Swee *et al.*, 2010)

1.2 Penelitian Terkait

Saat ini, nanopartikel logam sangat luas aplikasinya, salah satunya dalam bidang sensor. Hal ini dikarenakan nanopartikel memiliki sifat katalisis, konduktivitas dan luas permukaan yang baik. Nanopartikel logam banyak digunakan untuk memodifikasi elektroda karbon karena dapat memfasilitasi terjadinya transfer elektron antara permukaan elektroda dengan analit. Beberapa metode modifikasi permukaan elektroda karbon dengan nanopartikel logam telah banyak dikembangkan, salah satunya yaitu dengan teknik *self-assembly*. Melalui teknik ini, afinitas permukaan elektroda karbon terhadap nanopartikel emas akan meningkat karena adanya ikatan kovalen antara nanopartikel logam dengan permukaan elektroda karbon yang telah diaktivasi, sehingga kestabilannya pun ikut meningkat. (Maryani, 2010)

Deteksi arsen menggunakan teknik *anodic stripping voltammetry* telah banyak dilakukan. Daisuke *et al.* telah menyelidiki keberadaan As(III) dan As(V) dengan teknik *anodic stripping voltammetry* menggunakan elektroda *boron doped diamond* (BDD) termodifikasi nanopartikel emas. Selain itu, pada penelitian sebelumnya (Lany, 2008), telah dilakukan modifikasi elektroda *glassy carbon* dan *boron doped diamond* (BDD) dengan nanopartikel emas kemudian digunakan untuk mendeteksi adanya senyawa As(III). Deteksi keberadaan senyawa As(III) dan As(V) juga telah dilakukan dengan teknik *anodic stripping voltammetry* menggunakan elektroda *glassy carbon* di mana nanopartikel emas ditambahkan ke dalam larutan uji dan digunakan sebagai katalis (Yuliwarni, 2010).

Dalam penelitian ini, akan dibuat suatu *screen printed electrode* dan dilakukan modifikasi pada *screen printed electrode* yang telah dibuat dengan nanopartikel emas. Selain itu, juga dilakukan modifikasi pada elektroda *glassy carbon* dengan nanopartikel emas. Kedua elektroda ini selanjutnya akan digunakan sebagai elektroda kerja untuk sensor As(III) dan As(V) serta akan diselidiki efektifitasnya dengan cara membandingkan kinerja keduanya dengan elektroda emas.

1.3 Perumusan Masalah

Pada penelitian ini, akan dilakukan modifikasi pada *glassy carbon electrode* dan *screen printed electrode* dengan nanopartikel emas serta melakukan pengujian pada larutan As(III) dan As(V). Rumusan masalah yang berhubungan dengan tema besar dari penelitian yang akan dijalankan di antaranya:

- ❖ Apakah elektroda *glassy carbon* dan *screen printed electrode* termodifikasi nanopartikel emas memiliki konduktivitas yang cukup besar sehingga dapat digunakan sebagai elektroda kerja menggantikan elektroda Au *bare* untuk aplikasi sensor As(III) dan As(V)?

1.4 Hipotesis

Elektroda *glassy carbon* dan *screen printed electrode* termodifikasi nanopartikel emas memiliki konduktivitas yang cukup besar sehingga dapat digunakan sebagai elektroda kerja pengganti elektroda Au *bare* untuk aplikasi sensor As(III) dan As(V).

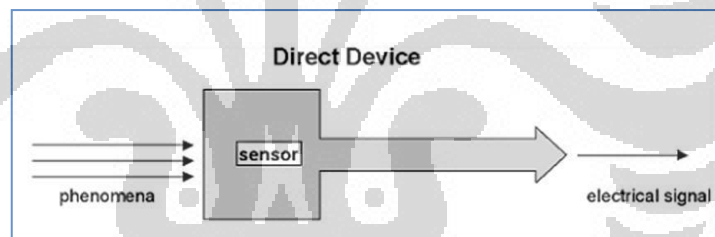
1.5 Tujuan

Tujuan dari penelitian ini adalah membuat elektroda *glassy carbon* dan *screen printed electrode* termodifikasi nanopartikel emas serta melakukan pengujian terhadap larutan As(III) dan As(V).

BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sensor

Sensor secara umum didefinisikan sebagai alat yang mampu menangkap fenomena fisika atau kimia kemudian mengubahnya menjadi sinyal elektrik baik arus listrik ataupun tegangan. Fenomena fisik yang mampu menstimulus sensor untuk menghasilkan sinyal elektrik misalnya temperatur, tekanan, gaya, medan magnet, cahaya, dan pergerakan sementara fenomena kimia misalnya konsentrasi, pH, dan lain sebagainya. Secara garis besar sensor dapat dibagi menjadi dua bagian yaitu sensor fisika dan sensor kimia sesuai dengan parameter yang akan dideteksinya seperti yang telah dijelaskan di atas. Skema jalur kerja sensor dapat dilihat pada gambar di bawah ini.



Gambar 2.1 Skema jalur kerja sensor

Berdasarkan teknologi yang digunakan untuk mengubah zat kimia yang dideteksi menjadi sinyal elektrik, terdapat beberapa jenis sensor yaitu jenis sensor optik, sensor elektrokimia, sensor elektrik, dan sensor sensitif berat. Karakteristik sensor ditentukan dari sejauh mana sensor tersebut memiliki kemampuan yang baik dalam mengenali zat yang ingin dideteksinya. Kemampuan mendeteksi zat tersebut ini meliputi:

1. Sensitifitas, yaitu ukuran seberapa sensitif sensor mengenali zat yang dideteksinya. Sensor yang baik akan mampu mendeteksi zat meskipun jumlah zat tersebut sangat sedikit dibandingkan zat lain di sekelilingnya.

2. Selektifitas, yaitu sejauh mana sensor memiliki kemampuan menyeleksi gas atau cairan yang ingin dideteksinya. Sifat ini tidak kalah penting dengan sensitifitas mengingat gas atau cairan yang dideteksi tentunya akan bercampur dengan zat lain yang ada disekelilingnya.

3. Waktu respon dan waktu *recovery*, yaitu waktu yang dibutuhkan sensor untuk mengenali zat yang dideteksinya. Semakin cepat waktu respon dan waktu *recovery*, maka semakin baik sensor tersebut. Sebagai contoh, beberapa gas berbahaya seperti gas CO dapat sangat cepat bereaksi dengan tubuh manusia yang dapat berakibat sangat fatal di mana dalam hitungan menit dapat mengakibatkan kematian. Karenanya kemampuan suatu sensor yang mendeteksi gas seperti ini haruslah lebih cepat dari kemampuan gas tersebut beraksi dengan tubuh manusia.

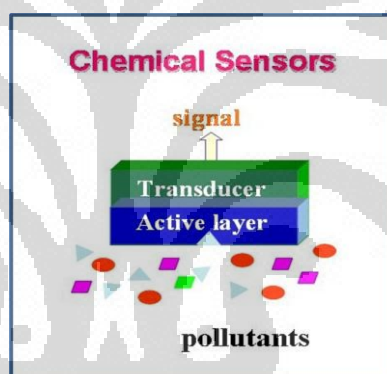
4. Stabilitas, yaitu sejauh mana sensor dapat secara konsisten memberikan besar sensitifitas yang sama untuk suatu zat.

Keempat sifat sensor ini merupakan sifat yang senantiasa diidentifikasi oleh para peneliti untuk mendapatkan sensor yang berkualitas baik. Di samping ke empat sifat di atas, terdapat dua sifat lain yang juga tidak kalah pentingnya terutama bagi sensor komersial, yaitu konsumsi energi yang dibutuhkan untuk menjalankan sensor dan berapa harga yang dibutuhkan untuk memproduksi sensor ini. Sudah tentu tingkat konsumsi energi yang rendah serta harga yang murah menjadi harapan bagi industri sensor di samping sifat-sifat sensor yang baik.

2.1.1 Sensor Kimia

Menurut IUPAC tahun 1991, sensor kimia adalah sebuah alat yang mengubah informasi kimia, mulai dari konsentrasi komponen sampel tertentu terhadap komposisi total analisis, menjadi sinyal analitik yang berguna. Secara umum, sensor kimia adalah sesuatu yang digunakan untuk mendeteksi adanya perubahan/fenomena berupa zat kimia (baik gas maupun cairan) dan dilengkapi dengan suatu molekul pengenal berupa material biologis atau senyawa kimia yang secara langsung diubah menjadi sinyal elektrik oleh suatu pengubah sinyal (*transducer*).

Secara umum model sensor kimia meliputi bagian penerima yang memiliki sensitifitas terhadap zat yang akan dideteksi yang dikenal dengan hidungnya sensor (*sensitive layer/active layer/chemical interface*). Bagian penerima berfungsi menyeleksi dan mengubah sifat kimia yang dideteksinya menjadi energi yang bisa diukur oleh bagian *transducer*. *Transducer* merupakan bagian yang berfungsi mengubah energi yang membawa sifat-sifat kimia (hasil deteksi) tersebut menjadi sinyal elektrik. Hasil kerja alat itu dapat dibaca dan digunakan untuk mengidentifikasi jenis dan jumlah analit. Sinyal yang terbentuk selanjutnya dihubungkan dengan konsentrasi analit tersebut. Jika bagian penerima merupakan bagian yang mampu membedakan zat yang akan dikenalnya, maka bagian *transducer* ini bukanlah bagian yang mampu membedakan sifat-sifat kimia.



Gambar 2.2 Skema sensor kimia

Sebagaimana telah dipaparkan di bagian atas bahwa terdapat beberapa tipe sensor berdasarkan jenis teknologi yang digunakannya. Teknologi elektrolit padat yang bekerja berdasarkan prinsip elektrokimia, merupakan prinsip sensor yang paling tua yang telah berkembang. Pengembangan yang cukup pesat tentang membran sensor dari elektrolit padat telah terjadi sejak tahun 1930-an. Sensor elektrolit padat adalah sensor yang menggunakan lempengan sel elektrolit yang disekat dengan dua elektroda dan biasanya ditambahkan dengan pengatur temperatur. Pengembangan berikutnya juga terus terjadi pada sensor jenis ini yang

pada dekade belakangan dikenal dengan sebutan NASICON sensor. Dengan usianya yang relatif lebih tua dibandingkan dengan metode sensor lainnya, elektrolit padat merupakan sensor kimia yang paling banyak diproduksi dalam dunia sensor komersial dibandingkan dengan jenis sensor lainnya.

Teknologi nano yang berkembang sangat pesat pada dekade terakhir ini memiliki pengaruh yang sangat besar pada hampir semua bidang tidak terkecuali pada sensor kimia ini. Teknologi nano diyakini mampu meningkatkan performansi sensor sampai berlipat ganda. Seorang profesor pada University of California, Davis Frank Osterloh menyatakan bahwa material pada ukuran nano akan sangat tepat untuk diaplikasikan pada sensor kimia mengingat sifat fisik material pada ukuran tersebut akan sangat sensitif jika bersentuhan dengan zat tertentu. Osterloh bersama mahasiswanya membuktikan pernyataannya itu dalam presentasinya pada ACS Meeting ke-228 ketika litium, molybdenum dan selenium pada ukuran level nano yang dibuatnya mampu meningkatkan sensitifitas hingga 200 kali dari material yang bukan dalam ukuran nano. Partikel bahan semikonduktor yang berukuran nano juga menyebabkan luas bidang sentuhnya menjadi berlipat ganda yang menyebabkan sentuhan permukaan dengan zat kimia yang dideteksinya akan menjadi jauh lebih luas, yang diharapkan mampu meningkatkan sensitifitas sensor tersebut.

Ukuran yang kecil dari bahan berukuran nano ini selain menghasilkan sensitifitas yang tinggi, juga memungkinkan dibuatnya ukuran yang lebih kecil dari sensor ini. Kondisi ini memungkinkan dihasilkannya model sensor tersusun di mana satu buah sensor tidak hanya terdiri dari satu bagian yang sensitif terhadap satu zat melainkan terdiri dari beberapa bahan yang sensitif terhadap beberapa zat kimia. Sensor model ini yang menjadi cita-cita bagi para peneliti sensor kimia dan diharapkan mampu mendeteksi bahan-bahan kimia lebih dari satu jenis. Mengingat pentingnya teknologi sensor ini di samping permintaan dari pasar yang terus meningkat, sudah selayaknya Indonesia mulai membangun penelitian yang berkenaan dengan dunia sensor ini dan juga dengan teknologi nano. Dengan tingginya keterlibatan industri dalam dunia sensor ini bukanlah hal yang mustahil berbagai penelitian tentang sensor akan dapat bekerja sama dengan dunia industri.

2.2 Elektrokimia

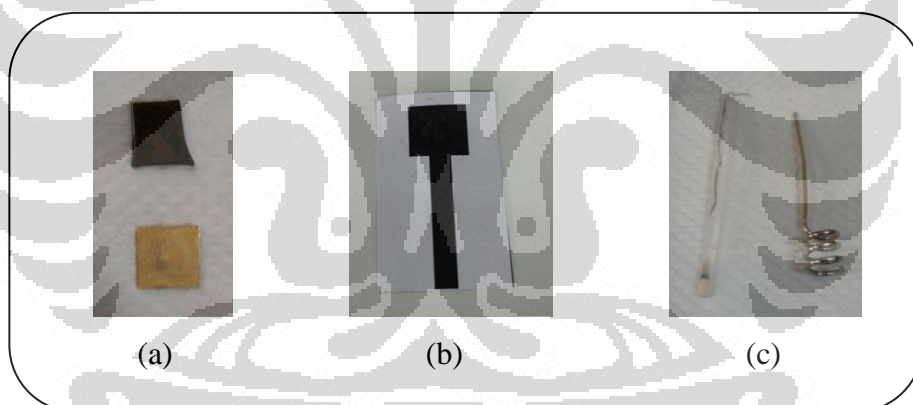
Elektrokimia adalah suatu cabang ilmu yang mengamati hubungan antara perubahan reaksi kimia dengan kerja listrik. Elektrokimia mempelajari perubahan kimia yang terjadi akibat arus listrik yang mengalir pada suatu bahan dan energi listrik yang dihasilkan oleh reaksi kimia. Maka, ada dua jenis sel elektrokimia, yaitu sel elektrokimia yang melakukan kerja dengan melepaskan energi dari reaksi spontan dan sel elektrokimia yang menyerap energi dari sumber listrik untuk menggerakkan reaksi non spontan. Metode ini digunakan untuk menganalisis suatu sampel dengan cara mengukur potensial, arus, atau hambatan. Sinyal yang dihasilkan berasal dari reaksi reduksi dan reaksi oksidasi pada permukaan elektroda.

Dalam sel elektrolisis, terdapat suatu gaya dorongan pada elektron sehingga mampu berpindah dari anoda ke arah katoda. Gaya dorongan ini disebabkan adanya perbedaan potensial listrik antara katoda dengan anoda. Kerja maksimum yang didapat dalam suatu sel elektrokimia tergantung pada perbedaan potensial sel yang terjadi pada elektroda kerja, sedangkan pengukuran secara keseluruhan dipengaruhi oleh sifat elektroda, transfer massa, besaran listrik, jenis larutan yang digunakan serta faktor eksternal seperti suhu, tekanan, dan waktu.

Sel elektrokimia merupakan suatu komponen elektrokimia yang terdiri dari elektroda, larutan elektrolit, dan kompartemen sebagai wadah. Dalam sel elektrokimia, elektroda berperan sebagai tempat terjadinya reaksi elektrokimia di mana arus listrik yang dihasilkan maupun diserap terjadi di elektroda. Elektroda kerja merupakan tempat terjadinya reaksi elektrokimia yang diamati, karena itu elektroda ini harus menghasilkan transfer elektron yang cepat dengan spesi elektroaktif. Karakteristik lain dari elektroda yaitu bersifat inert atau tidak reaktif agar tidak mengganggu reaksi kimia yang terjadi. Umumnya elektroda kerja terbuat dari padatan logam, bahan semikonduktor, ataupun karbon. Beberapa contoh elektroda logam yaitu emas (Au), platina (Pt), perak (Ag) dan elektroda merkuri tetes, elektroda semikonduktor misalnya silikon (Si) dan galium (Ga) sedangkan elektroda karbon seperti *glassy carbon*, grafit, ataupun karbon pasta.

Pada penelitian ini digunakan elektroda kerja berupa emas, *glassy carbon*, dan *screen printed electrode* (Gambar 2.3).

Elektroda pembanding adalah elektroda yang potensialnya cukup konstan dan digunakan sebagai elektroda standar terhadap potensial elektroda lainnya dalam sel elektrokimia. Elektroda ini berfungsi sebagai penstabil beda potensial, karena itu sifatnya harus stabil terhadap waktu dan temperatur, dapat digunakan berulang kali, serta tidak terpolarisasi. Elektroda pembanding yang umum digunakan adalah elektroda Ag/AgCl, *standar calomel electrode* (SCE), *standard hydrogen electrode* (SHE) dan *pseudo-reference* (kawat Pt, Ag). Elektroda pendukung adalah elektroda yang tidak mempunyai pengaruh terhadap reaksi yang terjadi pada elektroda kerja. Elektroda ini hanya berperan sebagai sumber elektron yang akan mengalirkan elektron menuju elektroda kerja. Pada penelitian ini digunakan elektroda pembanding berupa Ag/AgCl dan elektroda pendukung berupa platina (Pt) berbentuk spiral (Gambar 2.3).



Gambar 2.3 (a) Elektroda kerja emas dan *glassy carbon* (b) *screen printed electrode* (c) elektroda pembanding Ag/AgCl di sebelah kiri dan elektroda pendukung platina di sebelah kanan

Penggunaan elektrolit di dalam sel elektrokimia juga merupakan hal yang penting di samping elektroda. Elektrolit berfungsi sebagai medium penghantar di mana transfer muatan terjadi melalui pergerakan ion-ion elektrolit tersebut. Larutan elektrolit yang digunakan tidak boleh mengganggu reaksi kimia yang terjadi. Elektrolit dapat berupa larutan (H^+ , Na^+ , Cl^- dalam air maupun pelarut

non air), garam, elektrolit konvensional (lelehan NaCl-KCl), polimer konduktif ionik (polietilenoksida-LiClO₄) atau padatan konduktor seperti natrium- β -alumina yang memiliki ion natrium yang dapat bergerak dalam lapisan alumina. Untuk menambah konduktivitas dari elektrolit kadang perlu ditambahkan suatu elektrolit pendukung seperti larutan garam anorganik, asam, atau basa. (Wijaya, 2008; Tribidasari, 2012)

2.2.1 Voltametri

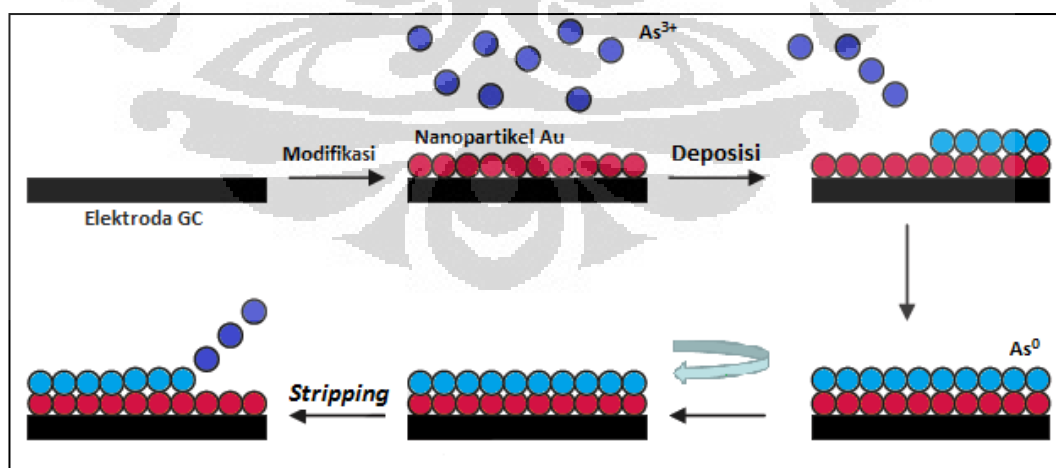
Voltametri merupakan salah satu metoda elektroanalisis di mana informasi tentang analit diperoleh dari pengukuran arus sebagai fungsi sapuan potensial kerja yang diberikan. Plot antara arus yang diukur dengan potensial kerja yang diterapkan disebut voltamogram. Pada metode voltametri, reaksi elektrokimia biasanya dilakukan dalam jumlah mikro. Oleh karena itu, elektroda kerja yang digunakan mempunyai ukuran mikro. Arus yang dihasilkan dari reaksi reduksi disebut arus katodik dan yang dihasilkan dari reaksi oksidasi disebut arus anodik. (Yuliwarni, 2010)

Pada sel voltametri yang menggunakan sistem tiga buah elektroda, arus dialirkan antara elektroda kerja dan elektroda pendukung. Pada elektroda pembanding diberikan nilai hambatan yang sangat besar (arus yang sangat kecil) sehingga potensialnya tetap. Hal ini dilakukan untuk menghindari polarisasi internal elektroda pembanding dengan tetap membuat sistem menjadi suatu rangkaian yang tertutup sehingga perubahan arus tetap dapat diamati. Ketiga elektroda dicelupkan dalam larutan dengan posisi sedekat mungkin. Berdasarkan sapuan potensial kerja yang diterapkan, teknik voltametri dibagi menjadi dua, yaitu *linear sweep voltammetry* (LSV) dan *cyclic voltammetry* (CV). Pada LSV, hanya dilakukan satu kali sapuan saja sehingga informasi yang diperoleh hanya berupa informasi reduksi atau oksidasi saja. Sedangkan pada CV dilakukan sapuan bolak-balik sehingga informasi reduksi dan oksidasi dapat diamati dengan baik. LSV sendiri dibagi lagi menjadi *anodic stripping voltammetry* dan *catodic stripping voltammetry*. (Yuliwarni, 2010)

2.2.1.1 Anodic Stripping Voltammetry

Anodic stripping voltammetry (ASV) merupakan salah satu metode elektrokimia yang banyak digunakan karena kemampuannya dalam mendeteksi logam perunut dalam konsentrasi rendah sekalipun. Metode ini lebih banyak dipilih dalam mengukur konsentrasi logam dalam larutan dibandingkan dengan penggunaan instrumen seperti AAS, ICP-AES, dan lain sebagainya, dikarenakan biaya operasionalnya yang tidak terlalu mahal dan pengoperasiannya yang sederhana.

Dalam metode ASV terdapat dua tahapan utama. 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. (Wijaya, 2008)



Gambar 2.4 Ilustrasi proses yang terjadi dalam metode *anodic stripping voltammetry*

Instrumen yang digunakan dalam teknik ASV adalah potensiostat. Potensiostat merupakan suatu instrumen elektronik yang mengontrol beda potensial antara elektroda kerja dan elektroda pembanding dalam suatu sel elektrokimia. Agar sebuah penelitian elektrokimia dapat berjalan dengan baik, diperlukan alat pengontrol tegangan yang akurat. Potensiostat mempunyai dua tugas utama yaitu memberikan tegangan konstan pada elektroda acuan dan mengalirkan arus pada elektroda kerja.



Gambar 2.5 Instrumen potensiostat



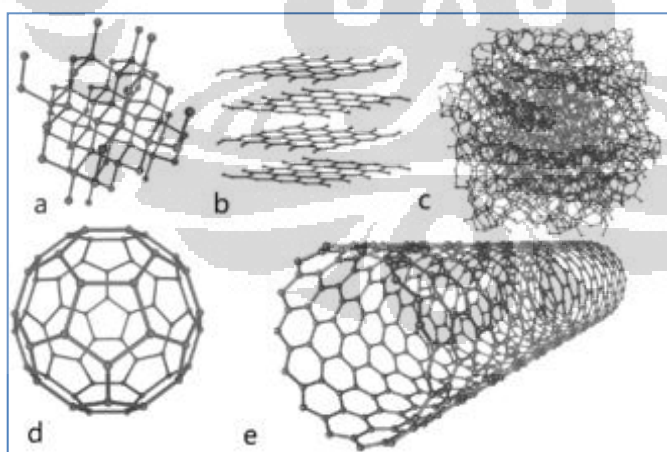
Gambar 2.6 Rangkaian sel yang digunakan

2.3 Karbon

Karbon atau zat arang merupakan unsur kimia yang mempunyai simbol C dengan nomor atom 6 pada tabel periodik dan memiliki konfigurasi $1s^2 2s^2 2p^2$.

Titik lelehnya mencapai 350°C dengan massa atom relatif 12,011 gram/mol. Sebagai unsur golongan IVA pada tabel periodik, karbon merupakan unsur non-logam dan memiliki empat elektron valensi (tetravalen), yang berarti bahwa terdapat empat elektron yang dapat digunakan untuk membentuk ikatan kovalen. Terdapat tiga macam isotop karbon yang ditemukan secara alami, yakni ^{12}C dan ^{13}C yang stabil, dan ^{14}C yang bersifat radioaktif dengan waktu paruh peluruhannya sekitar 5730 tahun. Karbon memiliki beberapa jenis alotrop (bentuk geometris) yang terbagi menjadi lima kelas besar, yaitu grafit, intan (*diamond*), *fullerene*, *carbon nanotubes*, dan *amorphous carbon*.

Sifat-sifat fisika karbon bervariasi bergantung pada jenis alotropnya. Sebagai contoh, antara intan dan grafit di mana intan merupakan salah satu materi terkeras di dunia, sedangkan grafit cukup lunak untuk meninggalkan bekasnya pada kertas. Intan memiliki konduktivitas listrik yang sangat rendah, sedangkan grafit adalah konduktor listrik yang sangat baik. Daya hantar grafit dan intan dipengaruhi oleh ikatan antar karbon pada struktur molekulnya. Semua alotrop karbon sangat stabil dan memerlukan suhu yang sangat tinggi untuk bereaksi bahkan dengan oksigen, tetapi grafit merupakan alotrop yang paling stabil secara termodinamik di antara alotrop-alotrop lainnya.



Lima jenis alotrop karbon:
 a) *Diamond*,
 b) *Graphite*,
 c) *Amorphous carbon*,
 d) C_{60} (*buckyball* or *Buckminsterfullerene*),
 e) *single-walled carbon nanotube* or *buckytube*.

Gambar 2.7 Jenis-jenis alotrop 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. 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 reproduibilitas dari permukaan elektroda tersebut. Ada beberapa cara untuk meningkatkan reproduibilitas 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*). (Wijaya, 2008)

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.

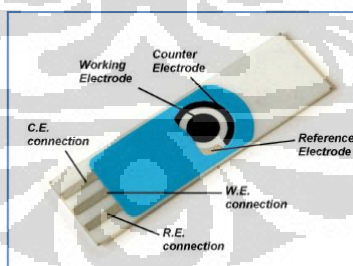
2.3.1.1 *Glassy Carbon Electrode*

Glassy carbon termasuk ke dalam kelas *amorphous carbon* yang memiliki struktur amorf seperti grafit, namun kurang reaktif karena kerapatannya yang relatif besar, sifatnya inert, kemurniannya tinggi, dan memiliki pori-pori yang berdekatan dalam ukuran yang kecil/mikro. *Glassy carbon* perlu diberi perlakuan awal untuk membuat *glassy carbon* menjadi mirip seperti kaca, yaitu dengan *polishing* menggunakan material *abrasive* seperti amplas (silika karbida) 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*). (Wijaya, 2008)

2.3.1.2 *Screen Printed Electrode*

Screen printed merupakan salah satu teknik yang banyak digunakan dalam pembuatan sensor baik gas maupun cairan, di mana sensor dibuat dari bahan-bahan aktif yang dicampur menjadi suatu tinta atau pasta untuk kemudian dicetak (*printed*), dilapisi (*coated*), dan diisi (*impregnated*) pada suatu material. Secara luas, elektroda ini digunakan untuk pengukuran yang bersifat voltametrik karena pada permukaan elektrodanya, sangat mudah terjadi pertukaran elektron. *Screen printed electrode* cukup populer karena dapat dibuat dengan waktu yang relatif singkat dan sangat cocok untuk preparasi elektroda termodifikasi yang melibatkan pencampuran material seperti emas. Pada umumnya *screen printed electrode* dibuat sebagai elektroda kerja, tetapi untuk keperluan tertentu, dapat pula tersusun secara langsung atas tiga elektroda yaitu elektroda kerja (*working electrode*), elektroda pembanding (*reference electrode*), dan elektroda pendukung (*counter electrode*). Bentuk *screen printed electrode* secara umum dapat dilihat pada gambar di bawah ini.



Gambar 2.8 *Screen printed electrode*

2.4 Emas

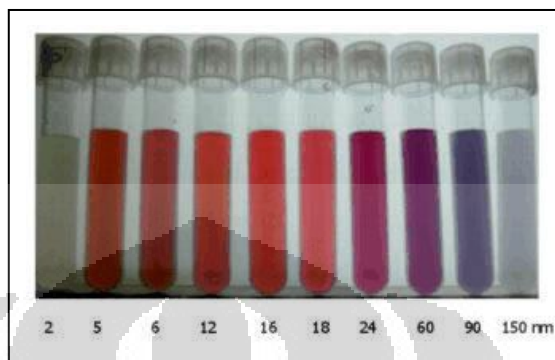
Di dalam bentuk bulk, emas adalah sebuah logam berwarna kuning yang halus dan lembam (inert), serta memiliki titik leleh 1068°C. Emas adalah elemen

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. 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.

2.4.1 Nanopartikel Emas

Nanopartikel adalah partikel yang ukurannya berada dalam skala nanometer (10^{-9} m) yaitu antara 1-1000 nm dan memiliki karakteristik istimewa dibandingkan dengan unsur dalam ukuran makro. Nanopartikel emas dapat disintesis dengan dua cara yaitu cara fisika dan cara kimia. Pembuatan nanopartikel emas melalui cara fisika yaitu dengan cara melebur batangan emas hingga mencapai ukuran yang sangat kecil yaitu dalam skala nanometer, sedangkan dengan cara kimia yaitu dengan cara menumbuhkan nanopartikel dari prekursor molekular atau ionik logamnya. Sebagai contoh sintesis nanopartikel emas secara kimia dilakukan melalui reaksi reduksi HAuCl_4 (Au^{3+}) menggunakan suatu reduktor, misalnya NaBH_4 . Hasil reduksi ion logam menghasilkan partikel-partikel logam yang terdispersi dalam fasa cair. Oleh karena itu, nanopartikel dikenal juga sebagai koloid. Metode sintesis nanopartikel emas telah banyak ditemukan, beberapa di antaranya dibuat menggunakan reduktor natrium sitrat

(metode Turkevich) dan reduktor NaBH_4 (metode Brust). Selain itu, biasanya ditambahkan zat penstabil, misalnya natrium sitrat dan alkanatiol. Warna koloid nanopartikel emas dapat beragam, tergantung pada besar kecilnya ukuran partikel yang terbentuk.



Gambar 2.9 Berbagai warna koloid nanopartikel emas berdasarkan ukuran partikelnya

Karakterisasi nanopartikel dapat dilakukan dengan menggunakan berbagai macam instrumen di antaranya dengan *scanning electron microscope* (SEM), *transmission electron microscope* (TEM), *X-ray diffractometer* (XRD), *fourier transform infrared* (FTIR), dan spektrofotometer UV-Visible.

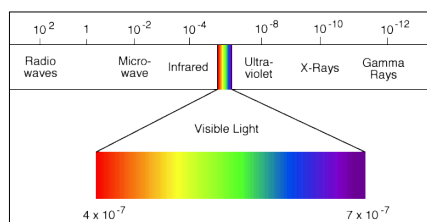
2.5 Arsen

Arsen merupakan salah satu unsur kimia yang memiliki simbol As dalam sistem periodik unsur. Arsen terletak pada golongan VA periode 4 dan merupakan unsur metaloid. Arsen ditemukan oleh Albertus Magnus (Jerman) pada tahun 1250. Arsen berwarna abu-abu metalik (steel-grey), memiliki nomor atom 33, dan nomor massa 74.92. Tingkat oksidasi arsen -3, 0, +3 dan +5 hadir dalam dua bentuk senyawa, yaitu arsen organik dan arsen anorganik. Arsen anorganik, misalnya natrium arsenit (As^{3+}) dan asam arsenat (As^{5+}) lebih beracun dibandingkan arsen organik, misalnya asam monometil arsonik (MMA) dan asam dimetilarsinik (DMA) di mana senyawa arsen anorganik diklasifikasikan oleh IARC masuk ke dalam grup 1 (bersifat karsinogenik pada manusia). Sumber alamiah arsen adalah erupsi vulkanik, di alam, arsen berada dalam mineral,

terutama dalam bentuk sulfida, seperti arsenopyrite (FeAsS), realgar (As_4S_4), dan auripigment atau orpiment (As_2S_3), juga sebagai arsen trioksida (arsenolite) dan timbal arsenat (sultenite). Arsen biasanya digunakan dalam pestisida, pengawet kayu, peleburan logam, pertambangan emas, pembuatan semikonduktor, dan lain sebagainya. Pada umumnya arsen tidak berbau, tetapi beberapa senyawanya dapat mengeluarkan bau bawang putih. Racun arsen biasanya mudah larut dalam air, khususnya dalam air panas. Keracunan arsen secara akut dalam jumlah besar dapat bersifat fatal, sampai kondisi koma dan apabila dibiarkan dapat berujung pada kematian. Selain itu efek akut dari arsen juga dapat menyebabkan tenggorokan sesak, diare, kejang otot, dan lain sebagainya. Sedangkan efek kronis di antaranya kanker kulit, hiperkeratosis, perubahan pigmentasi kulit, dan *blackfoot disease*. Standar arsen dalam air minum yang ditetapkan oleh World Health Organization (WHO) dan The US Environmental Protection Agency (EPA) hanya sebesar 10 ppb.

2.6 Spektrofotometer Ultra Violet-Visible

Spektrofotometri merupakan salah satu teknik analisis kimia yang berguna dalam memperoleh informasi kualitatif maupun kuantitatif suatu zat. Spektrofotometer merupakan suatu instrumen yang dapat memancarkan gelombang elektromagnetik dengan panjang gelombang tertentu, pada spektrofotometer UV-Visible, cahaya yang dapat dipancarkan adalah cahaya tampak yaitu kisaran panjang gelombang 380 nm-780 nm dan cahaya ultraviolet yaitu pada panjang gelombang kurang dari 400 nm. Cahaya ini tidak terlihat oleh mata namun dapat terdeteksi dengan sel fotolistrik.



Gambar 2.10 Gambar spektrum UV-Visible

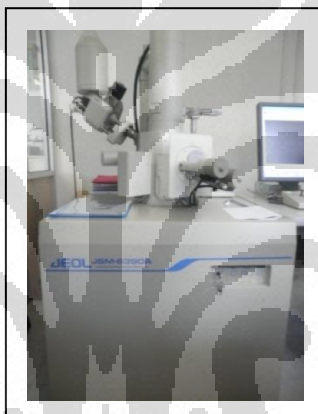
Pada umumnya konfigurasi dasar setiap spektrofotometer UV-Visible berupa susunan peralatan optik yang terkonstruksi sebagai berikut: Sumber radiasi-monokromator-*sample compartment*-detektor-*amplifier-visual display*. Prinsip kerja dari spektrofotometer UV-Visible yaitu sinar yang dipancarkan oleh sumber sinar berupa cahaya monokromatis akan dipancarkan pada sampel yang sedang diteliti. Cahaya monokromatis merupakan cahaya yang terdiri dari panjang gelombang tunggal. Kemudian sinar gelombang elektromagnetik yang dipancarkan ini akan berinteraksi dengan sampel di mana, sebagian atau keseluruhan sinar akan diserap atau dapat pula dipantulkan. Sampel yang terdiri dari senyawa atau molekul akan mengalami transisi pada struktur elektroniknya. Serapan radiasi sinar ultraviolet ini sering dikenal dengan spektroskopi elektronik. Setiap senyawa memiliki tingkatan energi yang spesifik karena pada setiap senyawa terdiri dari orbital ikatan tertentu. Orbital ikatan pada molekul akan mengalami transisi elektronik sehingga sinar yang dipancarkan dari sumber cahaya pada instrumen dapat menyebabkan serapan. Intensitas cahaya yang diteruskan akan ditangkap oleh detektor yang kemudian akan disambungkan pada *transducer* yang berperan sebagai pengubah *signal* tersebut menjadi informasi yang berguna.

Spektrofotometri UV-Visible banyak digunakan dalam analisis kimia kualitatif maupun kuantitatif. Informasi kualitatif dapat diperoleh dari sifat spesifik serapan elektronik yang dihasilkan dari pancaran sinar monokromatis terhadap sampel, dengan cara menentukan puncak serapan berupa panjang gelombang dari sampel. Sedangkan informasi kuantitatif dapat diperoleh dengan mengikuti hukum Lambert-Beer. Spektrofotometri dapat pula digunakan untuk karakterisasi nanopartikel logam yaitu dalam memperkirakan ukuran partikel.

2.7 *Scanning Electron Microscope (SEM)*

Scanning electron microscope merupakan salah satu instrumen mikroskop elektron dengan prinsip difraksi elektron. Pada mikroskop elektron terdapat dua jenis elektron yang terlibat yaitu elektron primer dan sekunder elektron. Elektron primer merupakan elektron berenergi tinggi yang dipancarkan oleh katoda

biasanya berkisar 20 eV hingga 200 eV atau sampai 1 MeV yang dipancarkan dari katoda yang dipanaskan. Sedangkan elektron sekunder adalah elektron berenergi rendah yang dipancarkan oleh atom pada permukaan. Atom yang akan memancarkan elektron sekunder adalah atom yang disinari berkas elektron primer. Penggunaan instrumen SEM pada perkembangan nanoteknologi juga berperan penting pada karakterisasi nanomaterial dan nanostruktur sampel padatan. Perbedaan instrumen SEM dengan mikroskop elektron lainnya yaitu instrumen SEM ini dimanfaatkan untuk mengkarakterisasi sampel dalam fasa padatan saja sedangkan instrumen TEM dimanfaatkan untuk fasa padat dan cair. Perbesaran yang dapat dijangkau mikroskop elektron ini mencapai 15 hingga 200.000 kali.



Gambar 2.11 Instrumen SEM

Prinsip kerja instrumen ini adalah difraksi elektron, yaitu dengan cara menembakan berkas elektron berenergi tinggi pada permukaan sampel. Berkas elektron yang mengenai permukaan sampel akan menghasilkan pantulan berupa berkas elektron sekunder yang memancarkan ke segala arah. Berkas elektron sekunder yang memancar ke segala arah ini akan tertangkap oleh detektor. Kemudian informasi dari detektor dilanjutkan ke *transducer* yang berfungsi mengubah signal menjadi *image*. *Image* yang tergambar diperoleh dari berkas elektron sekunder yang terpancar secara acak sehingga dapat memberikan informasi morfologi permukaan. (Dien, 2011)

BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Bahan dan Peralatan

3.1.1 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan adalah larutan asam klorida pekat (HCl 37%), sodium (meta)-arsenit (NaAsO_2), natrium sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), larutan ammonia 25%), dan 1-propanol, seluruhnya dengan spesifikasi *pro analyst* (p.a) yang diperoleh dari Merck. Sodium arsenat ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), hidrogen tetrakloroaurat (III) trihidrat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), dan natrium borohidrat (NaBH_4) yang diperoleh dari Aldrich, α -alumina 0,5 μM , aquademin, brasso, gas nitrogen, kertas saring, kertas (ketebalan $\pm 0,5$ mm), plastik parafilm, epoksi resin (PT. Dextone Lemindo), arang aktif, karbon *powder* (printer laser), karbon grafit, karbon grafit 2B, dan tinta digital inkjet printer Canon ip2770.

3.1.2 Peralatan

Pada penelitian ini alat-alat yang digunakan adalah alat-alat gelas seperti erlenmeyer, *beaker glass*, botol timbang, batang pengaduk kaca, labu ukur, corong, pipet tetes, pipet ukur, botol coklat, kaca arloji, dan gelas ukur. Alat-alat instrumen seperti potensiostat (EDAQ) beserta sel kerja dengan sistem tiga elektroda, di mana elektroda yang digunakan yaitu elektroda Au *bare*, *glassy carbon* termodifikasi nanopartikel emas (GC-AuNP), dan *screen printed electrode* termodifikasi nanopartikel emas (SPE-AuNP) sebagai elektroda kerja, elektroda pembanding Ag/AgCl, dan elektroda pendukung platina (Pt) berbentuk spiral, alat timbang analitis, *magnetic stirrer*, spektrofotometer *UV-Visible* (Shimadzu), *particle size analyzer* (PSA), *scanning electron microscope-energy dispersive X-ray* (SEM-EDX), *sonicator* (Branson 2510), dan lampu UV ($\lambda=254$ nm). Selain itu juga digunakan alat-alat lain berupa digital inkjet printer Canon ip2770, printer

laserjet P2015dn, printer officejet 5610, multimeter, botol semprot, spatula, bulb, gunting, dan pinset.

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Pembuatan Larutan

3.2.1.1 Pembuatan Larutan Stok HCl 0,1 M

Larutan HCl 37% dipipet sebanyak 4,17 mL kemudian diencerkan dengan aquademin dalam labu ukur 500 mL sampai tanda batas.

3.2.1.2 Pembuatan Larutan Stok As(III) 1000 μ M

Sodium (meta)-arsenit (NaAsO_2) dipipet sebanyak 1 mL ($1 \text{ mL} \sim 0,0065 \text{ g}$) kemudian dilarutkan dengan HCl 0,1 M dalam labu ukur 50 mL sampai tanda batas.

3.2.1.3 Pembuatan Larutan Uji As(III)

Larutan stok As(III) diencerkan menjadi beberapa variasi konsentrasi larutan As(III), yaitu 0, 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400 dan 500 μ M. Larutan As(III) dengan konsentrasi 100, 200, 300, 400 dan 500 μ M disiapkan dengan memipet larutan stok As(III) 1000 μ M masing-masing sebanyak 5 mL, 10 mL, 15 mL, 20 mL, dan 25 mL secara berturut-turut, kemudian diencerkan dengan HCl 0,1 M dalam labu ukur 50 mL sampai tanda batas. Larutan As(III) dengan konsentrasi 1, 5, 10, 20, 40, 60, dan 80 μ M disiapkan dengan memipet larutan As(III) 100 μ M masing-masing sebanyak 0,5 mL; 2,5 mL; 5 mL; 10 mL; 20 mL; 30 mL dan 40 mL secara berturut-turut, kemudian diencerkan dengan HCl 0,1 M dalam labu ukur 50 mL sampai tanda batas.

3.2.1.4 Pembuatan Larutan Stok As(V) 1000 μM

Sodium arsenat ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ditimbang sebanyak 0,0313 g kemudian dilarutkan dengan HCl 0,1 M dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

3.2.1.5 Pembuatan Larutan Uji As(V)

Larutan stok As(V) diencerkan menjadi beberapa variasi konsentrasi larutan As(V), yakni 0, 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400 dan 500 μM . Larutan As(V) dengan konsentrasi 100, 200, 300, 400 dan 500 μM disiapkan dengan memipet larutan stok As(V) 1000 μM masing-masing sebanyak 5 mL, 10 mL, 15 mL, 20 mL, dan 25 mL secara berturut-turut, kemudian diencerkan dengan HCl 0,1 M dalam labu ukur 50 mL sampai tanda batas. Larutan As(V) dengan konsentrasi 1, 5, 10, 20, 40, 60, dan 80 μM disiapkan dengan memipet larutan As(V) 100 μM masing-masing sebanyak 0,5 mL; 2,5 mL; 5 mL; 10 mL; 20 mL; 30 mL dan 40 mL secara berturut-turut, kemudian diencerkan dengan HCl 0,1 M dalam labu ukur 50 mL sampai tanda batas.

3.2.1.6 Koloid Nanopartikel Emas

3.2.1.6.1 Pembuatan Larutan Stok HAuCl_4 0,01 M

$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ditimbang sebanyak 0,0985 g kemudian dilarutkan dengan akuademin dalam labu ukur 25 mL sampai tanda batas.

3.2.1.6.2 Pembuatan Larutan Natrium Sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 0,1 M

Natrium sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) ditimbang sebanyak 0,2941 g kemudian dilarutkan dengan akuademin dalam labu ukur 10 mL sampai tanda batas. Larutan ini dibuat *fresh*.

3.2.1.6.3 Pembuatan Larutan Natrium Borohidrat (NaBH_4) 0,1 M

NaBH_4 ditimbang sebanyak 0,038 g kemudian dilarutkan dengan akuademin dalam labu ukur 10 mL sampai tanda batas. Larutan ini dibuat *fresh*.

3.2.1.6.4 Pembuatan Koloid Nanopartikel Emas

Larutan HAuCl_4 0,01 M sebanyak 0,5 mL ditambahkan ke dalam 18,5 mL akuademin dan diaduk selama 5 menit. Ke dalam campuran larutan tersebut ditambahkan sebanyak 0,5 mL natrium sitrat 0,1 M kemudian diaduk kembali selama 5 menit, selanjutnya ditambahkan NaBH_4 0,1 M sebanyak 0,5 mL dan diaduk selama 1 menit.

3.2.2 Karakterisasi Koloid Nanopartikel Emas

3.2.2.1 Karakterisasi dengan Spektrofotometer UV-Visible (Shimadzu)

Koloid nanopartikel emas dikarakterisasi dengan cara mengukur panjang gelombang maksimum (absorpsi maksimum) dengan menggunakan spektrofotometer UV-Visible pada daerah panjang gelombang 300-800 nm. Kestabilan larutan ini diamati dengan cara mengukur panjang gelombang maksimumnya pada selang waktu tertentu.

3.2.2.2 Karakterisasi dengan *Particle Size Analyzer* (PSA)

Karakterisasi dilakukan dengan cara mengukur ukuran partikel dari koloid nanopartikel yang telah dibuat menggunakan instrumen *particle size analyzer*.

3.2.3 Elektroda *Glassy Carbon* Termodifikasi Nanopartikel Emas

3.2.3.1 Pembersihan Elektroda *Glassy Carbon*

Pembersihan secara mekanik dilakukan dengan cara mengampelas permukaan *glassy carbon* yang akan dimodifikasi menggunakan α -alumina 0,5 μM sampai permukaannya mengkilap seperti kaca. Setelah itu elektroda ini disonikasi dalam 1-propanol dan akuademin masing-masing selama 10 menit dan kemudian dikeringkan.

3.2.3.2 Aktivasi Permukaan Elektroda *Glassy Carbon*

Permukaan elektroda karbon *glassy carbon* yang telah dibersihkan selanjutnya dicelupkan ke dalam larutan ammonia 25% dan diiradiasi di bawah sinar UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) selama 6 jam. Setelah itu elektroda dibilas dengan akuademin dan dikeringkan. Elektroda ini siap untuk dimodifikasi dengan nanopartikel emas.

3.2.3.3 Modifikasi Elektroda *Glassy Carbon* dengan Nanopartikel Emas

Modifikasi dilakukan dengan cara mencelupkan elektroda *glassy carbon* yang telah diaktivasi permukaannya ke dalam koloid nanopartikel emas selama 20 menit. Setelah proses pencelupan selesai, elektroda dibilas dengan akuademin dan dikeringkan.

3.2.3.4 Karakterisasi Nanopartikel Emas pada Permukaan Elektroda *Glassy Carbon* dengan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)*

Karakterisasi dilakukan dengan cara melihat unsur apa saja yang terdapat di permukaan elektroda yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas

menggunakan instrumen SEM-EDX dengan perbesaran 5000x, 10000x dan 20000x.

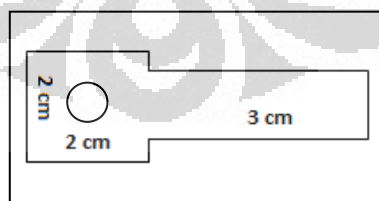
3.2.3.5 Karakterisasi Elektroda *Glassy Carbon* Termodifikasi Nanopartikel Emas (GC-AuNP) Secara Elektrokimia dengan Potensiostat

Elektroda GC-AuNP 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 untuk As(III) dan pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV, dan *scan rate* 200 mV/s untuk As(V). Konsentrasi kedua larutan yang digunakan yaitu 20 μM .

3.2.4 *Screen Printed Electrode* (SPE) Termodifikasi Nanopartikel Emas

3.2.4.1 *Screen Printed Electrode* (Dicetak dengan Printer)

Template screen printed electrode dengan pola tertentu dibuat menggunakan komputer. Pola *screen printed electrode* memiliki ukuran panjang 2 cm dan lebar 2 cm di mana diameter dari zona deteksi adalah 5 mm.



Gambar 3.1 Pola *screen printed electrode*

Kertas karton berdiameter $\pm 0,5$ mm ukuran A4 diprint sesuai *template* menggunakan printer laserjet P2015dn dan printer officejet 5610. Kertas karton yang telah diprint kemudian dipotong sesuai ukuran *template*.

Sebelum dimodifikasi, SPE diaktivasi terlebih dahulu dengan cara meneteskan larutan ammonia 25% terus menerus sambil diiradiasi di bawah sinar UV ($\lambda=254$ nm) selama 6 jam. Modifikasi dilakukan dengan cara mencelupkan bagian permukaan SPE (*screen printed electrode*) yang telah diaktivasi ke dalam koloid nanopartikel emas selama 20 menit. Setelah proses pencelupan selesai, elektroda dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 4 jam. Selain itu, modifikasi juga dapat dilakukan dengan cara meneteskan koloid nanopartikel emas pada permukaan SPE yang telah diaktivasi sampai terjadi penyerapan, peneteskan diulangi sebanyak 10 kali.

3.2.4.2 Screen Printed Electrode (dengan Tinta Digital Inkjet Printer Canon Pixma ip2770)

Screen printed electrode dibuat dengan cara mencampurkan karbon grafit dengan tinta dari digital inkjet printer (Canon Pixma ip2770) sampai agak kental.

Modifikasi dilakukan dengan cara menambahkan koloid nanopartikel emas ke dalam campuran tinta dan karbon grafit yang telah dibuat tadi. Setelah itu, campuran ini ditetaskan di atas kertas (ketebalan $\pm 0,5$ mm) secara merata dan dikeringkan di dalam oven pada suhu 60°C selama 4 jam.

Dibuat variasi dengan menggunakan arang aktif dan karbon grafit 2B.

3.2.4.3 Screen Printed Electrode (Pasta Karbon)

Elektroda pasta karbon dibuat dengan cara mencampurkan 0,2 g karbon grafit dengan 0,15 g epoksi resin dan 0,075 g pengeras (*hardener*). Campuran dihomogenkan hingga terbentuk pasta.

Modifikasi dilakukan dengan cara menambahkan koloid nanopartikel emas ke dalam campuran pasta tadi. Setelah itu, campuran dioleskan secara

merata ke atas kertas (ketebalan $\pm 0,5$ mm). Selanjutnya elektroda pasta karbon ini dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 4 jam.

Dibuat variasi dengan menggunakan arang aktif dan karbon grafit 2B.

3.2.4.4 Karakterisasi Ketiga Macam SPE Secara Elektrokimia dengan Potensiostat

Elektroda GC-AuNP 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 untuk As(III) dan pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV, dan *scan rate* 200 mV/s untuk As(V). Konsentrasi kedua larutan yang digunakan yaitu 20 μM .

3.2.5 Pengujian Elektroda Glassy Carbon Termodifikasi Nanopartikel Emas sebagai Sensor As(III) dan As(V)

3.2.5.1 Penentuan Kurva Kalibrasi Linear untuk As(III)

Penentuan kurva kalibrasi linear pada elektroda *glassy carbon* yang sudah dimodifikasi dengan nanopartikel emas dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi As(III) 0, 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400 dan 500 μM . Pengukuran dilakukan dengan menggunakan teknik *anodic stripping voltammetry* pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s.

3.2.5.2 Penentuan Batas Deteksi As(III)

Penentuan batas deteksi pada elektroda *glassy carbon* yang sudah dimodifikasi dengan nanopartikel emas dilakukan dengan mengukur konsentrasi As(III) yang memberikan respon arus yang linear. 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.

3.2.5.3 Penentuan Kurva Kalibrasi Linear As(V)

Penentuan kurva kalibrasi linier pada elektroda *glassy carbon* yang sudah dimodifikasi dengan nanopartikel emas dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi As(V) 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400 dan 500 μM . Pengukuran dilakukan dengan menggunakan teknik *anodic stripping voltammetry* dengan kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV, dan *scan rate* 200 mV/s.

3.2.5.4 Penentuan Batas Deteksi As(V)

Penentuan batas deteksi pada elektroda *glassy carbon* yang sudah dimodifikasi dengan nanopartikel emas dilakukan dengan mengukur konsentrasi As(V) 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 60 detik, potensial deposisi -1500 mV, dan *scan rate* 200 mV/s.

3.2.5.5 Penentuan *Reproducibility* Elektroda *Glassy Carbon* yang Telah Dimodifikasi dengan Nanopartikel Emas

Elektroda *glassy carbon* dan yang sudah dimodifikasi dengan nanopartikel emas diuji dalam larutan As(III) 20 μM sebanyak 18 kali dengan menggunakan metode *anodic stripping voltammetry* pada rentang potensial -300 mV hingga 600 mV waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV dan *scan rate* sebesar 100 mV/s untuk As(III) serta pada rentang potensial -300 mV hingga 600 mV waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV dan *scan rate* sebesar 200 mV/s untuk As(V).

3.2.5.6 Pengujian Kestabilan Elektroda *Glassy Carbon* yang Telah Dimodifikasi dengan Nanopartikel Emas

Elektroda *glassy carbon* yang sudah dimodifikasi dengan nanopartikel emas diamati kestabilannya dalam selang waktu tertentu pada hari yang berbeda menggunakan larutan As(III) 20 μM . Pengukuran dilakukan dengan metode *anodic stripping voltammetry* pada rentang potensial -300 mV hingga 600 mV waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV dan *scan rate* sebesar 100 mV/s untuk As(III) serta pada rentang potensial -300 mV hingga 600 mV waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV dan *scan rate* sebesar 200 mV/s untuk As(V). Tinggi arus yang dihasilkan pada setiap pengukuran dibandingkan dengan tinggi arus yang dihasilkan pada awal pengukuran. Selama tidak digunakan elektroda ini disimpan dalam akuademin.

3.2.5.7 Membandingkan Performa Elektroda Kerja *Glassy Carbon* Termodifikasi Nanopartikel Emas (GC-AuNP) dengan Elektroda Au Bare sebagai Sensor As(III) dan As(V)

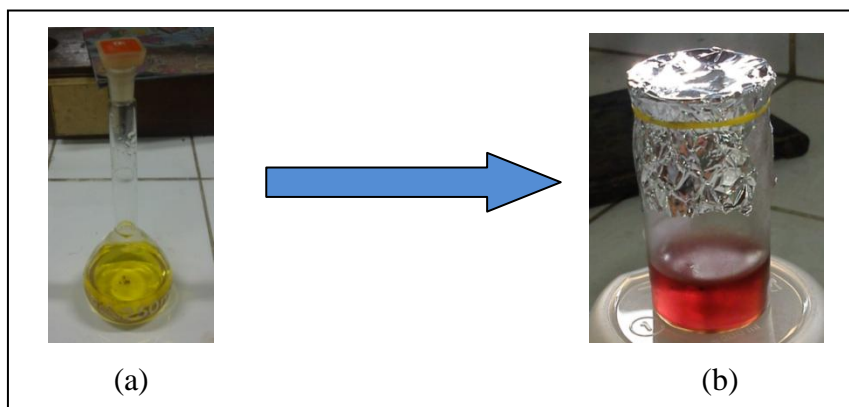
Membandingkan pengukuran respon arus yang diperoleh berdasarkan metode *anodic stripping voltammetry* antara elektroda kerja *glassy carbon* termodifikasi nanopartikel emas (GC-AuNP) dengan elektroda Au bare sebagai sensor As(III) dan As(V).

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pembuatan Koloid Nanopartikel Emas

Nanopartikel logam mempunyai struktur 3 dimensi berbentuk bola (solid). Partikel ini dapat dibuat dengan cara mereduksi ion logam menjadi suatu logam yang tidak bermuatan lagi (muatannya = nol). Nanopartikel terjadi karena adanya transfer elektron dari zat pereduksi menuju ion logam. Dalam penelitian ini, nanopartikel emas dibuat dengan menggunakan larutan natrium sitrat dan larutan NaBH_4 . Sitrat memiliki kemampuan sebagai reduktor, akan tetapi karena kekuatan mereduksinya yang lemah, kemungkinan jumlah $\text{Au}(0)$ yang terbentuk tidak banyak, sehingga tidak terdeteksi secara visual (tidak terjadi perubahan warna). Untuk mereduksi seluruh Au^{3+} , perlu ditambahkan agen pereduksi lain yang lebih kuat, seperti NaBH_4 . Penambahan sitrat dibatasi pada konsentrasi tertentu karena lebih ditujukan sebagai zat penstabil (*capping agent*) bukan sebagai reduktor Au^{3+} . Ion sitrat yang mengandung muatan negatif pada gugus karboksilatnya akan mengelilingi Au^{3+} yang bermuatan positif, sehingga antar ion Au^{3+} yang satu dengan yang lain saling berjauhan.

Penambahan reduktor NaBH_4 akan membuat Au^{3+} tereduksi menjadi Au^0 . Hal ini ditandai dengan berubahnya larutan emas yang berwarna kuning muda menjadi koloid nanopartikel yang berwarna merah *ruby* (Gambar 4.1). Au^0 yang terbentuk tidak saling beragregasi karena setiap partikelnya telah terselubungi oleh sitrat membentuk nanopartikel Au yang relatif stabil.



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

4.2 Karakterisasi Koloid Nanopartikel Emas

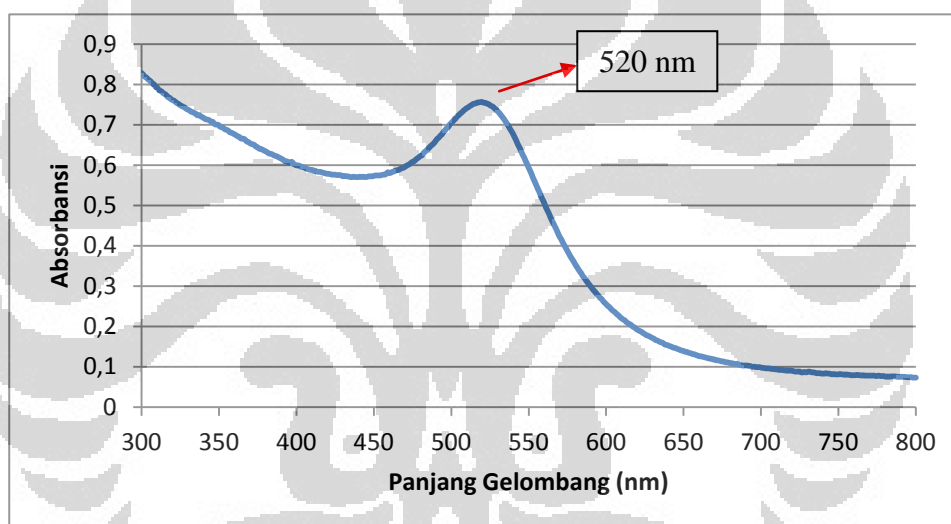
4.2.1 Karakterisasi dengan Spektrofotometer UV-Visible

Koloid nanopartikel emas selanjutnya dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Visible pada selang panjang gelombang 300-800 nm. Panjang gelombang pada saat absorbansinya maksimum (λ_{maks}) dapat mengindikasikan seberapa besar ukuran nanopartikel emas yang terbentuk. Gambar 4.2 menunjukkan serapan maksimum yang diperoleh terjadi pada panjang gelombang 520 nm.

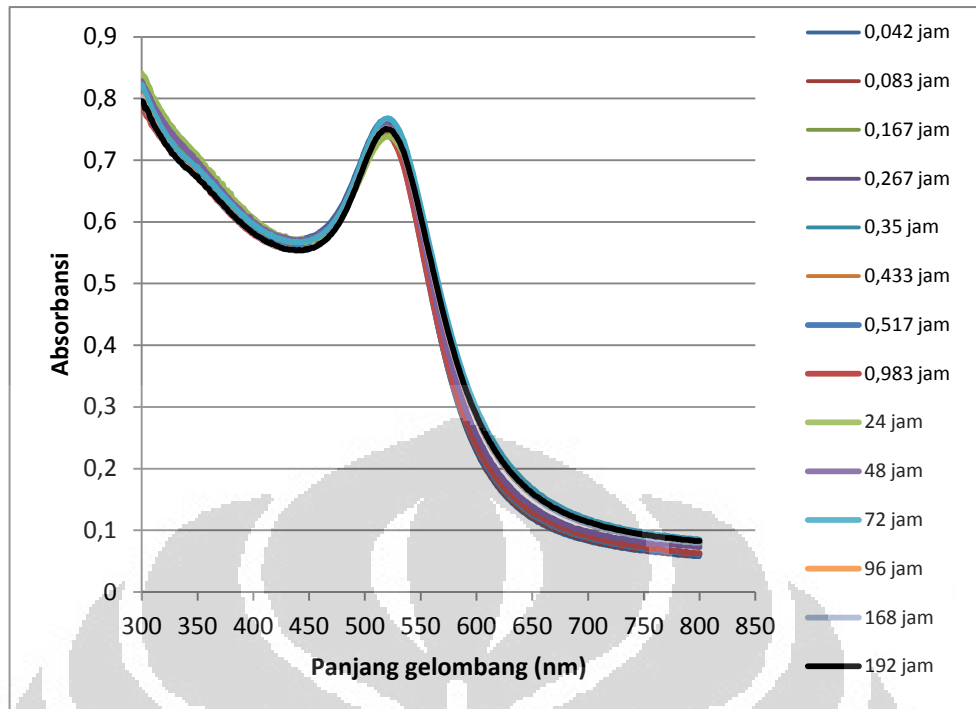
Selain mencari panjang gelombang maksimum, juga dilakukan pengujian kestabilan koloid nanopartikel emas yang terbentuk dengan cara mengukur serapannya dengan selang waktu tertentu. Kestabilan nanopartikel emas diamati dengan cara mengalurkan hubungan antara besarnya absorbansi terhadap waktu. Seiring berjalannya waktu, ukuran nanopartikel emas akan terus bertambah besar karena terjadinya agregasi antar satu dengan lainnya. Akan tetapi, koloid nanopartikel emas yang terbentuk cukup stabil, dapat dilihat dari serapan maksimum pada selang waktu tertentu yang tidak berubah secara signifikan.

Di samping itu, kestabilan koloid nanopartikel emas dapat juga dilihat dari hubungan antara perubahan panjang gelombang maksimum seiring berjalannya waktu, di mana perubahan panjang gelombang maksimum yang terjadi tidak

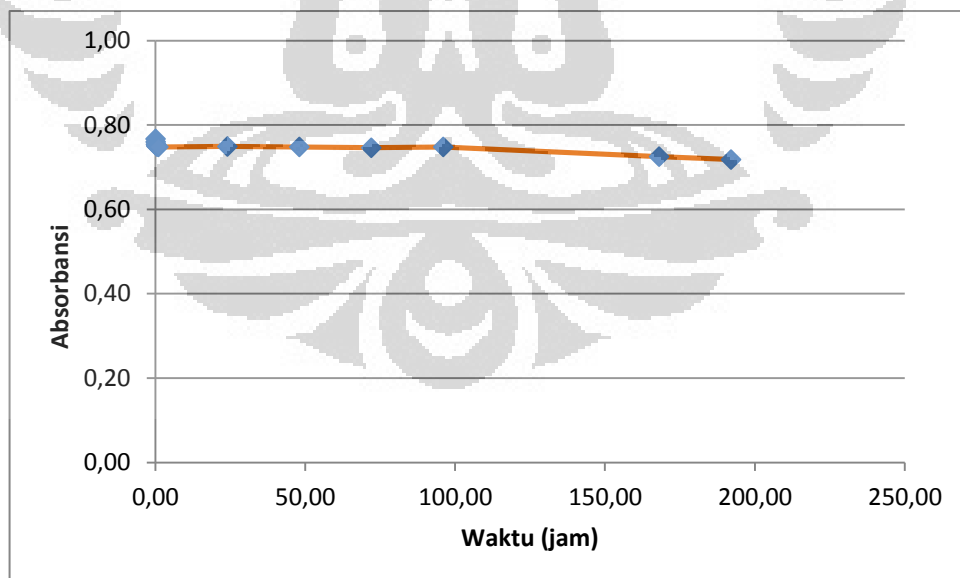
signifikan. Kestabilan nanopartikel tersebut mengindikasikan bahwa sitrat merupakan *capping agent* yang cukup baik untuk digunakan sebagai zat penstabil. Sitrat cukup mampu menahan terjadinya agregasi antar nanopartikel emas. Meskipun demikian, secara perlahan tapi pasti, nanopartikel emas tetap akan saling beragregasi, sehingga ukurannya semakin lama semakin besar. Hal ini ditandai dari warna koloid nanopartikel emas yang awalnya merah *ruby* setelah disimpan cukup lama berubah menjadi ungu sampai kemudian abu-abu, sebagai contoh dapat dilihat pada Gambar 4.6 di mana dari kanan ke kiri warna larutan semakin menjadi ungu. Selain itu, di bagian dasar larutan juga terbentuk semacam endapan hitam yang merupakan agregat Au itu sendiri.



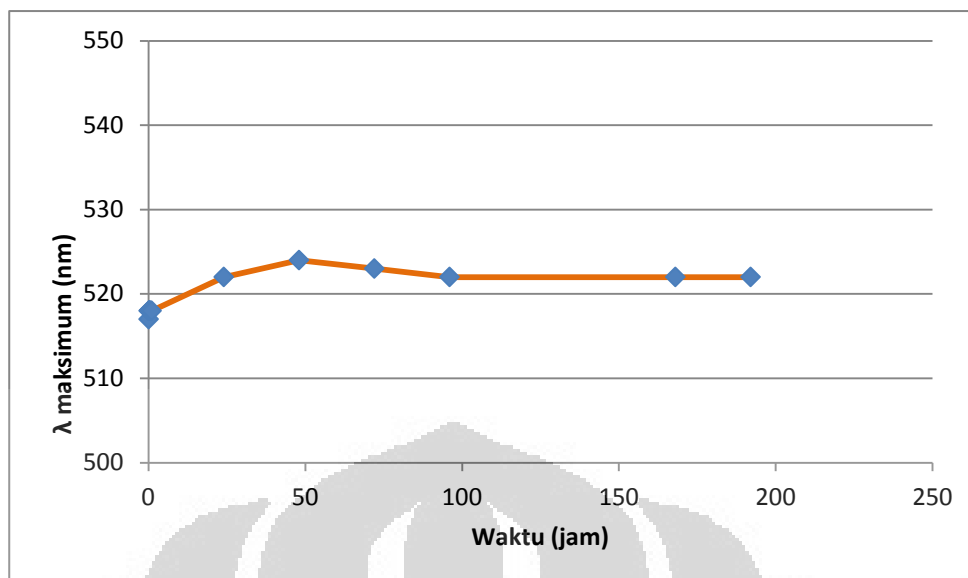
Gambar 4.2 Kurva pengukuran panjang gelombang maksimum koloid nanopartikel emas dengan spektrofotometer UV-Visible



Gambar 4.3 Kurva pengujian kestabilan koloid nanopartikel emas menggunakan spektrofotometer UV-Visible



Gambar 4.4 Kurva hubungan absorbansi terhadap waktu



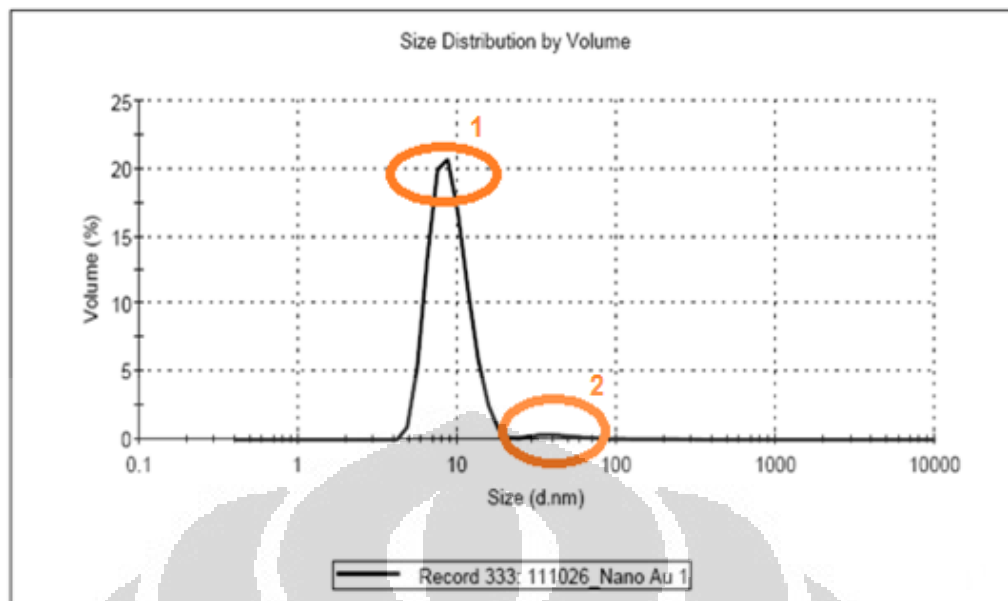
Gambar 4.5 Kurva hubungan panjang gelombang maksimum terhadap waktu



Gambar 4.6 Perubahan warna yang terjadi pada koloid nanopartikel emas seiring lamanya waktu penyimpanan

4.2.2 Karakterisasi dengan *Particle Size Analyzer (PSA)*

Karakterisasi dengan PSA dilakukan untuk mengetahui ukuran nanopartikel emas secara lebih jelas. Dari Gambar 4.7 terlihat ada dua puncak yang terbentuk dengan ukuran di bawah 100 nm. Puncak pertama menunjukkan bahwa ukuran nanopartikel emas dalam larutan adalah sekitar 8-11 nm, sedangkan ukuran nanopartikel emas pada puncak kedua adalah sekitar 64-67 nm. Puncak pertama memiliki persen volum sebesar 97,5%, sehingga cukup representatif untuk dijadikan acuan dalam melihat ukuran nanopartikel emas secara keseluruhan.



Gambar 4.7 Kurva hasil karakterisasi ukuran nanopartikel emas menggunakan *particle size analyzer*

4.3 Elektroda *Glassy Carbon* Termodifikasi Nanopartikel Emas

4.3.1 Pembersihan Elektroda *Glassy Carbon*

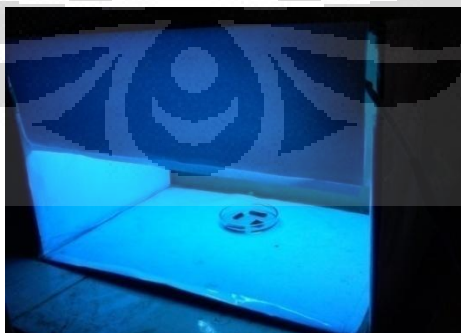
Pembersihan elektroda merupakan preparasi awal yang penting untuk dilakukan karena dapat mempengaruhi reaksi yang terjadi. Tahapan ini diawali dengan pembersihan secara mekanik yaitu dengan cara mengamplas permukaan elektroda *glassy carbon* menggunakan α -alumina $0,5 \mu\text{M}$ sampai permukaannya mengkilap seperti kaca. Hal ini akan membuat permukaan elektroda menjadi lebih halus dan diharapkan dapat menghilangkan senyawa atau pengotor yang teradsorpsi pada permukaan elektroda. Selanjutnya dilakukan pembersihan secara fisika, yaitu dengan cara sonikasi di dalam 1-propanol dan akuademin masing-masing selama 10 menit. Dari proses ini, diharapkan pengotor-pengotor yang masih terjebak baik di permukaan maupun di dalam pori-pori elektroda dapat dihilangkan.



Gambar 4.8 Pembersihan elektroda *glassy carbon* secara fisika dengan *sonicator* Branson 2510

4.3.2 Aktivasi Permukaan Elektroda *Glassy Carbon*

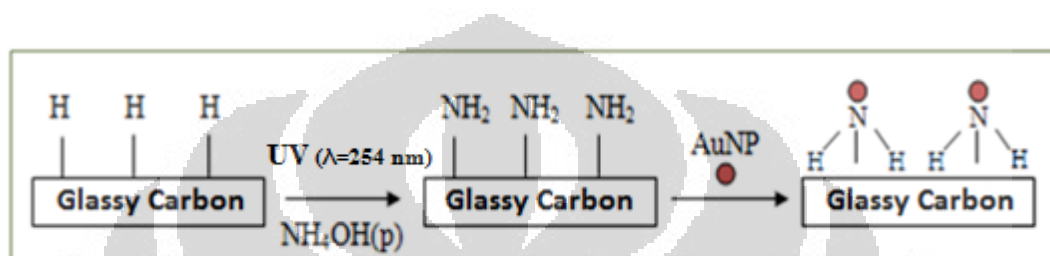
Setelah pembersihan, elektroda diaktivasi dengan cara reaksi fotokimia. Proses ini perlu dilakukan karena permukaan elektroda belum cukup reaktif untuk membuat nanopartikel emas dapat menempel. Emas menyukai gugus-gugus yang mengandung unsur S atau N, oleh karenanya pada tahapan ini, elektroda direndam dalam larutan NH_4OH pekat sambil diiradiasi di bawah sinar UV ($\lambda=254\text{ nm}$) selama 6 jam. Dengan demikian, gugus amina diharapkan dapat menempel pada permukaan elektroda dan meningkatkan kereaktifannya terhadap nanopartikel emas.



Gambar 4.9 Aktivasi permukaan elektroda *glassy carbon* secara fotokimia menggunakan sinar UV ($\lambda=254\text{ nm}$)

4.3.3 Modifikasi Elektroda *Glassy Carbon* dengan Nanopartikel Emas

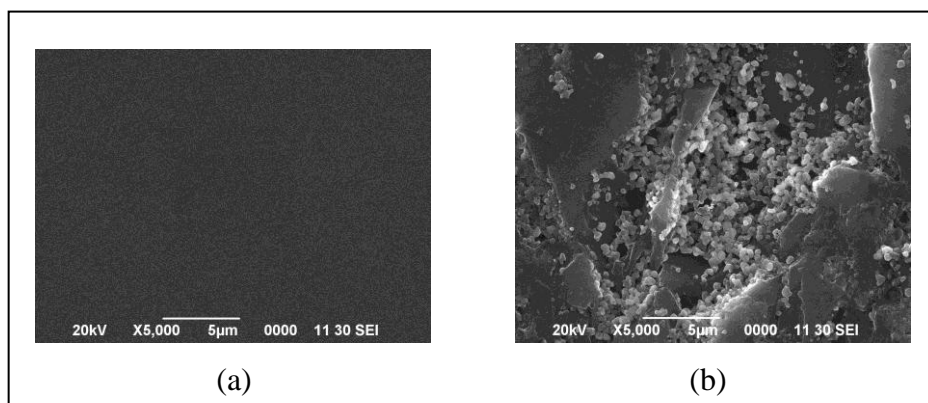
Modifikasi elektroda *glassy carbon* dilakukan dengan cara mencelupkan elektroda yang sudah diaktivasi ke dalam koloid nanopartikel emas di mana gugus amina yang menempel pada permukaan elektroda diharapkan dapat menarik nanopartikel emas untuk membentuk suatu monolayer melalui teknik *self-assembly*.



Gambar 4.10 Ilustrasi proses modifikasi permukaan elektroda *glassy carbon* dengan nanopartikel emas

4.3.4 Karakterisasi Nanopartikel Emas pada Permukaan Elektroda *Glassy Carbon* dengan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX)

Karakterisasi nanopartikel emas pada elektroda *glassy carbon* dilakukan dengan menggunakan *scanning electron microscope-energy dispersive X-ray* (SEM-EDX). Dari Gambar 4.11 (b), dapat terlihat adanya nanopartikel emas yang menempel pada permukaan elektroda *glassy carbon*. Hal ini mengindikasikan bahwa modifikasi yang telah dilakukan berhasil dan NH_4OH dapat digunakan sebagai aktivator yang baik.



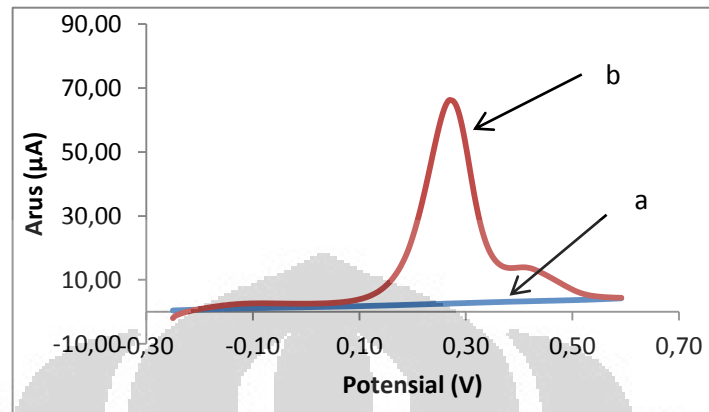
Gambar 4.11 Hasil foto SEM-EDX perbesaran 5000x, 20 kV pada
 (a) Permukaan elektroda *glassy carbon* tanpa modifikasi nanopartikel emas
 (b) Permukaan elektroda *glassy carbon* dengan modifikasi nanopartikel emas

4.3.5 Karakterisasi Nanopartikel Emas pada Permukaan Elektroda *Glassy Carbon* Secara Elektrokimia dengan Potensiostat

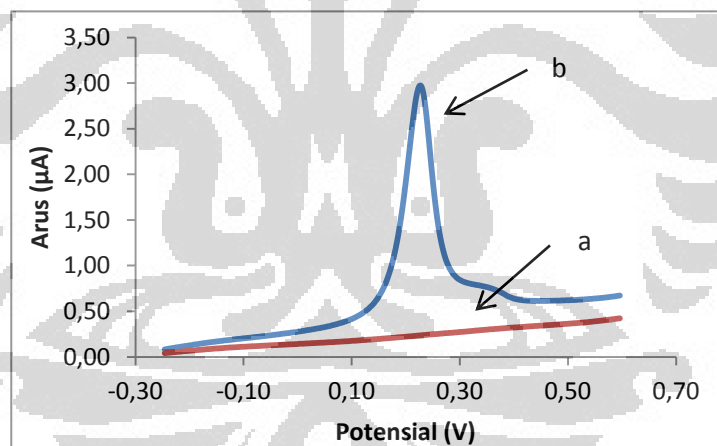
Karakterisasi secara elektrokimia juga dilakukan dengan cara mengukur respon arus dari larutan uji arsen menggunakan potensiostat. Pengukuran dilakukan dengan metode *anodic stripping voltammetry* di mana untuk larutan As(III) pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV, waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s (Lanny, 2008) serta untuk larutan As(V) pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV, waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV, dan *scan rate* 200 mV/s (Yuliwarni, 2010). Perlakuan ini didasarkan pada penelitian sebelumnya di mana diketahui bahwa kondisi-kondisi tersebut merupakan kondisi optimum dalam pengukuran kedua sampel uji.

Sebagai pembandingan, dilakukan juga pengukuran kedua larutan uji menggunakan elektroda emas dengan perlakuan yang sama seperti pada elektroda *glassy carbon* termodifikasi nanopartikel emas untuk As(III) dan As(V). Dari hasil yang diperoleh, dapat dilihat bahwa arus yang dihasilkan pada elektroda kerja Au *bare* lebih besar dibandingkan elektroda *glassy carbon* termodifikasi nanopartikel emas (GC-AuNP). Hal ini dikarenakan elektroda Au *bare* memiliki partikel emas yang lebih banyak dibandingkan dengan elektroda GC-AuNP

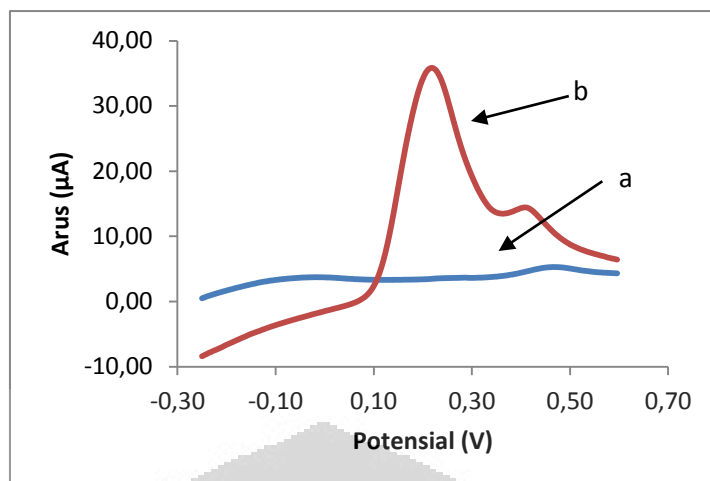
(jumlah emas dalam ukuran nano yang menempel pada permukaan elektroda GC-AuNP tidak terlalu banyak).



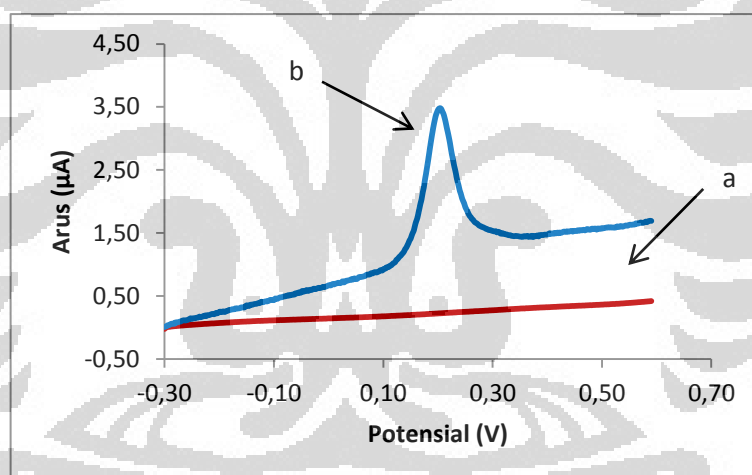
Gambar 4.12 *Stripping* voltamogram Au bare untuk larutan uji HCl 0,1 M
(a) tanpa As(III) 20 µM dan (b) dengan adanya As(III) 20 µM



Gambar 4.13 *Stripping* voltamogram GC-AuNP untuk larutan uji HCl 0,1 M
(a) tanpa As(III) 20 µM dan (b) dengan adanya As(III) 20 µM



Gambar 4.14 *Stripping* voltamogram Au bare untuk larutan uji HCl 0,1 M
(a) tanpa As(V) 20 µM dan (b) dengan adanya As(V) 20 µM



Gambar 4.15 *Stripping* voltamogram GC-AuNP untuk larutan uji HCl 0,1 M
(a) tanpa As(V) 20 µM dan (b) dengan adanya As(V) 20 µM

Akan tetapi, dari kurva di atas dapat dilihat bahwa kedua elektroda kerja sama-sama menghasilkan puncak oksidasi pada sampel uji yang mengandung arsen dan tidak memperlihatkan munculnya puncak oksidasi pada sampel uji tanpa arsen (blanko berupa larutan HCl 0,1 M dan hanya berupa garis lurus saja). Hal ini menandakan bahwa puncak oksidasi tersebut adalah benar milik arsen.

4.4 *Screen Printed Electrode* (SPE) Termodifikasi Nanopartikel Emas

4.4.1 Pembuatan *Screen Printed Electrode* (Dicetak dengan Printer) dan Modifikasinya dengan Nanopartikel Emas

Pembuatan *screen printed electrode* pertama kali dilakukan dengan cara dicetak yaitu menggunakan printer laserjet P2015dn dan printer officejet 5610. Kertas yang digunakan memiliki ketebalan sekitar 0,5 mm dengan tekstur sedang tidak kasar juga tidak licin (Gambar 4.16).

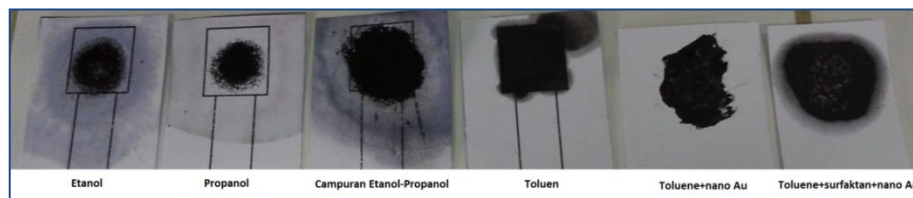


Gambar 4.16 *Screen printed electrode*

Modifikasi dapat dilakukan dengan dua cara, yaitu dengan meneteskan koloid nanopartikel emas pada daerah titik kerja yang telah diaktivasi atau dengan mencelupkan bagian permukaan SPE yang telah diaktivasi dalam koloid nanopartikel emas. Setelah diukur, ternyata SPE ini memiliki hambatan yang sangat besar. Kemudian SPE ini digunakan sebagai elektroda kerja dan dilakukan pengukuran dengan metode *anodic stripping voltammetry* pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV, waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s pada larutan uji As(III) 10 μ M. Voltamogram memperlihatkan tidak adanya puncak arus oksidasi. Hal ini menandakan bahwa SPE tersebut belum dapat menghantarkan arus dengan baik.

Kemudian dicoba pembuatan SPE dengan memakai karbon *powder* yang biasa digunakan untuk printer laser, dengan berbagai pelarut dan diukur hambatannya. Modifikasi dilakukan dengan cara meneteskan koloid nanopartikel emas pada permukaan SPE. Selain itu, modifikasi juga dilakukan dengan cara menambahkan secara langsung koloid nanopartikel emas pada campuran sebelum ditetaskan pada kertas. Hasilnya, dari semua pelarut yang digunakan, hanya toluen yang paling dapat melarutkan karbon *powder*. Meskipun demikian, SPE ini masih

memiliki nilai hambatan yang sangat besar, sehingga tidak dapat digunakan sebagai elektroda kerja pada pengukuran As(III).



Gambar 4.17 SPE dari karbon *powder* dengan berbagai pelarut

4.4.2 Pembuatan *Screen Printed Electrode* (dengan Tinta Digital Inkjet Printer Canon Pixma ip2770) dan Modifikasinya dengan Nanopartikel Emas

Setelah itu, dibuat lagi SPE dengan menggunakan tinta digital inkjet printer Cannon ip2770. Tinta tersebut dicampur dengan karbon grafit sampai agak kental. Modifikasi dilakukan dengan menambahkan koloid nanopartikel ke dalam campuran tadi. Campuran ini ditetaskan di atas kertas yang sama dengan pembuatan SPE sebelumnya (ketebalan $\pm 0,5$ mm). SPE kemudian dikeringkan di dalam oven pada suhu 60°C selama ± 4 jam. Setelah kering, SPE ini diukur hambatannya. Ternyata, hambatan yang dimiliki oleh SPE ini lebih rendah dibandingkan dengan SPE hasil cetakan printer. Hal ini mungkin disebabkan karena printer yang digunakan berbeda sehingga tintanya pun memiliki sifat yang berbeda. Selain itu, SPE kali ini tidak dicetak melainkan ditetaskan langsung di atas kertas, sehingga kemungkinan tidak tertutupi oleh suatu material tertentu yang biasa digunakan saat proses pengepresan pada suatu printer cetak.

Pengukuran dilakukan dengan metode *anodic stripping voltammetry* pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV, waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s pada larutan uji As(III) 10 μM . Dari pengukuran tersebut, SPE yang dibuat dengan tinta digital inkjet printer Cannon ip2770 ini pun tidak dapat digunakan sebagai elektroda kerja, karena meskipun respon arus yang dihasilkan besar, akan tetapi hasil pengukuran larutan blanko dan larutan uji As(III) tidak jauh berbeda. Selain itu, semua voltamogram yang

dihasilkan tidak menunjukkan adanya puncak arus oksidasi, hanya berupa garis lurus saja. Dapat disimpulkan bahwa jenis SPE ini juga belum dapat digunakan untuk elektroda kerja pada sensor arsen.

Selain menggunakan karbon grafit, juga digunakan arang aktif dan karbon grafit 2B. Tetapi hasil yang diperoleh tidak jauh berbeda dengan karbon grafit di atas (Tabel 4.1).

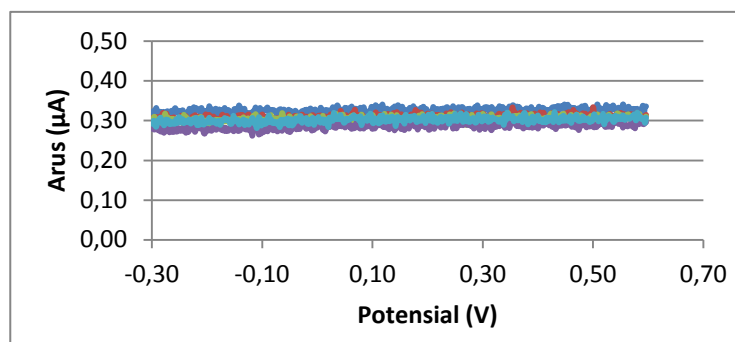
4.4.3 Pembuatan *Screen Printed Electrode* (Pasta Karbon) dan Modifikasinya dengan Nanopartikel Emas

SPE dengan menggunakan epoksi resin dibuat dengan cara mencampurkan karbon grafit, epoksi resin dan pengeras. Modifikasi dilakukan dengan menambahkan koloid nanopartikel ke dalam campuran pasta yang terbentuk. Campuran ini juga dioleskan di atas kertas yang sama dengan pembuatan SPE sebelumnya (ketebalan $\pm 0,5$ mm). SPE dikeringkan di dalam oven pada suhu 60°C selama ± 4 jam. Setelah SPE pasta karbon ini kering, hambatannya diukur. Hambatan yang dimiliki oleh SPE ini sangat besar sampai melebihi nilai terukur maksimum pada alat (multimeter).

Selanjutnya dilakukan pengukuran dengan metode *anodic stripping voltammetry* pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV, waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s pada larutan uji As(III) 10 μM . Hasil voltamogram menunjukkan bahwa sama sekali tidak muncul puncak arus oksidasi pada pengukuran larutan uji (hasilnya sama dengan larutan blanko). Maka, dapat disimpulkan bahwa SPE pasta karbon ini belum dapat digunakan sebagai elektroda kerja pada pengukuran larutan arsen.

Hambatan yang sangat besar kemungkinan disebabkan karena resin epoksi yang digunakan kurang sesuai, sehingga dalam pembuatannya karbon tidak dominan berada di permukaan atas (tertutup atau terhalangi oleh epoksi). Epoksi yang pada dasarnya merupakan penghantar arus yang kurang baik menyebabkan arus tidak tersalurkan atau tidak melewati karbon.

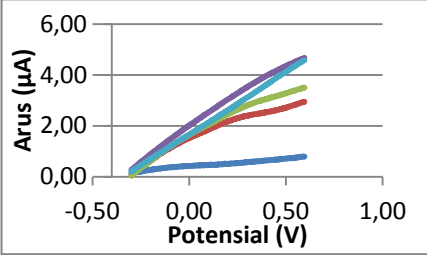
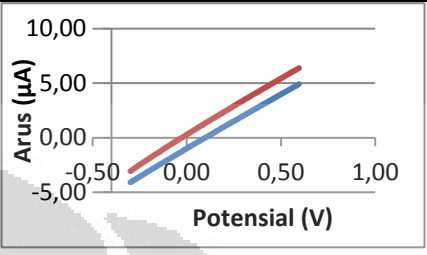
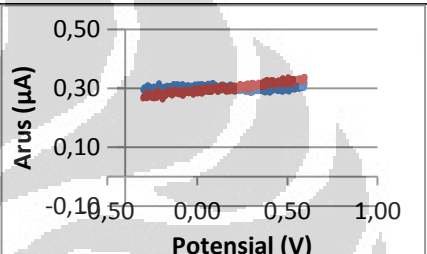
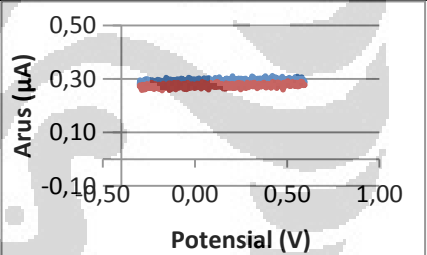
Selain menggunakan karbon grafit, juga digunakan arang aktif dan karbon grafit 2B. Tetapi hasil yang diperoleh tidak jauh berbeda dengan karbon grafit di atas (Tabel 4.1).



Gambar 4.18 Pengukuran As(III) menggunakan SPE-AuNP pada berbagai konsentrasi


Tabel 4.1 Hasil voltamogram berbagai jenis SPE

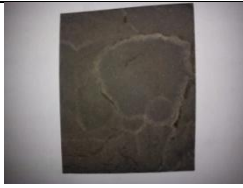





Jenis SPE	Bahan yang digunakan	Hasil pengukuran dengan metode <i>anodic stripping voltammetry</i>
SPE 1	Resin + epoksi + karbon grafit + nanopartikel Au	
SPE 2	Tinta hitam dari printer Canon IP2770 + nanopartikel Au	
SPE 3	Tinta hitam dari printer Canon IP2770 + karbon grafit + nanopartikel Au	

SPE 4	Tinta hitam dari printer Canon IP2770 + grafit 2B + nanopartikel Au	
SPE 5	Tinta hitam dari printer Canon IP2770 + nanopartikel Au + karbon aktif	
SPE 6	Resin + epoksi + grafit 2B + nanopartikel Au	
SPE 7	Resin + epoksi + karbon aktif + nanopartikel Au	

Semua SPE diukur hambatannya serta dihubungkan dengan sumber daya sebesar 1,5 V dan diukur menggunakan multimeter untuk menguji seberapa besar potensial yang dapat dilewatkan oleh setiap SPE tersebut.

Tabel 4.2 Pengamatan berbagai jenis SPE

Jenis SPE	Gambar SPE	Hasil pengukuran
SPE 1		R= OL V= 0,3 volt

SPE 2		R= 13 M Ω
		V=0,02 volt
SPE 3		R= 140 Ω
		V= 0,29 volt
SPE 4		R= 0,8 M Ω
		V=0,18 volt
SPE 5		R= 1,3 k Ω
		V=0,57 volt
SPE 6		R= OL
		V=0,04 volt
SPE 7		R= OL
		V=0,5 volt

4.6 Aplikasi Elektroda *Glassy Carbon* Termodifikasi Nanopartikel Emas sebagai Sensor As(III) dan As(V)

Larutan uji As(III) dan As(V) yang akan diukur sebelumnya dialiri gas *inert*, dalam penelitian ini digunakan gas nitrogen, dengan tujuan untuk menghilangkan gas oksigen terlarut. Keberadaan gas oksigen dalam larutan uji dapat mengganggu pengukuran karena elektron yang seharusnya digunakan untuk reduksi analit digunakan juga untuk mereduksi gas oksigen ($E^0 = 1,23 \text{ V}$).

Dengan potensial reduksi yang lebih besar, gas oksigen sangat reaktif dalam mengambil elektron yang digunakan dalam sel elektrokimia.

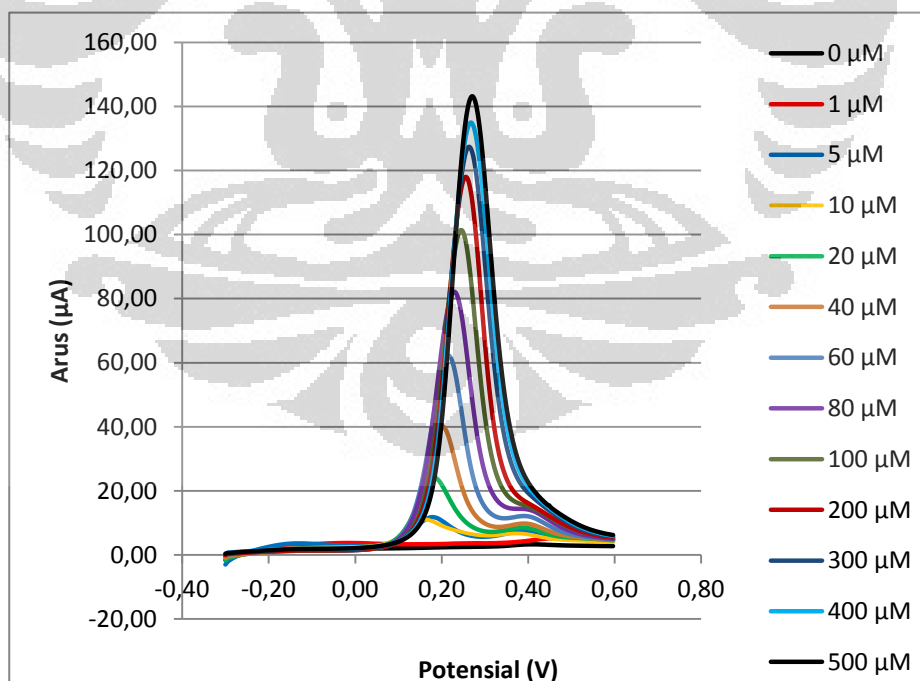
Selanjutnya dilakukan aplikasi dari elektroda yang telah dimodifikasi yaitu dengan cara mengukur larutan As(III) dan As(V) dengan berbagai konsentrasi dengan metode *anodic stripping voltammetry*. Pada metode ini, larutan diberikan potensial deposisi selama waktu deposisi yang telah ditentukan, sehingga arsen yang terdapat dalam larutan akan dideposisikan pada permukaan elektroda melalui reaksi reduksi. Arsen yang tereduksi menjadi As(0) akan berinteraksi dengan nanopartikel emas membentuk suatu ikatan intermetalik Au-As. Selanjutnya potensial akan disapu ke arah potensial yang lebih positif, sehingga elektroda kerja menjadi kekurangan elektron dan akan mengambil elektron dari analit As(0) yang berada di permukaannya. Pada tahap ini, As(0) akan dilepaskan kembali ke larutan (*stripping*) melalui reaksi oksidasi. Tahapan inilah yang menghasilkan puncak arus pada voltamogram yang merupakan puncak arus oksidasi.

Larutan As(III) akan menjadi As(0) secara langsung ketika diberikan potensial pada tahapan deposisi, sedangkan untuk larutan As(V), terdapat dua tahapan yang berbeda. As(V) dapat langsung direduksi menjadi As(0) dengan cara memberikan potensial yang lebih besar (negatif). Tetapi, hal ini dapat menyebabkan terbentuknya gas hidrogen selama reaksi reduksi berlangsung. Gas hidrogen yang terbentuk dapat ikut teradsorpsi pada permukaan elektroda dan akan mengganggu pengukuran ketika didesorbsikan kembali pada tahapan *stripping*. Oleh karenanya, analisis As(V) biasanya dilakukan dengan cara mereduksi As(V) menjadi As(III) yang diikuti dengan reduksi As(III) menjadi As(0), sehingga jumlah As(0) yang teroksidasi kembali diasumsikan setara dengan banyaknya As(V) yang terdapat dalam larutan.

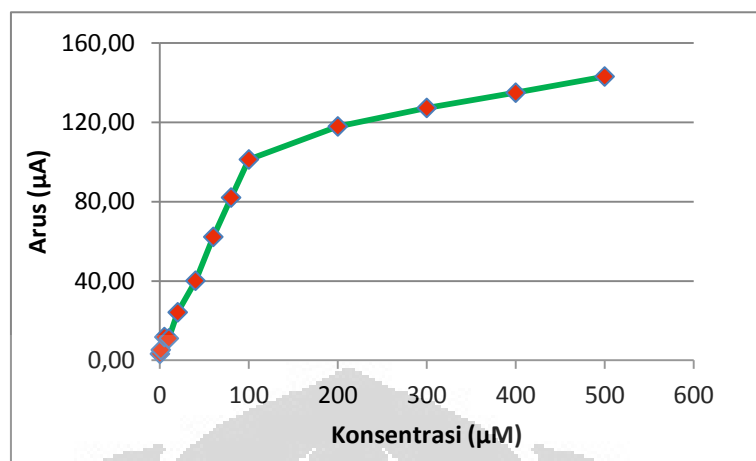
4. 6.1 Penentuan Kurva Kalibrasi Linear untuk As(III)

Penentuan kurva kalibrasi linear untuk As(III) dilakukan dengan 12 variasi konsentrasi yaitu 0, 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400 dan 500 μM . Pengukuran dilakukan dengan metode *anodic stripping voltammetry* pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV, waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi

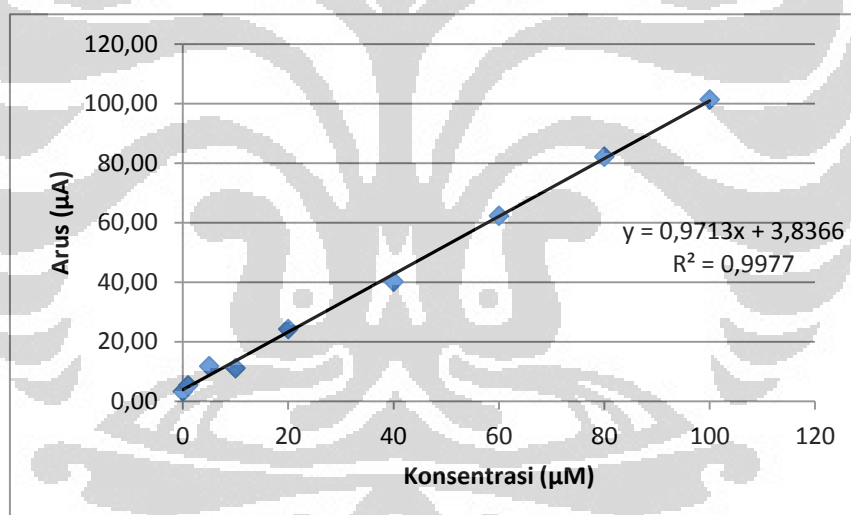
-500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s. Gambar 4.19 menunjukkan *stripping* voltamogram hasil pengukuran larutan uji dengan berbagai konsentrasi As(III) menggunakan elektroda kerja Au *bare*, sedangkan Gambar 4.22 menunjukkan *stripping* voltamogram hasil pengukuran larutan uji dengan berbagai konsentrasi As(III) menggunakan elektroda kerja GC-AuNP (*glassy carbon* termodifikasi nanopartikel emas). Dari kurva tersebut dapat terlihat bahwa semakin besar konsentrasi As(III) yang terdapat dalam larutan, semakin besar pula arus yang dihasilkan, dilihat dari puncak oksidasi yang semakin naik. Pada elektroda kerja Au *bare*, puncak oksidasi tiap konsentrasi terpisah dengan baik sehingga mudah diamati perubahannya, sedangkan pada elektroda kerja GC-AuNP puncak oksidasinya tidak terpisah sebaik pada elektroda Au *bare*. Selain itu, arus yang dihasilkan dari elektroda kerja Au *bare* lebih besar dibandingkan dengan elektroda kerja GC-AuNP, hal ini mungkin dikarenakan elektroda bulk emas memiliki partikel emas yang lebih banyak dibandingkan GC-AuNP (jumlah nanopartikel emas yang menempel pada permukaan GC-AuNP tidak terlalu banyak).



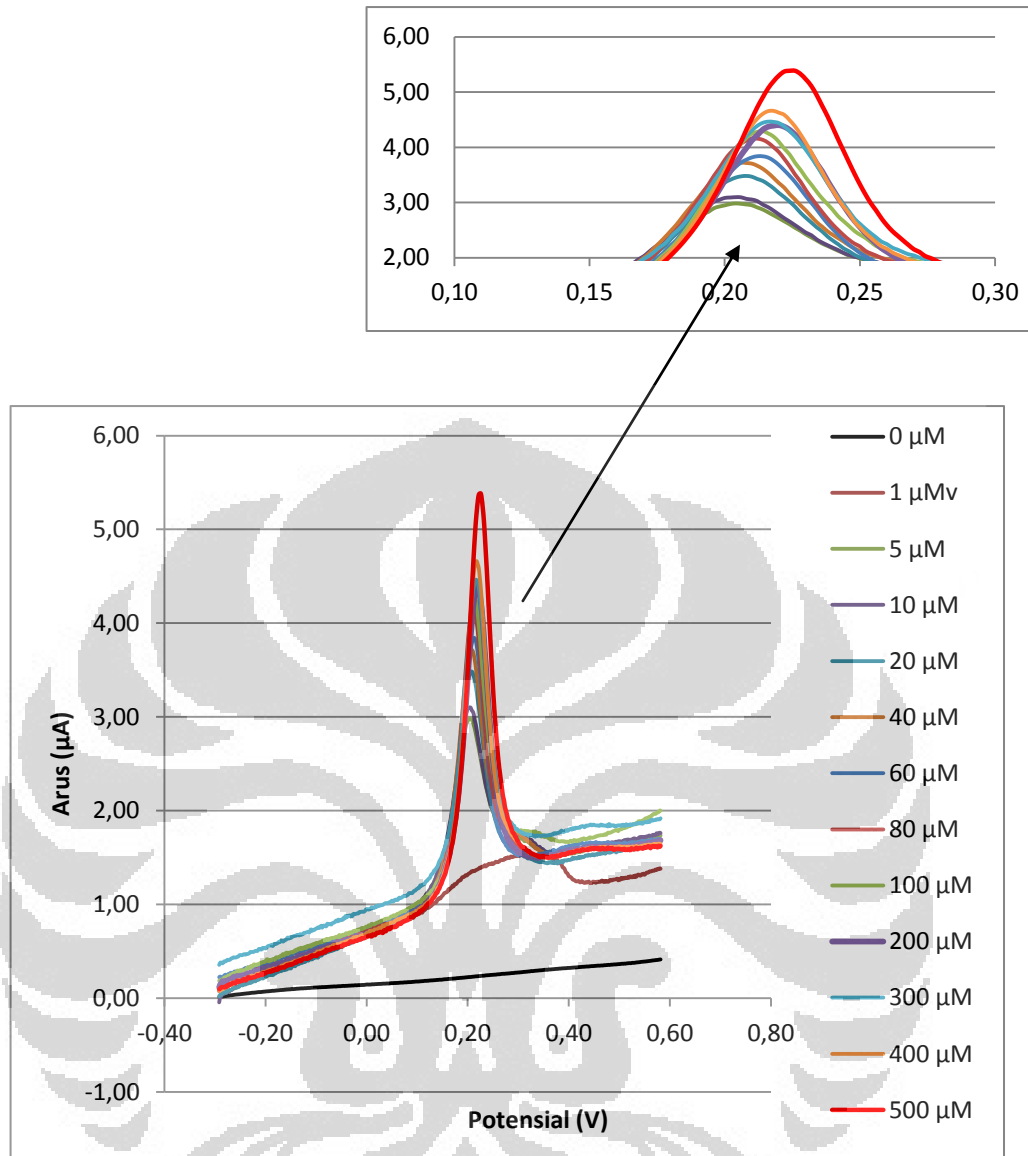
Gambar 4.19 Kurva pengukuran As(III) dengan elektroda Au *bare* pada berbagai konsentrasi



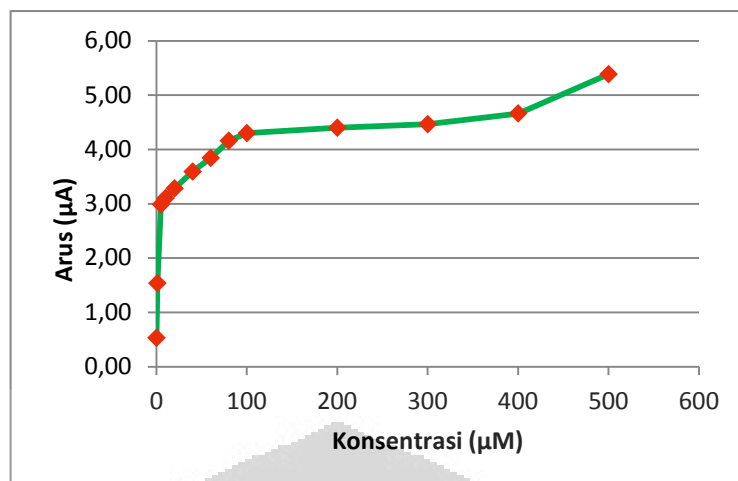
Gambar 4.20 Kurva respon arus terhadap konsentrasi As(III) pada elektroda Au *bare*



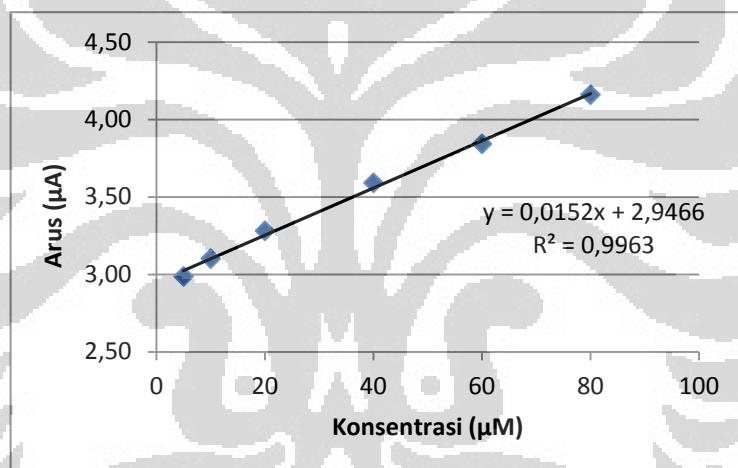
Gambar 4.21 Kurva kalibrasi As(III) pada elektroda Au *bare*



Gambar 4.22 Kurva pengukuran As(III) dengan elektroda GC-AuNP pada berbagai konsentrasi



Gambar 4.23 Kurva respon arus terhadap konsentrasi As(III) pada elektroda GC-AuNP



Gambar 4.24 Kurva kalibrasi As(III) pada elektroda GC-AuNP

Respon arus terhadap konsentrasi As(III) dengan elektroda Au *bare* memberikan hasil kelinearan sebesar 0,997 pada rentang 0-100 µM. Sedangkan untuk elektroda *glassy carbon* termodifikasi nanopartikel emas, kelinearan yang didapat adalah sebesar 0,996 pada rentang 5-80 nm. Daerah kelinearan As(III) pada elektroda GC-AuNP yang lebih rendah dibandingkan elektroda Au *bare* mungkin dikarenakan jumlah nanopartikel emas yang menempel pada elektroda *glassy carbon* tidak maksimal, sehingga semakin terbatasnya jumlah arsen yang dapat dideteksi. Maka, untuk konsentrasi yang lebih tinggi, permukaan elektroda sudah terlampaui jenuh dan jumlah As(0) yang dapat dioksidasi kembali tidak

Universitas Indonesia

sebanyak yang dapat dioksidasi pada elektroda Au *bare*. Pada konsentrasi yang lebih tinggi, tidak akan terjadi peningkatan arus secara signifikan karena seluruh nanopartikel emas yang ada di permukaan elektroda *glassy carbon* telah membentuk kompleks *intermetallic* Au-As.

Akan tetapi linearitas antara kedua elektroda ini tidak jauh berbeda, meskipun rentang konsentrasi elektroda GC-AuNP tidak sebesar elektroda Au *bare*, sehingga dapat dikatakan bahwa elektroda *glassy carbon* termodifikasi nanopartikel emas memiliki kinerja yang cukup baik bila dibandingkan dengan elektroda emas untuk pengukuran As(III).

Pada konsentrasi yang lebih besar, jumlah As(III) yang terdapat di dalam larutan juga semakin meningkat. Semakin meningkatnya jumlah As(III) dalam larutan mengakibatkan jumlah As(III) yang dapat direduksi menjadi As(0) dan dideposisikan di permukaan elektroda juga semakin banyak. Selanjutnya, semakin banyak jumlah As(III) yang dapat dioksidasi kembali menjadi As(III), maka puncak oksidasi yang dihasilkan dari tahapan *stripping* menjadi semakin tinggi seiring naiknya konsentrasi larutan.

4.6.2 Penentuan Batas Deteksi As(III)

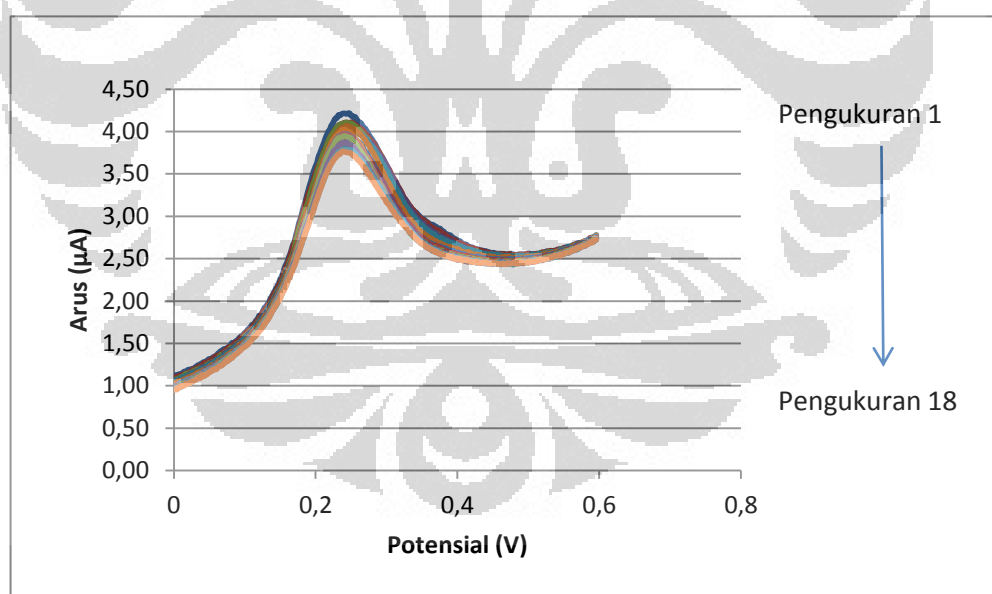
Batas deteksi ditentukan untuk mengetahui berapa konsentrasi terendah yang masih dapat dideteksi oleh elektroda *glassy carbon* termodifikasi nanopartikel emas (masih dapat dibedakan dengan blanko). Pengukuran untuk menentukan batas deteksi juga dilakukan dengan metode *anodic stripping voltammetry* pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV, waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s.

Penentuan batas deteksi untuk As(III) pada elektroda GC-AuNP dilakukan dengan menggunakan konsentrasi As(III) yang masih memberikan respon arus linear. Pengukuran respon arus dilakukan sebanyak tiga kali pengulangan sehingga diperoleh nilai respon arus rata-rata. Respon arus rata-rata ini digunakan dalam perhitungan untuk mencari nilai LOD. Kemudian setelah dilakukan perhitungan, batas deteksi atau biasa disebut sebagai LOD (*limit of detection*) dapat dicari dari tiga kali standar deviasi dibagi dengan *slope* persamaan garis

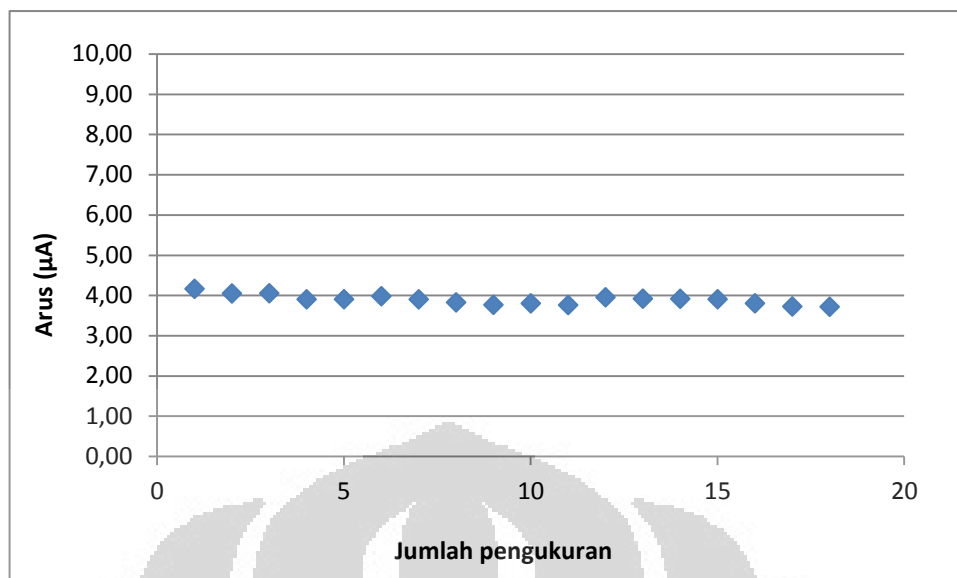
linear yang diperoleh. Standar deviasi yang digunakan adalah standar deviasi dari data yang memberikan respon arus linear. Dari perhitungan pada lampiran 6, didapat nilai LOD untuk As(III) pada elektroda GC-AuNP adalah sebesar $0,159499 \mu\text{M}$.

4.6.3 Penentuan *Reproducibility* Elektroda GC-AuNP dengan Larutan As(III)

Penentuan *reproducibility* dilakukan untuk mengetahui presisi dari data yang diperoleh. Pengukuran terhadap larutan As(III) $20 \mu\text{M}$ dilakukan pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV , waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV , dan *scan rate* 100 mV/s menggunakan elektroda GC-AuNP sebanyak 18 kali pengukuran. Dibuat plot respon arus terhadap jumlah pengukuran untuk mengamati reproduisibilitas dari elektroda GC-AuNP. Pada Gambar 4.26 terlihat bahwa perubahan tinggi arus yang terjadi tidak signifikan.



Gambar 4.25 *Stripping* voltamogram larutan As(III) $20 \mu\text{M}$ sebanyak 18 kali pengukuran menggunakan elektroda GC-AuNP

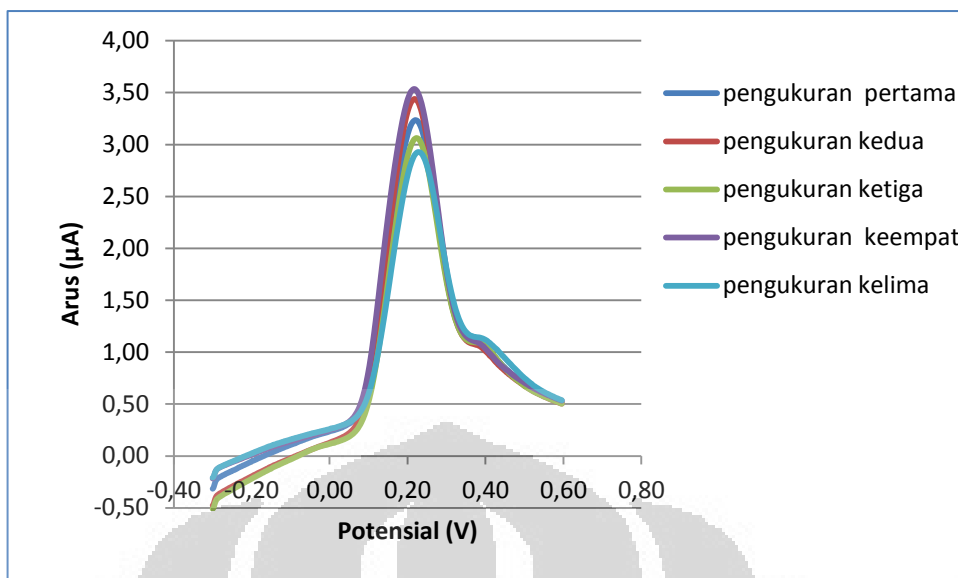


Gambar 4.26 Kurva respon arus larutan As(III) 20 µM terhadap jumlah pengukuran pada elektroda GC-AuNP

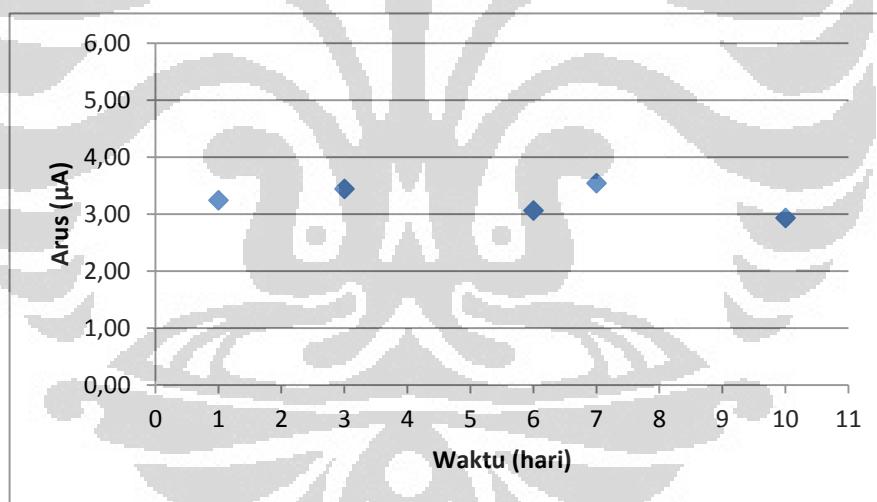
4.6.4 Pengujian Kestabilan Elektroda GC-AuNP dengan Larutan As(III)

Pengujian kestabilan elektroda GC-AuNP dilakukan pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV, waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s dan pengukuran dilakukan pada hari yang berbeda. Dari Gambar 4.27, dapat dilihat bahwa terjadi perubahan tinggi puncak arus pada larutan uji yang sama. Perubahan ini secara lebih jelas dapat diamati dari kurva respon arus yang dihasilkan terhadap waktu pengukuran.

Perubahan arus paling tinggi adalah sebesar 0,31 µA (9,568%) dengan waktu pengukuran lebih dari 9 hari. Perubahan arus dalam kurun waktu kurang dari 7 hari tidak menunjukkan penurunan yang signifikan. Maka, dapat disimpulkan bahwa elektroda GC-AuNP cukup stabil digunakan selama 6 hari untuk As(III), di mana selama tidak digunakan, elektroda ini disimpan dengan cara direndam dalam akuademin. Berkurangnya kestabilan elektroda GC-AuNP mungkin disebabkan karena berkurangnya jumlah nanopartikel yang menempel pada permukaan akibat terjadinya oksidasi maupun agregasi selama penyimpanan.



Gambar 4.27 Kurva kestabilan elektroda GC-AuNP terhadap larutan As(III) 20 µM

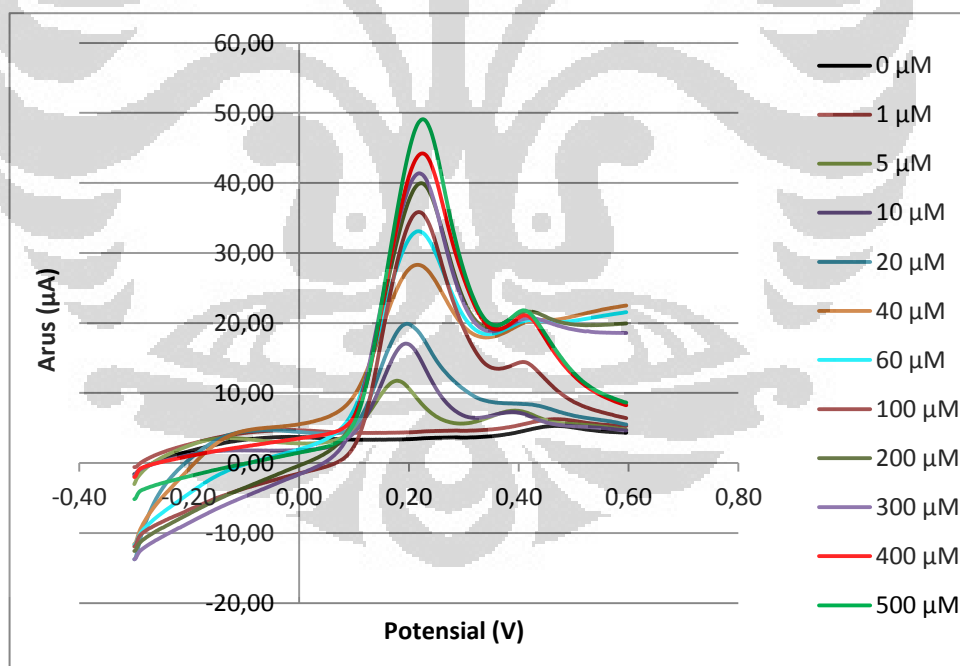


Gambar 4.28 Kurva respon arus larutan As(III) 20 µM terhadap waktu pengukuran

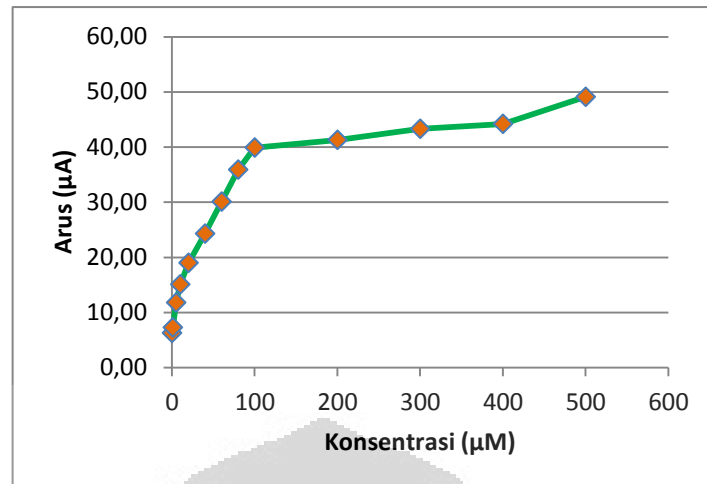
4. 6.5 Penentuan Kurva Kalibrasi Linear As(V)

Penentuan kurva kalibrasi linear untuk As(V) dilakukan dengan 12 variasi konsentrasi yaitu 0, 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400 dan 500 µM.

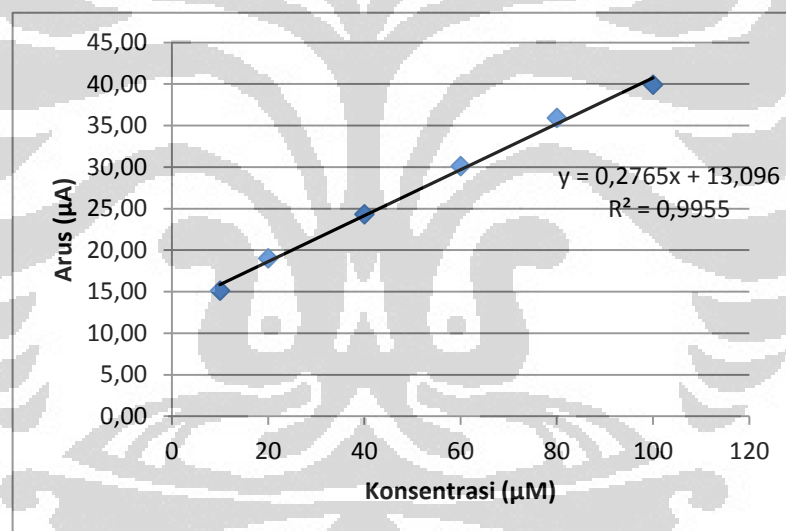
Pengukuran dilakukan dengan metode *anodic stripping voltammetry* pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV, waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV, dan *scan rate* 200 mV/s. Gambar 4.29 menunjukkan *stripping* voltamogram hasil pengukuran larutan uji dengan berbagai konsentrasi As(V) menggunakan elektroda kerja Au *bare*, sedangkan Gambar 4.32 menggunakan elektroda kerja GC-AuNP (*glassy carbon* termodifikasi nanopartikel emas). Dari kurva tersebut dapat terlihat pada elektroda kerja Au *bare*, terjadi pemisahan puncak oksidasi dengan baik, sedangkan pada elektroda kerja GC-AuNP pemisahan puncak oksidasinya tidak sebaik pada elektroda Au *bare*. Selain itu, arus yang dihasilkan dari elektroda kerja Au *bare* lebih besar dibandingkan dengan elektroda kerja GC-AuNP, hal ini mungkin dikarenakan elektroda bulk emas memiliki partikel emas yang lebih banyak dibandingkan GC-AuNP (jumlah nanopartikel emas yang menempel pada permukaan GC-AuNP tidak terlalu banyak).



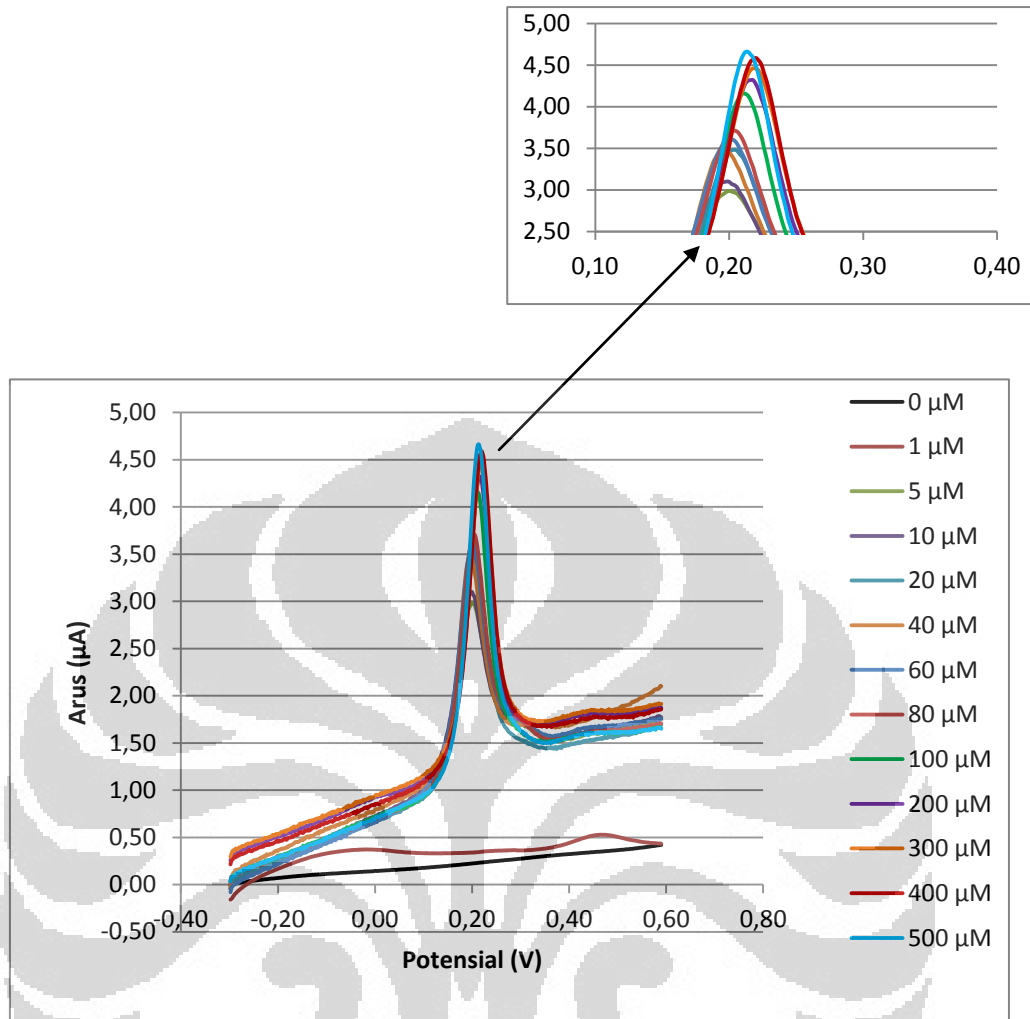
Gambar 4.29 Kurva pengukuran As(V) dengan elektroda Au *bare* pada berbagai konsentrasi



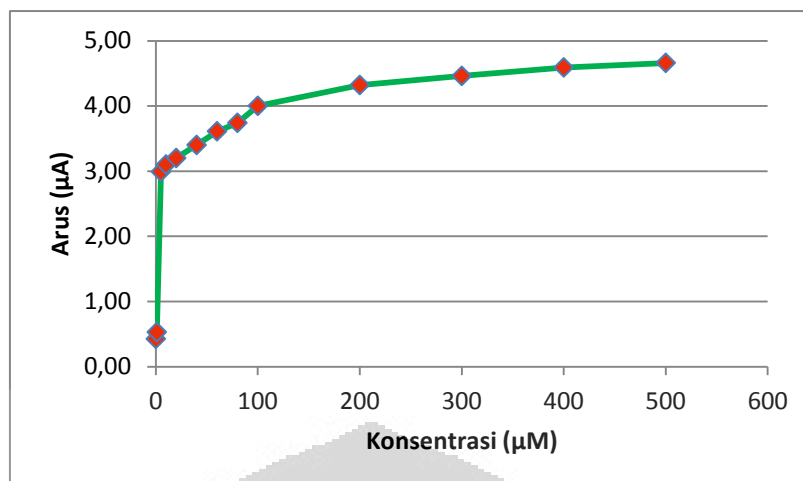
Gambar 4.30 Kurva respon arus terhadap konsentrasi As(V) pada elektroda *Au bare*



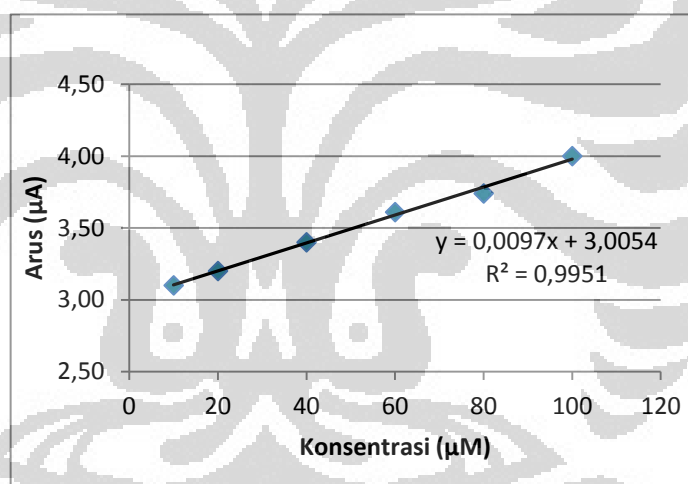
Gambar 4.31 Kurva kalibrasi As(V) pada elektroda *Au bare*



Gambar 4.32 Kurva pengukuran As(V) dengan elektroda GC-AuNP pada berbagai konsentrasi



Gambar 4.33 Kurva respon arus terhadap konsentrasi As(V) pada elektroda GC-AuNP



Gambar 4.34 Kurva kalibrasi As(V) pada elektroda GC-AuNP

Respon arus terhadap konsentrasi As(V) dengan elektroda Au *bare* memberikan hasil kelinearan sebesar 0,996 pada rentang 10-100 µM. Sedangkan untuk elektroda *glassy carbon* termodifikasi nanopartikel emas, kelinearan yang didapat adalah sebesar 0,995 pada rentang 10-100 nm. Daerah kelinearan As(V) pada kedua elektroda sama, tetapi GC-AuNP memberikan linearitas yang sedikit lebih rendah bila dibandingkan elektroda Au *bare*. Dapat dikatakan bahwa

elektroda *glassy carbon* termodifikasi nanopartikel emas memiliki kinerja yang cukup baik bila dibandingkan dengan elektroda emas untuk pengukuran As(V).

4.6.6 Penentuan Batas Deteksi As(V)

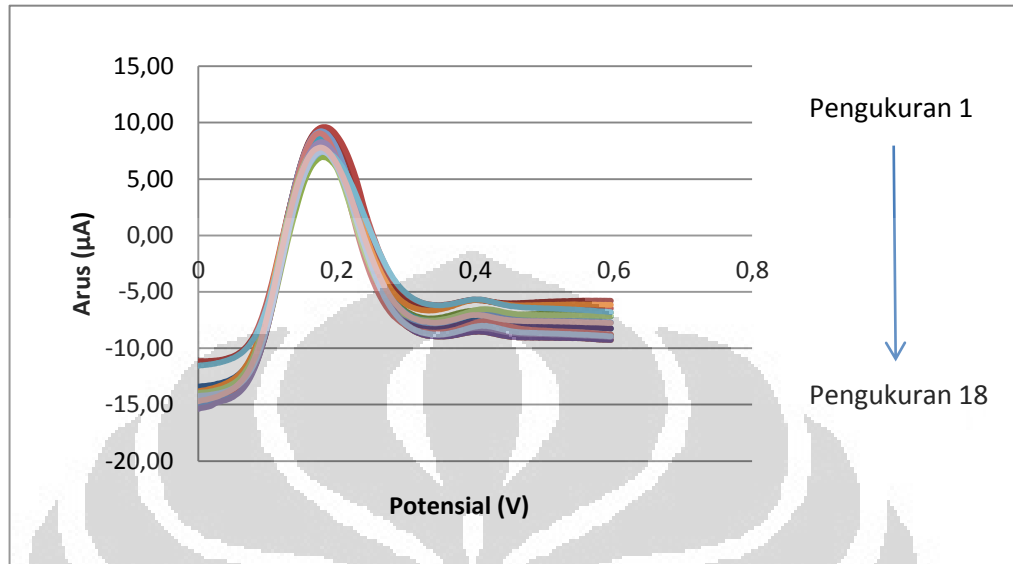
Batas deteksi ditentukan untuk mengetahui berapa konsentrasi terendah yang masih dapat dideteksi oleh elektroda *glassy carbon* termodifikasi nanopartikel emas (masih dapat dibedakan dengan blanko). Pengukuran untuk menentukan batas deteksi juga dilakukan dengan metode *anodic stripping voltammetry* pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV, waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV, dan *scan rate* 200 mV/s.

Penentuan batas deteksi untuk As(V) pada elektroda GC-AuNP dilakukan dengan menggunakan konsentrasi As(V) yang masih memberikan respon arus linear. Pengukuran respon arus dilakukan sebanyak tiga kali pengulangan sehingga diperoleh nilai respon arus rata-rata. Respon arus rata-rata ini digunakan dalam perhitungan untuk mencari nilai LOD. Kemudian setelah dilakukan perhitungan, batas deteksi atau biasa disebut sebagai LOD (*limit of detection*) dapat dicari dari tiga kali standar deviasi dibagi dengan *slope* persamaan garis linear yang diperoleh. Standar deviasi yang digunakan adalah standar deviasi dari data yang memberikan respon arus linear. Dari perhitungan pada lampiran 6, didapat nilai LOD untuk As(V) pada elektroda GC-AuNP adalah sebesar 0,279185 μM .

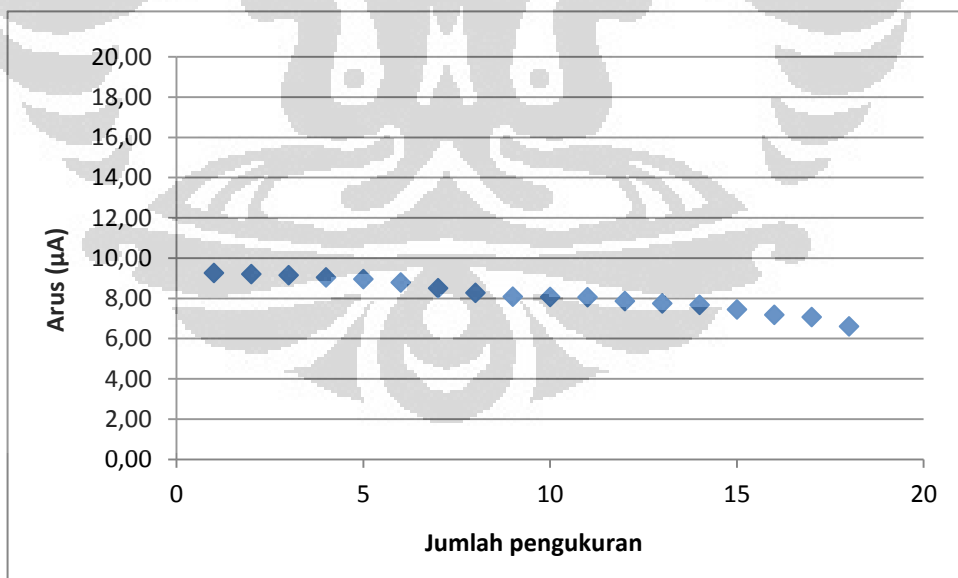
4.6.7 Penentuan *Reproducibility* Elektroda GC-AuNP dengan Larutan As(V)

Penentuan *reproducibility* dilakukan untuk mengetahui presisi dari data yang diperoleh. Pengukuran terhadap larutan As(V) 20 μM dilakukan pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV, waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV, dan *scan rate* 200 mV/s menggunakan elektroda GC-AuNP sebanyak 18 kali pengukuran. Dibuat plot respon arus terhadap jumlah

pengukuran untuk mengamati reproduisibilitas dari elektroda GC-AuNP. Pada Gambar 4.36 terlihat bahwa perubahan tinggi arus yang terjadi tidak signifikan.



Gambar 4.35 *Stripping* voltamogram larutan As(V) 20 μ M sebanyak 18 kali pengukuran menggunakan elektroda GC-AuNP

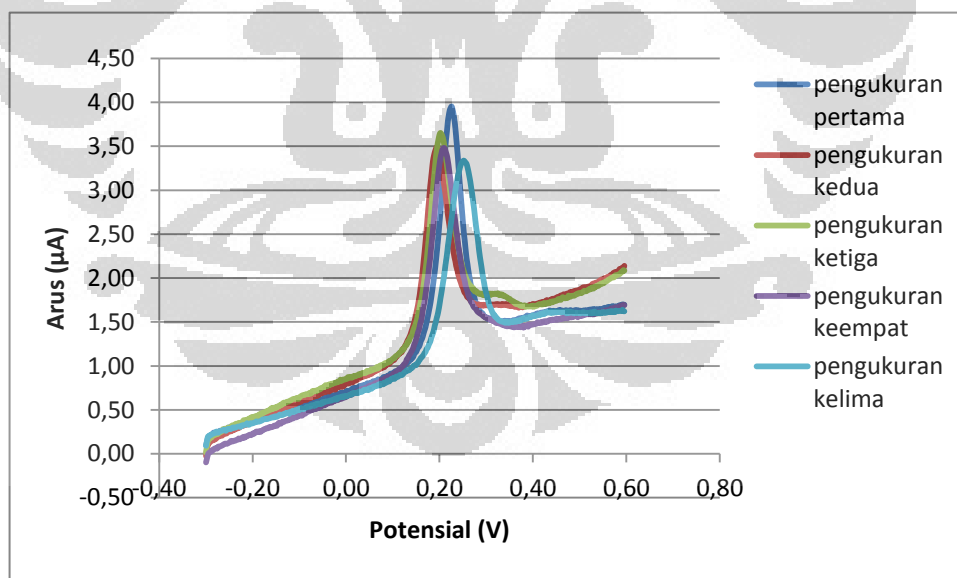


Gambar 4.36 Kurva respon arus larutan As(V) 20 μ M terhadap jumlah pengukuran pada elektroda GC-AuNP

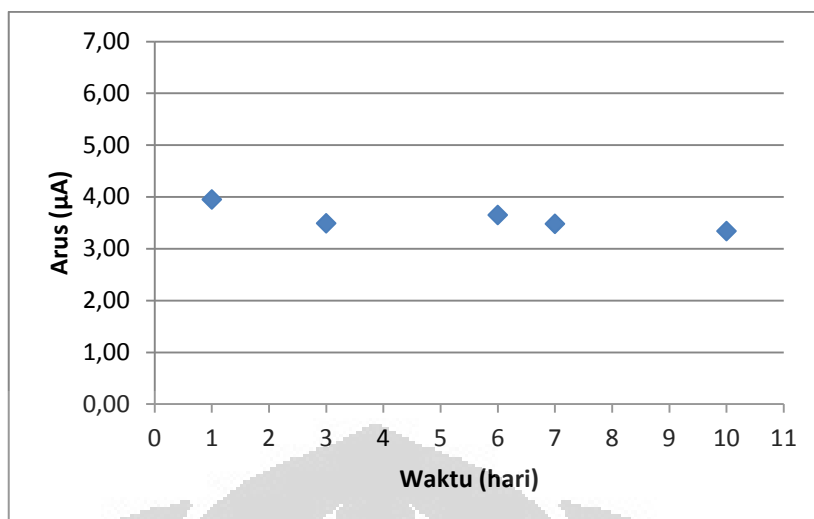
4.6.8 Pengujian Kestabilan Elektroda GC-AuNP dengan Larutan As(V)

Pengujian kestabilan elektroda GC-AuNP dilakukan pada kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV, waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s dan pengukuran dilakukan pada hari yang berbeda. Dari Gambar 4.37, dapat dilihat bahwa terjadi perubahan tinggi puncak arus pada larutan uji yang sama. Perubahan ini secara lebih jelas dapat diamati dari kurva respon arus yang dihasilkan terhadap waktu pengukuran.

Perubahan arus paling tinggi adalah sebesar $0,61 \mu\text{A}$ (15,443%) dengan waktu pengukuran lebih dari 9 hari. Perubahan arus dalam kurun waktu kurang dari 7 hari tidak menunjukkan penurunan yang signifikan. Maka, dapat disimpulkan bahwa elektroda GC-AuNP cukup stabil digunakan selama 6 hari untuk As(V), di mana selama tidak digunakan, elektroda ini disimpan dengan cara direndam dalam akuademin. Berkurangnya kestabilan elektroda GC-AuNP mungkin disebabkan karena berkurangnya jumlah nanopartikel yang menempel pada permukaan akibat terjadinya oksidasi serta agregasi selama penyimpanan.



Gambar 4.37 Kurva kestabilan elektroda GC-AuNP terhadap larutan As(V) $20 \mu\text{M}$



Gambar 4.38 Kurva respon arus larutan As(V) 20 μM terhadap waktu pengukuran

Pada konsentrasi yang lebih besar, jumlah As(V) yang terdapat di dalam larutan juga semakin meningkat. Semakin meningkatnya jumlah As(V) dalam larutan mengakibatkan jumlah As(V) yang dapat direduksi menjadi As(0) dan dideposisikan di permukaan elektroda juga semakin banyak. Selanjutnya, semakin banyak jumlah As(0) yang dapat dioksidasi kembali menjadi As(V), maka puncak oksidasi yang dihasilkan dari tahapan *stripping* menjadi semakin tinggi seiring naiknya konsentrasi larutan. Akan tetapi, pada konsentrasi tertinggi, puncak arus kembali menurun sehingga dapat disimpulkan, bahwa permukaan elektroda sudah terlampau jenuh dan jumlah As(0) yang dapat dioksidasi kembali tidak lebih banyak dari konsentrasi sebelumnya yang diasumsikan merupakan kondisi optimal pengukuran As(V) menggunakan *elektroda glassy carbon* termodifikasi nanopartikel emas. Di atas konsentrasi tersebut, tidak akan terjadi peningkatan arus secara signifikan karena seluruh nanopartikel emas yang ada di permukaan elektroda *glassy carbon* telah membentuk kompleks *intermetallic* Au-As.

4.6.9 Membandingkan Performa Elektroda Kerja GC-AuNP dengan Elektroda Au *Bare* sebagai Sensor As(III) dan As(V)

Tabel 4.3 Perbandingan kinerja dua elektroda kerja pada pengukuran As(III) dan As(V)

Perbandingan	As(III)		As(V)	
	Au <i>Bare</i>	GC-AuNP	Au <i>Bare</i>	GC-AuNP
Linearitas	0,997	0,996	0,996	0,995
Range Konsentrasi (μM)	0-100	5-80	10-100	10-100
LOD (μM)	6,035233	0,159499	1,980284	0,279185
RSD (%)	0,053	3,111	0,030	9,765
Kestabilan	>7 hari	7 hari	>7 hari	7 hari

Dari tabel dapat dilihat bahwa linearitas elektroda GC-AuNP tidak jauh berbeda dari elektroda Au *bare*. Pada pengukuran As(III), *range* konsentrasi dari elektroda Au *bare* lebih besar dibandingkan elektroda GC-AuNP. Meskipun demikian, dilihat dari nilai LOD yang diperoleh, elektroda GC-AuNP lebih baik dibandingkan elektroda Au *bare*. Sementara itu, pada pengukuran As(V), *range* konsentrasi dari elektroda GC-AuNP sama dengan elektroda Au *bare*. Hal ini menunjukkan bahwa kedua elektroda memiliki sensitivitas yang sama terhadap As(V). Akan tetapi, nilai LOD elektroda GC-AuNP yang lebih kecil daripada elektroda Au *bare* mengindikasikan bahwa elektroda GC-AuNP lebih baik digunakan sebagai elektroda kerja dalam pengukuran As(V). Dari segi *reproducibility*, elektroda Au *bare* lebih baik dibandingkan elektroda GC-AuNP (%RSD GC-AuNP > %RSD Au *bare*). Hal ini dikarenakan nanopartikel emas pada permukaan GC-AuNP semakin berkurang seiring banyaknya pemakaian, berbeda dengan elektroda Au *bare* di mana partikel emas dikatakan tetap jumlahnya (tidak dipengaruhi jumlah pemakaian). Elektroda Au *bare* juga memiliki kestabilan yang lebih baik karena stabil untuk pemakaian jangka panjang, sedangkan untuk elektroda GC-AuNP, perlu dimodifikasi kembali setelah digunakan selama ± 7 hari.

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

4.1 Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat di ambil dari penelitian yang telah dilakukan adalah:

- Modifikasi elektroda *glassy carbon* dapat dilakukan dengan teknik *self-assembly*, di mana permukaan elektroda diaktivasi terlebih dahulu dengan menggunakan suatu senyawa yang mempunyai afinitas tinggi terhadap emas. Penggunaan gugus amina sebagai aktivator menghasilkan elektroda termodifikasi di mana elektroda ini memiliki hantaran yang cukup baik.
- Koloid nanopartikel emas yang dibuat dengan menggunakan reduktor berupa NaBH_4 mampu distabilkan oleh sitrat sebagai *capping agent*. Karakterisasi dengan PSA menunjukkan ukuran nanopartikel emas sekitar 8-11 nm. Koloid nanopartikel emas ini cukup stabil selama ± 2 minggu.
- Hasil yang diperoleh dari penelitian memperlihatkan adanya puncak arus oksidasi pada pengukuran larutan As(III) dan As(V) dengan elektroda kerja *glassy carbon* termodifikasi nanopartikel emas. Respon arus terhadap konsentrasi As(III) pada elektroda Au *bare* memberikan kelinearitasan sebesar 0,997 yaitu pada rentang konsentrasi 0-100 μM sedangkan untuk elektroda GC-AuNP linearitasnya sebesar 0,996 pada rentang konsentrasi 5-80 μM . Respon arus terhadap konsentrasi As(V) pada elektroda Au *bare* memberikan kelinearitasan sebesar 0,996 yaitu pada rentang konsentrasi 10-100 μM , sedangkan untuk elektroda GC-AuNP linearitasnya sebesar 0,995 pada rentang konsentrasi 10-100 μM . Hal ini menunjukkan bahwa elektroda termodifikasi nanopartikel emas dapat digunakan sebagai elektroda kerja menggantikan elektroda Au-*bare* untuk sensor arsen baik As(III) maupun As(V).

4.2 Saran

Saran-saran yang diperlukan untuk penelitian selanjutnya yaitu:

- Perlu dicari jenis tinta yang nilai hambatannya kecil (mampu menghantarkan arus).
- Perlu dicari jenis pelarut yang tepat agar mampu mengemulsikan karbon dengan baik.
- Perlu dicoba penggunaan zat aktivator lain seperti senyawa-senyawa tiol agar hasil modifikasi permukaan elektroda dengan nanopartikel emas menjadi lebih baik.



DAFTAR PUSTAKA

- Aminah. (2005). *Studi Kelayakan Penggunaan Elektroda Karbon Pasta yang Dimodifikasi oleh 18-Crown-6: Respon Spesifik Terhadap Ion Pb²⁺*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
- Apriliani, Rini. (2009). *Studi Penggunaan Kurkumin sebagai Modifier Elektroda Pasta Karbon untuk Analisis Timbal (II) Secara Stripping Voltammetry*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA USM.
- Aurelia, Inezia. (2005). *Studi Modifikasi Glassy Carbon (GC) dengan Teknik Elektrodeposisi Iridium Oksida untuk Aplikasi sebagai Elektroda Sensor Arsen (III)*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
- Awaludin, Zaenal. (2003). *Studi Pendahuluan Pengembangan Elektroda Karbon Pasta yang Dimodifikasi dengan Kaliks (6) Aren untuk Penentuan Hg²⁺ Secara Cyclic Voltammetry*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
- Basset, J., Denney, R.C., Jeffery, G.H., & Mendham, J. (1994). *Buku Ajar Vogel Kimia Analisis Kuantitatif Anorganik*. Jakarta: Penerbit Buku Kedokteran EGC.
- Bikash, K. J., & Retna, R. (2008). Gold Nanoelectrode Ensembles for the Simultaneous Electrochemical Detection of Ultratrace Arsenic, Mercury, and Copper. *Anal. Chem*, 80, 4836-4844.
- Budiawan & Khairani, Neera. (2010). *Xenobiotika di Lingkungan*. Departemen Kimia FMIPA UI.
- Daisuke, Y., Tribidasari, A. I., Motoharu, K., Akira, F., & Yasuaki, E. (2008). Anodic Stripping Voltammetry of Inorganic Species of As³⁺ and As⁵⁺ at

Gold-Modified Boron Doped Diamond Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 615, 145-153.

- Dien, Sherly A. (2011). *Modifikasi Permukaan Plastik Menggunakan Nanopartikel Au dan Studi Aplikasinya sebagai Sensor Oksigen*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
- Ehsan, M., Sabahudin, H., Tali, L., Keith, B.M., & John, H.T.L. (2006). Electrochemical Determination of Arsenite Using a Gold Nanoparticle Modified Glassy Carbon Electrode and Flow Analysis. *Anal Chem*, 78, 762-769.
- Fitria, Rila. (2007). *Modifikasi Elektroda Glassy Carbon dengan Molecular Imprinted Polymer sebagai Sensor Paracetamol*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
- Gunawan, Budi. (2010). Teknologi Sensor Kimia. *Mawas*, 1-9.
- Haibiang, X., Shuo, B., Jurgen, H., & Dayang, W. (2010). Synthesis of Monodisperse Quasi-Spherical Gold Nanoparticles in Water via Silver (I)-Assisted Citrate Reduction. *Langmuir Article*, 26 (5), 3585-3589.
- Idaman Said, Nusa. *Pencemaran Air Minum dan Dampaknya terhadap Kesehatan*.
- IUPAC. (1991). Chemical sensors: definitions and classification. By A. Hulanicki, S. Glab & F. Ingman. *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 63, No. 9, pp.1247-1259, website: <http://www.iupac.org/publications/pac/1991/pdf/6309x1247.pdf> diakses Tanggal 11 Januari 2011.
- J.H.T. Luong, Ehsan, M., & K.B. Male. (2007). Analytical Tools for Monitoring Arsenic in the Environment. *The Open Analytical Chemistry Journal*, 1, 7-14.
- Lihua, P., Koichi, M., & Motonari, A. (2004). Formation Process of Two-Dimensional Networked Gold Nanowires by Citrate Reduction of AuCl₄⁻ and the Shape Stabilization. *Langmuir*, 20, 7837-3843.

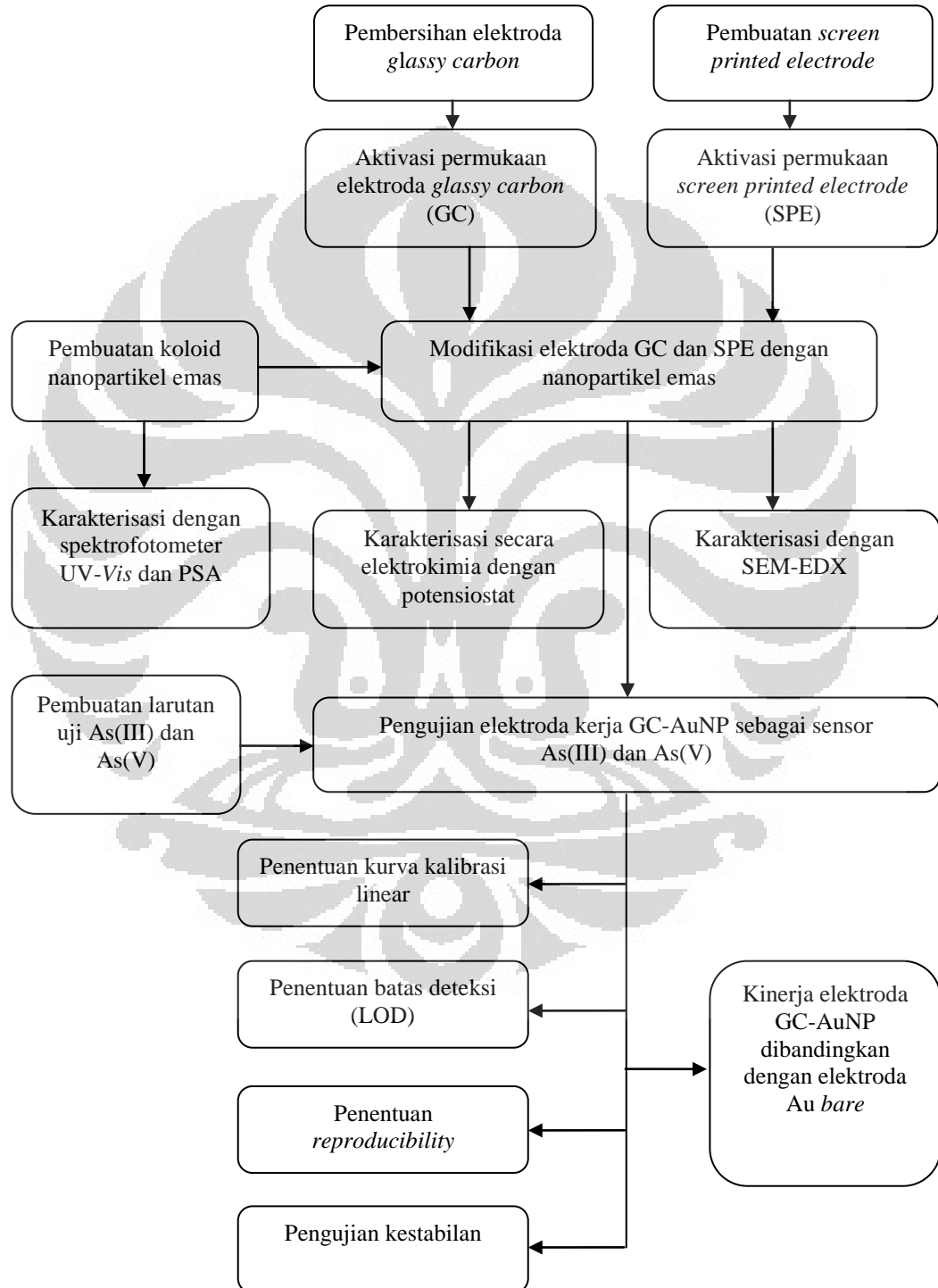
- Maryani, Faiza. (2010). *Modifikasi Glassy Carbon dengan Nanopartikel Emas Sebagai Sensor Oksigen dan Studi Pendahuluan untuk Pengukuran BOD*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
- Muniyandi, R., Shr-Chiang, C., Shen-Ming, C., & Soundappan, T. (2011). A Novel Poly (Taurine)/Nano Gold Modified Electrode for the Determination of Arsenic in Various Water Samples. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 3789-3800.
- Muniyandi, R., Soundappan, T., & Shen-Ming, C. (2011). Electrochemical Detection of Arsenic in Various Water Samples. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 3164-3177.
- Nathanael, D. (2011). Studi Pengembangan Sensor BOD dengan Elektroda Glassy Carbon Terdeposisi Partikel Emas dan Terimobilisasi Mikroba *Candida Fukuyamaensis* UICCY-247 Berbasis Sensor Oksigen. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
- Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia Nomor 492/Menkes/Per/IV/2010 Tanggal 19 April 2010 tentang *Persyaratan Kualitas Air Minum*.
- Pourbaix, M. (1974). *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*. NACE International.
- Publication Manual of the American Psychological Association 6th ed.* (2010). Washington, DC: American Psychological Association.
- Ru-hai, T., Tata, N.R., Yasuaki, E. & Jin-Fang, Z. (2006). Construction of Two-Dimensional Arrays Gold Nanoparticles Monolayer onto Boron-Doped Diamond Electrode Surface. *Chem. Mater.*, 18, 939-945.
- Sanjeev, K., K.S. Gandhi, & R. Kumar. (2007). Modelling of Formation of Gold Nanoparticles by Citrate Method. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 3128-3136.

- Sanllorrente-Mendez, S., Dominguez-Renedo, O., & Arcoz-Martinez, M.J. (2010). Immobilization of Acetylcholinesterase on Screen-Printed Electrodes. Application to the Determination of Arsenic(III). *Sensors* 2010, 10, 2119-2128.
- Sen, T., & Patra, A. (2009). Formation of Self-Assembled Au Nanoparticle and the Study of Their Optical Properties by Steady-State and Time-Resolved Spectroscopies. *J. Phys. Chem. C*, 113, 13125-13132.
- Swee, N.T., Liya, G., & Wei, W. (2010). Paper Disk on Screen Printed Electrode for One-Step Sensing with an Internal Standard. *Anal. Chem*, 82, 8844-8847.
- Tri A., Maria. (2006). *Modifikasi Glassy Carbon dan Grafit dengan Teknik Elektrodeposisi Iridium Oksida untuk Aplikasi sebagai Elektroda Sensor Merkuri*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
- Tribidasari, A.I., Rika, S., Yoshihiro, M., Akira, F., & Yasuaki, E. (2006). Electrochemical Detection of Arsenic(III) Using Iridium-Implanted Boron-Doped Diamond Electrodes. *Anal. Chem*, 78, 6291-6298.
- Tribidasari, A. (2011). *Powerpoint Elektrokimia*. Departemen Kimia FMIPA UI.
- U.S. Environmental Protection Agency, website:
<http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/arsenic/index.cfm> diakses Tanggal 26 Desember 2011.
- Vanysek, Petr. (Eds.). (1996). *Modern Techniques in Electroanalysis*. Canada: John Wiley & Son.
- Wang, Joseph. (2000). *Analytical Chemistry, Second Edition*. Canada: John Wiley & Son.
- Wei, Z., & Somasundaran, P. (2004). Cyclic Voltammetric Study of Arsenic Reduction and Oxidation in Hydrochloric Acid Using a Pt RDE. *Journal of Applied Electrochemistry*, 34, 241-244.

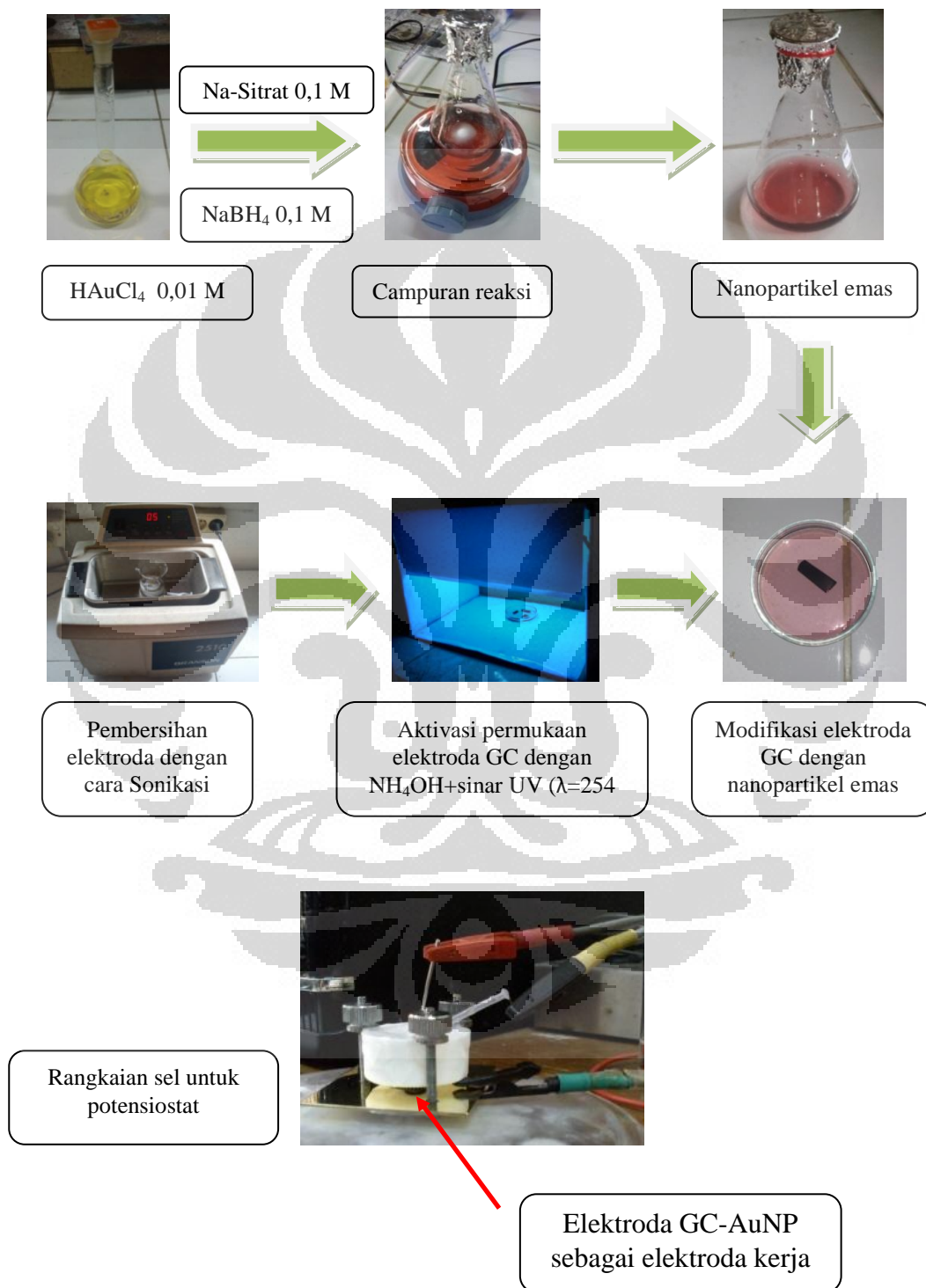
- Wijaya, Lanny. (2008). *Modifikasi Elektroda Karbon dengan Nanopartikel Emas dan Aplikasinya Sebagai Sensor Arsen(III)*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
- Winter, Jessica. (2007). *Gold nanoparticle biosensors. Rev.3*, website: www.nsec.ohio-state.edu/teacher_workshop/Gold_Nanoparticles.pdf diakses tanggal 25 Desember 2011.
- World Health Organization. (2011). *Guidelines for drinking-water quality, fourth edition, chapter 12*, website: http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_chapters/en/index.html diakses Tanggal 26 Desember 2011.
- Xuan, D., Olga, N., Michael, E.H., & Richard, G.C. (2004). Anodic Stripping Voltammetry of Arsenic (III) Using Gold Nanoparticle-Modified Electrode. *Anal. Chem*, 76, 5924-5929.
- Yakun, Emil. (2007). *Pengembangan Metode Anodic Stripping Voltammetry untuk Deteksi Logam Berat*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
- Yang, S., & Greg, M.S. (2007). Total Inorganic Arsenic Detection in Real Water Sample Using Anodic Stripping Voltammetry and a Gold-Coated Diamond Thin-Film Electrode. *Analytica Chimica Acta*, 593, 7-12.
- Yuliwarni. (2010). *Deteksi ion As^{3+} dan As^{5+} pada Elektroda Karbon dengan Metode Anodic Stripping Voltammetry*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
- Yulizar, Yoki. (2006). *KSKF IV: Kimia Nanopartikel Logam*. Departemen Kimia FMIPA UI.
- Zheng, J., Andrew, O.S., Xuan D., & Richard, G. C. (2006). The Electrochemical Reaction Mechanism of Arsenic Deposition on an Au(111) Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 587, 247-253.

LAMPIRAN

Lampiran 1. Bagan Alur Kerja Penelitian



Lampiran 2. Proses Modifikasi Elektroda *Glassy Carbon* dengan Nanopartikel Emas



Lampiran 3. Data Karakterisasi Koloid Nanopartikel Emas dengan Spektrofotometer UV-Visible (Shimadzu)

a. Data kestabilan nanopartikel emas terhadap waktu

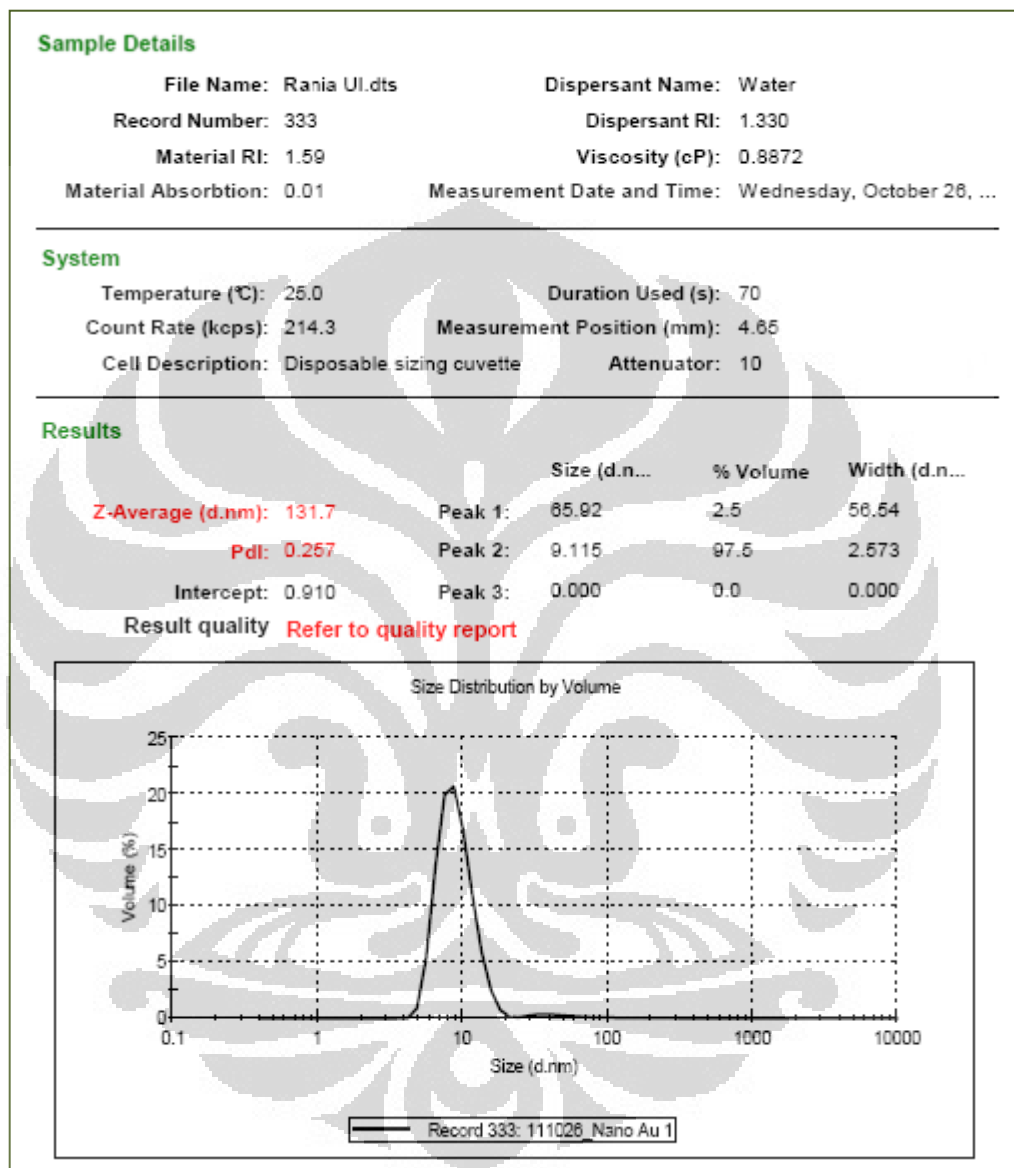
Waktu (jam)	Absorbansi
0,042	0,767
0,083	0,760
0,167	0,754
0,267	0,753
0,350	0,750
0,433	0,750
0,517	0,749
0,983	0,748
24,000	0,749
48,000	0,748
72,000	0,746
96,000	0,748
168,000	0,725
192,000	0,718

(lanjutan)

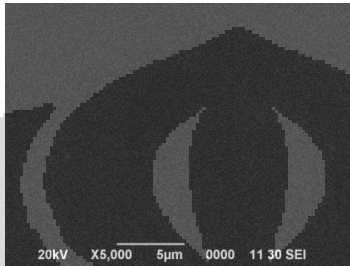
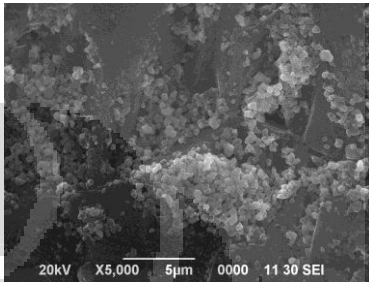
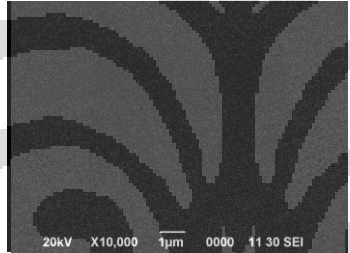
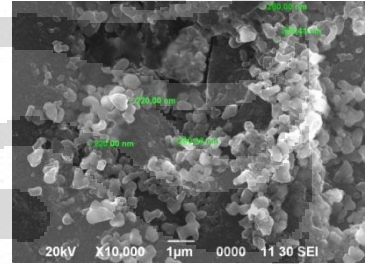
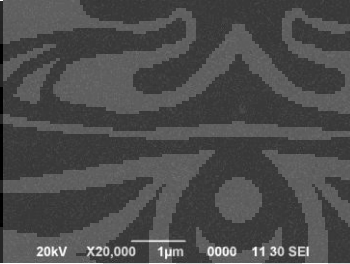
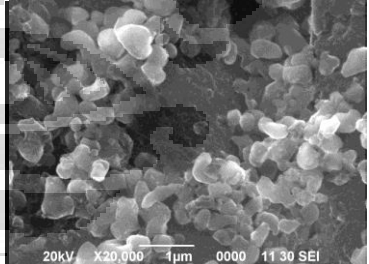
- b. Data pergeseran panjang gelombang maksimum nanopartikel emas terhadap waktu

Waktu (jam)	λ maksimum
0,042	517
0,083	518
0,167	518
0,267	518
0,350	518
0,433	518
0,517	518
0,983	518
24,0	522
48,0	520
72,0	523
96,0	522
168,0	522
192,0	522


Lampiran 4. Data Karakterisasi Koloid Nanopartikel Emas dengan *Particle Size Analyzer (PSA)*



Lampiran 5. Data Karakterisasi Nanopartikel Emas pada Permukaan Elektroda Glassy Carbon dengan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX)

Perbesaran	GC bare	GC-AuNP
5000x		
10000x		
20000x		

(lanjutan)

 PUSLIT METALURGI LIPI	REPORT OF ANALYSIS	Lap.No.: 564-1/IPK-4.06/KS/XI/2011 Halaman : 8 dari 8
---	---------------------------	--

13. Persentase Semi Quantitative Analysis

13.1. Pada Area 1 Perbesaran 10.000 x

Unsur Element	Persentase Massa / % Mass Percentage / %
C	40.21
O	37.14
Al	18.50
Au	4.16

13.2. Pada Area 2 Perbesaran 10.000 x

Unsur Element	Persentase Massa / % Mass Percentage / %
C	73.21
O	21.68
Al	4.11
Au	0.99

13.3. Pada Area 3 Perbesaran 10.000 x

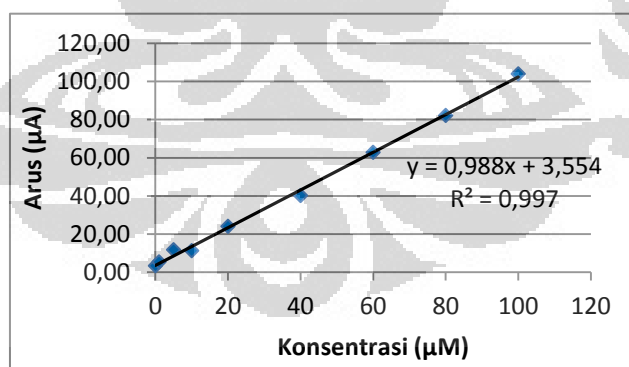
Unsur Element	Persentase Massa / % Mass Percentage / %
C	53.63
O	34.28
Al	11.38
Au	0.71

Lampiran 6. Data Tinggi Arus Puncak Oksidasi pada Penentuan Kurva Kalibrasi Linear dan Penentuan Batas Deteksi (LOD)

- a. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi konsentrasi As(III) pada elektroda Au *bare*

Konsentrasi As(III)	Arus 1 (μA)	Arus 2 (μA)	Arus 3 (μA)	Arus Rata-rata (μA)
0	3,211	3,268	3,299	3,2593
1	5,181	5,292	5,355	5,2760
5	11,789	11,306	11,913	11,6693
10	14,709	9,361	9,457	11,1757
20	21,564	24,179	26,113	23,9520
40	39,122	40,112	41,099	40,1110
60	62,389	65,899	60,017	62,7683
80	75,413	82,150	88,799	82,1207
100	93,333	101,104	117,412	103,9497
200	118,093	113,134	120,246	117,1577
300	127,005	130,024	124,077	127,0353
400	130,116	135,247	138,768	134,7103
500	143,686	143,955	147,212	144,9510

- b. Penentuan batas deteksi (LOD) pada elektroda Au *bare*



Dari kurva di atas, ditentukan *range* konsentrasi yang diambil untuk menentukan LOD-nya, yaitu dari 0-100 μM , di mana:

- x_i Konsentrasi (μM)
 y_i Arus (μA)
 n Banyaknya data

(lanjutan)

n	x_i	y_i	x^2	$x_i \cdot x^2$	y^2	$x_i \cdot y_i$	\hat{y}	$(y_i - \hat{y})^2$
1	0	3,2593	0	0	10,62325	0	3,561	0,091003
2	1	5,2760	1	0	27,83618	5,276	4,548	0,529984
3	5	11,6693	25	400	136,1733	58,34667	8,496	10,07004
4	10	11,1757	100	8100	124,8955	111,7567	13,431	5,086528
5	20	23,9520	400	144400	573,6983	479,04	23,301	0,423801
6	40	40,1110	1600	2433600	1608,892	1604,44	43,041	8,5849
7	60	62,7683	3600	12531600	3939,864	3766,1	62,781	0,00016
8	80	82,1207	6400	39942400	6743,804	6569,653	82,521	0,160267
9	100	103,9497	10000	98010000	10805,53	10394,97	102,261	2,851595
Jumlah	316	344,282	22126	153070500	23971,3	22989,6	343,941	27,79828

Standar deviasi

$$sd = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{n-2}}$$

Dari perhitungan, diperoleh nilai standar deviasi sebesar 1,985592

Daerah kelinearan didapat dari 9 plot pada kurva respon arus terhadap konsentrasi As(III) (0 μM -100 μM) dengan persamaan garis sebagai berikut:

$$y = 0,988x + 3,554$$

Batas deteksi (LOD) ditentukan menggunakan perumusan:

$$\text{LOD} = \frac{3Sd}{a}$$

Di mana, Sd adalah standar deviasi larutan uji As(III) 0 μM -100 μM

a adalah kemiringan garis kurva/slope

Sehingga didapat,

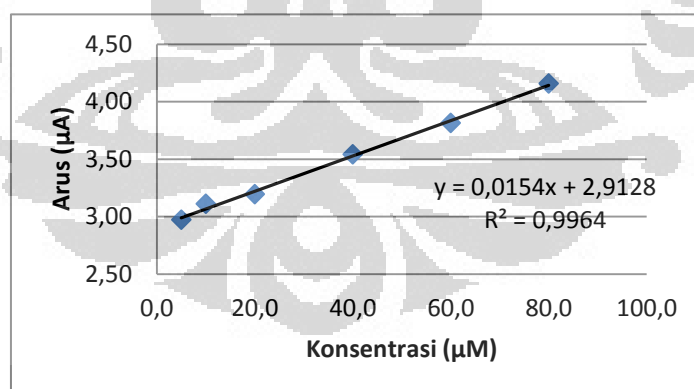
$$\text{LOD} = \frac{3(1,985592)}{0,988} = 6,035233 \mu\text{M}$$

(lanjutan)

- c. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi konsentrasi As(III) pada elektroda GC-AuNP

Konsentrasi As(III)	Arus 1 (μA)	Arus 2 (μA)	Arus 3 (μA)	Arus Rata-rata (μA)
0,0	0,526	0,543	0,569	0,546
1,0	1,537	1,460	1,730	1,576
5,0	3,029	2,894	2,990	2,971
10,0	3,176	3,052	3,100	3,109
20,0	3,340	3,328	2,912	3,193
40,0	3,480	3,490	3,650	3,540
60,0	3,788	3,871	3,779	3,813
80,0	4,199	4,070	4,199	4,156
100,0	4,320	4,272	4,340	4,311
200,0	4,398	4,438	4,379	4,405
300,0	4,590	4,390	3,788	4,256
400,0	4,596	4,557	4,630	4,594
500,0	5,398	5,370	5,370	5,379

- d. Penentuan batas deteksi (LOD) pada elektroda GC-AuNP



Dari kurva di atas, ditentukan *range* konsentrasi yang diambil untuk menentukan LOD-nya, yaitu dari 5-80 μM , di mana:

- x_i Konsentrasi (μM)
 y_i Arus (μA)
 n Banyaknya data

(lanjutan)

n	x _i	y _i	x ²	x _i -x ²	y ²	x _i y _i	ŷ	(y _i - ŷ) ²
1	5	25	400	8,8259	14,8542	2,9830	0,0001	0,0001
2	10	100	8100	9,6682	31,0937	3,0580	0,0026	0,0026
3	20	400	144400	10,1971	63,8658	3,2080	0,0002	0,0002
4	40	1600	2433600	12,5316	141,6000	3,5080	0,0010	0,0010
5	60	3600	12531600	14,5383	228,7750	3,8080	0,0000	0,0000
6	80	6400	39942400	17,2744	332,5000	4,1080	0,0023	0,0023
Jumlah	215	20,782	12125	55060500	73,035516	812,6887	20,673	0,00638

Standar deviasi

$$sd = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{n-2}}$$

Dari perhitungan, diperoleh nilai standar deviasi sebesar 0,000797

Daerah kelinearan didapat dari 6 plot pada kurva respon arus terhadap konsentrasi As(III) (5 µM-80 µM) dengan persamaan garis sebagai berikut:

$$y = 0,015x + 2,912$$

Batas deteksi (LOD) ditentukan menggunakan perumusan:

$$LOD = \frac{3Sd}{a}$$

Di mana, Sd adalah standar deviasi larutan uji As(III) 5 µM-80 µM

a adalah kemiringan garis kurva/slope

Sehingga didapat,

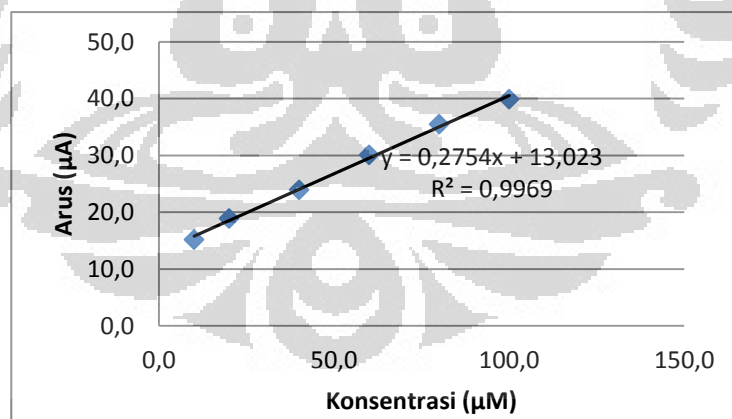
$$LOD = \frac{3(0,000797)}{0,015} = 0,159499$$

(lanjutan)

- e. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi konsentrasi As(V) pada elektroda Au *bare*

Konsentrasi As(V)	Arus 1 (μA)	Arus 2 (μA)	Arus 3 (μA)	Arus Rata-rata (μA)
0,0	0,0	6,2	6,3	6,2
1,0	1,0	7,2	7,3	7,4
5,0	5,0	11,8	12,3	11,1
10,0	10,0	14,7	15,4	15,5
20,0	20,0	18,9	19,2	18,6
40,0	40,0	23,1	24,8	23,9
60,0	60,0	30,3	33,0	27,0
80,0	80,0	36,1	35,6	34,8
100,0	100,0	39,8	40,0	39,9
200,0	200,0	41,3	42,1	41,8
300,0	300,0	43,3	41,7	44,9
400,0	400,0	44,6	44,0	44,4
500,0	500,0	48,4	47,3	51,9

- f. Penentuan batas deteksi (LOD) pada elektroda GC-AuNP



Dari kurva di atas, ditentukan *range* konsentrasi yang diambil untuk menentukan LOD-nya, yaitu dari 10-100 μM , di mana:

- x_i Konsentrasi (μM)
 y_i Arus (μA)
 n Banyaknya data

(lanjutan)

n	x_i	y_i	x^2	$x_i \cdot x^2$	y^2	$x_i y_i$	\hat{y}	$(y_i - \hat{y})^2$
1	10,0	15,2	100,0	8100,0	230,2	151,7	15,8	0,3
2	20,0	18,9	400,0	144400,0	357,2	378,0	18,5	0,2
3	40,0	23,9	1600,0	2433600,0	572,8	957,3	24,0	0,0
4	60,0	30,1	3600,0	12531600,0	906,0	1806,0	29,6	0,3
5	80,0	35,5	6400,0	39942400,0	1260,3	2840,0	35,1	0,2
6	100,0	39,9	10000,0	98010000,0	1592,0	3990,0	40,6	0,5
Jumlah	310	163,5067	22100	153070100	4918,514	10123,07	163,5	1,457489

Standar deviasi

$$sd = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{n-2}}$$

Dari perhitungan, diperoleh nilai standar deviasi sebesar 0,182186

Daerah kelinearan didapat dari 6 plot pada kurva respon arus terhadap konsentrasi As(V) (10 μ M-100 μ M) dengan persamaan garis sebagai berikut:

$$y = 0,275x + 13,02$$

Batas deteksi (LOD) ditentukan menggunakan perumusan:

$$LOD = \frac{3Sd}{a}$$

Di mana, Sd adalah standar deviasi larutan uji As(III) 10 μ M-100 μ M

a adalah kemiringan garis kurva/slope

(lanjutan)

Sehingga didapat,

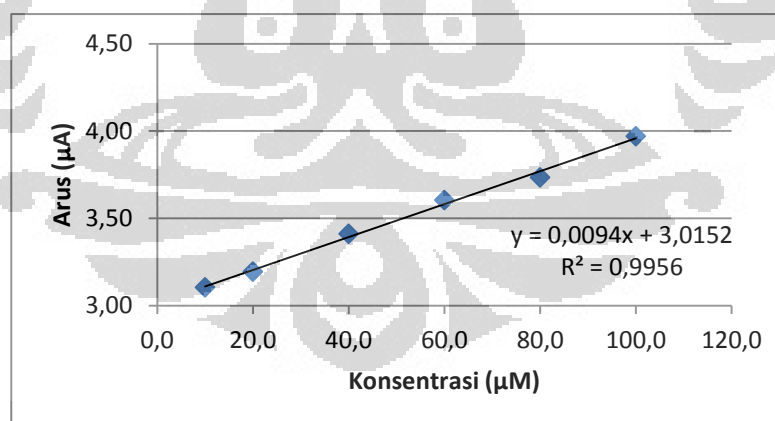
$$LOD = \frac{3(0,182186)}{0,275} = 1,980284$$

(lanjutan)

- g. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi konsentrasi As(V) pada elektroda GC-AuNP

Konsentrasi As(V)	Arus 1 (μA)	Arus 2 (μA)	Arus 3 (μA)	Arus Rata-rata (μA)
0,0	0,428	0,419	0,422	0,423
1,0	0,524	0,529	0,532	0,528
5,0	2,920	3,076	2,990	2,995
10,0	3,057	3,142	3,112	3,104
20,0	3,219	3,188	3,176	3,194
40,0	3,384	3,424	3,425	3,411
60,0	3,609	3,603	3,599	3,604
80,0	3,759	3,723	3,719	3,734
100,0	4,159	3,987	3,763	3,970
200,0	4,366	4,270	4,296	4,311
300,0	4,483	4,466	4,456	4,468
400,0	4,521	4,591	4,607	4,573
500,0	4,607	4,657	4,687	4,650

- h. Penentuan batas deteksi (LOD) pada elektroda GC-AuNP



Dari kurva di atas, ditentukan *range* konsentrasi yang diambil untuk menentukan LOD-nya, yaitu dari 10-100 μM , di mana:

- x_i Konsentrasi (μM)
 y_i Arus (μA)
 n Banyaknya data

(lanjutan)

n	x_i	y_i	x^2	$x_i \cdot x^2$	y^2	$x_i y_i$	\hat{y}	$(y_i - \hat{y})^2$
1	10,0	3,104	100,0	8100,0	9,636	31,042	3,105	0,00000069
2	20,0	3,194	400,0	144400,0	10,203	63,883	3,195	0,00000069
3	40,0	3,411	1600,0	2433600,0	11,635	136,442	3,375	0,00129898
4	60,0	3,604	3600,0	12531600,0	12,989	216,237	3,555	0,00239691
5	80,0	3,734	6400,0	39942400,0	13,942	298,717	3,735	0,00000109
6	100,0	3,970	10000,0	98010000,0	15,759	396,979	3,915	0,00300209
Jumlah	310	21,017	22100	153070100	74,164	1143,300	20,880	0,00670045

Standar deviasi

$$sd = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{n-2}}$$

Dari perhitungan, diperoleh nilai standar deviasi sebesar 0,0008376

Daerah kelinearan didapat dari 6 plot pada kurva respon arus terhadap konsentrasi As(V) (10 μ M-100 μ M) dengan persamaan garis sebagai berikut:

$$y = 0,009x + 3,015$$

Batas deteksi (LOD) ditentukan menggunakan perumusan:

$$LOD = \frac{3Sd}{a}$$

Di mana, Sd adalah standar deviasi larutan uji As(III) 10 μ M-100 μ M

a adalah kemiringan garis kurva/slope

Sehingga didapat,

$$LOD = \frac{3(0,0008376)}{0,009} = 0,279185231$$

Lampiran 7. Data Tinggi Arus pada Penentuan *reproducibility*
dengan Larutan Uji As(III) 20 μM dan As(V) 20 μM

a. Elektroda *Glassy Carbon* Termodifikasi Nanopartikel Emas

1. Larutan As(III) 20 μM

Pengukuran ke-	Arus (μA)
1	4,162
2	4,047
3	4,052
4	3,902
5	3,904
6	3,979
7	3,901
8	3,826
9	3,765
10	3,801
11	3,759
12	3,952
13	3,918
14	3,915
15	3,904
16	3,802
17	3,724
18	3,716
Rata-rata	3,891
Standar deviasi	0,121
%RSD	3,111

2. Larutan As(V) 20 μM

Pengukuran ke-	Arus (μA)
1	9,262
2	9,207
3	9,151
4	9,042
5	8,958
6	8,790
7	8,506
8	8,275
9	8,085
10	8,070
11	8,057
12	7,866
13	7,749
14	7,676
15	7,450
16	7,181
17	7,071
18	6,607
Rata-rata	8,167
Standar deviasi	0,798
%RSD	9,765

(lanjutan)

b. Elektroda Au *bare*1. Larutan As(III) 20 μM

Pengukuran ke-	Arus (μA)
1	20,181
2	20,779
3	21,346
4	21,880
5	22,345
6	22,789
7	23,177
8	23,518
9	23,789
10	23,982
11	24,136
12	24,209
13	23,926
14	23,694
15	23,421
16	23,110
17	22,736
18	21,470
Rata-rata	22,805
Standar deviasi	1,218
%RSD	0,053

2. Larutan As(V) 20 μM

Pengukuran ke-	Arus (μA)
1	18,249
2	18,028
3	18,484
4	19,077
5	19,278
6	19,438
7	19,592
8	19,684
9	19,855
10	19,000
11	19,754
12	18,377
13	18,628
14	18,869
15	18,663
16	19,165
17	19,016
18	19,754
Rata-rata	19,051
Standar deviasi	0,562
%RSD	0,030

Standar deviasi

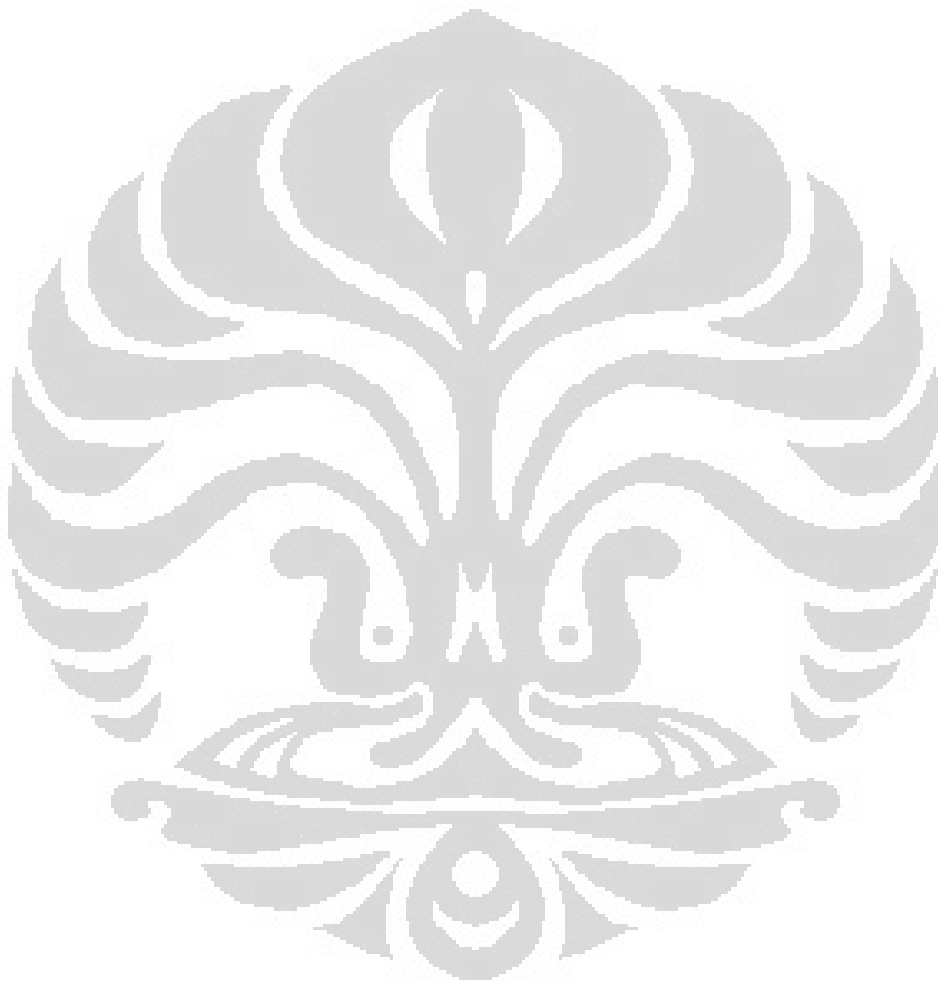


$$sd = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{n-2}}$$

Deviasi rata-rata relatif (%)



$$RSD(\%) = \frac{\bar{d}}{x} \times 100\% = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} |x_i - \bar{x}| / n}{x} \times 100$$



Lampiran 8. Data Tinggi Arus pada Pengujian Kestabilan Elektroda *Glassy Carbon* Termodifikasi Nanopartikel Emas

a. Elektroda GC-AuNP dengan larutan As(III) 20 μM

Waktu	Arus (μA)	% Penurunan Arus
pengukuran pertama	3,24	0,000
pengukuran kedua	3,44	6,173
pengukuran ketiga	3,06	5,556
pengukuran keempat	3,54	9,259
pengukuran kelima	2,93	9,568

b. Elektroda GC-AuNP dengan larutan As(V) 20 μM

Waktu	Arus (μA)	% Penurunan Arus
pengukuran pertama	3,95	0,000
pengukuran kedua	3,49	11,646
pengukuran ketiga	3,65	7,595
pengukuran keempat	3,48	11,899
pengukuran kelima	3,34	15,443