



UNIVERSITAS INDONESIA

**Modifikasi Permukaan Plastik PVC dengan Nanopartikel Emas
dan Studi Aplikasinya sebagai Sensor Elektrokimia Arsen (III)**

SKRIPSI

Rodhoty Taza Mila

(0806400005)

Departemen Kimia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Indonesia

Desember 2011



UNIVERSITAS INDONESIA

**Modifikasi Permukaan Plastik PVC dengan Nanopartikel Emas
dan Studi Aplikasinya sebagai Sensor Elektrokimia Arsen (III)**

SKRIPSI

Rodhoty Taza Mila

(0806400005)

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

Departemen Kimia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Indonesia

Desember 2011

HALAMAN PERNYATAAN ORIGINALITAS

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

Nama : Rodhoty Taza Mila

NPM : 0806400005

Tanda tangan : 

Tanggal : 27 Desember 2011

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh

Nama : Rodhoty Taza Mila

NPM : 0806400005

Program studi : Kimia

Judul : Modifikasi Permukaan Plastik PVC dengan Nanopartikel Emas
dan Studi Aplikasinya sebagai Sensor Elektrokimia Arsen (III)

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Dr. Ivandini Tribidasari Anggraningrum

(...)

Pembimbing II : Dr. Jarnuzi Gunlazuardi

(...)

Pengaji I : Dr. Riwandi Sihombing, Ph.D

(...)

Pengaji II : Dr. Yoki Yulizar, M.Sc

(...)

Pengaji III : Drs. Sunardi, M.Si

(...)

Ditandatangani di : Depok

Tanggal : 10 Januari 2011

KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirobbil‘aalamiin, puji syukur bagi-Mu Ya Allah, Yang Maha Pengasih dan Maha Penyayang, yang telah memberikan kekuatan, kemudahan, dan kelancaran untuk dapat menyelesaikan tugas akhir ini dengan tepat waktu. Sholawat serta salam saya sampaikan pada Nabi Muhammad SAW sebagai suri teladan yang baik sampai akhir zaman.

Selama penulisan tugas akhir ini, saya banyak menerima bantuan, khususnya dari keluarga tercinta. Oleh karena itu, dengan rasa hormat, saya menghaturkan rasa terima kasih yang begitu dalam untuk Bapak dan Ibu tercinta (kedua orang tua); mas Arief (kakak) yang telah memberikan segala yang terbaik. Pada kesempatan ini juga, saya ingin menyampaikan ucapan terima kasih kepada

1. Ibu Dr. Ivandini Tribidasari Anggraningrum sebagai pembimbing 1 dan Bapak Dr. Jarnuzi Gunlazuardi sebagai pembimbing 2 yang telah membimbing penelitian dan penyelesaian tugas akhir ini.
2. Ibu Ir. Widyastuti Samadi, M.Si. sebagai koordinator kurikulum Kimia UI dan pembimbing akademik yang telah membimbing perjalanan studi.
3. Bapak Drs. Ridla Bakri, M.Phil. Ph.D. sebagai ketua Dep. Kimia UI.
4. Ibu Dra. Tresye Utari sebagai koordinator penelitian Kimia UI.
5. Ibu Dr. rer. nat. Widayanti Wibowo sebagai ketua KBI Kimia Fisik.
6. Bapak Dr. Ir. Antonius Herry Cahyana sebagai kepala Lab. Penelitian.
7. Bapak Drs. Sunardi sebagai kepala Lab. Afiliasi dan Instrumentasi.
8. Bapak Ir. Hedi Surachman, M.Si. sebagai kepala bidang sarana dan prasarana dan Mbak Sri sebagai kepala bidang keuangan.
9. Bapak-bapak dan Ibu-ibu dosen Kimia UI yang telah banyak memberikan ilmu kimia yang berarti dan berkesan.
10. Kak Iman Abdullah, M.Si. sebagai koordinator mahasiswa dan alumni Kimia UI yang telah banyak memberikan motivasi, ilmu, pelajaran hidup, dan do'a tulus yang sangat berarti.

11. Ibu Dr. Indriana Kartini yang telah membantu karakterisasi nanopartikel emas dengan instrumen TEM di UGM.
12. Mbak Lusi yang telah membantu karakterisasi nanopartikel emas dengan instrumen PSA di Balai Inkubator Teknologi.
13. Bapak Wisnu Ari Adi yang telah membantu karakterisasi plastik PVC-AuNP dengan instrumen XRD di RCMS UI.
14. Bapak Heru dan Mbak Yepi yang telah membantu melakukan *sputter coater* plastik PVC di STP-BPPT.
15. Ibu Dra. Deswita yang telah membantu karakterisasi plastik PVC dan plastik PVC-AuNP dengan instrumen SEM-EDX di BATAN.
16. Mbak Ina, Mbak Cucu, Mbak Tri, dan Mbak Ema sebagai asisten dosen di Lab. Kimia UI, serta Mbak Winda, dkk di CV Mitra Bersama yang telah membantu akomodasi penyediaan bahan-bahan penelitian.
17. Kak Rispa dan Kak Alvin yang telah mengarahkan karakterisasi nanopartikel emas dengan instrumen spektrofotometer UV-Visible dan plastik PVC serta plastik PVC-AuNP dengan instrumen FTIR.
18. Kak Sherly dan Kak Ari yang telah membimbing penelitian ini.
19. Kakak-kakak angkatan 2006 dan 2007 yang telah memberikan ilmu dan nasihat selama berkuliah dan melakukan penelitian.
20. Dila, Andi, Resti, dan Riana (sahabat) serta teman-teman seperjuangan angkatan 2008, 2009, dan 2010 yang telah mewarnai hari-hari selama berkuliah dan melakukan penelitian.
21. Teman-teman seperjuangan di Lab. Penelitian: Kak Narita, Kak Sonia, Kak Rohman, Kak Reka, Bu Nurlita, Ica, Oci, Umar, Sania, Lina, Oca, Dea, Mumu, Asef, Dinda, Vivi, Yogi, Laras, Kak Yuliga, Kak Rani, Kak Ikor, Kak Savitri, Kak Riri, dan teman-teman di Lab. Penelitian.
22. Pak Sutrisno di Perpustakaan Kimia UI yang telah membantu meminjamkan buku-buku literatur sebagai salah satu bahan referensi yang berguna untuk meningkatkan kedalaman isi tugas akhir ini.

23. Pak Hadi, Pak Mardji, Pak Tabrani, Pak Kiri, Pak Amin, Pak Sholeh, Bu Cici, dan seluruh staf yang bekerja di Kimia UI dengan dedikasi tinggi.
24. Semua keluarga dan orang-orang yang telah membantu dengan ikhlas, mohon maaf, tidak dapat saya sebutkan satu persatu.

Keberhasilan tugas akhir ini tidak lepas dari peran semua, maka sekali lagi, saya menghaturkan rasa terima kasih yang begitu dalam. Mohon dimaafkan juga atas segala kesalahan dan kekhilafan selama ini.

Tugas akhir ini masih jauh dari kesempurnaan, maka saran yang diberikan sangat berarti untuk perbaikan. Semoga tugas akhir ini dapat bermanfaat bagi kemajuan ilmu pengetahuan, khususnya ilmu kimia dan Allah membalas kebaikan semua dengan kebaikan yang lebih baik. Amiin.

Penulis, 2011

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

Sebagai civitas akademik UI, saya yang bertanda tangan di bawah ini

Nama : Rodhoty Taza Mila

NPM : 0806400005

Program studi : Kimia

Jenis karya : Skripsi

Untuk pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia, Hak Bebas Royalti (*Non-exclusive Royalty Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul Modifikasi Permukaan Plastik PVC dengan Nanopartikel Emas dan Studi Aplikasinya sebagai Sensor Elektrokimia Arsen. Dengan Hak Bebas Royalti Non-eksklusif ini, Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), 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 : Departemen Kimia FMIPA UI Depok

Tanggal :27 Desember 2011.....

Yang menyatakan



(Rodhoty Taza Mila)

ABSTRAK

Nama : Rodhoty Taza Mila
Program studi : Kimia
Judul : Modifikasi Permukaan Plastik PVC dengan Nanopartikel Emas dan Studi Aplikasinya sebagai Sensor Elektrokimia Arsen (III)

Pendeteksian kandungan arsen (III) dalam perairan dengan metode sensor elektrokimia merupakan salah satu pengembangan cara untuk menguji kualitas air. Penelitian ini bertujuan untuk memodifikasi permukaan plastik PVC (PoliVinil Chlorida) dengan nanopartikel emas menjadi plastik yang permukaannya terdeposisi nanopartikel emas, plastik PVC-AuNP, untuk diaplikasikan sebagai sensor elektrokimia dalam mendeteksi arsen (III) dengan metode *Linear Sweep Stripping Voltammetry* (LSSV). Sintesis nanopartikel emas (AuNP) dilakukan dengan cara mereduksi larutan HAuCl₄ dengan NaBH₄ dan 6-merkaptopurin sebagai zat penstabilnya. Hasil karakterisasi nanopartikel emas dengan spektrofotometer UV-Visible, TEM, dan PSA menunjukkan bahwa nanopartikel emas ini memiliki distribusi diameter sebesar 1,0 nm s.d 2,8 nm. Nanopartikel emas ini selanjutnya digunakan untuk memodifikasi permukaan plastik PVC dengan cara pengadukan plastik PVC dalam campuran modifikasi selama 24 jam pada suhu ruang. Hasil karakterisasi permukaan plastik PVC-AuNP dengan SEM-EDX menunjukkan pencitraan morfologi nanopartikel emas pada plastik PVC-AuNP yang menunjukkan keberadaan nanopartikel emas pada permukaan plastik PVC-AuNP dengan kandungan sebesar 13,57 % (estimasi dari EDX). Hasil pengukuran XRD terhadap plastik PVC-AuNP juga memberikan informasi keberadaan Au, yakni dengan kemunculan puncak difraktogram Au pada 2θ sebesar $38,19^\circ$ atau d sebesar $2,98594 \text{ \AA}$. Sementara itu, karakterisasi dengan FTIR diamati keberadaan puncak serapan pada bilangan gelombang sekitar 380 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya ikatan Au-S, yaitu ikatan antara nanopartikel emas dengan 6-merkaptopurin. Hasil karakterisasinya secara elektrokimia menunjukkan kondisi optimum pengukuran arsen (III) dicapai pada waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV , dan *scan rate* 100 mV/s . Respon arus terhadap konsentrasi arsen (III) pada plastik PVC-AuNP linier pada rentang konsentrasi $0-20 \text{ \mu M}$ dengan nilai limit deteksi (LOD) sebesar $71,2725 \text{ ppb}$. Hasil pengujiannya selama lima jam pemakaian menunjukkan bahwa plastik PVC-AuNP bersifat kurang stabil menghasilkan respon arus mulai jam ke-3 sehingga secara keseluruhan dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa plastik PVC-AuNP dapat digunakan sebagai sensor elektrokimia arsen (III) yang akurat meskipun kestabilan kinerjanya lebih rendah daripada kestabilan kinerja Au *bulk*.

Kata kunci : PVC, *Linear Sweep Stripping Voltammetry*, arsen (III)
xvii + 105 halaman ; 69 gambar ; 9 lampiran
Daftar pustaka : 27 (1962-2011)

ABSTRACT

Name : Rodhoty Taza Mila
Study Program : Chemistry
Title : Modification of PVC Plastic Surface by using Gold Nanoparticles and Study of It's Application as Arsenic (III) Electrochemical Sensor

Detection of arsenic (III) composition in water with electrochemical sensor methods is one of development to control water quality. This experiment is intended to modify PVC (PoliVinil Chlorida) plastic surface by gold nanoparticles, denoted as PVC-AuNP plastic, which in turn can be applied for working electrode to detect arsenic (III). The synthesise of gold nanoparticles was conducted by reduction of HAuCl_4 solution with NaBH_4 and 6-merkaptopurin as nanoparticles stabilizer. The result of gold nanoparticles was characterized by UV-Visible spectrofotometer, TEM, and PSA. The characterization results indicated that synthesized gold nanoparticles had distribution of gold nanoparticles with diameter accounted from 1,0 nm to 2,8 nm. The prepared gold nanoparticles then was used to modify PVC plastic by stirring the PVC plastic within gold nanoparticles for 24 hours. The modified PVC plastic, denoted as PVC-AuNP plastic, was characterized by using SEM-EDX, XRD, and FTIR. The results indicated that PVC plastic was modified by gold nanoparticles successfully. The SEM-EDX morphology of PVC-AuNP plastic indicated the occurrence of Au element in PVC-AuNP plastic with quite good distribution ammounted to 13,57 % on the surface, while XRD measurement of PVC-AuNP plastic showed diffractogram peak at 2θ of $38,19^\circ$ or d spacing of $2,9859 \text{ \AA}$ which confirmed the occurrence of Au. In addition, FTIR characterization showed peak at 380 cm^{-1} that indicated Au-S bond, as a result of chemical interaction between gold nanoparticle and 6-mercaptopurine, which act as a binder. The result of electrochemistry characterization using potentiostat of LSSV method indicated that there was As^{3+} oxidation current peak. The optimum condition on measuring arsen (III) was reached at the deposition time 180 second, deposition potential -500 mV, and scan rate 100 mV/s. The current response to concentration of arsen (III) was linear in concentration range between 0–20 μM with limited value detection (LOD) ammounted to 71,2725. This experiment result in 5 hours used indicated that PVC-AuNP plastic become unstability to produce oxidation current peak started on 3rd days, so that PVC-AuNP plastic can be an option or alternative reachable working electrode although performance stability of PVC-AuNP plastic is lower than performance stability of Au bulk.

Keywords : PVC, Linear Sweep Stripping Voltammetry, arsen (III)
xvii + 105 pages ; 69 images ; 9 attachments
References : 27 (1962-2011)

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL.....	ii
HALAMAN PERNYATAAN ORIGINALITAS.....	iii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iv
KATA PENGANTAR.....	v
HALAMAN PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH.....	viii
ABSTRAK.....	ix
ABSTRACT.....	x
DAFTAR ISI.....	xi
DAFTAR GAMBAR.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar belakang.....	1
1.2 Perumusan masalah.....	5
1.3 Tujuan penelitian.....	5
1.4 Hipotesis.....	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Nanopartikel.....	6
2.1.1 Nanopartikel logam.....	6
2.1.1.1 Nanopartikel emas.....	7
2.1.1.1.1 6-Merkaptopurin.....	8
2.2 Plastik.....	9
2.2.1 Plastik PVC (Polivinil Chlorida).....	11
2.3 Arsen.....	12
2.3.1 Natrium metaarsenit atau As (III).....	13
2.4 Sensor elektrokimia.....	14
2.5 Voltametri.....	14
2.5.1 <i>Linear Sweep Stripping Voltammetry</i> (LSSV).....	16
2.5.2 Instrumentasi.....	18
2.6 Spektrofotometri Ultraviolet-Visible (UV-Vis).....	20
2.7 <i>Transmission Electron Microscopy</i> (TEM).....	22
2.8 <i>Particle Size Analyzer</i> (PSA).....	23
2.9 <i>Scanning Electron Microcopy</i> (SEM).....	24
2.10 <i>Electron Dispersive X-Ray</i> (EDX).....	27
2.11 <i>X-ray Diffraction</i> (XRD).....	27
2.12 Spektrofotometri Infra Merah (IR).....	29
BAB III METODE PENELITIAN	
3.1 Bahan dan peralatan.....	32
3.1.1 Bahan.....	32
3.1.2 Peralatan.....	32
3.2 Prosedur kerja.....	33
3.2.1 Pembuatan larutan.....	33

3.2.1.1	Pembuatan larutan HCl 0,1 M.....	33
3.2.1.2	Pembuatan arsen (III) induk dalam larutan HCl 0,1 M... 33	
3.2.1.2.1	Pembuatan arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M dengan berbagai konsentrasi.....	34
3.2.1.2.2	Pembuatan arsen (III) 10 μ M dalam larutan HCl 0,1 M.....	34
3.2.2	Perangkaian sistem sel elektrokimia Au <i>bulk</i> dan penghubungannya dengan potensiostat.....	34
3.2.2.1	Pengukuran respon arus arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi waktu deposisi untuk penentuan waktu deposisi optimum.....	35
3.2.2.2	Pengukuran respon arus arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi potensial deposisi untuk penentuan potensial deposisi optimum.....	35
3.2.2.3	Pengukuran respon arus arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi <i>scan rate</i> untuk penentuan <i>scan rate</i> optimum.....	36
3.2.3	Pengukuran respon arus arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi konsentrasi arsen (III) untuk penentuan kelinieran respon arus.....	36
3.2.4	Penentuan batas deteksi elektroda Au <i>bulk</i>	36
3.2.5	Pengujian kestabilan kinerja elektroda Au <i>bulk</i>	37
3.2.6	Pembuatan nanopartikel emas.....	37
3.2.6.1	Pembuatan larutan induk H ₂ AuCl ₄	37
3.2.6.2	Pembuatan zat penstabil 6-merkaptopurin 0,1 M.....	37
3.2.6.3	Pembuatan larutan NaBH ₄ 0,1 M.....	37
3.2.6.4	Pembuatan nanopartikel emas dengan zat penstabil 6-merkaptopurin.....	38
3.2.7	Karakterisasi plastik PVC dengan menggunakan FTIR dan pembersihannya melalui perendaman dalam etanol dan aquademin.....	38
3.2.8	Modifikasi permukaan plastik PVC dengan nanopartikel emas..	38
3.2.9	Aplikasi sebagai sensor arsen (III).....	36
3.2.9.1	Optimasi kondisi pengukuran arsen (III).....	39
3.2.9.1.1	Penentuan waktu deposisi optimum.....	39
3.2.9.1.2	Penentuan potensial deposisi optimum.....	40
3.2.9.1.3	Penentuan <i>scan rate</i> optimum.....	40
3.2.9.2	Penentuan kurva kalibrasi linier.....	40
3.2.9.3	Penentuan batas deteksi elektroda plastik PVC-AuNP.....	41
3.2.9.4	Pengujian kestabilan kinerja elektroda plastik PVC-AuNP	41
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....		42
4.1	Sintesis nanopartikel logam.....	42
4.1.1	Sintesis nanopartikel emas dengan zat penstabil 6-merkaptopurin.....	43
4.2	Karakterisasi nanopartikel emas.....	46
4.2.1	Karakterisasi nanopartikel emas dengan spektrofotometer UV-Visible.....	47
4.2.2	Karakterisasi nanopartikel emas dengan TEM.....	51
4.2.3	Karakterisasi nanopartikel emas dengan PSA.....	52
4.3	Modifikasi permukaan plastik PVC dengan nanopartikel emas.....	53

4.3.1 Preparasi plastik PVC dan karakterisasinya dengan FTIR.....	54
4.3.2 Proses modifikasi permukaan plastik PVC dengan nanopartikel emas.....	58
4.4 Karakterisasi plastik PVC-AuNP.....	60
4.4.1 Karakterisasi permukaan plastik PVC-AuNP dengan SEM-EDX.....	61
4.4.2 Karakterisasi plastik PVC-AuNP dengan XRD.....	64
4.4.3 Karakterisasi plastik PVC-AuNP dengan FTIR.....	65
4.4.4 Perangkaian sistem sel elektrokimia Au <i>bulk</i> sebagai elektroda kerja standar dan karakterisasi permukaan elektroda plastik PVC-AuNP secara elektrokimia dengan potensiostat untuk deteksi arsen (III).....	67
4.4.4.1 Penentuan waktu deposisi optimum Au <i>bulk</i> dan plastik PVC-AuNP.....	70
4.4.4.2 Penentuan potensial deposisi optimum Au <i>bulk</i> dan plastik PVC-AuNP.....	72
4.4.4.3 Penentuan <i>scan rate</i> optimum elektroda Au <i>bulk</i> dan plastik PVC-AuNP.....	74
4.4.4.4 Penentuan kurva kalibrasi linier elektroda Au <i>bulk</i> dan plastik PVC-AuNP.....	77
4.4.4.5 Penentuan batas deteksi elektroda Au <i>bulk</i> dan plastik PVC-AuNP.....	85
4.4.4.6 Pengujian kestabilan kinerja elektroda Au <i>bulk</i> dan plastik PVC-AuNP.....	86
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	89
5.1 Kesimpulan.....	89
5.2 Saran.....	90
DAFTAR PUSTAKA.....	91
LAMPIRAN.....	94

Daftar Gambar

Gambar	Halaman
2.1 Struktur molekul 6-merkaptopurin.....	8
2.2 Simbol-simbol jenis plastik.....	11
2.3 Struktur molekul natrium metaarsenit.....	13
2.4 Skema sensor elektrokimia.....	14
2.5 Ilustrasi proses deposisi dan <i>stripping</i> pada permukaan elektroda.....	14
2.6 Contoh hasil gambar voltamogram <i>stripping</i> metode <i>Linear Sweep Stripping Voltammetry</i> (LSSV).....	18
2.7 Instrumentasi potensiostat dengan sistem tiga elektroda: elektroda kerja, elektroda pembanding, dan elektroda pendukung.....	19
2.8 Instrumentasi dan prinsip kerja Spektrofotometer UV- <i>Vis</i>	21
2.9 Instrumentasi dan prinsip kerja TEM.....	21
2.10 Instrumentasi PSA seri delse nano c dan contoh hasil grafik PSA.....	23
2.11 Instrumentasi SEM dan prinsip kerja SEM.....	25
2.12 Perbandingan contoh hasil resolusi gambar dari <i>secondary electrons</i> dengan <i>backscattered electron</i>	26
2.13 Instrumentasi <i>X-ray Diffraction</i> (XRD).....	28
2.14 Prinsip spektrofotometer IR.....	29
2.15 Instrumentasi spektrofotometer IR.....	30
2.16 Vibrasi ulur simetris (<i>symmetric stretching</i>) dan vibrasi ulur asimetris (<i>assymmetric stretching</i>).....	31
2.17 Vibrasi <i>scissoring</i> (<i>deformation</i>), <i>rocking</i> , <i>wagging</i> , dan <i>twisting</i>	31
3.1 Sonikasi plat Au, kawat Pt, dan komponen-komponen sistem sel elektrokimia Au <i>bulk</i> dalam aquademin dan isopropil alkohol, masing-masing selama sepuluh menit serta perangkaian sistem sel elektrokimia Au <i>bulk</i> dan penghubungannya dengan potensiostat.....	35
3.2 Rangkaian sistem sel elektrokimia plastik PVC-AuNP dan penghubungannya dengan potensiostat untuk deteksi arsen (III).....	39
4.1 Mekanisme pembentukan nanopartikel logam.....	42
4.2 Larutan H ₂ AuCl ₄ 0,01 M dan zat penstabil 6-merkaptopurin 0,1 M.....	43
4.3 Pencampuran larutan H ₂ AuCl ₄ dengan 6-merkaptopurin.....	44
4.4 Hasil sintesis nanoAu dengan zat penstabil 6-merkaptopurin.....	44
4.5 Spektra serapan UV- <i>Visible</i> nanopartikel Au dengan zat penstabil 6-merkaptopurin pada selang waktu tertentu.....	48
4.6 Kurva kestabilan absorbansi maksimum nanopartikel emas dengan zat penstabil 6- merkaptopurin terhadap waktu.....	49
4.7 Kurva kestabilan panjang gelombang maksimum nanopartikel emas dengan zat penstabil 6-merkaptopurin terhadap waktu.....	49
4.8 Hasil pencitraan nanopartikel emas dengan TEM dan perbesaran gambar 80000 kali serta hasil pencitraan nanopartikel emas dengan TEM dan perbesaran gambar 15000 kali untuk penentuan ukuran diameter nanopartikel emas secara <i>sampling</i>	52
4.9 Hasil data karakterisasi nanopartikel emas dengan menggunakan PSA...	53
4.10 Hasil karakterisasi plastik PVC dengan menggunakan FTIR.....	54
4.11 Struktur molekul F-thalat, benzofenon, dan amino krotonat.....	56
4.12 Proses modifikasi plastik PVC menjadi plastik PVC-AuNP.....	58

4.13	Plastik PVC-AuNP.....	59
4.14	Proses <i>sputter coater</i> plastik PVC.....	62
4.15	Hasil pencitraan morfologi dengan SEM dan perbesaran gambar 500 kali pada permukaan plastik PVC dan permukaan plastik PVC-AuNP.....	62
4.16	Hasil data karakterisasi nanopartikel emas dengan menggunakan EDX....	63
4.17	Difraktogram plastik PVC dan difraktogram plastik PVC-AuNP.....	64
4.18	Difraktogram Au standar.....	64
4.19	Hasil karakterisasi permukaan plastik PVC-AuNP dengan FTIR pada daerah spektrum IR jauh.....	66
4.20	Au <i>bulk</i> sebagai elektroda kerja standar, larutan KCl 3,5 M untuk meningkatkan konduktivitas elektroda Ag/AgCl, Ag/AgCl dalam larutan KCl 3,5 M jenuh sebagai elektroda pembanding, dan kawat Pt sebagai elektroda pendukung.....	67
4.21	Sonikasi plat Au, kawat Pt, dan komponen-komponen pendukung lain pada sel elektrokimia Au <i>bulk</i> dengan menggunakan sonikator Branson seri 2510.....	68
4.22	Sel elektrokimia Au <i>bulk</i> untuk deteksi arsen (III).....	69
4.23	Sel elektrokimia plastik PVC-AuNP untuk deteksi arsen (III).....	70
4.24	Voltamogram <i>stripping</i> Au <i>bulk</i> dan plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja untuk deteksi arsen (III) 10 μ M dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi waktu deposisi.....	71
4.25	Plot respon arus arsen (III) 10 μ M dalam larutan HCl 0,1 M terhadap variasi waktu deposisi pada Au <i>bulk</i> dan plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja.....	71
4.26	Voltamogram <i>stripping</i> Au <i>bulk</i> dan plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja untuk deteksi arsen (III) 10 μ M dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi potensial deposisi.....	73
4.27	Plot respon arus arsen (III) 10 μ M dalam larutan HCl 0,1 M terhadap variasi potensial deposisi pada Au <i>bulk</i> dan plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja.....	73
4.28	Voltamogram <i>stripping</i> Au <i>bulk</i> dan plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja untuk deteksi arsen (III) 10 μ M dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi <i>scan rate</i>	75
4.29	Plot respon arus arsen (III) 10 μ M dalam larutan HCl 0,1 M terhadap variasi <i>scan rate</i> pada Au <i>bulk</i> dan plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja.....	75
4.30	Voltamogram <i>stripping</i> Au <i>bulk</i> sebagai elektroda kerja respon arus ke-1 untuk deteksi arsen (III) 10 μ M dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi konsentrasi arsen (III).....	77
4.31	Voltamogram <i>stripping</i> Au <i>bulk</i> sebagai elektroda kerja respon arus ke-2 untuk deteksi arsen (III) 10 μ M dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi konsentrasi arsen (III).....	78
4.32	Voltamogram <i>stripping</i> Au <i>bulk</i> sebagai elektroda kerja respon arus ke-3 untuk deteksi arsen (III) 10 μ M dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi konsentrasi arsen (III).....	78
4.33	Voltamogram <i>stripping</i> plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja respon arus ke-1 untuk deteksi arsen (III) 10 μ M dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi konsentrasi arsen (III).....	79

4.34	Voltamogram <i>stripping</i> plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja respon arus ke-2 untuk deteksi arsen (III) 10 μ M dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi konsentrasi arsen (III).....	79
4.35	Voltamogram <i>stripping</i> plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja respon arus ke-3 untuk deteksi arsen (III) 10 μ M dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi konsentrasi arsen (III).....	80
4.36	Plot respon arus arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M ke-1 terhadap variasi konsentrasi arsen (III) pada Au <i>bulk</i> sebagai elektroda kerja.....	80
4.37	Plot respon arus arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M ke-2 terhadap variasi konsentrasi arsen (III) pada Au <i>bulk</i> sebagai elektroda kerja.....	81
4.38	Plot respon arus arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M ke-3 terhadap variasi konsentrasi arsen (III) pada Au <i>bulk</i> sebagai elektroda kerja.....	81
4.39	Plot respon arus arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M ke-1 terhadap variasi konsentrasi arsen (III) pada plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja..	82
4.40	Plot respon arus arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M ke-2 terhadap variasi konsentrasi arsen (III) pada plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja..	82
4.41	Plot respon arus arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M ke-3 terhadap variasi konsentrasi arsen (III) pada plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja..	82
4.42	Kurva kalibrasi arsen (III) respon arus ke-1 pada Au <i>bulk</i>	83
4.43	Kurva kalibrasi arsen (III) respon arus ke-2 pada Au <i>bulk</i>	83
4.44	Kurva kalibrasi arsen (III) respon arus ke-3 pada Au <i>bulk</i>	83
4.45	Kurva kalibrasi arsen (III) respon arus ke-1 pada plastik PVCAuNP.....	84
4.46	Kurva kalibrasi arsen (III) respon arus ke-2 pada plastik PVCAuNP.....	84
4.47	Kurva kalibrasi arsen (III) respon arus ke-3 pada plastik PVCAuNP.....	85
4.48	Voltamogram <i>stripping</i> kestabilan elektroda Au <i>bulk</i> dan plastik PVC-AuNP dalam arsen (III) 10 μ M.....	86
4.49	Plot respon arus arsen (III) 10 μ M terhadap waktu pengukuran kestabilan elektroda (a) Au <i>bulk</i> (b) plastik PVC-AuNP.....	87
4.50	Kurva % penurunan respon arus arsen (III) 10 μ M terhadap waktu pengukuran kestabilan elektroda Au <i>bulk</i> dan plastik PVC-AuNP.....	87

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Skema kerja penelitian.....	94
2. Data karakterisasi nanopartikel emas dengan spektrofotometer UV-Visible pada selang waktu tertentu : data kestabilan absorbansi maksimum nanopartikel emas terhadap waktu dan data kestabilan λ maksimum nanopartikel terhadap waktu.....	95
3. Hasil data karakterisasi nanopartikel emas dengan PSA.....	96
4. Hasil data karakterisasi plastik PVC-AuNP dengan SEM-EDX.....	97
5. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi waktu deposisi Au <i>bulk</i> dan plastik PVC-AuNP.....	98
6. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi potensial deposisi Au <i>bulk</i> dan plastik PVC-AuNP.....	99
7. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi <i>scan rate</i> Au <i>bulk</i> dan plastik PVC-AuNP.....	100
8. Data tinggi arus penentuan kurva kalibrasi linier dan penentuan <i>Limit of Detection</i> (LOD) untuk elektroda Au <i>bulk</i> dan plastik PVC-AuNP.....	101
9. Data tinggi arus pengujian kestabilan kinerja elektroda Au <i>bulk</i> dan plastik PVC-AuNP.....	105

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar belakang

Kualitas air merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi kesehatan. Air yang mengandung kadar arsen tinggi menyebabkan makhluk hidup, khususnya manusia mengalami kesulitan dalam mendapatkan air berkualitas.

Arsen adalah unsur kimia dalam tabel periodik yang memiliki simbol As dengan nomor atom 33 dan massa atom $74,92160 \text{ g mol}^{-1}$. Arsen adalah bahan metaloid yang beracun, namun sering digunakan sebagai bahan berbagai jenis pestisida dalam berbagai *alloy*.¹ Kehadiran arsen di alam dapat terjadi secara natural, maupun karena aktivitas manusia, seperti penggunaan bahan bakar fosil dan berbagai jenis pestisida, serta akibat samping dari beberapa industri tertentu.

Arsen hadir dalam empat macam tingkat valensi, yaitu -3, 0, +3, dan +5. Arsen (III) atau disebut arsenit ini merupakan bentuk paling dominan dan bersifat racun. Toksisitas arsen (III) paling tinggi karena ia diikat lebih lama dan kuat oleh gugus sulfhidril yang banyak terdapat pada protein dalam tubuh.²

Beberapa tempat di bumi mengandung kadar arsen yang cukup tinggi, seperti di daerah aluvial yang merupakan endapan lumpur sungai dan tanah yang kaya bahan organik.³ Kadar arsen dalam air minum yang diperbolehkan *World Health Organization* (WHO) sebesar 2 s.d 20 ppb.³

Karena sifat arsen, khususnya arsen (III) ini sangat beracun, maka banyak metode yang dikembangkan untuk mendeteksi keberadaannya. Metode-metode yang telah dikembangkan, seperti *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry* (ICP-MS) dan *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS). Metode-metode yang berkembang untuk mendeteksi arsen (III) itu memiliki kekurangan, yaitu perangkat instrumentasi deteksi yang mahal dan waktu analisis yang relatif lama.

Oleh karena itu, dikembangkan metode sensor secara elektrokimia dengan instrumen potensiostat sebagai penyempurnaan metode-metode yang sudah ada.

Metode sensor secara elektrokimia untuk mendeteksi arsen (III) telah banyak dilakukan, baik secara internasional, maupun dalam lokal Indonesia. Secara internasional, pada tahun 1975 Forsbeg telah berhasil mendeteksi keberadaan arsen dengan metode *Anodic Stripping Voltammetry* (ASV) dan *Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry* (DPSAV) dan berbagai elektroda (Hg, Au, Pt). Hasilnya menunjukkan bahwa Au memberikan respon paling sensitif terhadap reaksi oksidasi arsen.⁴ Pada tahun 1987 Hua juga berhasil menentukan total kandungan arsen dalam air laut menggunakan ultramikroelektroda emas dan metode ASV dengan hasil nilai batas deteksi (LOD) 0,2 ppb.⁵ Pada tahun 1998, Kopanica dan Novotny pun juga turut memberikan kontribusi dalam pendeteksian arsen (III) dalam larutan menggunakan metode DPSAV dengan hasil nilai batas deteksi (LOD) 0,15 ppb.⁶ Dalam wilayah lokal Indonesia, khususnya lingkungan akademik Kimia UI, pada tahun 2007 Lany Wijaya telah berhasil mendeteksi arsen (III) dengan menggunakan elektroda *glassy* karbon yang dimodifikasi dengan nanopartikel emas dan metode *Linear Sweep Stripping Voltammetry* (LSSV), di mana nilai batas deteksi (LOD) yang diperoleh sebesar 13,128 ppb.¹

Metode sensor secara elektrokimia, khususnya analisis dengan metode *Linear Sweep Stripping Voltammetry* (LSSV) menyajikan keakuratan pendeteksian rendah sampai tingkat *part per billion* (ppb) dengan waktu analisis yang cepat, murah, dan sederhana melalui hasil voltamogram *stripping*. Pada penelitian ini, metode *Linear Sweep Stripping Voltammetry* (LSSV) dipilih sebagai metode pendeteksi arsen (III) karena merupakan salah satu metode voltametri yang sangat sensitif untuk arsen (III). Apabila terdeteksi adanya kandungan arsen (III) dalam suatu sampel perairan, maka hasil data yang diperoleh berupa respon puncak arus anodik sehingga dapat ditentukan nilai batas deteksi (LOD) secara kuantitatif.

Sensor arsen (III) yang digunakan pada penelitian ini adalah plastik PVC (PoliVinil Chlorida) yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas. Emas merupakan unsur yang memberikan respon lebih sensitif terhadap reaksi oksidasi arsen daripada Hg dan Pt yang juga bersifat *inert* dan emas merupakan konduktor listrik yang baik sehingga dapat memfasilitasi reaksi transfer elektron (reduksi-oksidasi) dalam sel elektrokimia.⁴ Penggunaan nanopartikel logam, dalam hal ini nanopartikel emas, sangat luas digunakan dalam bidang elektrokatalisis karena sifat katalisis dan konduktivitasnya.² Selain itu, penggunaan logam emas dalam bentuk nanopartikel ini karena karakteristik dasar dari nanopartikel yang memiliki luas permukaan lebih besar daripada logam dalam bentuk padatan (*bulk*) sehingga dapat menjadi bahan dalam ukuran yang tepat untuk memodifikasi permukaan plastik PVC. Pada penelitian ini, sintesis nanopartikel emas dilakukan dengan cara mereduksi larutan H₂AuCl₄ dengan NaBH₄ dan 6-merkaptopurin sebagai zat penstabilnya, di mana 6-merkaptopurin ini memiliki atom dalam gugus ligan organik, yaitu atom S dalam gugus tiol yang siap mengontrol laju pertumbuhan nanopartikel emas yang terbentuk melalui ikatannya dengan nanopartikel emas.

Elektroda kerja yang digunakan sebagai bahan dasar modifikasi dengan nanopartikel emas adalah plastik PVC yang memiliki komposisi bahan baku, berupa resin PVC dan zat-zat aditif, berupa f-thalat sebagai *plasticizer*, benzofenon sebagai antioksidan, dan amino krotonat sebagai penstabil panas untuk mencegah dehidroklor saat proses polimerisasi.⁷ Plastik PVC merupakan salah satu plastik yang sulit didaur ulang dan bersifat isolator.⁷ Oleh karena itu, dengan adanya modifikasi permukaan plastik PVC dengan nanopartikel emas, diharapkan konduktivitasnya meningkat dan dapat diaplikasikan sebagai sensor elektrokimia arsen (III), khususnya sebagai alternatif sensor elektrokimia arsen (III) yang lebih terjangkau daripada elektroda Au *bulk* dan menjadi material yang memiliki nilai tambah (*added value*) dalam bidang sensor elektrokimia.

Permukaan plastik PVC dimodifikasi dengan nanopartikel emas dengan cara pengadukan plastik PVC selama 24 jam pada suhu ruang dalam campuran modifikasi, yaitu campuran antara nanopartikel emas dengan zat penstabil 6-merkaptopurin. Karena secara fisik plastik PVC bersifat *rigid*, sedangkan secara kimia plastik PVC bersifat *inert* (stabil secara kinetika), maka modifikasi permukaan plastik PVC ini membutuhkan waktu kontak yang lama antara adsorbat campuran modifikasi dengan adsorben permukaan plastik PVC. Teknik modifikasi ini dilakukan agar komposisi adsorbat nanopartikel emas yang terserap pada adsorben permukaan plastik PVC semakin banyak karena semakin lama waktu kontak adsorbat dengan adsorben, semakin besar pula kesempatan adsorbat terserap ke permukaan adsorben. Teknik modifikasi permukaan plastik PVC ini juga dilakukan pada suhu ruang atau tidak dilakukan pemanasan saat proses modifikasi sebab proses modifikasi akan berjalan lambat ketika dalam suhu tinggi akibat kelarutan yang tinggi. Melalui teknik ini juga diharapkan afinitas permukaan plastik PVC terhadap nanopartikel emas meningkat sehingga memudahkan terjadi deposit nanopartikel emas pada permukaan plastik PVC di mana zat penstabil 6-merkaptopurin berperan sebagai jembatan penghubung antara plastik PVC dengan nanopartikel emas.

Secara keseluruhan, pada penelitian ini modifikasi permukaan plastik PVC dengan nanopartikel emas dilakukan dengan cara mengaduk plastik PVC dalam campuran modifikasi nanopartikel emas selama 24 jam pada suhu ruang, di mana hasil plastik PVC yang dimodifikasi dengan nanopartikel emas (plastik PVC-AuNP) ini diaplikasikan sebagai sensor elektrokimia arsen (III) melalui metode *Linear Sweep Stripping Voltammetry* (LSSV).

1.2 Perumusan masalah

Berdasarkan latar belakang yang dinyatakan di atas, maka rumusan masalah dapat dinyatakan sebagai berikut :

Apakah sifat konduktivitas permukaan plastik PVC dapat meningkat setelah dimodifikasi dengan nanopartikel emas dan selanjutnya plastik PVC-AuNP ini dapat diaplikasikan sebagai alternatif sensor elektrokimia arsen (III) yang lebih terjangkau daripada elektroda Au *bulk* ?

Apakah kinerja plastik PVC-AuNP sebagai sensor elektrokimia arsen (III) dapat menghasilkan respon arus yang akurat melalui hasil voltamogram *stripping* ?

1.3 Tujuan penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan metode sensor elektrokimia, khususnya analisis dengan metode *Linear Sweep Stripping Voltammetry* (LSSV) dengan cara modifikasi permukaan plastik PVC (PoliVinil Chlorida) dengan nanopartikel emas untuk diaplikasikan sebagai sensor elektrokimia arsen (III) yang lebih terjangkau daripada elektroda Au *bulk*.

1.4 Hipotesis

Modifikasi permukaan plastik PVC dengan nanopartikel emas dapat dilakukan dengan konsep adanya deposit nanopartikel emas pada permukaan plastik PVC sehingga konduktivitasnya dapat meningkat setelah dimodifikasi dengan nanopartikel emas dan selanjutnya plastik PVC yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas (plastik PVC-AuNP) ini dapat diaplikasikan sebagai sensor elektrokimia arsen (III) melalui metode *Linear Sweep Stripping Voltammetry* (LSSV) dengan instrumen potensiostat.

Hasil voltamogram *stripping* dari metode LSSV ini dapat menjadi ukuran arsen (III) yang terdeteksi secara kuantitatif melalui puncak arus anodik yang dihasilkan sehingga dapat ditentukan nilai batas deteksi keberadaan arsen (III).

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Nanopartikel

Nanopartikel adalah partikel mikroskopis yang berukuran nanometer (nm). Nanopartikel juga didefinisikan sebagai partikel yang memiliki ukuran 1-100 nm. Pada batas ukuran maksimal dari nanopartikel (mendekati 100 nm), biasanya nanopartikel berada dalam bentuk *cluster*. Karakteristik nanopartikel penting diketahui untuk mendapatkan pemahaman dan kontrol dalam sintesis nanopartikel dan aplikasinya. Karakterisasi nanopartikel dapat dilakukan dengan menggunakan berbagai macam instrumen: spektrofotometer UV-Visible, *Transmission Electron Microscopy* (TEM), *Particle Size Analyzer* (PSA), dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

2.1.1 Nanopartikel logam

Nanopartikel logam mempunyai struktur tiga dimensi berbentuk bola. Partikel ini dapat dibuat dengan cara mereduksi ion logam menjadi logam yang tidak bermuatan lagi (muatan = nol). Reaksi yang terjadi, yaitu



M^{n+} adalah ion logam yang akan disintesis menjadi nanopartikel, contohnya Au dan Ag, sedangkan contoh zat pereduksinya adalah natrium sitrat ($C_6H_7O_7Na$) dan natrium borohidrat ($NaBH_4$). Nanopartikel terjadi dengan adanya transfer elektron dari zat pereduksi menuju ion logam.^{8,9}

Sintesis nanopartikel logam dapat dibuat dengan cara metode fisik atau metode kimia. Metode fisik dilakukan dengan cara memecah padatan logam (dalam bentuk *bulk*), sedangkan metode kimia dilakukan dengan cara menumbuhkan partikel-partikel logam yang berasal dari prekursor ionik.

Dalam metode kimia, sintesis nanopartikel logam biasa dilengkapi dengan penambahan zat penstabil (*capping agent*). Zat penstabil ini berfungsi untuk mencegah pertumbuhan nanopartikel yang tidak terkontrol dan meminimalisasi agregasi nanopartikel akibat energi permukaan dari nanopartikel yang besar sehingga kecepatan pertumbuhan dan ukuran nanopartikel logam ini dapat dikontrol.¹⁰ Stabilisasi nanopartikel logam oleh zat penstabil dibagi menjadi dua kelompok, yaitu stabilisasi elektrostatis dan stabilisasi sterik.¹⁰ Stabilisasi elektrostatis adalah stabilisasi nanopartikel logam melalui adsorpsi ion zat penstabil terhadap permukaan nanopartikel logam, di mana dengan stabilisasi elektrostatis ini membentuk *electrical double layer* (lapisan rangkap listrik), contohnya natrium sitrat.¹⁰ Stabilisasi sterik adalah stabilisasi nanopartikel logam di mana daerah sekeliling pusat logam diselubungi oleh lapisan material yang *sterically bulky*.¹⁰ Umumnya, stabilisasi sterik ini dilakukan oleh zat penstabil berjenis ligan organik, polimer, dan surfaktan.

Sintesis nanopartikel logam dipengaruhi oleh beberapa faktor, seperti konsentrasi reaktan, zat penstabil (*capping agent*), pH larutan, temperatur, dan pengadukan. Nanopartikel logam ini dapat dikarakterisasi dengan mudah.

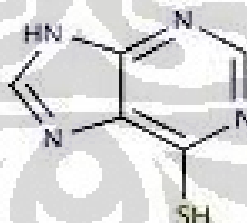
2.1.1.1 Nanopartikel emas

Emas adalah unsur kimia dalam tabel periodik dengan simbol Au yang memiliki nomor atom 79, konfigurasi elektron (Xe) $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$, massa atom $196,967 \text{ g mol}^{-1}$, dan jari-jari atom $0,1442 \text{ nm}$. Emas tidak bereaksi dengan sebagian besar senyawa-senyawa kimia, tetapi bereaksi dengan klorin, fluorin, aqua regia (campuran HCl dan HNO_3 dengan perbandingan 3 : 1), dan terlarut dalam merkuri (Hg). Emas merupakan konduktor panas dan listrik yang baik, serta tidak dipengaruhi oleh udara dan sebagian besar reagen sehingga panas, kelembaban, oksigen, dan sebagian besar reagen korosif mengakibatkan efek kimia yang sangat kecil pada emas.¹

Emas merupakan unsur yang memberikan respon lebih sensitif terhadap reaksi oksidasi arsen daripada Hg dan Pt yang juga bersifat *inert*.⁴ Dalam bentuk *bulk*, emas adalah padatan logam berwarna kuning yang halus dan *inert*, serta memiliki titik leleh 1064,8⁰C. Emas memiliki karakteristik berwarna kuning, namun dapat berubah warna menjadi merah *ruby* ketika telah menjadi nanopartikel emas.¹ Emas juga merupakan material ideal yang dapat digunakan untuk aplikasi beragam karena karakteristik emas yang bersifat logam mulia dan ketahanannya terhadap oksidasi permukaan. Sifat optikal emas pada skala nano juga menarik karena nanopartikel emas memiliki variasi warna dari merah sampai ungu yang bergantung dari ukuran partikelnya.

2.1.1.1.1 6-Merkaptopurin

6-Merkaptopurin (C₅H₄N₄S) memiliki bentuk fisik berupa serbuk padat tidak berbau dan tidak larut dalam air. Zat ini hanya dapat larut dalam etanol panas dan larutan alkali dengan sedikit dekomposisi. Zat ini terdekomposisi sempurna pada temperatur 595,4⁰ C.¹¹ Struktur 6-merkaptopurin dapat diamati pada gambar di bawah ini.



Gambar 2.1 Struktur molekul 6-merkaptopurin¹¹

Dalam struktur molekulnya, 6-merkaptopurin ($C_5H_4N_4S$) memiliki satu gugus tiol (-SH), tiga gugus amina tersier (-N=), dan satu gugus amina sekunder (-NH-), seperti yang terlihat pada Gambar 2.1. Dengan adanya gugus-gugus tersebut, 6-merkaptopurin ($C_5H_4N_4S$) mampu berperan sebagai zat penstabil nanopartikel emas melalui ikatan Au-S yang menyebabkan nanopartikel emas seolah dapat terselimuti oleh zat penstabil ini dan bersifat lebih stabil sehingga tidak mudah beragregasi antarsesama nanopartikel emas.

2.2 Plastik

Pada dasarnya, sifat plastik antara serat dan elastomer. Plastik yang banyak digunakan berupa lempeng dan lembaran. Ditinjau dari penggunaannya, plastik digolongkan menjadi dua, yaitu plastik untuk keperluan umum dan plastik untuk bahan konstruksi (*engineering plastics*). Plastik mempunyai beberapa sifat, antara lain umumnya kuat namun ringan, isolator listrik, dan bersifat plastis (*flexible*). Beberapa jenis plastik yang telah digunakan secara luas, yaitu

a. PET (PoliEtilen Tereftalat)

Jenis plastik ini dipakai untuk botol plastik yang transparan dan tembus pandang, seperti botol air mineral, botol minuman sari buah, dan botol lainnya. Botol-botol dengan bahan ini direkomendasikan hanya untuk sekali pakai.

b. HDPE (*High Density* PoliEtilen)

Jenis plastik ini biasa dipakai untuk botol susu. Botol susu dengan bahan ini direkomendasikan hanya untuk sekali pakai.

c. PVC (PoliVinil Chlorida)

Jenis plastik ini sulit didaur ulang dan paling sering digunakan sebagai pelapis pipa. Kandungan zat berbahaya dari PVC mudah leleh bila terkena makanan panas dan berminyak.

d. LDPE (*Low Density* PoliEtilen)

Jenis plastik ini biasa dipakai untuk tempat makanan dan botol-botol yang lunak. Plastik yang terbuat dari bahan ini dapat didaur ulang dan baik untuk barang-barang yang memerlukan fleksibilitas, tetapi kuat. Plastik dengan bahan ini tidak dapat dihancurkan, tetapi tetap baik untuk makanan, seperti sebagai pembungkus minyak goreng curah atau terigu.

e. PP (PoliPropilen)

Jenis plastik ini merupakan pilihan terbaik untuk bahan plastik terutama untuk yang berhubungan dengan makanan dan minuman, khususnya untuk botol minuman bayi.

f. PS (PoliStirena)

Jenis plastik ini lebih dikenal dengan sebutan *styrofoam*. Didalam plastik ini terdapat bahan *styrine* yang berbahaya bagi otak dan sistem syaraf. Selain tempat makanan, styrine juga bisa didapatkan dari asap rokok dan bahan konstruksi gedung.

g. Polikarbonat

Jenis plastik ini bening, tahan panas, dan bisa dipakai berulang kali. Dapat ditemukan pada tempat makanan dan minuman, seperti botol minuman olahraga, suku cadang mobil, alat rumah tangga, dan plastik kemasan.



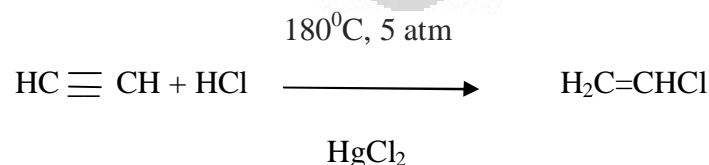
Gambar 2.2 Simbol-simbol jenis plastik¹²

2.2.1 Plastik PVC (PoliVinil Chlorida)

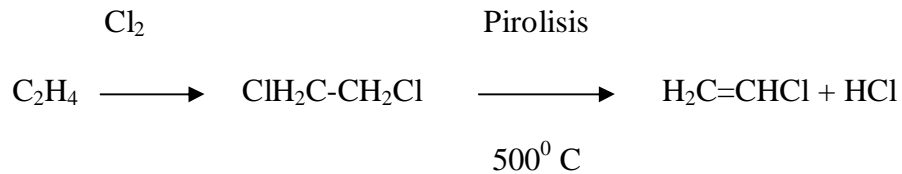
Plastik PVC (PoliVinil Chlorida) atau dengan nama IUPAC poli(kloroetena) merupakan plastik yang sulit didaur ulang dan bersifat isolator. Plastik PVC ini paling sering digunakan sebagai pelapis pipa. PVC umumnya dibuat melalui polimerisasi suspensi, yaitu polimerisasi yang berlangsung dalam sistem *aqueous* dengan monomer sebagai fase terdispersi dan menghasilkan polimer yang berada dalam fasa solid terdispersi. PVC tahan terhadap asam dan basa, tetapi PVC tidak tahan terhadap cahaya dan warnanya menggelap seiring dengan pelepasan HCl. Plastik PVC yang digunakan pada penelitian ini memiliki komposisi bahan baku, berupa resin PVC dan zat-zat aditif, berupa f-thalat sebagai *plasticizer*, benzofenon sebagai antioksidan, dan amino krotonat sebagai penstabil panas untuk mencegah dehidroklor saat proses polimerisasi.¹³

Monomer kloroetena (vinil klorida) dapat dibuat dengan dua cara utama¹³ :

- a. Dari etuna (asetilena) dengan menggunakan adisi HCl



b. Dari etena



Ketika monomer vinil klorida ini tersusun ulang dengan *repeat unit* lebih dari 10, maka akan terbentuk PoliVinil Chlorida (PVC). Secara fisik, plastik PVC bersifat *rigid*, sedangkan secara kimia, plastik PVC bersifat *inert* (stabil secara kinetika). Pada penelitian ini, plastik PVC dimodifikasi dengan nanopartikel emas untuk selanjutnya diaplikasikan sebagai elektroda kerja dalam sel elektrokimia atau sensor elektrokimia arsen (III) dengan harapan plastik PVC tersebut menjadi material yang memiliki nilai tambah (*added value*) dalam bidang sensor elektrokimia, selain juga sering digunakan sebagai pelapis pipa.

Spesifikasi Plastik PVC¹³

Massa jenis	1,3-1,45 gram/cm ³
Konduktivitas termal	0.14–0.28 W / M . K
Kekuatan kompresi	9.500 psi
Kekuatan lentur	10.500 psi
Titik lebur	100–260 °C (1 atm)

2.3 Arsen

Sejak ditemukan pertama kali oleh Albertus Magnus pada tahun 1250, arsen telah dikenal bersifat toksik. Kehadiran arsen di alam dapat terjadi secara natural, maupun karena aktivitas manusia, seperti penggunaan bahan bakar fosil dan berbagai jenis pestisida, serta akibat samping dari beberapa industri tertentu.

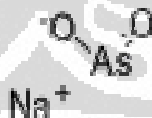
Arsen adalah unsur kimia dalam tabel periodik yang memiliki simbol As, nomor atom 33, massa atom $74,92160 \text{ g mol}^{-1}$, dan konfigurasi elektron (Ar) $3d^{10}4s^24p^3$. Arsen adalah bahan metaloid yang beracun, namun sering digunakan sebagai bahan berbagai jenis pestisida dalam berbagai *alloy*.¹

Arsen hadir dalam empat macam tingkat valensi, yaitu -3, 0, +3, dan +5. Arsen (III) atau disebut arsenit ini merupakan bentuk paling dominan dan bersifat racun. Toksisitas arsen (III) paling tinggi karena ia diikat lebih lama dan kuat oleh gugus sulfhidril yang banyak terdapat pada protein dalam tubuh.²

Beberapa tempat di bumi mengandung kadar arsen yang cukup tinggi, seperti di daerah aluvial yang merupakan endapan lumpur sungai dan tanah dengan kaya bahan organik.³ Kadar arsen dalam air minum yang diperbolehkan *World Health Organization* (WHO) dan *U.S. Environmental Protection Agency* sebesar 2 s.d 20 ppb.³

2.3.1 Natrium metaarsenit atau As (III)

Dalam struktur molekulnya, natrium metaarsenit (NaAsO_2) memiliki unsur arsen dalam tingkat valensi +3, seperti yang terlihat pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Struktur molekul natrium metaarsenit¹⁴

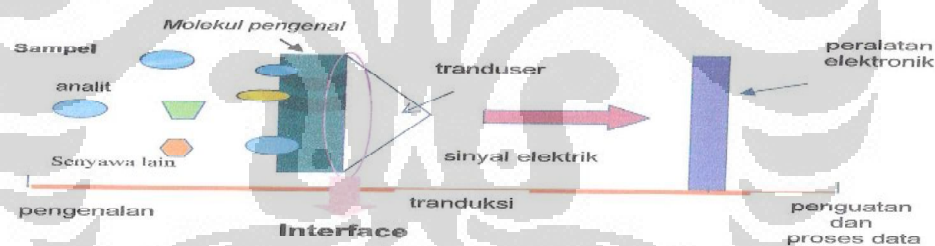
Sifat kimia natrium metaarsenit¹⁴

Berat molekul	129,91 gram/mol
Titik didih	613^0 C
Massa jenis	5,727 g/mL pada $25 \text{ }^\circ\text{C}$
Kelarutan	Larut dalam air (H_2O)

Natrium metaarsenit (NaAsO_2) digunakan dalam penelitian ini sebagai analit yang dideteksi dengan sensor elektrokimia. Natrium metaarsenit (NaAsO_2) ini dilarutkan dalam larutan elektrolit HCl yang berperan sebagai media penghantar transfer elektron yang terjadi.

2.4 Sensor elektrokimia

Sensor elektrokimia merupakan instrumen analisis yang dilengkapi oleh suatu molekul pengenal berupa zat kimia yang secara langsung diubah menjadi sinyal elektrik oleh suatu pengubah sinyal (*transducer*). *Transducer* adalah alat yang dapat mengubah proses pengenalan molekul pengenal terhadap suatu analit menjadi data elektrik. Hasil kerja alat itu dapat dibaca dan digunakan untuk mengidentifikasi jenis dan jumlah analit. Sinyal yang terbentuk selanjutnya dihubungkan dengan konsentrasi analit tersebut. Secara umum, gambaran mengenai sensor elektrokimia dapat diamati pada Gambar 2.4.



Gambar 2.6 Skema sensor elektrokimia¹⁵

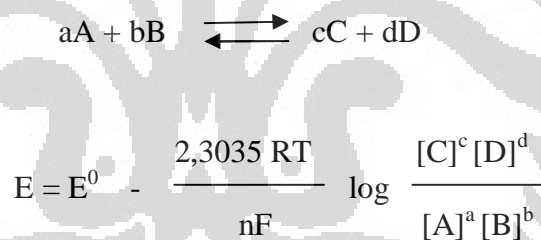
2.5 Voltametri

Voltametri adalah suatu cara untuk menginvestigasi mekanisme elektrokimia di mana informasi tentang analit diperoleh dari pengukuran arus sebagai fungsi potensial kerja.¹⁶ Plot arus yang dihasilkan sebagai fungsi potensial kerja disajikan dalam bentuk voltamogram. Pada teknik ini reaksi yang terjadi haruslah reaksi reduksi-oksidasi (redoks) yang ditandai dengan adanya transfer elektron antara analit dalam larutan dengan permukaan elektroda.¹⁶ Arus yang

dihasilkan oleh reaksi reduksi disebut arus katodik, sedangkan arus yang dihasilkan oleh reaksi oksidasi disebut arus anodik.¹⁶

Berdasarkan satuan potensial kerja yang diterapkan, metode voltametri yang sering digunakan, yaitu *Cyclic Voltammetry* dan *Linear Sweep Stripping Voltammetry*. Pada *Cyclic Voltammetry*, satuan potensial dilakukan bolak-balik sehingga dapat diketahui informasi reduksi dan oksidasinya, sedangkan pada *Linear Sweep Stripping Voltammetry*, satuan potensial hanya dilakukan satu kali sehingga informasi yang diperoleh hanya berupa informasi oksidasi saja.¹⁶ Pada *Cyclic Voltammetry* dan *Linear Sweep Stripping Voltammetry*, respon arus diukur dan diplot sebagai fungsi potensial kerja.^{16,17}

Selama satuan potensial, sistem reaksi redoks tetap dalam kesetimbangan. Hubungan antara spesi tereduksi dan teroksidasi dengan potensial elektroda kerja pada elektroda :



di mana E = potensial sel (Volt)

E^0 = potensial standar sel (Volt)

R = konstanta gas ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T = temperatur (K)

n = jumlah elektron yang terlibat dalam reaksi

F = arus Faraday (96.500 C)

Nilai arus standar yang dihasilkan dinyatakan menurut Persamaan Randless-Sevcik :

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

dengan n = jumlah elektron

A = luas permukaan elektroda (cm^2)

C = konsentrasi (mol/cm^3)

D = Koefisien difusi (cm^2s^{-1})

v = *scan rate* (V/s)

Jadi, nilai arus yang dihasilkan sebanding dengan akar pangkat dua dari *scan rate*.

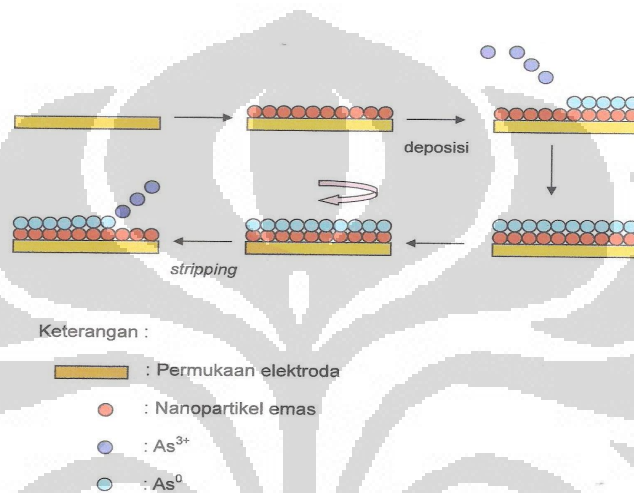
2.5.1 *Linear Sweep Stripping Voltammetry* (LSSV)

Linear Sweep Stripping Voltammetry (LSSV) adalah metode voltametri di mana arus pada elektroda kerja diukur, sedangkan potensial di antara elektroda kerja dan elektroda pembanding “disapu” secara linier dalam waktu tersebut.¹⁶

Linear Sweep Stripping Voltammetry (LSSV) ini merupakan salah satu metode voltametri yang sangat sensitif dan paling luas digunakan untuk mendeteksi ion logam berat (*heavy metal ionic*) karena memiliki kemampuan untuk mengukur konsentrasi yang sangat rendah (*low detection limit*).¹⁶

Metode *Linear Sweep Stripping Voltammetry* (LSSV) memiliki dua tahapan. Tahap pertama adalah tahap deposit analit ion logam pada permukaan elektroda melalui reaksi reduksi. Dalam tahap ini elektroda diatur pada potensial deposisi tertentu (tetap) dan ion logam dibiarkan terdeposisi (tereduksi di permukaan elektroda). Tahap kedua adalah pelepasan (*stripping*) ion logam yang

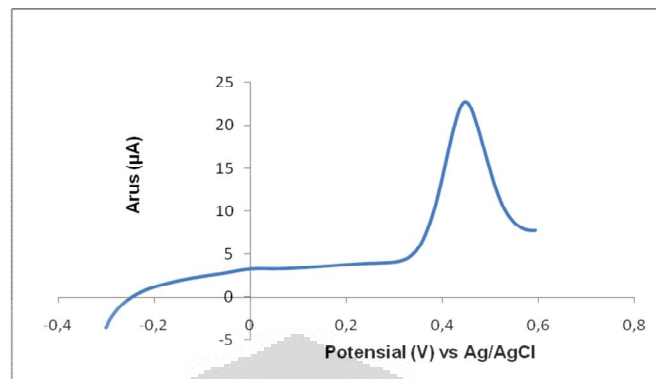
dideposisikan di permukaan elektroda tadi melalui reaksi oksidasi. Dalam tahap ini ion logam yang telah tereduksi, selanjutnya dioksidasi kembali dengan memberikan potensial yang lebih positif sehingga arus anodik (arus oksidasi) dapat diukur. Arus anodik yang terukur ini ditampilkan dalam bentuk voltamogram dan besarnya arus anodik akan sebanding dengan konsentrasi analit ion logam.¹⁶



Gambar 2.5 Ilustrasi proses deposisi dan *stripping* pada permukaan elektroda¹

Linear Sweep Stripping Voltammetry (LSSV) merupakan metode voltametri untuk penentuan kuantitatif spesies ionik yang spesifik dan melibatkan elektroda kerja, elektroda pembanding, elektroda pendukung, dan analit ion logam. Analit ion logam biasanya ditambahkan larutan elektrolit ke dalamnya untuk meningkatkan konduktivitas. Ion logam direduksi dengan elektroda kerja selama proses deposisi, lalu dioksidasi dari elektroda selama proses *stripping*.¹⁶

Pada metode *Linear Sweep Stripping Voltammetry* (LSSV), arus diukur selama proses *stripping* dan oksidasi spesies akan tergambar sebagai puncak dalam signal arus pada potensial di mana spesies mulai dioksidasi. Puncak arus *stripping* dan lebar puncak merupakan fungsi ukuran dan distribusi analit ion logam dalam permukaan elektroda kerja.^{17,18}



Gambar 2.6 Contoh hasil gambar voltamogram *stripping* metode *Linear Sweep Stripping Voltammetry* (LSSV)

2.5.2 Instrumentasi

Instrumen yang digunakan dalam metode *Cyclic Voltammetry* dan *Linear Sweep Stripping Voltammetry* adalah potensiostat. Potensiostat adalah suatu alat elektronik yang dapat mengontrol beda potensial antara elektroda kerja dan elektroda pembanding dalam suatu sel elektrokimia.¹

Pengukuran dengan potensiostat menggunakan sel elektrokimia dengan sistem tiga elektroda, yaitu :

1. Elektroda kerja (*working electrode*)
2. Elektroda pembanding (*reference electrode*)
3. Elektroda pendukung (*counter electrode*)

Secara fisik, instrumentasi potensiostat dengan sistem tiga elektroda yang terdiri atas elektroda kerja, elektroda pembanding, dan elektroda pendukung ini dapat diamati pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Instrumentasi potensiostat dengan sistem tiga elektroda: elektroda kerja, elektroda pembanding, dan elektroda pendukung

Elektroda kerja adalah elektroda tempat reaksi redoks analit berlangsung. Elektroda kerja haruslah memiliki kisaran nilai potensial yang lebar dan memiliki konduktivitas elektrik. Biasanya, bahan yang digunakan elektroda kerja adalah logam mulia (Pt, Au), dan karbon (C).¹⁶

Elektroda pembanding adalah elektroda yang nilai potensialnya dibuat konstan sehingga dapat digunakan sebagai pembanding terhadap perubahan potensial yang terjadi pada elektroda kerja.¹⁶ Elektroda pembanding haruslah dari bahan yang stabil. Elektroda pembanding yang cukup baik adalah Ag/AgCl dan Hg/HgCl₂. Elektroda Ag/AgCl dan Hg/HgCl₂ merupakan elektroda pembanding sekunder yang nilai potensial standar selnya harus selalu dibandingkan terhadap elektroda primer, yaitu elektroda Hidrogen (H₂) atau biasa disebut Elektroda Hidrogen Standar (EHS).¹⁶

Elektroda pendukung adalah elektroda yang berperan sebagai tempat masuknya elektron sehingga arus dapat dilewatkan melalui sel.¹⁴ Pada umumnya elektroda pendukung terbuat dari bahan *inert* untuk mencegah disolusi dari bahan tersebut selama reaksi berlangsung. Elektroda pendukung yang biasa digunakan adalah platina (Pt), yang dapat berupa kawat lurus, kawat spiral, atau cakram (*disk*). Zat lain yang bersifat *inert*, seperti karbon grafit pun dapat juga digunakan sebagai elektroda pendukung.¹⁶

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 harus menghantarkan arus listrik dan tidak mengganggu reaksi kimia yang terjadi, misalnya larutan HCl.¹⁶

2.6 Spektrofotometri UltraViolet-Visible (UV-Vis)

Spektrofotometer UV-Vis biasanya beroperasi dari 190 s.d 1100 nm.¹ Semua molekul dapat menyerap radiasi dalam daerah UV-Vis karena molekul mempunyai elektron yang dapat dieksitasikan ke tingkat energi lebih tinggi. Absorpsi panjang gelombang bergantung pada kekuatan elektron yang terikat dalam molekul tersebut.

Elektron dalam ikatan kovalen tunggal terikat dengan kuat sehingga agar elektron dapat tereksitasi diperlukan radiasi panjang gelombang yang kecil. Elektron dalam ikatan tunggal tereksitasi dari σ ke σ^* . Jika suatu molekul mengandung sebuah atom yang mempunyai elektron bebas, sebuah elektron tidak terikat (*non-bonding*) dapat dieksitasikan ke tingkat energi yang lebih tinggi. Karena elektron *non-bonding* tidak terikat terlalu kuat, seperti elektron *bonding* sigma (σ), maka absorpsinya terjadi pada panjang gelombang yang lebih panjang. Pada ikatan rangkap, baik rangkap dua maupun rangkap tiga, mempunyai elektron π yang dapat dieksitasikan ke tingkat π^* . Dalam molekul terkonjugasi (molekul yang memiliki ikatan rangkap berselang-seling dengan ikatan tunggal), absorpsi bergeser ke panjang gelombang yang lebih panjang. Pergeseran ke panjang gelombang yang panjang (batokromik) mencerminkan fakta bahwa elektron dalam suatu sistem terkonjugasi kurang kuat terikat daripada sistem tidak terkonjugasi karena energi yang dibutuhkan untuk mengeksitasikan elektron dalam ikatan tersebut kecil sehingga dengan kata lain panjang gelombang berbanding terbalik dengan energi tereksitasi.¹⁹

Spektrum UV-Visible secara ideal diambil dari larutan encer. Apabila radiasi atau cahaya putih dilewatkan melalui larutan berwarna maka radiasi dengan panjang gelombang tertentu akan diabsorpsi, sedangkan radiasi lainnya akan ditransmisikan.



Gambar 2.8 (a) Instrumentasi dan (b) Prinsip kerja Spektrofotometer UV-Vis¹⁹

Pengukuran larutan dengan spektrofotometer UV-Vis dilakukan untuk menentukan nilai absorbansi. Absorbansi dengan simbol A merupakan logaritma dari $1/T$ dengan T adalah nilai transmittan. Absorbansi juga merupakan logaritma I_0/I dengan I_0 adalah intensitas sinar masuk dan I adalah intensitas sinar keluar.¹⁹ Absorbansi yang diukur sesuai dengan Hukum Beer-Lambert :

$$A = \epsilon b C$$

Keterangan : A = Absorbansi

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

b = Tebal kuvet (cm)

C = Konsentrasi (M)

Secara sederhana, spektrofotometer UV-Vis terdiri dari lima komponen pokok, yaitu sumber radiasi (lampu tungsten atau wolfram), monokromator, wadah sampel berupa kuvet (kuarsa atau kaca dengan ketebalan $b = 1$ cm), detektor, dan rekorder (komputer). Ada beberapa istilah transisi serapan elektronik

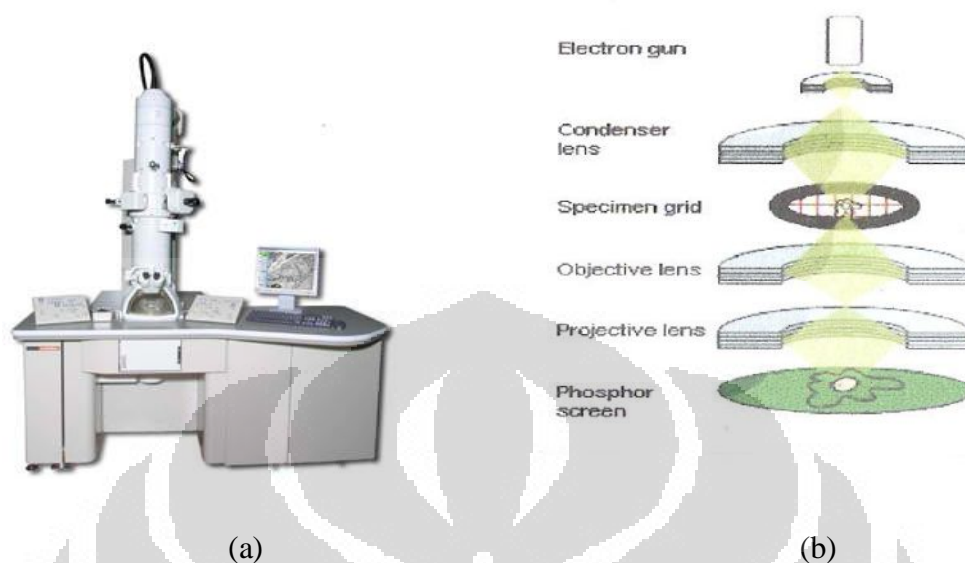
pada pengukuran dengan spektrofotometer UV-Vis, di antaranya adalah pergeseran batokromik dan pergeseran hipsokromik.¹⁹ Pergeseran batokromik merupakan pergeseran serapan ke arah panjang gelombang yang lebih panjang, sedangkan pergeseran hipsokromik merupakan pergeseran serapan ke arah panjang gelombang yang lebih pendek.¹⁹ Baik pergeseran batokromik maupun hipsokromik, dapat disebabkan oleh substitusi atau pengaruh pelarut.¹⁹

2.7 *Transmission Electron Microscopy (TEM)*

Transmission Electron Microscopy (TEM) merupakan suatu teknik mikroskopi yang bekerja dengan prinsip menembakkan elektron ke lapisan tipis sampel yang selanjutnya informasi tentang pencitraan sampel tersebut dapat terdeteksi dari analisis sifat tumbukan, pantulan, maupun fase sinar elektron yang menembus lapisan tipis tersebut.²⁰ Untuk observasi sampel dengan TEM ini, sampel perlu ditipiskan sampai ketebalan lebih tipis dari 100 nm. Objek yang tidak dapat ditipiskan sampai order tersebut sulit diproses oleh TEM.

TEM dapat diaplikasikan baik untuk sampel biologi maupun nonbiologi. Keduanya harus berada dalam bentuk yang sangat tipis agar sinar yang berasal dari *elektron gun* dapat berpenetrasi ke dalam sampel.²⁰ Kondisi pengukuran juga dilakukan dalam keadaan vakum untuk mencegah penghamburan elektron oleh udara yang mengakibatkan sinar elektron tidak fokus mengenai sampel.²⁰

Sampel yang akan dikarakterisasi dengan TEM pertama kali harus ditempatkan dalam sebuah *grid*, kemudian *grid* ini diletakkan dalam mikroskop elektron dengan kondisi vakum. Selanjutnya, sampel ini akan ditembak oleh elektron yang berasal dari kawat tungsten yang dipanaskan (*elektron gun*). Sinar elektron yang mengenai sampel inilah yang ditangkap oleh *projective lens* dan diubah menjadi sinyal gambar.²⁰



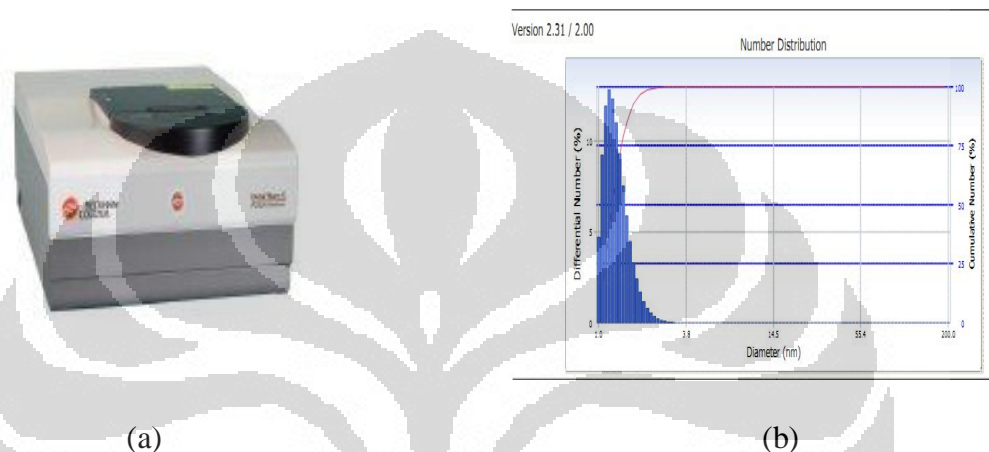
Gambar 2.9 (a) Instrumentasi TEM (b) Prinsip kerja TEM²⁰

2.8 Particle Size Analyzer (PSA)

Particle Size Analyzer (PSA) merupakan instrumentasi analisis yang dapat digunakan untuk mengukur distribusi ukuran diameter partikel dalam sampel. *Particle Size Analyzer* (PSA) dapat mengukur ukuran diameter banyak partikel dalam suatu sampel dengan sangat cepat dan data yang diperoleh dapat dikembangkan menjadi informasi suatu distribusi ukuran diameter partikel.

Instrumentasi *Particle Size Analyzer* (PSA) yang digunakan untuk karakterisasi distribusi ukuran diameter nanopartikel emas ini merupakan seri delta nano c yang menggunakan prinsip *photon correlation spectroscopy* dan *dynamic light scattering*, artinya pengukuran distribusi diameter partikel dilakukan dengan cara mengukur kecepatan fluktuasi intensitas sinar laser yang dihamburkan oleh partikel karena partikel ini berdifusi melalui fluida selama pengukuran analisis berlangsung.²¹ Prinsip kerja instrumentasi *Particle Size Analyzer* (PSA) ini juga memanfaatkan Gerak Brown, yaitu gerakan acak partikel mikroskopis karena benturan yang tidak teratur antara partikel mikroskopis tersebut dengan medium pendispersinya.²¹ Arah gerakan ini tidak beraturan dan jarak yang ditempuh pendek. Menurut Albert Einstein, gerak ini disebabkan oleh medium pendispersi

yang menabrak partikel terdispersi dari berbagai sisi dalam jumlah yang tidak sama untuk setiap sisi. Instrumentasi *Particle Size Analyzer* (PSA) seri delse nano c ini memiliki keunggulan, yaitu pengukuran statistik konvensional untuk distribusi ukuran diameter partikel cairan dalam kisaran ukuran dan konsentrasi.²¹



Gambar 2.10 (a) Instrumentasi PSA seri delse nano c (b) Contoh grafik PSA

2.9 Scanning Electron Microscopy (SEM)

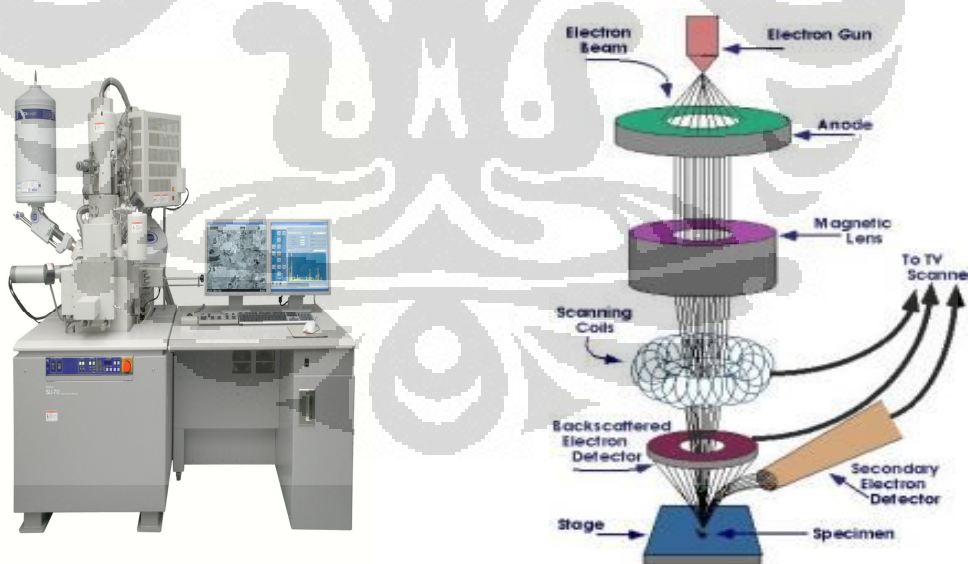
SEM merupakan mikroskop elektron yang mampu menghasilkan gambar beresolusi tinggi dari permukaan sampel. Gambar yang dihasilkan oleh SEM memiliki karakteristik penampilan tiga dimensi dan dapat digunakan untuk menentukan morfologi permukaan sampel.²⁰

Hasil gambar dari SEM hanya ditampilkan dalam warna hitam putih. SEM menerapkan prinsip difraksi elektron, di mana pengukurannya sama seperti mikroskop optik. Prinsipnya adalah elektron yang ditembakkan akan dibelokkan oleh lensa elektromagnetik dalam SEM.²⁰

SEM menggunakan suatu sumber elektron berupa pemacu elektron (*electron gun*) sebagai pengganti sumber cahaya.²⁰ Elektron-elektron ini akan diemisikan secara termionik (emisi elektron dengan membutuhkan kalor sehingga dilakukan pada temperatur tinggi) dari sumber elektron. Elektron-elektron yang

dihasilkan adalah elektron berenergi tinggi yang biasanya memiliki energi berkisar 20 KeV-200 KeV atau sampai 1 MeV.¹⁸ Prinsip pengukuran ini dikenal dua jenis elektron, yaitu elektron primer dan elektron sekunder.

Elektron primer adalah elektron berenergi tinggi yang dipancarkan dari katoda (Pt, Ni, atau W) yang dipanaskan.²⁰ Katoda yang biasa digunakan adalah Tungsten (W) atau Lanthanum heksaborida (LaB₆). Tungsten digunakan karena memiliki titik lebur paling tinggi dan tekanan uap paling rendah dari semua logam sehingga memungkinkan dipanaskan pada temperatur tinggi untuk emisi elektron.²⁰ Elektron sekunder adalah elektron berenergi rendah yang dibebaskan atom pada permukaan setelah ditembakkan oleh elektron primer dan merupakan hasil pemantulan inelastik.²⁰ Elektron sekunder inilah yang ditangkap oleh *secondary electron detector* (detektor ion sekunder) untuk diubah menjadi sinyal *image* (gambar), sedangkan elektron yang terpantul elastik (kembali ke arah *elektron gun*) ditangkap oleh *backscattered detector*.²⁰

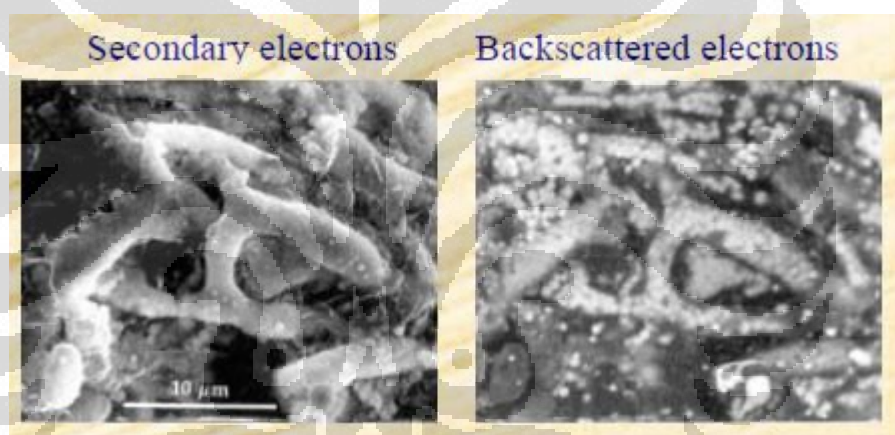


(a)

(b)

Gambar 2.11 (a) Instrumentasi SEM (b) Prinsip kerja SEM²⁰

Ada beberapa sinyal penting yang dihasilkan oleh SEM. Dari pantulan inelastis didapatkan sinyal elektron sekunder, sedangkan dari pantulan elastis didapatkan sinyal *backscattered electron*. Perbedaan gambar dari sinyal elektron sekunder inelastik (*secondary electrons*) dengan pantulan sinyal elektron elastik (*backscattered electron*) adalah jika pantulan elektron sekunder inelastik menghasilkan topografi dari benda yang dianalisis dan warna gambar permukaan yang tinggi lebih cerah dari permukaan rendah, sedangkan pantulan elektron elastik memberikan perbedaan berat molekul dari atom–atom yang menyusun permukaan di mana atom dengan berat molekul tinggi akan berwarna lebih cerah daripada atom dengan berat molekul rendah.²⁰



Gambar 2.12 Perbandingan contoh hasil resolusi gambar dari *secondary electrons* dengan *backscattered electron*

SEM memiliki beberapa keunggulan, seperti kemampuan untuk menggambar area yang besar secara komparatif dari spesimen, kemampuan untuk menggambar materi *bulk*, dan berbagai mode analitikal yang tersedia untuk mengukur komposisi dan sifat dasar dari spesimen. Pembesaran gambar dan resolusi SEM yang tinggi dipengaruhi oleh besarnya energi elektron yang diberikan. Semakin kecil panjang gelombang yang diberikan oleh elektron, energinya semakin besar sehingga resolusinya menjadi semakin tinggi.

Preparasi sampel pada SEM harus dilakukan dengan hati-hati karena memanfaatkan kondisi vakum dan menggunakan elektron berenergi tinggi. Sampel yang digunakan harus dalam keadaan kering dan bersifat konduktif (menghantarkan elektron).²⁰ Bila tidak, sampel harus dibuat konduktif terlebih dahulu oleh pelapisan dengan karbon, emas, atau platina.

2.10 *Electron Dispersive X-Ray (EDX)*

Electron Dispersive X-Ray (EDX) adalah instrumen paduan SEM yang dapat mengkarakterisasi unsur-unsur yang menjadi komposisi suatu material yang dianalisis. EDX ini merupakan variasi spektroskopi fluoresensi *X-ray*, di mana prinsip kerjanya adalah menginvestigasi komposisi unsur-unsur material melalui interaksi di antara radiasi elektromagnetik dan material dengan cara menganalisis *X-ray* yang dipancarkan oleh material tersebut sebagai respon dari tumbukan radiasi elektromagnetik yang dikenakan pada material. Ada empat komponen penting dalam instrumen EDX, yaitu sumber sinar, detektor *X-ray*, prosesor, dan *analyzer*. Sistem EDX tunggal tanpa paduan SEM beredar, namun sistem EDX dengan paduan SEM-lah yang paling banyak beredar menjadi instrumen satu perangkat SEM-EDX. Kombinasi instrumen antara SEM dan EDX ini dapat digunakan untuk observasi dan karakterisasi permukaan material dengan skala mikrometer bahkan sampai nanometer dengan resolusi gambar yang tinggi dan komposisi unsur-unsurnya sehingga dapat menentukan sifat dari bahan yang diuji, baik sifat fisis, kimia, maupun mekanisnya.

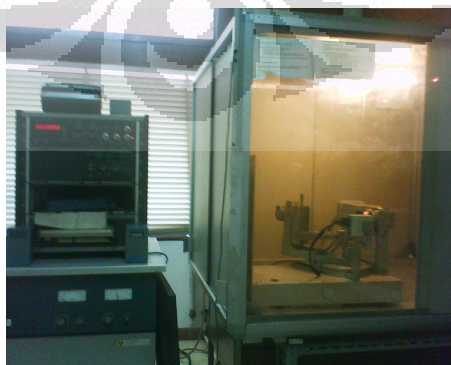
2.11 *X-ray Diffraction (XRD)*

X-ray Diffraction (XRD) adalah suatu instrumen yang biasa digunakan untuk mengetahui struktur kristal suatu material. Teknik ini berdasarkan pengamatan intensitas hamburan *X-ray* yang mengenai sampel sebagai fungsi tumbukan, sudut hamburan, polarisasi, dan panjang gelombang atau energi. Difraksi *X-ray* kristal tunggal adalah teknik yang digunakan untuk mengetahui

struktur lengkap material kristalin dan *amorphous*. Material berbentuk kristalin memiliki atom-atom, ion-ion, atau molekul-molekul pembangun yang tersusun menjadi pola tiga dimensional yang teratur dan terulang berjangkauan panjang, sedangkan material berbentuk *amorphous* tidak memiliki atom-atom, ion-ion, atau molekul-molekul dengan keteraturan berjangkauan panjang dalam susunan partikel pembangunnya.

Prinsip kerja *X-ray Diffraction* (XRD) adalah difraksi *X-ray*, yaitu berkas *X-ray* monokromatik yang jatuh pada suatu material akan dihamburkan ke segala arah dan pada arah tertentu gelombang hambur itu akan berinterferensi konstruktif dan destruktif. Atom-atom dalam suatu material dapat dipandang sebagai unsur yang membentuk kelompok bidang datar. Pengukuran yang dilakukan dengan *X-ray Diffraction* (XRD) harus di-*setting* sudut hamburan dan perpindahan setiap langkah sudut hamburan. Informasi yang dapat diperoleh dari karakterisasi dengan *X-ray Diffraction* (XRD) ini, yaitu:

1. Posisi puncak difraksi memberikan gambaran tentang jarak antar bidang (d_{hkl}), struktur kristal, dan orientasi dari sel satuan (d_{hkl}) struktur kristal.
2. Intensitas relatif puncak difraksi memberikan gambaran tentang posisi atom dalam sel satuan.
3. Bentuk puncak difraksi memberikan gambaran tentang kristalinitas sampel.

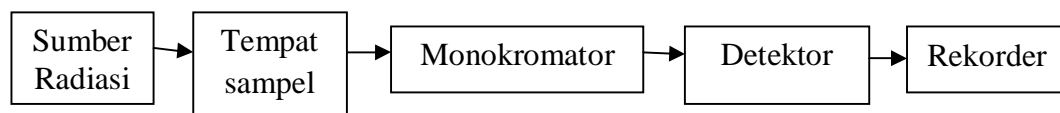


Gambar 2.13 Instrumentasi *X-ray Diffraction* (XRD)

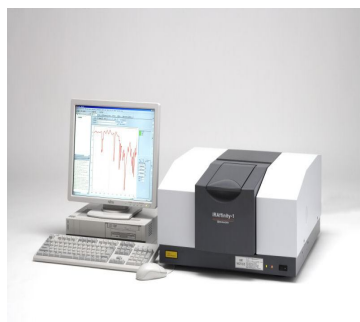
X-ray Diffraction (XRD) dapat memberikan informasi apakah komponen sampel berstruktur kristalin, semi kristalin, atau *amorphous*. Komponen sampel kristalin memperlihatkan puncak-puncak yang tajam, sedangkan komponen sampel *amorphous* tidak memperlihatkan adanya puncak-puncak yang tajam. Untuk mengetahui senyawa apa saja yang ada pada sampel, nilai d dan sudut 2θ yang didapat, lalu dibandingkan dengan nilai d dan sudut 2θ ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

2.12 Spektrofotometri Infra Merah (IR)

Analisis sampel dengan infra merah dapat digunakan untuk penentuan struktur molekul. Daerah radiasi infra merah berkisar pada bilangan gelombang 13.000 s.d 10 cm^{-1} .¹⁹ Energi radiasi infra merah berkisar antara 10^3 s.d 10^5 Jmol^{-1} dengan frekuensi antara $3 \cdot 10^{12}$ s.d $3 \cdot 10^{14}\text{ Hz}$.¹⁹ Analisis sampel dengan infra merah biasanya digunakan untuk analisis kualitatif, yaitu dengan mengamati spektrum infra merah untuk menentukan gugus-gugus fungsi dalam senyawa sampel yang diuji. Dengan mengamati bilangan gelombang dari masing-masing puncak serapan senyawa yang diidentifikasi, kemudian dibandingkan terhadap standar, maka gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa sampel dapat ditentukan. Secara prinsip, spektrofotometer infra merah sama dengan spektrofotometer ultra violet atau sinar tampak, tetapi daerah energi yang diamati berbeda. Energi pada spektrofotometer infra merah sangat lemah sehingga agar didapatkan stabilitas dan sensitifitas yang tinggi pada komponen-komponen tertentu dirancang secara khusus.¹⁹



Gambar 2.14 Prinsip spektrofotometer IR¹⁹



Gambar 2.15 Instrumentasi spektrofotometer IR

Pada dasarnya, spektrofotometer *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) sama dengan spektrofotometer *Infra Red* (IR), tetapi yang membedakannya adalah sistem optik dan detektor FTIR yang lebih sensitif. Sistem optik FTIR menggunakan radiasi laser yang berguna sebagai radiasi yang diinterferensikan dengan radiasi IR agar radiasi IR diterima oleh detektor secara utuh dan lebih baik. Detektor FTIR adalah TGS (Triglisin Sulfat) atau MCT (Mercury Cadmium Telluride). MCT lebih banyak dipakai daripada TGS sebab memberikan tanggapan yang lebih baik pada frekuensi modulasi tinggi, lebih sensitif, lebih cepat, dan tidak dipengaruhi temperatur. MCT bersifat sangat sensitif dan selektif terhadap energi vibrasi dari radiasi IR.

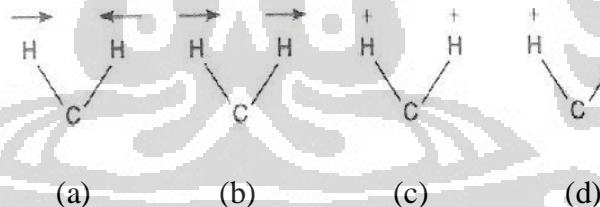
Absorpsi radiasi infra merah sesuai dengan tingkat energi vibrasi dan rotasi pada ikatan kovalen yang mengalami perubahan momen dipol dalam suatu molekul. Bila suatu molekul menyerap sinar IR, maka di dalam molekul tersebut akan terjadi perubahan tingkat energi vibrasi atau rotasinya, tetapi hanya transisi vibrasi atau rotasi yang dapat menyebabkan perubahan momen dipol sajalah yang aktif mengabsorpsi sinar IR. Terdapat dua jenis vibrasi molekul, yaitu vibrasi ulur (*stretching*) dan vibrasi tekuk (*bending*).¹⁹

- a. Vibrasi ulur (*stretching*) adalah pergerakan atom yang menyebabkan perubahan panjang ikatan antara dua ikatan atau pergerakan dari sekelompok atom terhadap atom lainnya. Vibrasi ulur ini dibagi menjadi dua bagian, yaitu vibrasi ulur simetris dan vibrasi ulur asimetris.



Gambar 2.16 Vibrasi ulur (a) simetris (b) asimetris

- b. Vibrasi tekuk (*bending*) adalah pergerakan atom yang menyebabkan perubahan sudut ikatan antara dua ikatan atau pergerakan dari sekelompok atom terhadap atom lainnya. Vibrasi tekuk (*bending*) dibagi menjadi empat bagian, yaitu *scissoring* (*deformation*), *rocking*, *wagging*, dan *twisting*, di mana vibrasi *scissoring* (*deformation*) dan *rocking* terjadi di satu bidang (*in-plane bending*), sedangkan vibrasi *wagging* dan *twisting* terjadi di luar bidang (*out-of-bending*).



Gambar 2.17 Vibrasi tekuk (a) *scissoring* (*deformation*) (b) *rocking*
(c) *wagging* (d) *twisting*

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Bahan dan Peralatan

3.1.1 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini, meliputi larutan KCl 3,5 M, natrium metaarsenit (NaAsO_2), hidrogen tetrakloroaurat trihidrat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), larutan HCl 37 %, NaBH_4 , 6-merkaptopurin ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{S}$), isopropil alkohol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 95 %, dan aquademin.

3.1.2 Peralatan

Pembuatan larutan dilakukan dengan menggunakan alat-alat laboratorium, seperti botol timbang, labu ukur, pipet ukur, gelas kimia, pengaduk kaca, dan spatula. Pembersihan elektroda menggunakan sonikator Branson seri 2510.

Pengukuran respon arus dengan metode *Linear Sweep Stripping Voltammetry* (LSSV) dilakukan dengan menggunakan potensiostat EDAQ dan sistem tiga elektroda. Sistem tiga elektroda tersebut, yaitu Au *bulk* yang memiliki ukuran 1 x 1 cm dengan ketebalan 0,05 mm dan kadar emas 99,9 % sebagai elektroda kerja standar atau elektroda plastik PVC yang memiliki ukuran 3 x 3 cm dengan ketebalan 0,08 mm yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas sebagai elektroda kerja, elektroda Ag/AgCl dalam larutan KCl 3,5 M jenuh no. seri AS 002058 RE-1C buatan BAS Inc Jepang sebagai elektroda pembanding, dan elektroda Pt berbentuk spiral dengan diameter luar 0,5 mm dan kadar platina 99,70 % sebagai elektroda pendukung.

Pengukuran spektra nanopartikel emas secara spektroskopi dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Visible Shimadzu 2450 selama enam hari, serta karakterisasinya secara mikroskopi dengan menggunakan *Transmission*

Electron Microscopy (TEM) JEOL JEM 1400 dan secara statistik dengan menggunakan *Particle Size Analyzer* (PSA) Beckman Coulter delse nano c *particle analyzer*, sedangkan karakterisasi nanopartikel emas pada permukaan elektroda plastik PVC dilakukan dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM)-*Electron Dispersive X-Ray* (EDX) JED-2300 *Analysis Station* JEOL, *X-Ray Diffraction* (XRD) PHILIPS 2213/20, *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) Prestige-21 Shimadzu, dan secara elektrokimia dengan menggunakan potensiostat EDAQ.

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Pembuatan larutan

3.2.1.1 Pembuatan larutan HCl 0,1 M

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

3.2.1.2 Pembuatan arsen (III) induk dalam larutan HCl 0,1M

Arsen (III) induk dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M dibuat dalam dua konsentrasi, yaitu 1000 μM dan 100 μM . Arsen (III) induk 1000 μM dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M disiapkan dengan cara memipet larutan NaAsO_2 $5 \cdot 10^4$ μM sebanyak 1 mL, kemudian dilarutkan dengan larutan elektrolit HCl 0,1 M dalam labu ukur 50 mL, sedangkan untuk arsen (III) induk 100 μM dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M disiapkan dengan cara memipet arsen (III) $5 \cdot 10^4$ μM sebanyak 0,1 mL, kemudian dilarutkan dengan larutan elektrolit HCl 0,1 M dalam labu ukur 50 mL.

3.2.1.2.1 Pembuatan arsen (III) dalam larutan HCl 0,1M dengan berbagai konsentrasi

Dari arsen (III) induk dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M dibuat beberapa variasi konsentrasi arsen (III) dalam larutan elektrolit HCl, yakni 1, 3, 5, 10, 20, 40, 60, 80, dan 100 μM . Arsen (III) dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M dengan konsentrasi 1, 3, 5 dan 10 μM disiapkan dengan memipet arsen (III) induk 100 μM dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M masing-masing 0,25, 0,75, 1,25, dan 2,5 mL secara berturut-turut, lalu diencerkan dengan larutan elektrolit HCl 0,1 M dalam labu ukur 25 mL. Arsen (III) dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M dengan konsentrasi 20, 40, 60, 80, dan 100 μM disiapkan dengan memipet arsen (III) induk 1000 μM dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M masing-masing 0,5, 1, 1,5, 2, dan 5 mL, lalu diencerkan dengan larutan elektrolit HCl 0,1 M dalam labu ukur 25 mL.

3.2.1.2.2 Pembuatan arsen (III) 10 μM dalam larutan HCl 0,1 M

Arsen (III) 10 μM dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M disiapkan dengan cara memipet arsen (III) induk 100 μM dalam larutan elektrolit HCl 0,1M sebanyak 2,5 mL, kemudian diencerkan dengan larutan elektrolit HCl 0,1 M dalam labu ukur 25 mL.

3.2.2 Perangkaian sistem sel elektrokimia Au *bulk* dan penghubungannya dengan potensiostat

Plat Au sebagai elektroda kerja, Ag/AgCl dalam larutan KCl 3,5 M sebagai elektroda pembanding, kawat platina sebagai elektroda pendukung, dan komponen-komponen sistem sel elektrokimia Au *bulk* disiapkan, lalu dilakukan sonikasi plat Au, kawat Pt, dan komponen-komponen dalam sel elektrokimia Au *bulk* dalam aquademin dan isopropil alkohol, masing-masing selama sepuluh menit dengan menggunakan sonikator Branson seri 2510. Setelah itu, dirangkai sistem sel elektrokimia Au *bulk* dan dihubungkan dengan potensiostat.



(a)



(b)

Gambar 3.1 (a) Sonikasi plat Au, kawat Pt, dan komponen-komponen sistem sel elektrokimia Au *bulk* dalam aquademin dan isopropil alkohol, masing-masing selama sepuluh menit (b) Rangkaian sistem sel elektrokimia Au *bulk* dan penghubungannya dengan potensiostat

3.2.2.1 Pengukuran respon arus arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi waktu deposisi untuk penentuan waktu deposisi optimum

Sistem sel elektrokimia Au *bulk* yang telah dirangkai dan dihubungkan dengan potensiostat, selanjutnya diaplikasikan untuk deteksi arsen (III) dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M dengan memvariasikan waktu deposisi 60, 180, 240, 300, 360, 420, dan 480 detik pada arsen (III) 10 μM dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M. Karakterisasi dilakukan secara elektrokimia dengan kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/AgCl, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s.

3.2.2.2 Pengukuran respon arus arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi potensial deposisi untuk penentuan potensial deposisi optimum

Sistem sel elektrokimia Au *bulk* yang telah dirangkai dan dihubungkan dengan potensiostat, selanjutnya diaplikasikan untuk deteksi arsen (III) dalam

larutan elektrolit HCl 0,1 M dengan memvariasikan potensial deposisi -100, -200, -300, -400, -500, dan -600 mV pada arsen (III) 10 μ M dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M. Karakterisasi dilakukan secara elektrokimia dengan kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 180 detik, dan *scan rate* 100 mV/s.

3.2.2.3 Pengukuran respon arus arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi *scan rate* untuk penentuan *scan rate optimum*

Sistem sel elektrokimia Au *bulk* yang telah dirangkai dan dihubungkan dengan potensiostat, selanjutnya diaplikasikan untuk deteksi arsen (III) dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M dengan memvariasikan *scan rate* 20, 40, 100, dan 200 mV/s pada arsen (III) 10 μ M dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M. Karakterisasi dilakukan secara elektrokimia dengan kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 180 detik, dan potensial deposisi -500 mV.

3.2.3 Pengukuran respon arus arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi konsentrasi arsen (III) untuk penentuan kelinieran respon arus

Sistem sel elektrokimia Au *bulk* yang telah dirangkai dan dihubungkan dengan potensiostat, selanjutnya diaplikasikan untuk deteksi arsen (III) dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M dengan memvariasikan konsentrasi Arsen (III) 1, 3, 5, 10, 20, 40, 60, 80, dan 100 μ M dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M. Karakterisasi dilakukan secara elektrokimia dengan kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s.

3.2.4 Penentuan batas deteksi elektroda Au *bulk*

Penentuan batas deteksi elektroda Au *bulk* dilakukan dengan mengukur konsentrasi arsen (III) dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M yang memberikan

respon arus yang linier. Pengukuran respon arus dilakukan sebanyak tiga kali pengulangan. Pengukuran dilakukan 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 Pengujian kestabilan kinerja elektroda Au *bulk*

Elektroda Au *bulk* diamati kestabilan kinerjanya selama lima hari dalam selang waktu pemakaian satu hari dengan menggunakan arsen (III) 10 μ M dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M sebagai analit, kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s.

3.2.6 Pembuatan nanopartikel emas

3.2.6.1 Pembuatan larutan HAuCl₄ 0,01 M

Larutan HAuCl₄ 0,01 M disiapkan dengan cara menimbang hidrogen tetrakloroaurat trihidrat (HAuCl₄.3H₂O) sebanyak 0,0985 gram, kemudian dilarutkan dengan aquademin dalam labu ukur 25 mL.

3.2.6.2 Pembuatan zat penstabil 6-merkaptopurin 0,1 M

Zat penstabil 6-merkaptopurin 0,1 M disiapkan dengan menimbang 6-merkaptopurin (C₅H₄N₄S) sebanyak 0,1580 gram, kemudian dilarutkan dengan etanol panas dalam labu ukur 10 mL. Larutan ini dibuat *fresh*.

3.2.6.3 Pembuatan larutan NaBH₄ 0,1 M

Larutan NaBH₄ disiapkan dengan menimbang NaBH₄ sebanyak 0,0378 gram, kemudian dilarutkan dengan aquademin dalam labu ukur 10 mL. Larutan ini dibuat *fresh*.

3.2.6.4 Pembuatan nanopartikel emas dengan zat penstabil 6-merkaptopurin

Nanopartikel emas disiapkan dengan cara menambahkan 1 mL larutan HAuCl_4 0,01 M ke dalam 10 mL aquademin, selanjutnya diaduk selama 5 menit. Setelah itu, ke dalam campuran tersebut ditambahkan sebanyak 1 mL 6-merkaptopurin 0,1 M, lalu diaduk kembali selama 10 menit dan terakhir ditambahkan larutan NaBH_4 0,1 M sebanyak 0,5 mL dan diaduk secara perlahan selama 5 detik. Nanopartikel emas yang telah dibuat ini kemudian dikarakterisasi secara spektroskopi dengan menggunakan spektrofotometer UV-Visible melalui pengamatan hasil serapannya setiap selang waktu tertentu dan dengan menggunakan *Transmission Electron Microscopy* (TEM) untuk menentukan ukuran diameter nanopartikel emas yang terbentuk secara *sampling* dan *Particle Size Analyzer* (PSA) Beckman Coulter *delsa nano c particle analyzer* untuk menentukan distribusi ukuran diameter nanopartikel emas yang terbentuk secara keseluruhan.

3.2.7 Karakterisasi plastik PVC dengan menggunakan FTIR dan pembersihannya melalui perendaman dalam etanol dan aquademin

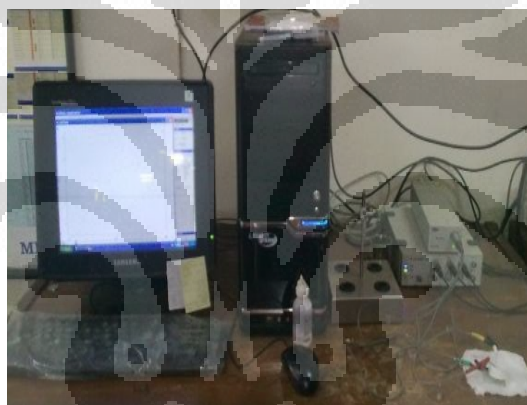
Mengkarakterisasi gugus-gugus fungsi yang dimiliki plastik PVC dengan menggunakan FTIR, lalu plastik PVC tersebut direndam dalam etanol dan aquademin, masing-masing selama 10 menit, sebelum dimodifikasi dengan nanopartikel emas.

3.2.8 Modifikasi permukaan plastik PVC dengan nanopartikel emas

Modifikasi dilakukan dengan cara memasukkan plastik PVC bersih ke dalam campuran modifikasi, yaitu 10 mL hasil sintesis nanopartikel emas dan 5 mL zat penstabil 6-merkaptopurin, lalu diaduk selama 24 jam. Setelah modifikasi ini berhasil dilakukan, kemudian dilakukan karakterisasi dengan menggunakan SEM-EDX, XRD, dan FTIR.

3.2.9 Aplikasi plastik PVC termodifikasi nanopartikel emas (plastik PVC-AuNP) sebagai sensor arsen (III)

Karakterisasi plastik PVC-AuNP secara elektrokimia dilakukan sebagai langkah nyata aplikasi plastik PVC-AuNP sebagai sensor elektrokimia arsen (III). Pada karakterisasi ini ditentukan kondisi optimum deteksi arsen (III), meliputi waktu deposisi, potensial deposisi, dan *scan rate*. Selanjutnya, dilakukan deteksi arsen (III) untuk mendapatkan data kuantitatif, berupa nilai *limit of detection* (LOD) dan pengujian kestabilan kinerja plastik PVC-AuNP tersebut sebagai sensor elektrokimia arsen (III). Secara fisik, aplikasi plastik PVC-AuNP sebagai sensor elektrokimia arsen (III) dapat diamati pada gambar di bawah ini.



Gambar 3.2 Rangkaian sistem sel elektrokimia plastik PVC-AuNP dan penghubungannya dengan potensiostat untuk deteksi arsen (III)

3.2.9.1 Penentuan waktu deposisi optimum

Permukaan elektroda plastik PVC yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas, selanjutnya diaplikasikan untuk deteksi arsen (III) dengan memvariasikan waktu deposisi 60, 180, 240, 300, 360, 420, dan 480 detik pada arsen (III) $10 \mu\text{M}$ dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M. Karakterisasi dilakukan secara elektrokimia dengan kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/AgCl, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s.

3.2.9.2 Penentuan potensial deposisi optimum

Permukaan elektroda plastik PVC yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas, selanjutnya diaplikasikan untuk deteksi arsen (III) dengan memvariasikan potensial deposisi -100, -200, -300, -400, -500, dan -600 mV pada arsen (III) 10 μ M dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M. Karakterisasi secara elektrokimia dengan kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 180 detik, dan *scan rate* 100 mV/s.

3.2.9.3 Penentuan *scan rate* optimum

Permukaan elektroda plastik PVC yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas, selanjutnya diaplikasikan untuk deteksi arsen (III) dengan memvariasikan *scan rate* 20, 40, 100, dan 200 mV/s pada arsen (III) 10 μ M dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M. Karakterisasi dilakukan secara elektrokimia dengan kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 180 detik, dan potensial deposisi -500 mV.

3.2.9.4 Penentuan kurva kalibrasi linier

Penentuan kurva kalibrasi linier pada elektroda plastik PVC yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi arsen (III) dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M, yaitu 1, 3, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 μ M. Karakterisasi dilakukan secara elektrokimia dengan kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s. Pengukuran variasi konsentrasi ini dilakukan pengulangan sebanyak tiga kali.

3.2.9.5 Penentuan batas deteksi elektroda plastik PVC-AuNP

Penentuan batas deteksi elektroda plastik PVC yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas dilakukan dengan mengukur konsentrasi arsen (III) dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M yang memberikan respon arus yang linier. Pengukuran respon arus dilakukan sebanyak tiga kali pengulangan. Pengukuran dilakukan 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.

3.2.9.6 Pengujian kestabilan kinerja elektroda plastik PVC-AuNP

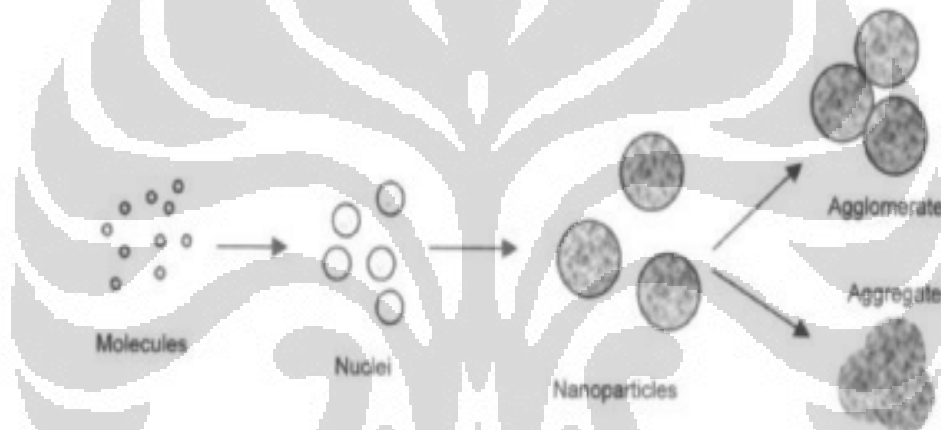
Elektroda plastik PVC yang telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas diamati kestabilan kinerjanya selama lima jam pemakaian dengan menggunakan arsen (III) 10 μ M dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M sebagai analit, kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis nanopartikel logam

Sintesis nanopartikel logam dapat dilakukan melalui reaksi reduksi ion logam dengan menggunakan NaBH_4 . NaBH_4 merupakan reduktor kuat yang memiliki kemampuan mereduksi ion logam dengan cepat sehingga diperoleh bentuk nanopartikel logam dengan ukuran yang lebih kecil.²²



Gambar 4.1 Mekanisme pembentukan nanopartikel logam²³

Pada Gambar 4.1 terlihat bahwa nanopartikel logam yang telah berhasil disintesis akan mengalami agregasi seiring waktu yang bertambah sehingga akan menghasilkan partikel logam yang membesar (agregat partikel logam), maka proses sintesis nanopartikel logam diperlukan zat penstabil agar diperoleh ukuran nanopartikel logam yang lebih stabil dan proses agregasinya menjadi lebih terkontrol. Jadi, zat penstabil ini berperan sebagai pencegah interaksi antarnanopartikel logam sehingga dapat meminimalkan proses agregasi.

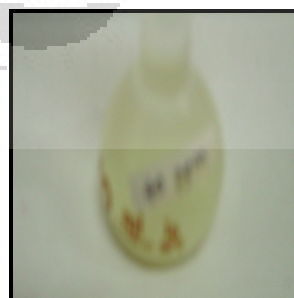
4.1.1 Sintesis nanopartikel emas dengan zat penstabil 6-merkaptopurin

Pada penelitian ini digunakan larutan logam emas sebagai larutan logam yang disintesis menjadi nanopartikel emas dan 6-merkaptopurin sebagai zat penstabil yang berperan sebagai ligan yang berikatan dengan nanopartikel emas untuk memodifikasi permukaan plastik PVC membentuk suatu sensor elektrokimia. Nanopartikel emas dipilih untuk memodifikasi permukaan plastik PVC karena emas bersifat *inert*, memiliki hambatan elektrik yang rendah, dan daya tahan oksidasi paling tinggi dibandingkan dengan logam-logam lain. Hal ini tercermin dalam deret volta dan data E^0 sel standar $Au^{3+}/Au = +1,40$ Volt, sedangkan E^0 sel standar untuk logam-logam lain bernilai di bawah $+1,40$ Volt sehingga emas adalah salah satu logam yang paling sulit teroksidasi.²⁴ Selain itu, emas merupakan unsur yang memberikan respon lebih sensitif terhadap reaksi oksidasi arsen daripada Hg dan Pt yang juga bersifat *inert*.⁴ Jadi, ketika nanopartikel emas dilekatkan pada permukaan plastik PVC untuk selanjutnya diaplikasikan sebagai elektroda kerja dalam sel elektrokimia, maka respon yang dihasilkan akurat.

Sintesis nanopartikel emas diawali dengan membuat larutan $HAuCl_4$ sebagai bahan dasar pembuatan nanopartikel emas, $NaBH_4$ sebagai reduktor $HAuCl_4$ (Au^{3+} menjadi Au^0), dan 6-merkaptopurin sebagai zat penstabil.



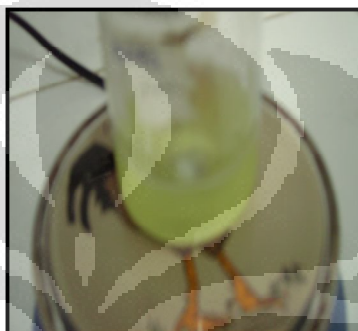
(a)



(b)

Gambar 4.2 (a) Larutan $HAuCl_4$ 0,01 M (b) Zat penstabil 6-merkaptopurin 0,1 M

Setelah proses preparasi bahan-bahan sintesis nanopartikel emas selesai, selanjutnya, mulai dilakukan proses sintesis nanopartikel emas dengan cara mencampurkan larutan HAuCl_4 dengan 6-merkaptopurin dan diaduk selama 10 menit agar ketika selanjutnya larutan HAuCl_4 direduksi dengan NaBH_4 , nanopartikel emas yang terbentuk bersifat stabil. Pencampuran ini dapat diamati pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Pencampuran larutan HAuCl_4 dengan 6-merkaptopurin
Larutan HAuCl_4 yang telah bercampur dengan 6-merkaptopurin ini selanjutnya ditambahkan NaBH_4 untuk mereduksi larutan HAuCl_4 atau Au^{3+} menjadi nanopartikel emas atau Au^0 . Warna yang dihasilkan berubah menjadi merah kecoklatan, seperti Gambar 4.4.



Gambar 4.4 Hasil sintesis nanoAu dengan zat penstabil 6-merkaptopurin

Warna hasil sintesis nanopartikel emas yang distabilkan 6-merkaptopurin ini menjadi fenomena menarik sebab warna yang tampak bukan merah *ruby* sehingga sedikit berbeda dari hasil sintesis nanopartikel emas sebelumnya. Perbedaan warna hasil sintesis ini dapat terjadi karena perbedaan warna zat penstabil yang digunakan. Zat-zat penstabil yang digunakan oleh peneliti sebelumnya, seperti natrium sitrat dan dodekanatiol berwarna bening, sedangkan zat penstabil yang digunakan pada penelitian ini adalah 6-merkaptopurin yang berwarna hijau muda sehingga 6-merkaptopurin ini memiliki peluang besar untuk berkontribusi memberikan perbedaan warna hasil sintesis nanopartikel emas ini.

Pada penelitian ini sintesis nanopartikel emas dilakukan dengan menggunakan NaBH_4 sebagai reduktor Au^{3+} dalam larutan HAuCl_4 menjadi Au^0 dan 6-merkaptopurin sebagai zat penstabil (*capping agent*) nanopartikel emas. Dengan adanya ikatan Au-S ini, nanopartikel emas seolah dapat terselimuti oleh zat penstabil 6-merkaptopurin dan membuat nanopartikel emas terbentuk bersifat relatif stabil. Oleh karena itu, 6-merkaptopurin di sini mampu mencegah pertumbuhan yang tidak terkontrol dari nanopartikel emas dengan cara mengontrol laju pertumbuhan ukuran diameter nanopartikel emas melalui stabilisasi sterik sehingga dapat meminimalkan proses agregasi antarsesama nanopartikel emas untuk membentuk susunan nanopartikel emas yang teratur.

Nanopartikel emas yang distabilkan oleh 6-merkaptopurin dapat dinilai lebih baik daripada nanopartikel emas yang distabilkan oleh natrium sitrat. Hal ini dapat terjadi karena 6-merkaptopurin merupakan ligan organik sehingga siap menstabilkan nanopartikel emas melalui stabilisasi sterik dengan ikatan Au-S, sedangkan natrium sitrat bukanlah ligan organik sehingga hanya dapat menstabilkan nanopartikel emas melalui stabilisasi elektrostatis antara ion sitrat dengan nanopartikel emas. Selain karena 6-merkaptopurin dapat menstabilkan nanopartikel emas melalui stabilisasi sterik dengan ikatan Au-S, pemilihan 6-merkaptopurin ini dimaksudkan sebagai jembatan penghubung antara plastik

PVC dengan nanopartikel emas. Dalam konsep HSAB (*Hard Soft Acid Base*), Au merupakan asam lunak, sedangkan Cl bersifat basa yang cenderung keras sehingga keduanya sulit disatukan melalui suatu ikatan.²⁵ Oleh karena itu, dengan adanya 6-merkaptopurin diharapkan dapat menjadi jembatan penghubung yang tepat antara plastik PVC dengan nanopartikel emas. Hal ini dapat terjadi karena 6-merkaptopurin memiliki atom N dalam gugus amina yang memungkinkan terjadi interaksi atau ikatan dengan komposisi plastik PVC dan 6-merkaptopurin ini tidak memiliki struktur ikatan rantai karbon yang panjang, seperti dodekanatiol sehingga plastik PVC yang nanti telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas dapat menjadi sensor elektrokimia yang sensitif.

4.2 Karakterisasi nanopartikel emas

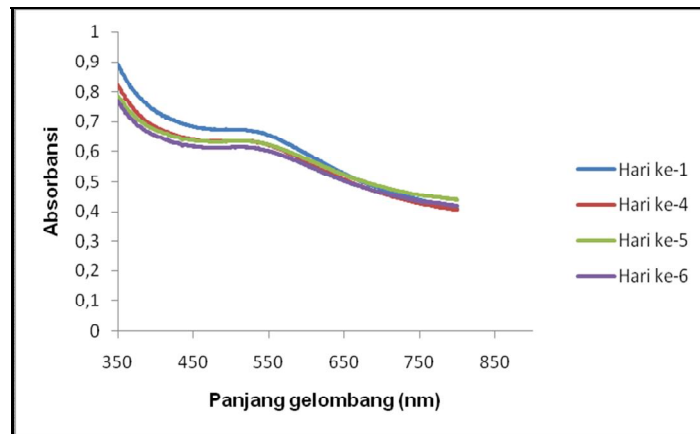
Karakterisasi kuantitatif nanopartikel emas dilakukan secara spektroskopi dengan menggunakan instrumen spektrofotometer *UV-Visible* Shimadzu 2450 selama enam hari untuk mengetahui spektra yang dihasilkan dari serapan nanopartikel emas. Dari spektra ini, dapat diketahui panjang gelombang maksimum yang dihasilkan dari serapan maksimum nanopartikel emas. Hal ini mengindikasikan ukuran diameter nanopartikel emas dan menggambarkan kestabilan ukuran diameternya. Karakterisasi kuantitatif nanopartikel emas juga dilakukan secara mikroskopi dengan menggunakan instrumen *Transmission Electron Microscopy* (TEM) JEOL JEM 1400 untuk mengetahui ukuran diameter nanopartikel emas terbentuk melalui pengukuran salah satu diameter nanopartikel emas dari gambar TEM yang dihasilkan secara *sampling*. Terakhir, karakterisasi kuantitatif nanopartikel emas secara statistik dilakukan dengan menggunakan instrumen *Particle Size Analyzer* (PSA) Beckman Coulter *delsa nano c particle analyzer* untuk mengetahui dan memastikan distribusi ukuran diameter nanopartikel emas yang berhasil disintesis. Ketiga karakterisasi ini saling berkaitan dan mendukung hasil data ukuran diameter nanopartikel emas, baik secara *sampling* maupun secara keseluruhan.

4.2.1 Karakterisasi nanopartikel emas dengan spektrofotometer UV-Visible

Nanopartikel emas dinilai baik apabila bersifat stabil. Kestabilan nanopartikel emas ditandai dengan ukuran diameter nanopartikel emas yang relatif tetap, namun kestabilan ini dapat berkurang seiring waktu yang bertambah apabila antarsesama nanopartikel emas saling bergabung membentuk ukuran yang lebih besar. Kejadian inilah yang disebut agregasi. Dengan adanya agregasi, ukuran diameter nanopartikel emas menjadi lebih besar. Agregasi nanopartikel emas ini dapat diamati secara kualitatif maupun secara kuantitatif. Jadi, sebelum dilakukan karakterisasi nanopartikel emas secara kuantitatif, dapat diuji kestabilan nanopartikel emas yang dihasilkan ini secara kualitatif.

Secara kualitatif, agregasi nanopartikel emas dapat diamati melalui perubahan warna yang terjadi. Dari hasil sintesis nanopartikel emas ini, diketahui bahwa warna yang tampak tidak mengalami perubahan sampai hari ke-3, namun mulai hari ke-4 warnanya mulai mengalami perubahan. Oleh karena itu, hal ini mengindikasikan mulai terjadi agregasi antarsesama nanopartikel emas.

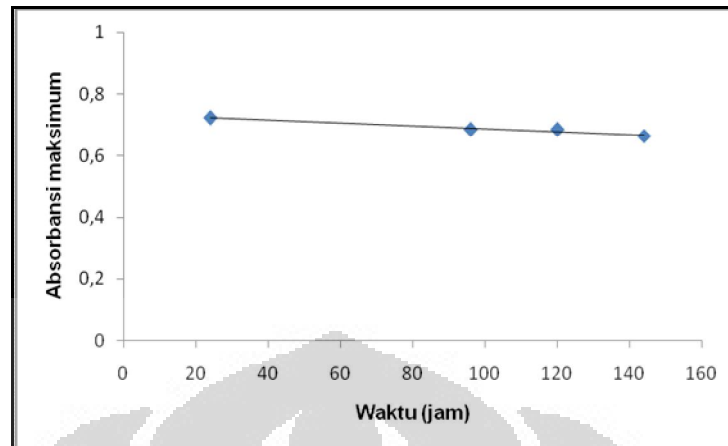
Secara kuantitatif, agregasi nanopartikel emas ini mulai dapat diamati melalui data absorbansi dan panjang gelombang maksimum yang dihasilkan dari pengukuran dengan spektrofotometer UV-Visible. Apabila data absorbansi dan panjang gelombang maksimum yang diukur tidak berubah signifikan dalam jangka waktu tertentu, maka hal ini mengindikasikan terjadi agregasi terkontrol antarsesama nanopartikel emas sehingga nanopartikel emas yang dihasilkan cenderung stabil. Hasil karakterisasi nanopartikel emas secara spektroskopi ini dapat diamati pada gambar spektra di bawah ini.



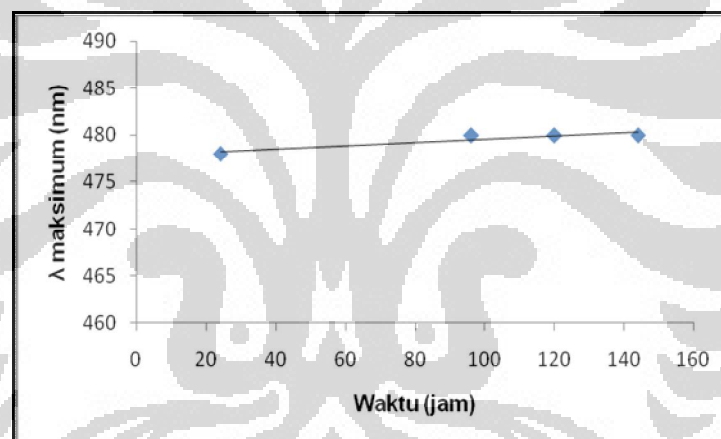
Gambar 4.5 Spektra serapan UV-Visible nanopartikel emas dengan zat penstabil 6-merkaptopurin pada selang waktu tertentu

Karakterisasi nanopartikel emas secara spektroskopi dengan spektrofotometer UV-Visible ini dilakukan pada panjang gelombang 350 nm s.d 800 nm. Karakterisasi ini dilakukan pada daerah spektrum ultraviolet dan *visible*. Dari hasil spektra di atas, dapat diamati bahwa serapan awal nanopartikel emas terjadi dengan intensitas yang kuat. Hal ini disebabkan oleh pengaruh zat penstabil 6-merkaptopurin yang memiliki struktur ikatan rangkap terkonjugasi sehingga memiliki serapan yang kuat pada daerah spektrum *ultraviolet*, namun karena karakterisasi ini bertujuan untuk mengindikasikan ukuran diameter nanopartikel emas yang terbentuk, maka diamati panjang gelombang maksimum pada daerah spektrum *visible*.

Dari Gambar 4.5, teramati bahwa pada hari pertama nanopartikel emas memiliki absorbansi maksimum sebesar 0,724 yang terjadi pada panjang gelombang 478 nm. Panjang gelombang maksimum pada saat terjadi absorbansi maksimum ini dapat menunjukkan ukuran diameter nanopartikel emas karena karakteristik optikal nanopartikel emas. Panjang gelombang maksimum 520 nm menunjukkan ukuran diameter nanopartikel emas sebesar 10 nm.²⁰ Jadi, dari data panjang gelombang maksimum hari ke-1 spektrum UV-Visible sebesar 478 nm, dapat diduga ukuran diameter nanopartikel emas terbentuk kurang dari 10 nm.



Gambar 4.6 Kurva kestabilan absorbansi maksimum nanopartikel emas dengan zat penstabil 6-merkaptopurin terhadap waktu



Gambar 4.7 Kurva kestabilan serapan panjang gelombang maksimum nanopartikel emas dengan zat penstabil 6-merkaptopurin terhadap waktu

Dari gambar 4.6 teramati bahwa seiring waktu yang bertambah, maka absorbansi maksimum juga semakin menurun meskipun tidak signifikan (data lebih lengkap di Lampiran 2 a). Hal ini karena koloid nanopartikel emas mengalami penurunan konsentrasi yang ditandai dengan sedikit perubahan warna merah kecoklatan yang semakin kurang pekat dan adanya sedikit endapan atau residu di dasar koloid nanopartikel emas seiring waktu yang bertambah.

Penurunan konsentrasi koloid nanopartikel emas ini mengindikasikan terjadi agregasi antarsesama nanopartikel emas akibat ikatan yang semakin melemah antara zat penstabil 6-merkaptopurin dengan nanopartikel emas seiring waktu yang bertambah sehingga kemampuan zat penstabil 6-merkaptopurin dalam mencegah agregasi semakin berkurang dan kestabilan ukuran diameter nanopartikel emas semakin menurun.

Dari Gambar 4.7 teramati bahwa seiring waktu yang bertambah, maka panjang gelombang maksimum juga semakin meningkat meskipun tidak signifikan (data lebih lengkap di Lampiran 2 b). Hal ini menunjukkan bahwa energi yang diserap semakin menurun karena absorbansi berbanding terbalik dengan panjang gelombang. Hal ini sesuai dengan Persamaan Planck, $E = h c / \lambda$, di mana

E = Energi yang diabsorpsi (Joule)

h = Tetapan Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Joule detik molekul⁻¹)

c = Kecepatan cahaya ($3 \cdot 10^8$ meter sekon⁻¹)

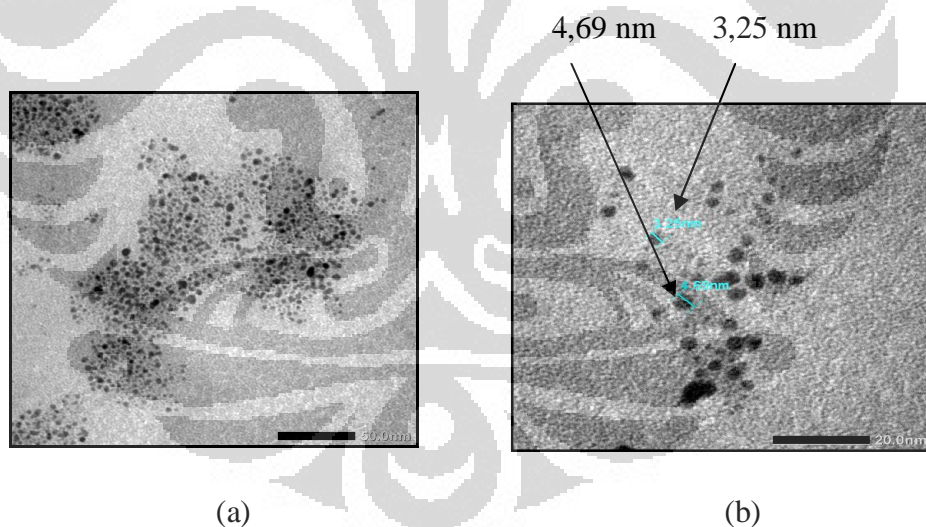
λ = Panjang gelombang cahaya yang diabsorpsi (meter)

Selain itu, panjang gelombang maksimum yang semakin meningkat ini juga mengindikasikan terjadi perbesaran ukuran diameter nanopartikel emas, sesuai dengan karakteristik sifat optikal nanopartikel emas. Jadi, pergeseran serapan ke arah panjang gelombang maksimum yang semakin panjang atau disebut pergeseran batokromik ini menunjukkan bahwa ukuran diameter nanopartikel emas juga semakin membesar.

Hasil pengukuran absorbansi maksimum dan panjang gelombang maksimum nanopartikel emas terbentuk menunjukkan data yang relatif stabil. Keadaan ini menunjukkan bahwa nanopartikel emas yang distabilkan oleh 6-merkaptopurin mengalami pertumbuhan atau agregasi, namun agregasi yang terjadi masih terkontrol.

4.2.2 Karakterisasi nanopartikel emas dengan TEM

Hasil data spektrofotometer UV-Visible, yaitu panjang gelombang maksimum pada absorbansi maksimum hanya dapat menduga ukuran diameter nanopartikel emas dalam jangkauan nilai tertentu. Oleh karena itu, perlu karakterisasi kuantitatif secara mikroskopi lebih lanjut dengan menggunakan *Transmission Electron Microscopy* (TEM) JEOL JEM 1400. Dengan hasil karakterisasi ini, berupa pencitraan morfologi nanopartikel emas, dapat ditentukan secara pasti ukuran diameter nanopartikel emas yang dihasilkan meskipun hasil karakterisasinya berupa data ukuran diameter nanopartikel emas yang diambil secara *sampling* atau tidak keseluruhan. Selain itu, dari hasil pencitraan morfologi ini juga dapat diamati tingkat agregasi nanopartikel emas yang merepresentasikan kestabilannya. Hasil karakterisasi nanopartikel emas dengan menggunakan TEM yang dilakukan pada hari ke-4 ini dapat diamati pada Gambar 4.8.

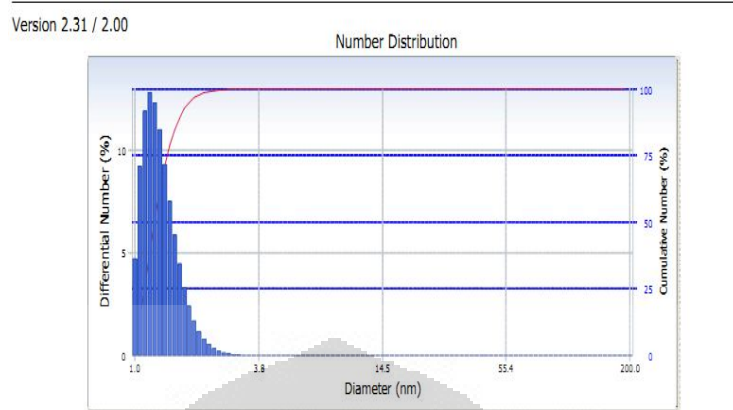


Gambar 4.8 (a) Hasil pencitraan nanopartikel emas dengan TEM dan perbesaran gambar 80000 kali (b) Hasil pencitraan nanopartikel emas dengan TEM dan perbesaran gambar 15000 kali untuk penentuan ukuran diameter nanopartikel emas secara *sampling*

Melalui hasil gambar di atas, dapat diketahui bahwa ukuran diameter nanopartikel emas dengan zat penstabil 6-merkaptopurin secara *sampling* berkisar antara 3 s.d 5 nm. Hal ini selaras dengan data spektrofotometer UV-Visible yang mengindikasikan data ukuran diameter nanopartikel emas terbentuk kurang dari 10 nm, namun perlu karakterisasi lebih lanjut dengan menggunakan *Particle Size Analyzer* (PSA) untuk mengetahui distribusi ukuran diameter nanopartikel emas secara keseluruhan sehingga dapat lebih meyakinkan mayoritas ukuran diameter nanopartikel emas yang berhasil disintesis ini.

4.2.3 Karakterisasi nanopartikel emas dengan PSA

Karakterisasi kuantitatif terakhir nanopartikel emas ini dilakukan dengan menggunakan *Particle Size Analyzer* (PSA) Beckman Coulter *delsa nano c particle analyzer* untuk menentukan distribusi ukuran diameter nanopartikel emas secara keseluruhan. Hasil data karakterisasi ini berupa diagram yang menunjukkan seluruh ukuran diameter nanopartikel emas dalam sampel beserta kuantitasnya sehingga hasil karakterisasi dengan PSA ini menyempurnakan hasil karakterisasi-karakterisasi nanopartikel emas sebelumnya. Distribusi ukuran diameter nanopartikel emas dapat ditentukan melalui hasil karakterisasi ini karena prinsip dasar dari karakterisasi ini adalah perbedaan kecepatan fluktuasi intensitas sinar laser yang dihamburkan oleh partikel karena partikel berdifusi melalui fluida selama pengukuran analisis berlangsung. Kecepatan penghamburan fluktuasi intensitas sinar laser oleh partikel (*dynamic light scattering*) inilah yang menjadi prinsip dasar dalam karakterisasi nanopartikel emas dengan PSA. Hasil karakterisasi nanopartikel emas dengan menggunakan PSA yang dilakukan pada hari ke-1 ini dapat diamati pada Gambar 4.9.



Gambar 4.9 Hasil karakterisasi nanopartikel emas dengan menggunakan PSA

Dari hasil karakterisasi dengan menggunakan PSA dapat diketahui bahwa secara keseluruhan, nanopartikel emas yang berhasil disintesis ini memiliki distribusi ukuran diameter 1,0 nm s.d 2,8 nm dan diameter rata-ratanya pada ukuran $1,3 \pm 0,3$ nm. Dari data hasil karakterisasi ini juga menunjukkan bahwa indeks polidispersitas yang dihasilkan sebesar 0,056. Artinya, nanopartikel emas yang berhasil disintesis ini memiliki distribusi ukuran diameter yang cenderung seragam (data dan keterangan lebih lengkap di Lampiran 3).

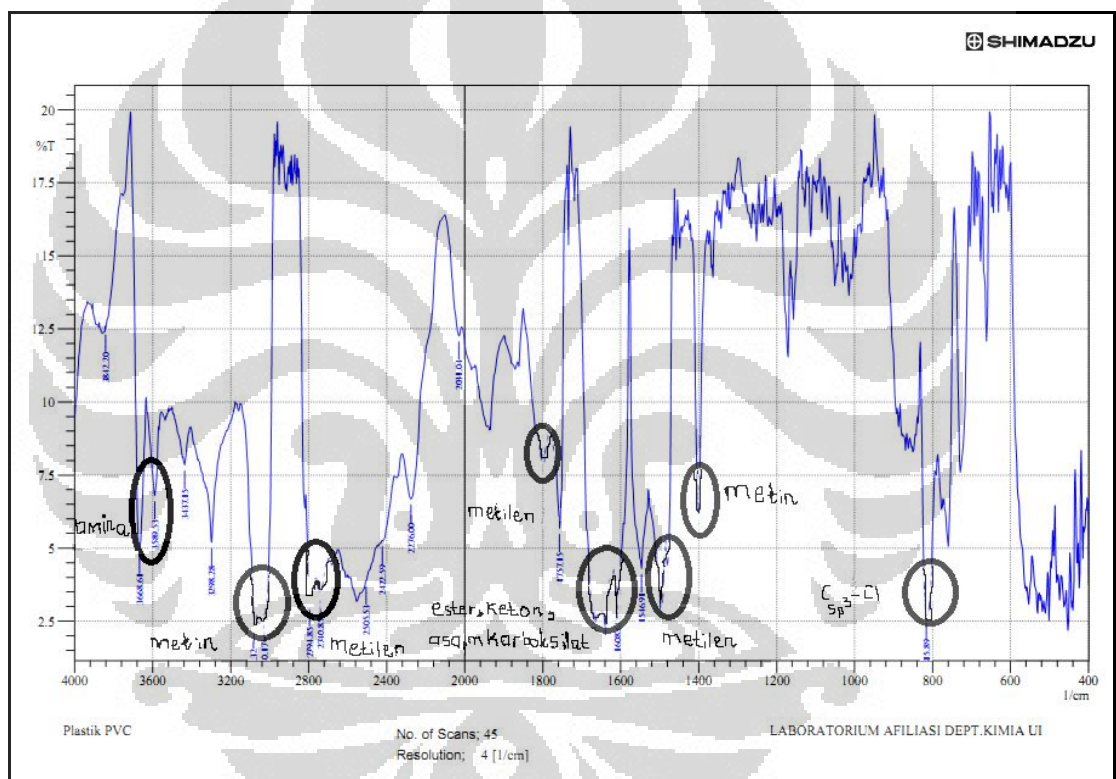
Keseluruhan hasil karakterisasi nanopartikel emas ini saling mendukung dan menunjukkan bahwa nanopartikel emas dengan zat penstabil 6-merkaptopurin bersifat stabil dengan agregasi yang terkontrol seiring waktu yang bertambah. Jadi, 6-merkaptopurin ini dapat menjadi salah satu alternatif zat penstabil nanopartikel emas yang baik.

4.3 Modifikasi permukaan plastik PVC dengan nanopartikel emas

Nanopartikel emas yang telah berhasil disintesis, selanjutnya dipersiapkan sebagai bahan untuk memodifikasi permukaan plastik PVC. Modifikasi ini bertujuan untuk menaikkan konduktivitas listrik plastik PVC secara signifikan sehingga apabila nanti telah termodifikasi nanopartikel emas, dapat diaplikasikan sebagai sensor elektrokimia arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M.

4.3.1 Preparasi plastik PVC dan karakterisasinya dengan FTIR

Plastik PVC yang digunakan dalam penelitian ini berukuran 3 x 3 cm dengan ketebalan 0,08 mm. Untuk memperdalam komposisi struktur molekul plastik PVC ini dilakukan karakterisasi dengan menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) Prestige-21 Shimadzu agar mengetahui gugus-gugus fungsi yang dimilikinya. Hasil karakterisasi plastik PVC dengan menggunakan FTIR dapat diamati pada Gambar 4.10.



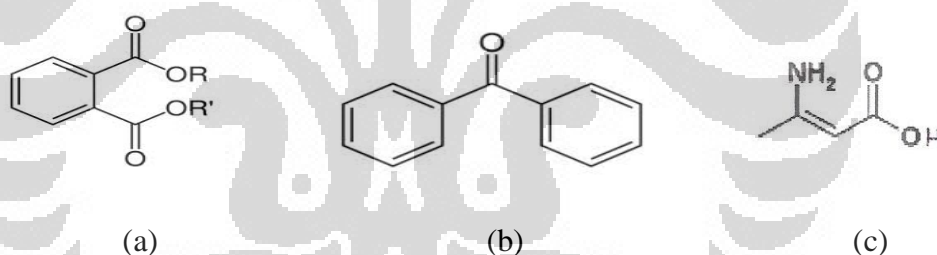
Gambar 4.10 Hasil karakterisasi plastik PVC dengan menggunakan FTIR

Dari gambar spektrum FTIR di atas, dapat diketahui gugus-gugus fungsi yang dimilikinya. Plastik PVC yang digunakan pada penelitian ini merupakan hasil polimerisasi monomer vinil klorida menjadi resin PVC sebagai bahan baku dengan penambahan zat-zat aditifnya, berupa f-thalat sebagai *plasticizer*,

benzofenon sebagai antioksidan, dan aminokrotonat sebagai penstabil panas untuk mencegah dehidroklor saat polimerisasi.⁷ Monomer vinil klorida ini memiliki struktur molekul $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$. Ketika monomer vinil klorida ini tersusun ulang dengan *repeat unit* lebih dari 10, maka terbentuk rantai PoliVinil Chlorida (PVC). Rincian gugus-gugus fungsi yang jelas dan khas pada spektrum FTIR dan dibandingkan dengan standar, yaitu

1. Pada daerah bilangan gelombang sekitar 2800 cm^{-1} , tampak puncak serapan. Puncak serapan pada bilangan gelombang sekitar 2850 cm^{-1} menunjukkan ikatan $-\text{CH}_2-$ vibrasi ulur (*stretching*)²⁶, maka pada daerah bilangan gelombang tersebut, puncak serapan menunjukkan ikatan $-\text{CH}_2-$ (metilen). Selain itu, ikatan $-\text{CH}_2-$ (metilen) ini juga ditunjukkan oleh puncak serapan pada daerah *finger print* di bilangan gelombang sekitar 1450 dan 1900 cm^{-1} . Puncak serapan pada bilangan gelombang 1470 cm^{-1} dan 1925 cm^{-1} , masing-masing menunjukkan ikatan $-\text{CH}_2-$ (metilen) vibrasi tekuk (*scissoring*) dan vibrasi ulur (*stretching*)²⁶, maka pada daerah bilangan gelombang tersebut, puncak serapan juga menunjukkan ikatan $-\text{CH}_2-$ (metilen). Hal ini sesuai dengan fakta struktur molekul PVC yang memiliki ikatan $-\text{CH}_2-$ (metilen).
2. Pada daerah bilangan gelombang sekitar 3000 cm^{-1} , tampak puncak serapan tajam. Puncak serapan pada bilangan gelombang 2890 cm^{-1} menunjukkan ikatan $-\text{C}-\text{H}$ vibrasi tekuk (*wagging*)²⁶, maka pada daerah bilangan gelombang tersebut, puncak serapan menunjukkan ikatan $-\text{C}-\text{H}$ (metin). Selain itu, ikatan $-\text{C}-\text{H}$ (metin) ini juga ditunjukkan oleh puncak serapan pada daerah *finger print* di bilangan gelombang sekitar 1400 cm^{-1} . Puncak serapan pada bilangan gelombang 1340 cm^{-1} menunjukkan ikatan $-\text{C}-\text{H}$ vibrasi tekuk (*wagging*)²⁶, maka pada daerah bilangan gelombang tersebut, puncak serapan juga menunjukkan ikatan $-\text{C}-\text{H}$ (metin). Hal ini sesuai dengan fakta struktur molekul PVC yang memiliki ikatan metin.

3. Pada daerah bilangan gelombang sekitar 800 cm^{-1} , tampak puncak serapan tajam. Puncak serapan pada bilangan gelombang $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan ikatan $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-Cl}$ dengan vibrasi ulur (*stretching*)²⁶, maka pada daerah bilangan gelombang tersebut, puncak serapan menunjukkan ikatan $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-Cl}$. Hal ini sesuai dengan fakta struktur molekul PVC yang memiliki ikatan rantai $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-Cl}$.
4. Plastik PVC memiliki zat-zat aditif, berupa *plasticizer* (f-thalat), antioksidan (benzofenon), dan penstabil panas untuk mencegah dehidroklor saat proses polimerisasi (amino krotonat) yang berperan dalam proses pembuatan plastik PVC.⁷ Oleh karena itu, pada spektrum FTIR juga tampak gugus-gugus fungsi dalam struktur molekul zat-zat aditif tersebut. Struktur molekul f-thalat, benzofenon, dan amino krotonat dapat diamati pada Gambar 4.11.



Gambar 4.11 Struktur molekul (a) f-thalat (b) benzofenon (c) amino krotonat

F-thalat, benzofenon, dan amino krotonat memiliki gugus fungsi yang termasuk dalam kelompok gugus karbonil, yaitu F-thalat memiliki gugus fungsi ester ($-\text{COOR}$), benzofenon memiliki gugus karbonil keton ($-\text{C}=\text{O}$), dan amino krotonat memiliki gugus fungsi asam karboksilat ($-\text{COOH}$). Puncak serapan pada bilangan gelombang sekitar 1710 cm^{-1} menunjukkan ikatan $-\text{COOR}$ vibrasi ulur (*stretching*), puncak serapan pada bilangan gelombang sekitar 1720 cm^{-1} menunjukkan ikatan $-\text{C}=\text{O}$ vibrasi ulur

(*stretching*), sedangkan puncak serapan pada bilangan gelombang sekitar 1760 cm^{-1} menunjukkan ikatan -COOH vibrasi ulur (*stretching*).²⁶ Pada spektrum FTIR di bilangan gelombang sekitar 1600 cm^{-1} , terdapat *overlap* puncak serapan sehingga tampak puncak serapan dengan intensitas yang kuat dan lebar, maka hal ini menunjukkan tiga gugus fungsi terbentuk, yaitu -COOR , -C=O , dan -COOH . Selain itu, baik f-thalat maupun benzofenon, keduanya memiliki gugus benzena yang menjadikannya sebagai ciri senyawa aromatis. Gugus benzena memiliki puncak serapan khas gugus fungsi -metin dan alkena. Oleh karena itu, pada bilangan gelombang sekitar 3000 cm^{-1} dan 1400 cm^{-1} , serta 1600 cm^{-1} , masing-masing juga menandakan gugus metin dan alkena pada benzena. Selain gugus fungsi asam karboksilat (-COOH), amino krotonat juga memiliki gugus amina primer (-NH_2). Puncak serapan pada bilangan gelombang sekitar 3500 cm^{-1} menunjukkan ikatan -NH_2 vibrasi tekuk (*wagging*).²⁶ Pada spektrum FTIR di bilangan gelombang sekitar 3500 cm^{-1} , terdapat puncak serapan tajam, maka hal ini menunjukkan gugus fungsi terbentuk, yaitu -NH_2 .

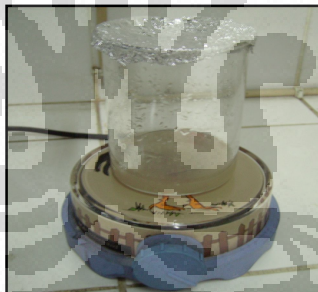
Hasil karakterisasi dengan menggunakan FTIR ini telah menunjukkan spesifikasi yang benar untuk plastik PVC karena menunjukkan gugus metilen, metin, dan klorin sebagai gugus-gugus fungsi PVC yang merupakan bahan baku plastik PVC, karbonil keton dan benzena sebagai gugus-gugus fungsi f-thalat dan benzofenon, ester sebagai gugus fungsi f-thalat, dan amina primer dan asam karboksilat sebagai gugus fungsi amino krotonat, di mana f-thalat, benzofenon, dan amino krotonat ini merupakan zat-zat aditif plastik PVC.

Setelah plastik PVC dipreparasi dan dikarakterisasi dengan baik, selanjutnya dilakukan pembersihan permukaan plastik PVC murni dengan merendamnya dalam etanol dan aquademin, masing-masing selama 10 menit.

Pembersihan ini tidak menimbulkan reaksi kimia pada plastik PVC karena etanol bersifat mudah menguap dan aquademin yang bebas dari kandungan mineral dan ion-ion yang terlarut di dalamnya. Perendaman dalam etanol ini bertujuan untuk membersihkan permukaan plastik PVC dari segala pengotor yang cenderung non polar, sedangkan perendaman dalam aquademin bertujuan untuk membersihkan permukaan plastik PVC dari segala pengotor yang polar sehingga setelah proses pembersihan ini berlangsung didapatkan plastik PVC yang bersih dan bebas dari segala pengotor.

4.3.2 Proses modifikasi permukaan plastik PVC dengan nanopartikel emas

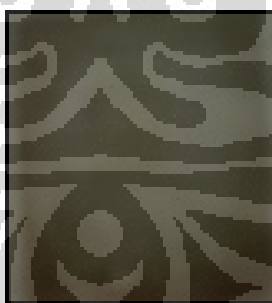
Plastik PVC yang telah bersih siap untuk dilakukan modifikasi. Modifikasi dilakukan dengan memasukkan plastik PVC tersebut ke dalam campuran modifikasi, yaitu 10 mL hasil sintesis nanopartikel emas dan 5 mL zat penstabil 6-merkaptopurin, lalu diaduk selama 24 jam, seperti Gambar 4.12.



Gambar 4.12 Proses modifikasi plastik PVC menjadi plastik PVC-AuNP

Selama pengadukan, terjadi proses modifikasi permukaan plastik PVC dengan nanopartikel emas melalui deposit nanopartikel emas pada permukaan plastik PVC di mana zat penstabil 6-merkaptopurin ini berperan sebagai jembatan penghubung antara plastik PVC dengan nanopartikel emas.

Proses modifikasi permukaan plastik PVC ini dilakukan selama 24 jam pada suhu ruang karena secara fisik plastik PVC bersifat *rigid*, sedangkan secara kimia plastik PVC bersifat *inert* (stabil secara kinetika). Teknik modifikasi permukaan plastik PVC ini dilakukan untuk memaksimalkan waktu kontak antara adsorbat campuran modifikasi dengan adsorben permukaan plastik PVC sehingga komposisi adsorbat nanopartikel emas yang terserap pada adsorben permukaan plastik PVC semakin banyak. Teknik modifikasi permukaan plastik PVC ini juga dilakukan pada suhu ruang atau tidak dilakukan pemanasan saat proses modifikasi sebab proses modifikasi akan berjalan lambat ketika dalam suhu tinggi akibat kelarutan yang tinggi. Melalui teknik ini juga diharapkan afinitas permukaan plastik PVC terhadap nanopartikel emas meningkat sehingga memudahkan terjadi deposit nanopartikel emas pada permukaan plastik PVC di mana zat penstabil 6-merkaptopurin berperan sebagai jembatan penghubung antara plastik PVC dengan nanopartikel emas. Setelah proses modifikasi ini selesai, permukaan plastik PVC berubah warna menjadi kecoklatan, maka hal ini mengindikasikan bahwa plastik PVC telah termodifikasi dengan nanopartikel emas menjadi plastik PVC-AuNP, seperti Gambar 4.13.



Gambar 4.13 Plastik PVC-AuNP

Hambatan elektrik plastik PVC-AuNP ini diuji untuk mendeteksi sifat konduktifitasnya. Hasil hambatan elektrik plastik PVC-AuNP ini sebesar 0,7 ohm, maka hal ini meyakinkan bahwa konduktifitas plastik PVC setelah dimodifikasi dengan nanopartikel emas meningkat dan selanjutnya dapat diaplikasikan sebagai sensor elektrokimia arsen (III).

4.4 Karakterisasi plastik PVC-AuNP

Plastik PVC yang telah berhasil dimodifikasi dengan nanopartikel emas, selanjutnya dikarakterisasi. Karakterisasi ini dilakukan dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) JED-2300 *Analysis Station* JEOL untuk mengamati hasil pencitraan morfologi nanopartikel emas yang telah memodifikasi permukaan plastik PVC menjadi plastik PVC-AuNP, *Electron Dispersive X-Ray* (EDX) JED-2300 *Analysis Station* JEOL untuk membuktikan bahwa unsur Au telah menjadi salah satu komposisi unsur pada permukaan plastik PVC-AuNP melalui hasil karakterisasinya, *X-Ray Diffraction* (XRD) PHILIPS 2213/20 untuk mengetahui struktur kristal plastik PVC-AuNP serta mendukung pembuktian hasil karakterisasi SEM-EDX bahwa unsur Au telah menjadi salah satu komposisi unsur pada permukaan plastik PVC-AuNP melalui perbandingan difraktogramnya dengan difraktogram Au standar, dan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) Prestige-21 Shimadzu untuk memastikan gugus fungsi yang telah terbentuk dari plastik PVC-AuNP, khususnya ikatan Au-S pada daerah spektrum IR jauh sehingga dapat membuktikan bahwa telah terjadi ikatan antara nanopartikel emas dengan zat penstabil 6-merkaptopurin, di mana zat penstabil ini berperan sebagai jembatan penghubung antara nanopartikel emas dengan plastik PVC. Secara elektrokimia, karakterisasi dilakukan dengan menggunakan potensiostat EDAQ dan metode *Linear Sweep Stripping Voltammetry* untuk membuktikan bahwa nanopartikel emas pada permukaan plastik PVC-AuNP dapat berperan sebagai sensor elektrokimia sehingga dapat menunjukkan puncak respon arus oksidasi As^0 menjadi As^{3+} melalui hasil voltamogram *stripping*-nya. Karakterisasi dilakukan dengan beberapa variasi untuk menentukan kondisi optimumnya, yaitu variasi waktu deposisi, variasi potensial deposisi, variasi *scan rate*, dan variasi konsentrasi arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M. Selain itu, karakterisasi plastik PVC-AuNP secara elektrokimia sebagai sensor arsen (III) juga dilakukan selama lima jam pemakaian untuk menguji kestabilan plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja, khususnya, sebagai sensor elektrokimia arsen (III).

4.4.1 Karakterisasi permukaan plastik PVC-AuNP dengan SEM-EDX

Plastik PVC-AuNP dikarakterisasi awal secara mikroskopi dengan menggunakan SEM-EDX JED-2300 *Analysis Station* JEOL. SEM dan EDX ini merupakan instrumen satu perangkat yang mampu menghasilkan karakterisasi berupa pencitraan morfologi nanopartikel emas dalam skala nano yang telah memodifikasi permukaan plastik PVC serta keterangan data komposisi unsur-unsur yang terkandung pada permukaan plastik PVC-AuNP sehingga dapat membuktikan bahwa unsur Au dalam nanopartikel emas menjadi salah satu unsur yang memodifikasi permukaan plastik PVC-AuNP tersebut. Sebagai perbandingan, plastik PVC juga dilakukan pencitraan morfologi di permukaannya dengan menggunakan SEM untuk mengetahui kondisi pencitraan permukaan plastik PVC sebelum dan sesudah dimodifikasi dengan nanopartikel emas.

Syarat pencitraan sampel dengan menggunakan SEM ini adalah sampel harus dalam keadaan konduktif (dapat menghantarkan elektron), maka plastik PVC yang bersifat isolator memerlukan preparasi khusus sebelum dilakukan pencitraan dengan menggunakan SEM, sedangkan plastik PVC-AuNP tidak memerlukan preparasi terlebih dahulu sebab telah terlapisi dengan nanopartikel emas sehingga bersifat konduktif.

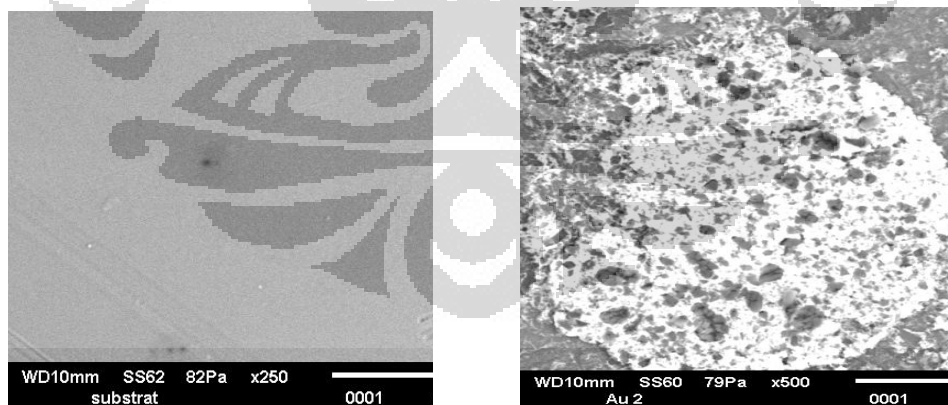
Preparasi plastik PVC ini dilakukan karena SEM juga memanfaatkan kondisi vakum dan elektron berenergi tinggi untuk membentuk gambar. Pada SEM, elektron yang diamati bukan elektron yang berasal dari sinar elektron yang dipancarkan (elektron primer), tetapi elektron yang berasal dari dalam objek yang diamati (elektron sekunder). Oleh karena itu, untuk menghindari penumpukan elektron yang menyebabkan hasil gambar objek sampel plastik PVC ini terlihat terlalu terang sehingga tidak mungkin dilakukan pengamatan, maka di permukaan plastik PVC ini diperlukan *grounding* agar permukaan plastik PVC ini bersifat konduktif. Proses *grounding* ini diperlukan sebagai langkah preparasi plastik PVC

sebelum dikarakterisasi sebab plastik PVC bersifat non-logam. Untuk membuat plastik PVC menjadi bersifat konduktif, maka plastik PVC ini harus dilakukan *sputter coater*, yaitu pelapisan dengan suatu lapisan yang sangat tipis dari bahan material yang bersifat konduktif, dalam hal ini platina. Proses *sputter coater* ini dilakukan selama 50 detik, tekanan 2,95 Pa, dan arus 30 mA.



Gambar 4.14 Proses *sputter coater* plastik PVC

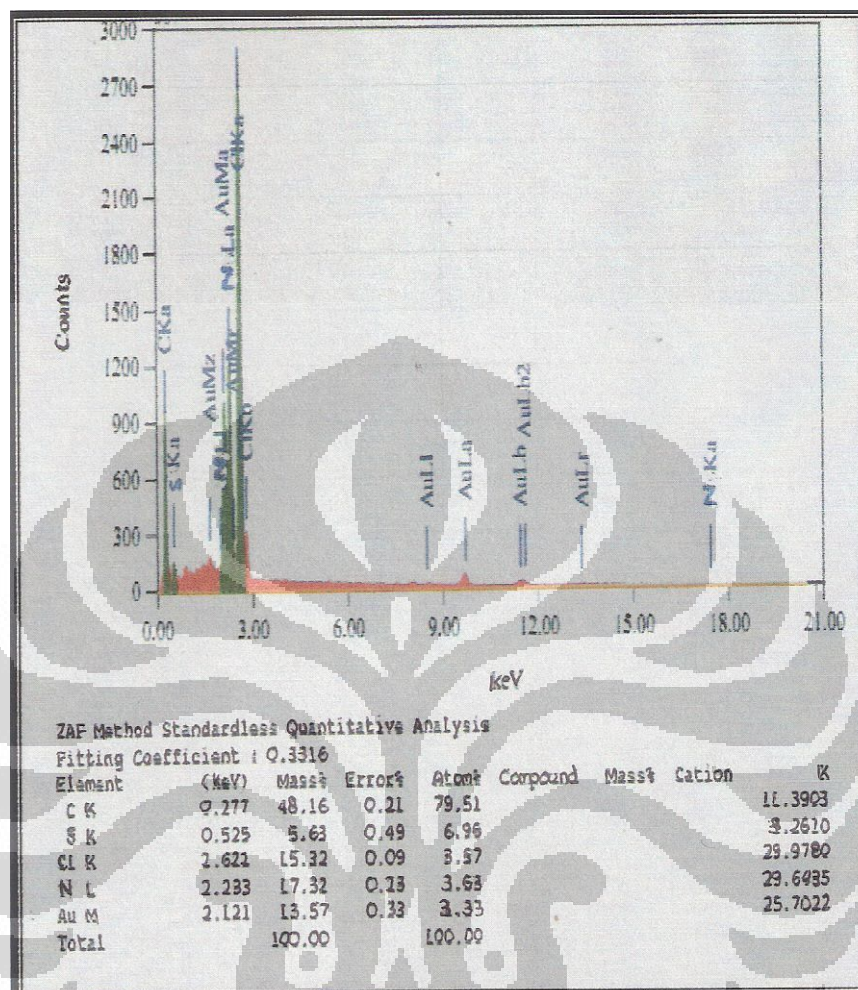
Setelah proses *sputter coater* telah dilakukan, plastik PVC dan plastik PVC-AuNP dapat dikarakterisasi dengan menggunakan SEM-EDX. Hasil karakterisasinya dapat diamati pada gambar di bawah ini.



(a)

(b)

Gambar 4.15 Hasil pencitraan morfologi dengan SEM dan perbesaran gambar 500 kali pada (a) permukaan plastik PVC (b) permukaan plastik PVC-AuNP



Gambar 4.16 Hasil karakterisasi plastik PVC-AuNP dengan menggunakan EDX

Hasil karakterisasi ini menunjukkan bahwa Au dalam nanopartikel emas menjadi salah satu komposisi unsur sebesar 13,57 % yang terkandung dalam plastik PVC-AuNP sehingga hal ini dapat memperjelas bahwa plastik PVC telah berhasil dimodifikasi oleh nanopartikel emas. Selain komposisi unsur Au, terdapat komposisi unsur C, Cl dan S yang terkandung dalam plastik PVC-AuNP. Unsur C dan Cl berasal dari komposisi awal plastik PVC, di mana unsur-unsur ini merupakan komposisi rantai polimer PVC, sedangkan unsur N dan S berasal dari zat penstabil 6-merkaptopurin, di mana unsur-unsur ini, masing-masing merupakan atom dari gugus amina dan tiol zat penstabil 6-merkaptopurin (data dan keterangan lebih lengkap di Lampiran 4).

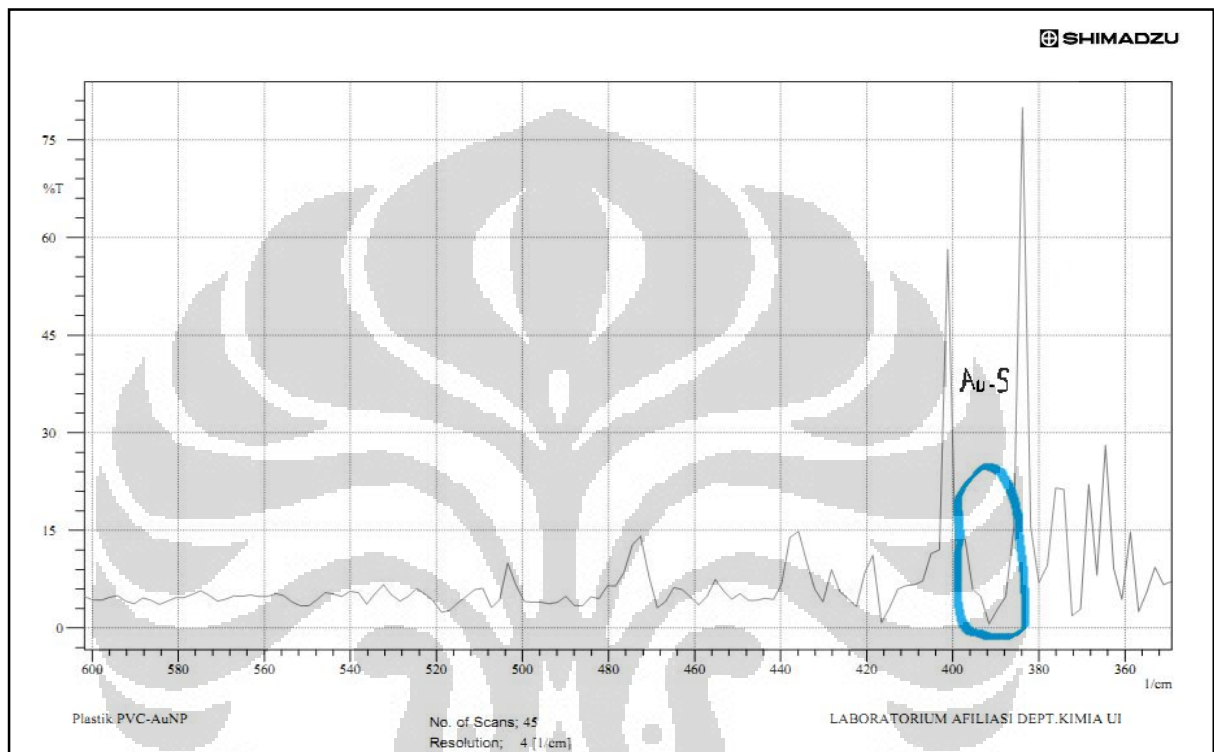
Perbandingan hasil difraktogram plastik PVC-AuNP dengan difraktogram Au standar menunjukkan bahwa Au dalam nanopartikel emas telah memodifikasi plastik PVC. Hal ini terbukti dari hasil difraktogram plastik PVC-AuNP yang memiliki data 2 theta yang sama dengan difraktogram Au standar, yaitu pada 2 theta 38,19 dengan bidang $hkl(111)$. Au merupakan salah satu jenis logam yang memiliki struktur kristalin, sedangkan plastik PVC yang digunakan pada penelitian ini merupakan material yang memiliki struktur *amorphous* karena berkomposisi lebih dari satu jenis komponen penyusunnya, yaitu terdiri atas komposisi resin PVC sebagai bahan baku dan zat-zat aditif pendukungnya. Hal ini tampak pada hasil difraktogram plastik PVC yang tidak menunjukkan adanya puncak intensitas yang tajam. Setelah plastik PVC telah dimodifikasi oleh nanopartikel Au menjadi plastik PVC-AuNP, struktur kristalnya menjadi semikristalin. Hal ini tampak pada hasil difraktogram plastik PVC-AuNP yang menunjukkan adanya puncak intensitas yang tajam, yaitu pada 2 theta 38,19 yang mengindikasikan Au pada plastik PVC.

4.4.3 Karakterisasi plastik PVC-AuNP dengan FTIR

Pada permukaan plastik PVC-AuNP, terjadi deposit nanopartikel emas pada permukaan plastik PVC di mana zat penstabil 6-merkaptopurin ini berperan sebagai jembatan penghubung antara plastik PVC dengan nanopartikel emas. Karakterisasi secara struktural dilakukan untuk membuktikan ikatan Au-S yang terbentuk. Ikatan ini dapat dilihat secara nyata pada daerah spektrum IR jauh melalui hasil puncak serapan yang terbentuk.²⁷

Karakterisasi permukaan plastik PVC-AuNP dengan FTIR ini bertujuan untuk memastikan gugus fungsi yang telah terbentuk dari plastik PVC-AuNP, khususnya ikatan Au-S pada daerah spektrum IR jauh. Karakterisasi plastik PVC-AuNP dengan menggunakan instrumen FTIR ini dilakukan pada daerah spektrum IR jauh sebab karakteristik dasar dari ikatan Au-S yang dapat terdeteksi melalui puncak serapannya dengan energi vibrasi yang rendah untuk menimbulkan

perubahan momen dipol. Hasil karakterisasi permukaan plastik PVC-AuNP dengan FTIR pada daerah spektrum IR jauh ini dapat diamati pada Gambar 4.19.



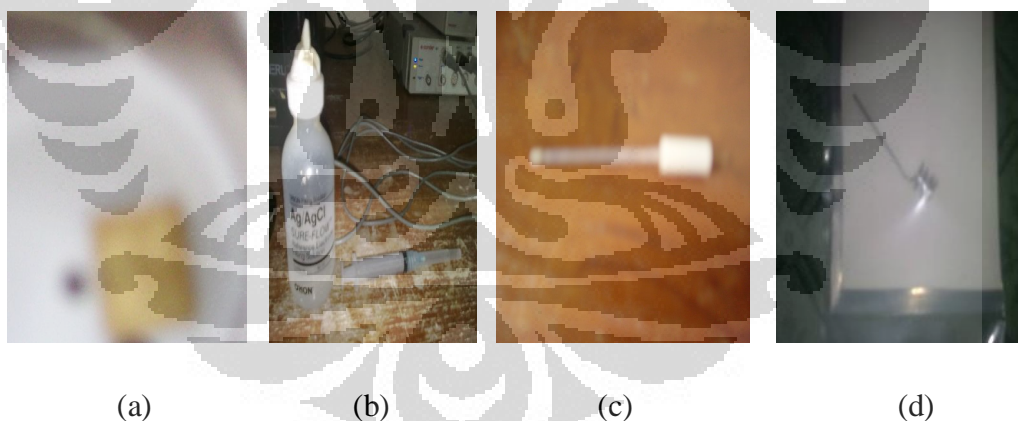
Gambar 4.19 Hasil karakterisasi permukaan plastik PVC-AuNP dengan FTIR

Puncak serapan pada bilangan gelombang 380-an cm^{-1} menunjukkan ikatan Au-S.²⁷ Pada hasil spektrum FTIR di atas, dapat diamati bahwa pada bilangan gelombang antara 380 s.d 400 cm^{-1} terdapat puncak serapan dengan intensitas yang kuat dan lebar, maka hal ini menunjukkan ikatan Au-S telah terbentuk. Jadi, dari hasil karakterisasi ini semakin meyakinkan bahwa plastik PVC telah berhasil dimodifikasi dengan nanopartikel emas. Hal ini terutama dibuktikan dengan terbentuknya ikatan Au-S dalam spektrum FTIR pada daerah spektrum IR jauh.

4.4.4 Perangkaian sistem sel elektrokimia Au *bulk* sebagai elektroda kerja standar dan karakterisasi permukaan elektroda plastik PVC-AuNP secara elektrokimia dengan potensiostat untuk deteksi arsen (III)

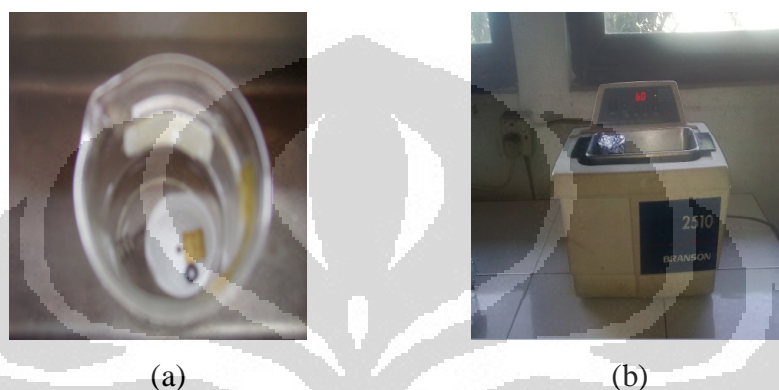
Sebelum karakterisasi permukaan plastik PVC-AuNP dengan potensiostat dilakukan, dirangkai sistem sel elektrokimia Au *bulk* dan penghubungannya dengan potensiostat, di mana Au *bulk* ini berperan sebagai elektroda kerja standar dan pembanding kinerja plastik PVC yang telah termodifikasi oleh nanopartikel Au sebagai elektroda kerja dalam sel elektrokimia.

Sistem sel elektrokimia Au *bulk* ini terdiri atas tiga elektroda utama, yaitu Au *bulk* dengan ukuran 1 x 1 cm dan ketebalan 0,05 mm dengan kadar emas 99,90 % sebagai elektroda kerja standar, Ag/AgCl dalam larutan KCl 3,5 M jenuh no. seri AS 002058 RE-1C buatan BAS Inc Jepang sebagai elektroda pembanding, dan kawat Pt berbentuk spiral dengan diameter luar 0,5 mm dan kadar Platina 99,70 % sebagai elektroda pendukung, seperti Gambar 4.20.



Gambar 4.20 (a) Au *bulk* sebagai elektroda kerja standar (b) Larutan KCl 3,5 M (c) Ag/AgCl dalam larutan KCl 3,5 M jenuh sebagai elektroda pembanding (d) Kawat Pt sebagai elektroda pendukung

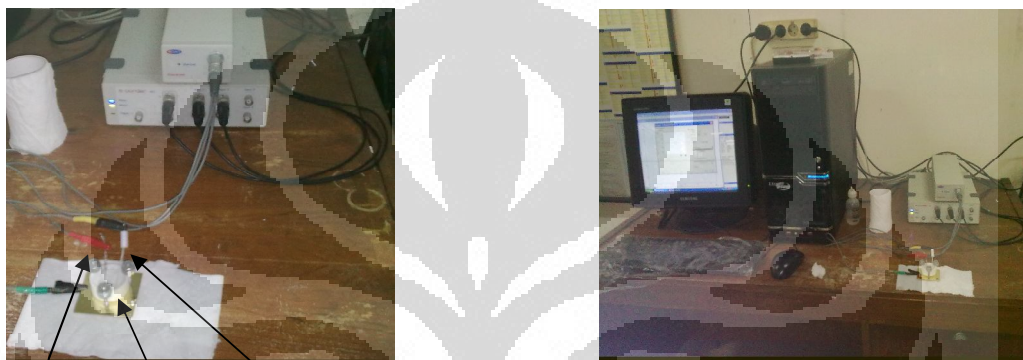
Perangkaian sel elektrokimia Au *bulk* dilakukan setelah dilakukan sonikasi terhadap plat Au, kawat Pt, dan komponen-komponen pendukung lain sel elektrokimia Au *bulk* dalam aquademin dan isopropil alkohol, masing-masing selama sepuluh menit dengan menggunakan sonikator Branson seri 2510, seperti Gambar 4.21.



Gambar 4.21 (a) Komponen-komponen sel elektrokimia yang disonikasi
(b) Sonikasi plat Au, kawat Pt, dan komponen-komponen pendukung lain sel elektrokimia dengan menggunakan sonikator Branson seri 2510 selama 10 menit

Sonikasi merupakan suatu mekanisme yang menerapkan energi ultrasonik untuk memisahkan partikel-partikel pengotor yang menempel pada material yang akan disonikasi, dalam hal ini plat Au, kawat Pt, dan komponen-komponen pendukung lain pada sel elektrokimia Au *bulk*. Ultrasonik yang digunakan dalam sonikasi ini merupakan tekanan suara siklik dengan frekuensi yang lebih besar daripada batas teratas pendengaran manusia atau disebut gelombang ultrasonik yang memiliki frekuensi dalam kisaran lebih dari 20.000 Hz. Gelombang ultrasonik inilah yang digunakan untuk mempercepat pemisahan partikel-partikel pengotor dengan cara memecah interaksi antarmolekul. Jadi, sonikasi ini bertujuan untuk membersihkan semua material yang akan disonikasi, dalam hal ini plat Au, kawat Pt, dan komponen-komponen pendukung lain pada sel elektrokimia Au *bulk* dari semua partikel-partikel kontaminan.

Setelah sonikasi terhadap plat Au, kawat Pt, dan komponen-komponen pendukung lain pada sel elektrokimia Au *bulk* selesai dilakukan, selanjutnya mulai dilakukan perangkaian sistem sel elektrokimia Au *bulk* yang terdiri atas plat Au sebagai elektroda kerja standar, Ag/AgCl dalam larutan KCl 3,5 M jenuh sebagai elektroda pembanding, kawat Pt sebagai elektroda pendukung, dan komponen-komponen pendukung lainnya, seperti Gambar 4.22.



Kawat Pt Au *bulk* Ag/AgCl dalam larutan KCl 3,5 M jenuh

Gambar 4.22 Sel elektrokimia Au *bulk* untuk deteksi arsen (III)

Plastik PVC-AuNP dikarakterisasi secara elektrokimia dengan menggunakan potensiostat EDAQ dan metode *Linear Sweep Stripping Voltammetry* (LSSV) untuk menguji aplikasi plastik PVC-AuNP sebagai sensor elektrokimia analit arsen (III) dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M. Larutan elektrolit HCl ini bersifat larutan ionik sehingga dapat meningkatkan konduktivitas arsen (III) dan berperan sebagai medium transfer elektron yang terjadi pada arsen (III). Pada metode *Linear Sweep Stripping Voltammetry*, arus pada elektroda kerja plastik PVC-AuNP diukur, sedangkan potensial di antara elektroda kerja plastik PVC-AuNP dan elektroda pembanding Ag/AgCl “disapu” secara linier dalam waktu tersebut.



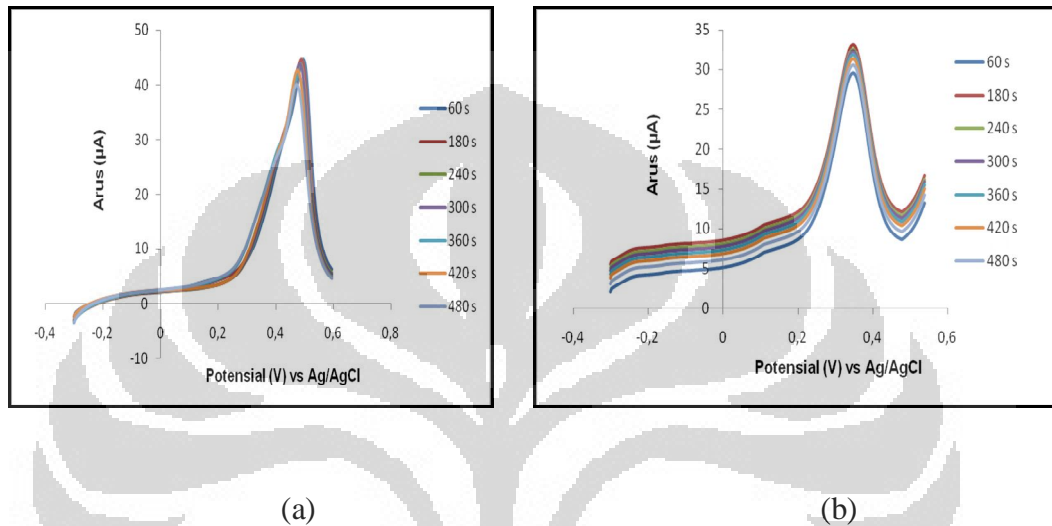
Gambar 4.23 Sel elektrokimia plastik PVC-AuNP untuk deteksi arsen (III)

Arus akan diukur selama proses *stripping* dan oksidasi As^0 menjadi As^{3+} akan tergambar sebagai puncak dalam signal arus. Arus anodik atau arus oksidasi yang terukur ini akan tampil dalam bentuk voltamogram dan besarnya arus anodik akan sebanding dengan konsentrasi arsen (III) dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M. Pengukuran respon arus untuk elektroda Au *bulk* dan plastik PVC-AuNP secara elektrokimia dengan menggunakan potensiostat EDAQ dan metode *Linear Sweep Stripping Voltammetry* (LSSV) ini dilakukan dengan variasi waktu deposisi, potensial deposisi, *scan rate*, dan konsentrasi arsen (III) untuk menentukan kondisi optimum pengukuran.

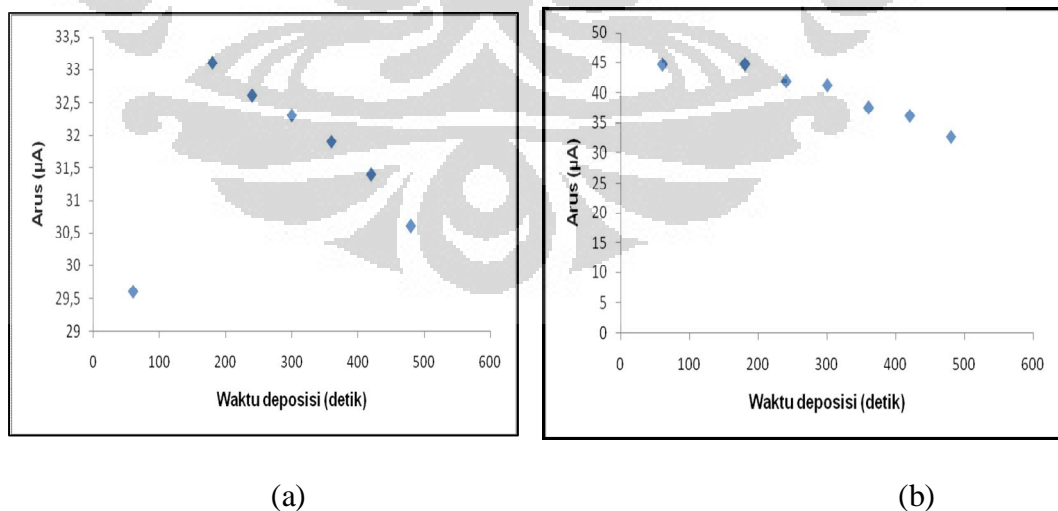
4.4.4.1. Penentuan waktu deposisi optimum Au *bulk* dan plastik PVC-AuNP

Pada penelitian ini, waktu deposisi merupakan waktu yang dibutuhkan untuk mereduksi As^{3+} yang ada dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M menjadi As^0 pada permukaan elektroda.¹ Untuk mendeteksi As^{3+} pada konsentrasi yang rendah dibutuhkan waktu deposisi yang lebih lama, sedangkan untuk konsentrasi As^{3+} yang tinggi dapat digunakan waktu deposisi yang singkat untuk mencegah terjadinya penjumlahan pada permukaan elektroda. Oleh karena itu, perlu dilakukan penentuan waktu deposisi optimum.

Penentuan waktu deposisi optimum dilakukan dengan melakukan variasi waktu deposisi 60, 180, 240, 300, 360, 420, dan 480 detik. Kondisi pengukuran dilakukan pada rentang potensial -300 mV sampai 600 mV (vs Ag/AgCl), potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s.



Gambar 4.24 Voltamogram *stripping* (a) Au *bulk* (b) plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja untuk deteksi arsen (III) $10 \mu\text{M}$ dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi waktu deposisi



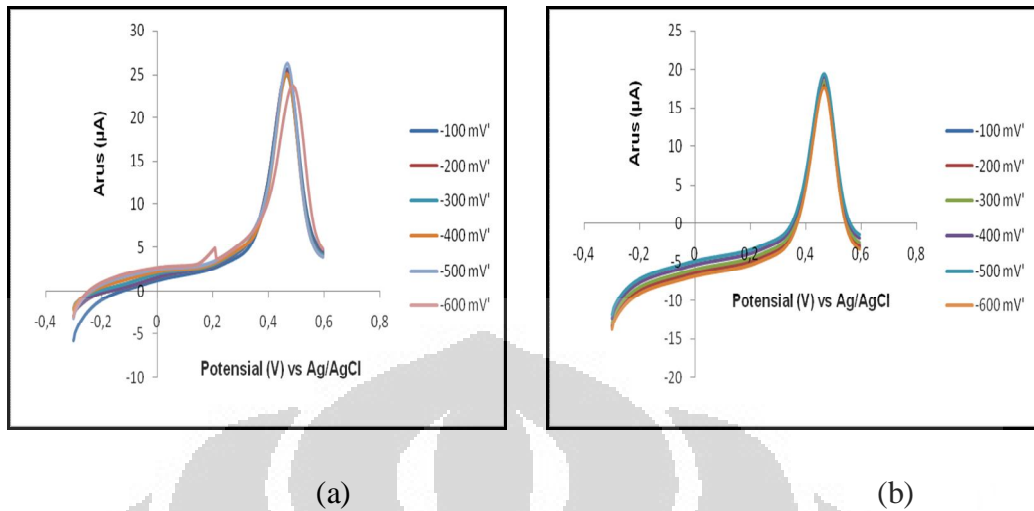
Gambar 4.25 Plot respon arus arsen (III) $10 \mu\text{M}$ dalam larutan HCl 0,1 M terhadap variasi waktu deposisi pada (a) Au *bulk* (b) plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja

Dari Gambar 4.25 dapat dilihat bahwa dengan bertambahnya waktu deposisi, maka arus yang dihasilkan semakin besar karena dengan bertambahnya waktu deposisi, maka kesempatan untuk mereduksi As^{3+} yang ada dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M menjadi As^0 akan semakin besar sehingga semakin banyak As^{3+} yang dapat direduksi menjadi As^0 . Dengan demikian, jumlah As^0 yang berinteraksi dengan nanopartikel emas pada permukaan elektroda akan semakin banyak sehingga pada saat proses *stripping* semakin banyak pula As^0 yang akan dioksidasi kembali menjadi As^{3+} dan arus pun akan ikut meningkat.

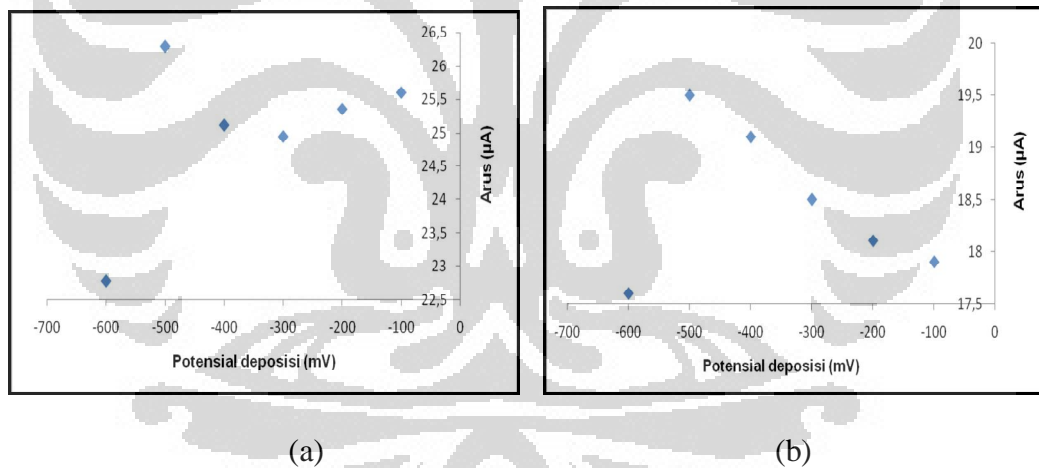
Dari plot hubungan arus terhadap waktu deposisi pada Au *bulk* dan plastik PVC-AuNP, terlihat bahwa terjadi peningkatan arus yang signifikan sampai waktu deposisi 180 detik. Ini menunjukkan bahwa sebelum waktu deposisi 180 detik, di dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M masih ada As^{3+} yang belum direduksi menjadi As^0 sehingga arus yang dihasilkan masih terus meningkat secara signifikan, namun peningkatan arus tidak lagi signifikan setelah waktu deposisi 180 detik. Ini berarti pada waktu deposisi 180 detik, seluruh As^{3+} yang ada dalam larutan telah tereduksi secara optimum menjadi As^0 sehingga setelah waktu deposisi 180 detik, arus tidak lagi meningkat karena di dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M sudah tidak ada lagi As^{3+} yang dapat direduksi menjadi As^0 (data lebih lengkap di Lampiran 5 a dan b).

4.4.4.2 Penentuan potensial deposisi optimum elektroda Au *bulk* dan plastik PVC-AuNP

Pada penelitian ini, potensial deposisi merupakan potensial yang diberikan untuk mereduksi As^{3+} yang ada dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M menjadi As^0 pada permukaan elektroda.¹ Penentuan potensial deposisi optimum dilakukan dengan melakukan variasi potensial deposisi -100, -200, -300, -400, -500, -600 mV. Kondisi pengukuran dilakukan pada rentang potensial -300 mV sampai 600 mV (vs Ag/AgCl), waktu deposisi 180 detik, dan *scan rate* 100 mV/s.



Gambar 4.26 Voltamogram *stripping* (a) Au *bulk* (b) plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja untuk deteksi arsen (III) $10 \mu\text{M}$ dalam larutan HCl $0,1 \text{ M}$ dengan variasi potensial deposisi



Gambar 4.27 Plot respon arus arsen (III) $10 \mu\text{M}$ dalam larutan HCl $0,1 \text{ M}$ terhadap variasi potensial deposisi pada (a) Au *bulk* (b) plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja

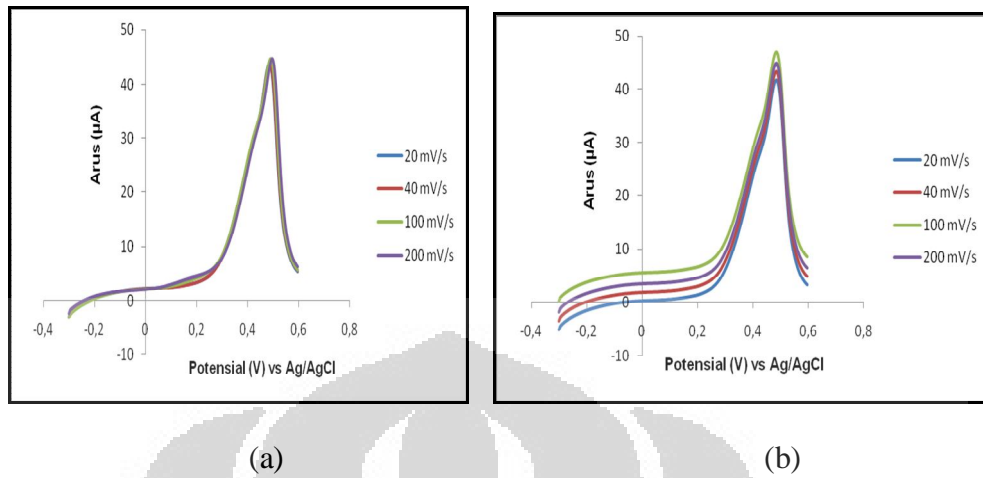
Dari Gambar 4.27 dapat dilihat bahwa terjadi peningkatan arus yang signifikan sampai potensial deposisi -500 mV meskipun pada Au *bulk*, terjadi anomali pada potensial deposisi -200 mV , -300 mV , dan -400 mV yang mengalami penurunan arus. Seharusnya, semakin besar (semakin negatif)

potensial deposisi yang diberikan, maka arus yang dihasilkan semakin besar karena semakin besar potensial deposisi yang diberikan, maka kemampuan untuk mereduksi As^{3+} yang ada dalam larutan HCl 0,1 M menjadi As^0 akan semakin besar sehingga akan semakin banyak As^{3+} yang direduksi menjadi As^0 , dengan demikian jumlah As^0 yang akan berinteraksi dengan nanopartikel emas pada permukaan elektroda akan semakin banyak sehingga pada proses *stripping* akan semakin banyak pula As^0 yang dioksidasi menjadi As^{3+} .

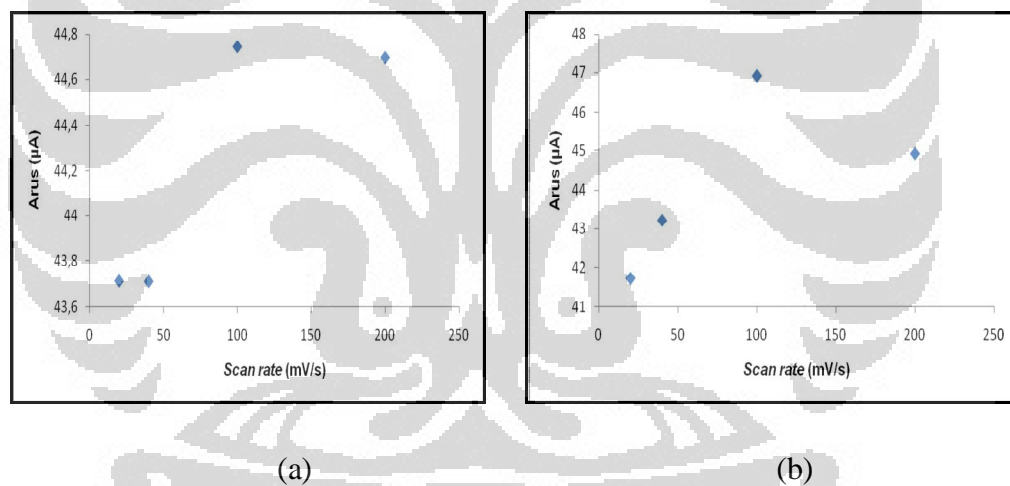
Dari plot hubungan arus terhadap potensial deposisi pada Au *bulk* dan plastik PVC-AuNP, terlihat bahwa arus terus meningkat sampai pada potensial deposisi -500 mV, namun setelah potensial deposisi -500 mV terjadi penurunan arus yang sangat signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa pada potensial deposisi -500 mV, seluruh As^{3+} yang ada dalam larutan elektrolit HCl 0,1 M telah tereduksi optimum menjadi As^0 . Setelah potensial deposisi -500 mV, arus menurun dengan sangat signifikan dan terjadi pelebaran puncak pada voltamogram *stripping* yang dihasilkan karena pada potensial deposisi yang lebih besar (lebih negatif) dari -500 mV memungkinkan terjadinya persaingan reduksi antara As^{3+} menjadi As^0 dengan H^+ menjadi H_2 yang dapat menutupi elektroda sehingga arus oksidasi akan menurun. Selain itu, pada potensial deposisi yang lebih besar (lebih negatif), sebagian besar As^{3+} akan tereduksi menjadi As^{3-} sehingga proses reduksi dari As^{3+} menjadi As^0 tidak optimum. Akibatnya, oksidasi kembali As^0 menjadi As^{3+} pada proses *stripping* menjadi berkurang dan arus oksidasi akan menurun (data lebih lengkap di Lampiran 6 a dan b).

4.4.4.3 Penentuan *scan rate* optimum elektroda Au *bulk* dan plastik PVC-AuNP

Scan rate adalah laju perubahan potensial.¹ Penentuan *scan rate* optimum dilakukan dengan melakukan variasi *scan rate* 20, 40, 100, dan 200 mV/s. Kondisi pengukuran dilakukan pada rentang potensial -300 mV sampai 600 mV (vs Ag/AgCl), waktu deposisi 180 detik, dan potensial deposisi -500 mV.



Gambar 4.28 Voltamogram *stripping* (a) Au *bulk* (b) plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja untuk deteksi arsen (III) 10 µM dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi *scan rate*



Gambar 4.29 Plot respon arus arsen (III) 10 µM dalam larutan HCl 0,1 M terhadap variasi *scan rate* pada (a) Au *bulk* (b) plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja

Nilai arus standar yang dihasilkan dinyatakan dengan Persamaan Randless-Sevcik :

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} ACD^{1/2} \nu^{1/2}$$

dengan n = jumlah elektron

A = luas permukaan elektroda (cm^2)

C = konsentrasi (mol/cm^3)

D = Koefisien difusi (cm^2s^{-1})

v = *scan rate* (V/s)

sehingga nilai arus dihasilkan sebanding akar pangkat dua dari *scan rate*.

Dari Gambar 4.28 dapat dilihat bahwa semakin besar *scan rate* yang digunakan, maka arus yang dihasilkan akan semakin besar karena *scan rate* dapat mempengaruhi ketebalan lapisan difusi. Semakin besar nilai *scan rate*, maka lapisan difusi akan tumbuh lebih dekat dari permukaan elektroda (lapisan difusinya tipis) sehingga transfer elektron ke permukaan elektroda menjadi lebih mudah dan arus yang dihasilkan semakin besar, sedangkan semakin kecil nilai *scan rate*, maka lapisan difusi akan tumbuh lebih jauh dari permukaan elektroda (lapisan difusinya tebal) sehingga transfer elektron ke permukaan elektroda menjadi terhambat dan arus yang dihasilkan semakin kecil.

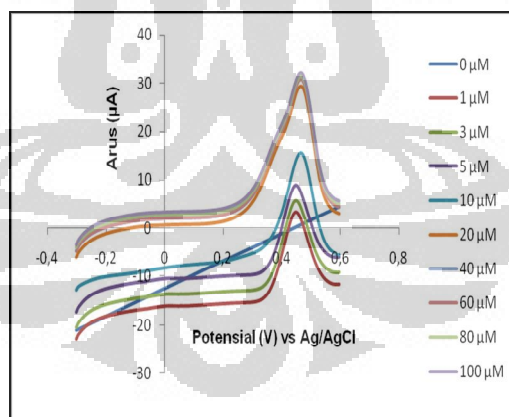
Dari Gambar 4.29 juga terlihat bahwa semakin besar *scan rate*, nilai potensial puncak oksidasi bergeser ke arah yang lebih positif. Ini mengindikasikan bahwa semakin besar *scan rate*, diperlukan potensial yang lebih positif untuk berlangsungnya reaksi oksidasi. Hal ini disebabkan oleh kinetika transfer elektron yang terjadi agak lambat sehingga kesetimbangan tidak terjadi secara cepat.¹

Scan rate yang lambat dapat mengoksidasi dengan baik As^0 yang ada di permukaan elektroda karena waktu kontakannya terhadap analit lama, namun *scan rate* yang terlalu lambat dapat menyebabkan terjadinya reaksi lain dalam matriks

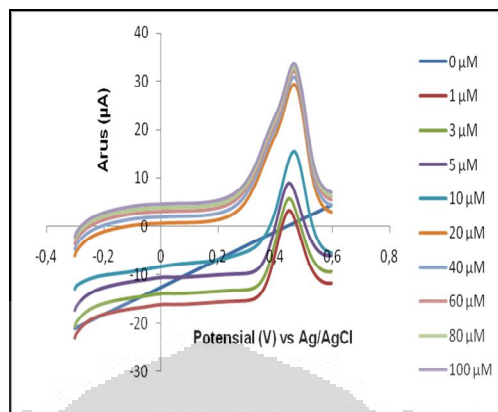
sehingga akan mengganggu proses oksidasi analit. Dengan bertambahnya *scan rate* dapat mengurangi kemungkinan terjadinya reaksi lain di dalam matriks yang dapat mengganggu sinyal yang dihasilkan, namun jika *scan rate* terlalu cepat dapat mengakibatkan proses oksidasi analit menjadi tidak sempurna karena waktu kontak dengan analit terlalu cepat. Oleh karena itu, *scan rate* yang digunakan adalah *scan rate* yang tidak memerlukan terlalu positif untuk terjadinya reaksi oksidasi, namun cukup untuk meminimalisasi gangguan dalam matriks, yaitu 100 mV/s (data lebih lengkap di Lampiran 7 a dan b).

4.4.4.4 Penentuan kurva kalibrasi linier elektroda Au *bulk* dan plastik PVC-AuNP

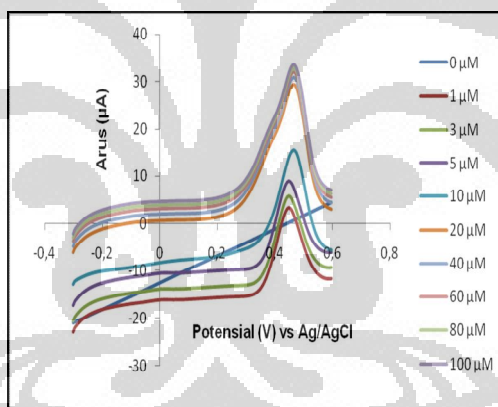
Untuk menentukan hasil kurva kalibrasi linier yang lebih akurat, pengukuran dilakukan sebanyak tiga kali dengan kondisi pengukuran pada rentang potensial -300 mV s.d 600 mV (vs Ag/AgCl) dan kondisi-kondisi optimum yang dicapai, yaitu waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s.



Gambar 4.30 Voltamogram *stripping* Au *bulk* sebagai elektroda kerja respon arus ke-1 untuk deteksi arsen (III) 10 μM dalam larutan HCl dengan variasi konsentrasi arsen (III)



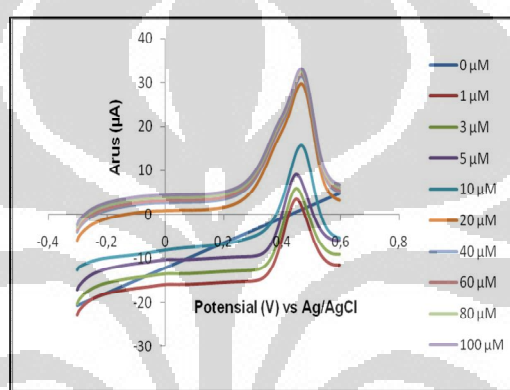
Gambar 4.31 Voltamogram *stripping* Au *bulk* sebagai elektroda kerja respon arus ke-2 untuk deteksi arsen (III) 10 µM dalam larutan HCl dengan variasi konsentrasi arsen (III)



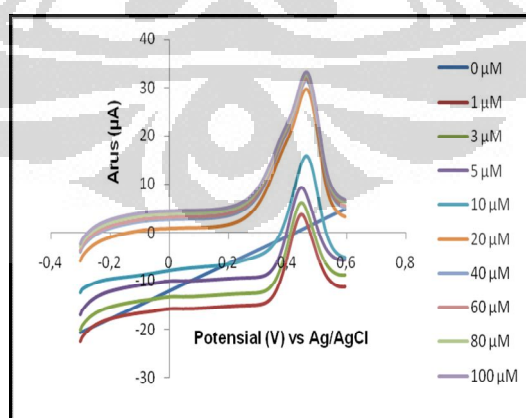
Gambar 4.32 Voltamogram *stripping* Au *bulk* sebagai elektroda kerja respon arus ke-3 untuk deteksi arsen (III) 10 µM dalam larutan HCl dengan variasi konsentrasi arsen (III)

Dari voltamogram *stripping* di atas, didapatkan arus meningkat seiring dengan konsentrasi arsen (III) yang bertambah karena dengan konsentrasi arsen (III) yang bertambah, maka akan semakin banyak jumlah As^{3+} di dalam larutan

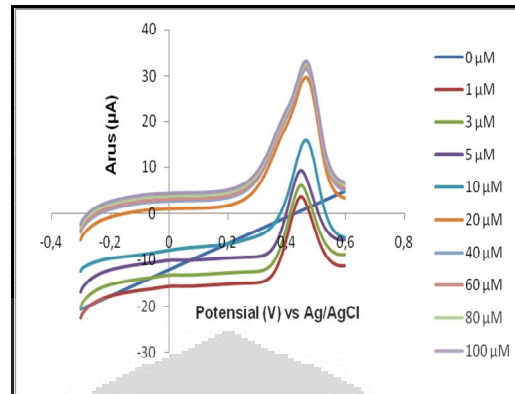
elektrolit HCl 0,1 M yang dapat direduksi menjadi As^0 pada permukaan elektroda saat proses deposisi dan kompleks Au-As yang terbentuk akan semakin banyak. Dengan demikian, semakin banyak pula As^0 yang akan dioksidasi kembali menjadi As^{3+} saat proses *stripping* dan arus pun meningkat. Selanjutnya, dilakukan pendeteksian arsen (III) dengan menggunakan plastik PVC-AuNP untuk mengetahui voltamogram *stripping* yang dihasilkan apabila divariasikan konsentrasi arsen (III).



Gambar 4.33 Voltamogram *stripping* plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja respon arus ke-1 untuk deteksi arsen (III) 10 μM dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi konsentrasi arsen (III)

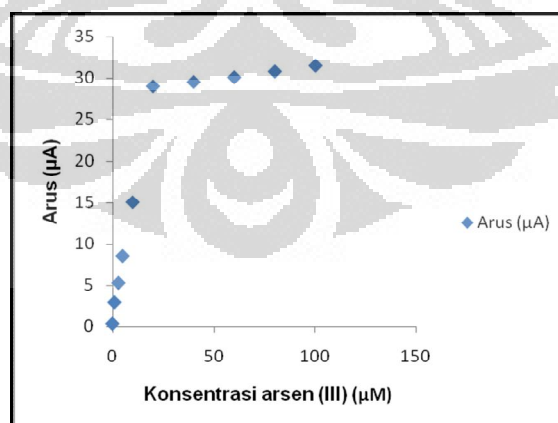


Gambar 4.34 Voltamogram *stripping* plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja respon arus ke-2 untuk deteksi arsen (III) 10 μM dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi konsentrasi arsen (III)

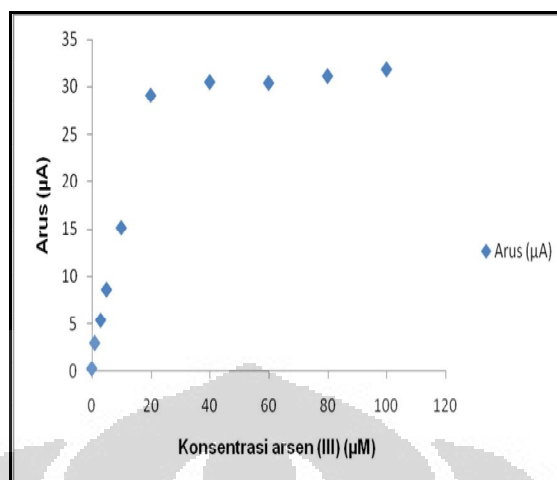


Gambar 4.35 Voltamogram *stripping* plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja respon arus ke-3 untuk deteksi arsen (III) 10 μM dalam larutan HCl 0,1 M dengan variasi konsentrasi arsen (III)

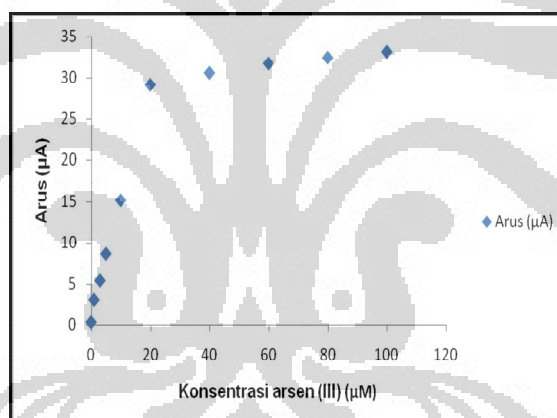
Dari voltamogram *stripping* yang dihasilkan, ternyata tidak jauh berbeda antara respon arus yang dihasilkan dari elektroda Au *bulk* dengan respon arus yang dihasilkan dari elektroda plastik PVC-AuNP. Arus yang dihasilkan meningkat seiring konsentrasi arsen (III) yang bertambah, namun perlu dilakukan plot antara konsentrasi arsen (III) dengan arus yang dihasilkan untuk mengetahui daerah konsentrasi arsen (III) yang memberikan respon arus yang linier.



Gambar 4.36 Plot respon arus arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M ke-1 terhadap variasi konsentrasi arsen (III) pada Au *bulk* sebagai elektroda kerja

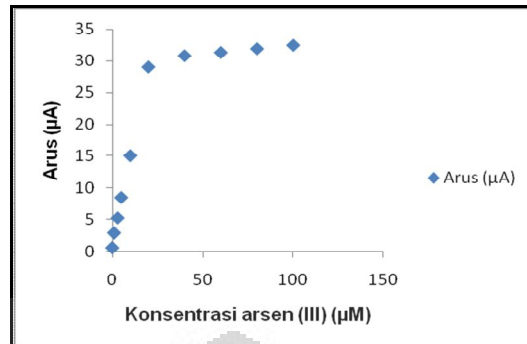


Gambar 4.37 Plot respon arus arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M ke-2 terhadap variasi konsentrasi arsen (III) pada Au *bulk* sebagai elektroda kerja

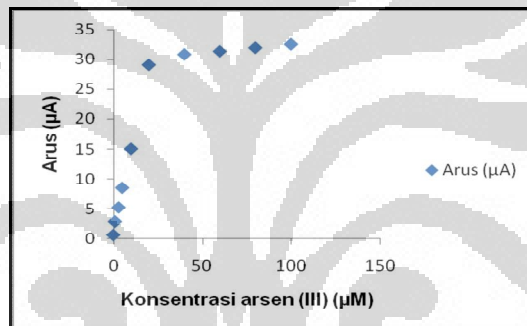


Gambar 4.38 Plot respon arus arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M ke-3 terhadap variasi konsentrasi arsen (III) pada Au *bulk* sebagai elektroda kerja

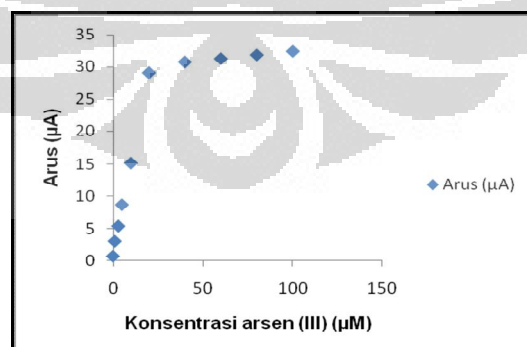
Dari hasil plot arus terhadap konsentrasi arsen (III), didapatkan daerah konsentrasi arsen (III) yang memberikan respon arus linier berada pada rentang konsentrasi 0-20 μM . Di atas konsentrasi 20 μM , sudah tidak lagi terjadi peningkatan arus yang signifikan karena elektroda Au *bulk* telah mengalami penenuhan sehingga tidak dapat menunjukkan respon arus yang akurat (data dan keterangan lebih lengkap di Lampiran 8 a).



Gambar 4.39 Plot respon arus arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M ke-1 terhadap variasi konsentrasi arsen (III) pada plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja

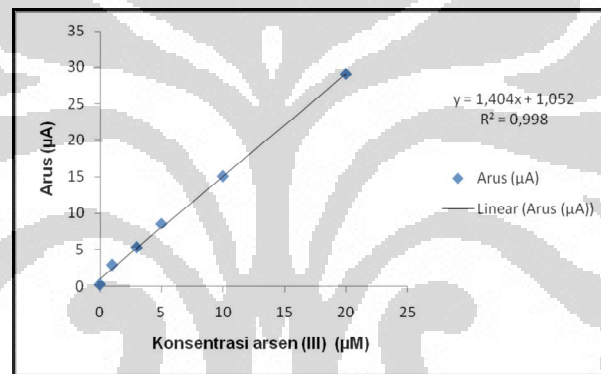


Gambar 4.40 Plot respon arus arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M ke-2 terhadap variasi konsentrasi arsen (III) pada plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja

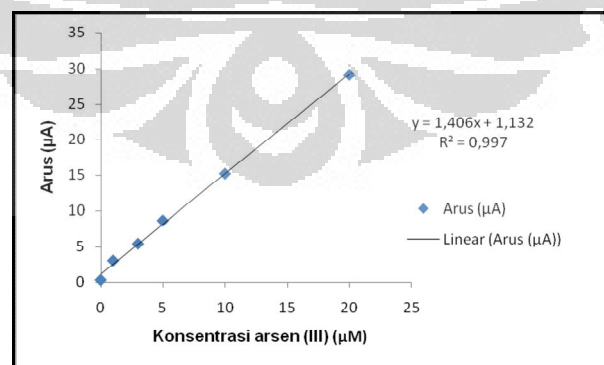


Gambar 4.41 Plot respon arus arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M ke-3 terhadap variasi konsentrasi arsen (III) pada plastik PVC-AuNP sebagai elektroda kerja

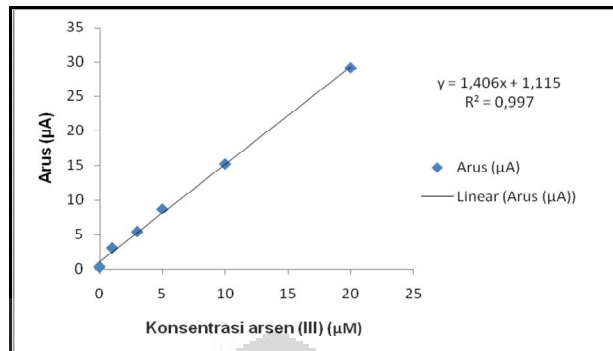
Plastik PVC-AuNP memberikan daerah respon arus linier yang sama dengan daerah respon arus linier pada Au *bulk*, yaitu pada daerah rentang konsentrasi 0-20 μM . Di atas konsentrasi 20 μM , sudah tidak lagi terjadi peningkatan arus yang signifikan karena seluruh nanopartikel emas yang ada pada permukaan elektroda plastik PVC-AuNP telah membentuk kompleks *intermetallic* dengan As^0 secara optimum sehingga elektroda plastik PVC-AuNP mengalami penjuenan (data dan keterangan lebih lengkap di Lampiran 8 c). Selanjutnya, baik hasil respon arus pada elektroda Au *bulk* maupun elektroda plastik PVC-AuNP yang memberikan respon arus linier, dibuat kurva kalibrasi linier untuk menunjukkan keakuratan dan presisi data.



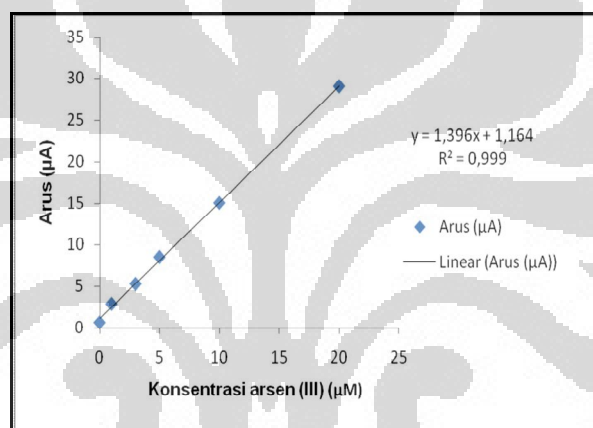
Gambar 4.42 Kurva kalibrasi arsen (III) respon arus ke-1 pada Au *bulk*



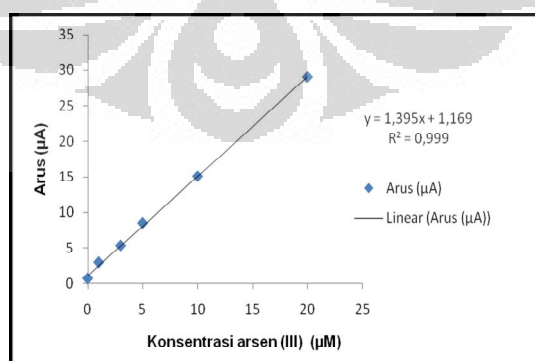
Gambar 4.43 Kurva kalibrasi arsen (III) respon arus ke-2 pada Au *bulk*



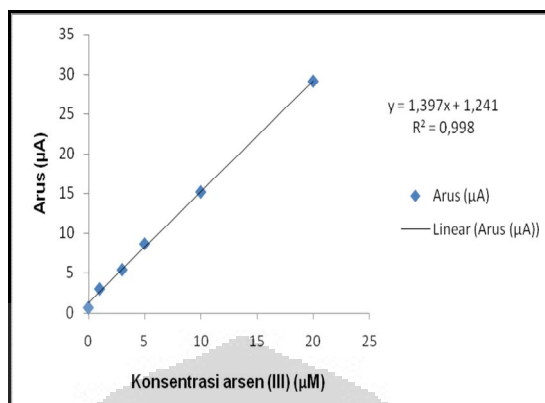
Gambar 4.44 Kurva kalibrasi arsen (III) respon arus ke-3 pada Au *bulk*



Gambar 4.45 Kurva kalibrasi arsen (III) respon arus ke-1 pada plastik PVC AuNP



Gambar 4.46 Kurva kalibrasi arsen (III) respon arus ke-2 pada plastik PVC-AuNP



Gambar 4.47 Kurva kalibrasi arsen (III) respon arus ke-3 pada plastik PVC-AuNP

Dari hasil kurva-kurva kalibrasi linier di atas, menunjukkan tingkat keakuratan dan presisi yang tinggi pada daerah konsentrasi arsen (III) 0-20 μM . Hal ini merepresentasikan bahwa elektroda Au *bulk* dan plastik PVC-AuNP memberikan respon arus yang linier pada konsentrasi arsen (III) 0–20 μM .

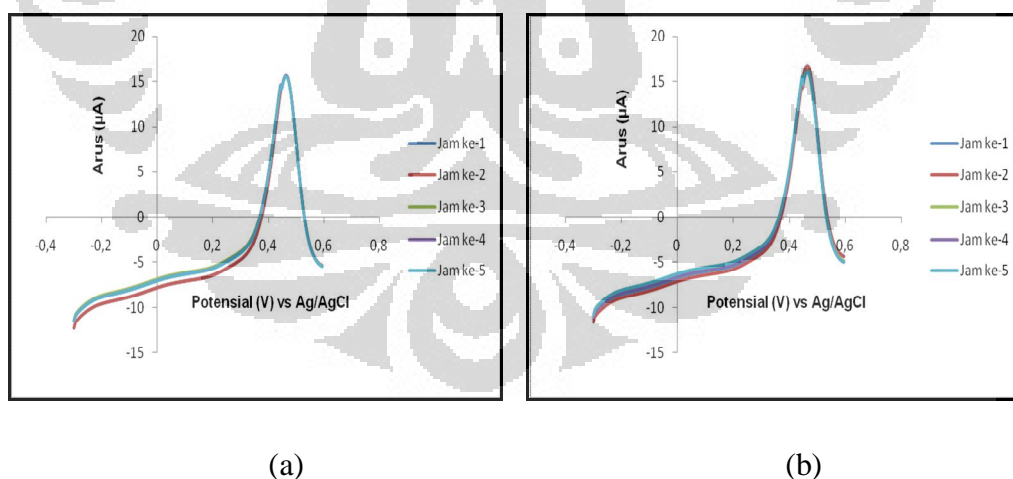
4.4.4.5 Penentuan batas deteksi elektroda Au *bulk* dan plastik PVC-AuNP

Batas deteksi atau yang disebut LOD (*Limit of Detection*) ditentukan untuk mengetahui kadar minimum arsen (III) yang dapat terdeteksi oleh elektroda Au *bulk* dan plastik PVC-AuNP. Penentuan batas deteksi elektroda Au *bulk* dan plastik PVC-AuNP dilakukan terhadap konsentrasi arsen (III) yang memberikan respon arus yang linier. Pengukuran respon arus dilakukan sebanyak tiga kali pengulangan. Pengukuran dilakukan pada kisaran potensial -300 mV s.d 600 mV (vs Ag/AgCl), waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s.

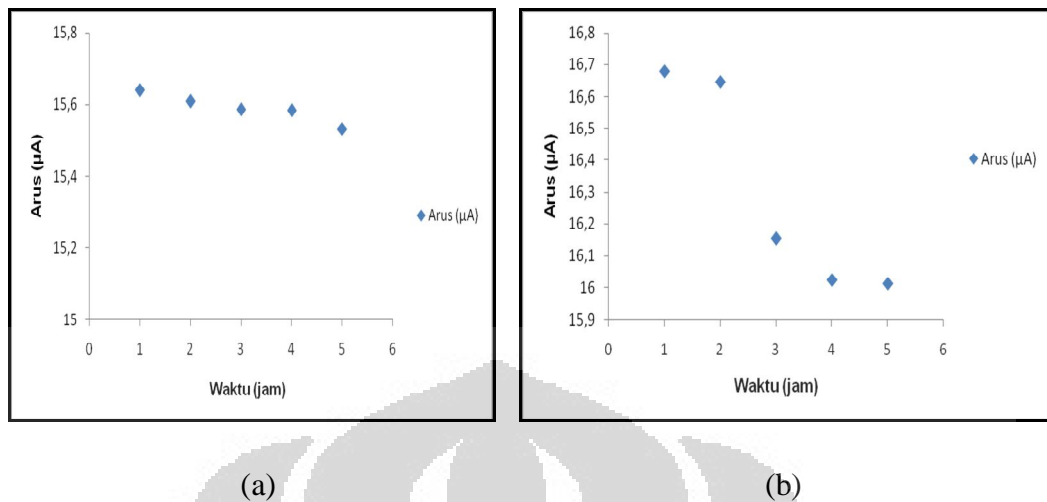
LOD ditentukan dari nilai respon arus rata-rata yang dihasilkan oleh elektroda Au *bulk* dan elektroda plastik PVC-AuNP terhadap konsentrasi arsen (III) yang memberikan daerah respon arus linier (0-20 μM). Berdasarkan perhitungan pada Lampiran 8 b dan d, didapatkan nilai LOD untuk elektroda Au *bulk* sebesar 1,12611 μM (84,45825 ppb) dan untuk elektroda plastik PVC-AuNP sebesar 0,9503 μM (71,2725 ppb). Jadi, elektroda Au *bulk* mampu mendeteksi arsen (III) dengan kadar terendah 84,45825 ppb, sedangkan elektroda plastik PVC-AuNP mampu mendeteksi arsen (III) dengan kadar terendah 71,2725 ppb.

4.4.4.6 Pengujian kestabilan kinerja elektroda Au *bulk* dan plastik PVC-AuNP

Kestabilan elektroda Au *bulk* dan plastik PVC-AuNP diketahui dengan mengamati respon arus yang dihasilkan terhadap pengukuran arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M selama lima hari. Pengukuran dilakukan pada kisaran potensial -300 mV s.d 600 mV (vs Ag/AgCl), waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s.

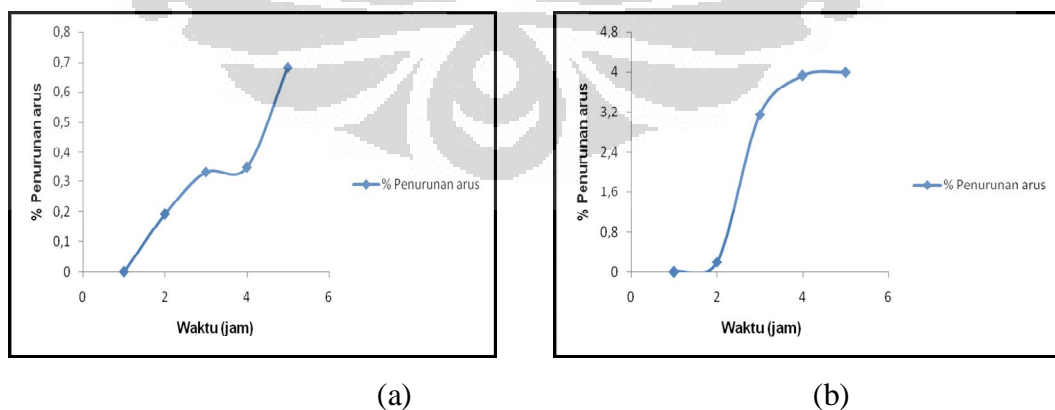


Gambar 4.48 Voltamogram *stripping* kestabilan elektroda (a) Au *bulk*
(b) plastik PVC-AuNP dalam arsen (III) 10 μM



Gambar 4.49 Plot respon arus arsen (III) 10 μM terhadap waktu pengukuran kestabilan elektroda (a) Au *bulk* (b) plastik PVC-AuNP

Dari hasil gambar-gambar di atas, dapat diamati bahwa kestabilan kinerja plastik PVC-AuNP dalam menghasilkan respon arus menurun pada jam ke-3 pengukuran. Hal ini menunjukkan bahwa kestabilan kinerja elektroda plastik PVC-AuNP sebagai sensor elektrokimia arsen (III) lebih rendah daripada kestabilan kinerja elektroda Au *bulk*. Untuk lebih memperjelas hasil kestabilan kinerja elektroda Au *bulk* dan plastik PVC-AuNP, dibuat kurva antara % penurunan arus terhadap waktu pengukuran, seperti gambar di bawah ini.



Gambar 4.50 Kurva % penurunan respon arus arsen (III) 10 μM terhadap waktu pengukuran kestabilan elektroda (a) Au *bulk* (b) plastik PVC-AuNP

Dari hasil kurva % penurunan respon arus di atas, dapat diketahui bahwa selama lima jam pengukuran berlangsung, terjadi penurunan arus yang menunjukkan bahwa kemampuan elektroda Au *bulk* dan plastik PVC-AuNP dalam mengkompleks As^0 semakin turun. Pada Gambar 4.50 a dan b, teramati bahwa respon arus arsen (III) pada Au *bulk* menurun meskipun tidak signifikan, sedangkan respon arus arsen (III) pada plastik PVC-AuNP menurun secara signifikan pada jam ke-3 pengukuran (data lebih lengkap di Lampiran 9 a dan b). Hal ini dapat terjadi karena adanya kemudahan nanopartikel emas untuk lepas dari permukaan plastik PVC sehingga kemampuan katalitiknya terhadap As^{3+} semakin berkurang. Turunnya kinerja plastik PVC-AuNP ini karena interaksi yang lemah antara nanopartikel emas dengan plastik PVC sehingga semua hasil penelitian ini menunjukkan bahwa hasil data aplikasi plastik PVC-AuNP sebagai sensor arsen (III) mendekati hasil data elektroda Au *bulk* sebagai elektroda kerja standar meskipun kestabilan kinerja plastik PVC-AuNP dalam menghasilkan respon arus lebih rendah daripada kestabilan kinerja elektroda Au *bulk*.

BAB V

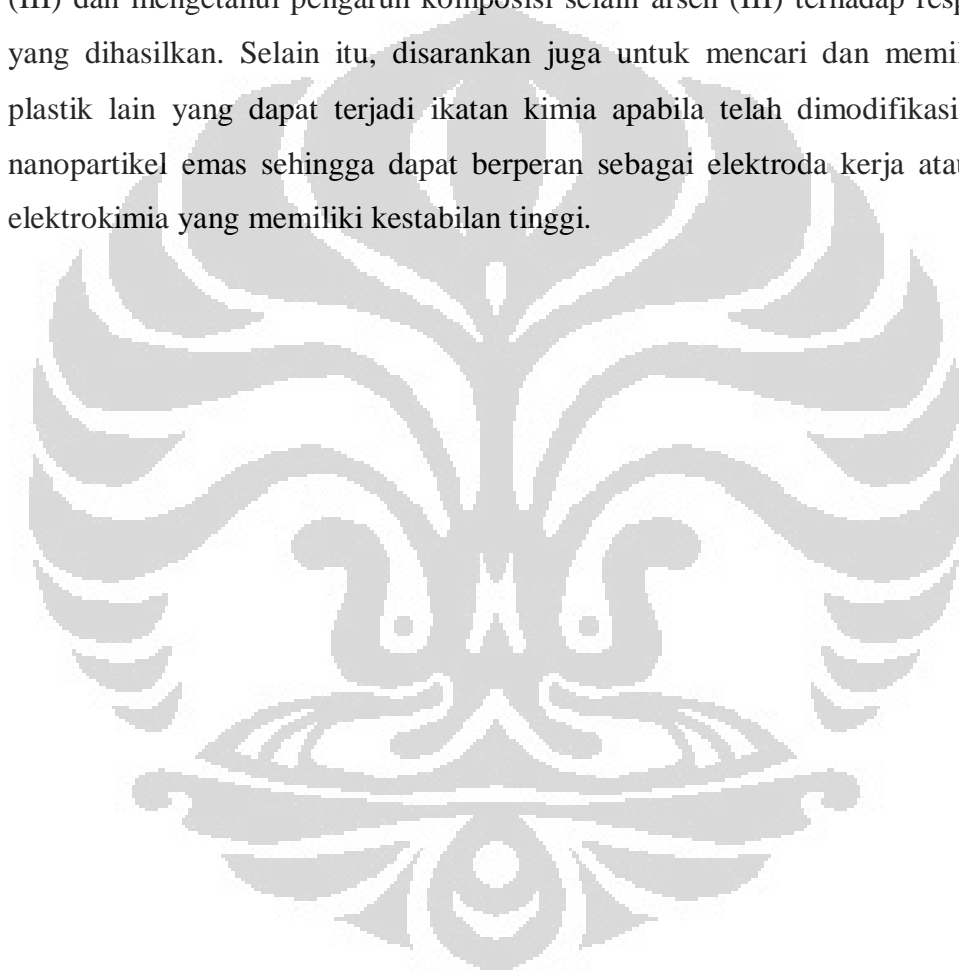
KESIMPULAN DAN SARAN

4.1 Kesimpulan

1. Nanopartikel emas yang distabilkan 6-merkaptopurin telah berhasil disintesis dengan distribusi ukuran diameter 1,0 nm s.d 2,8 nm dan diameter rata-ratanya pada ukuran $1,3 \pm 0,3$ nm.
2. Nanopartikel emas dapat digunakan untuk memodifikasi permukaan plastik PVC menjadi plastik PVC-AuNP.
3. Kondisi optimum plastik PVC-AuNP sebagai sensor arsen (III) dicapai pada waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s. Hal ini selaras dengan hasil pengukuran sensor arsen (III) dengan menggunakan Au *bulk* sebagai elektroda kerja standar.
4. Kelinieran respon arus terhadap konsentrasi arsen (III) pada elektroda plastik PVC-AuNP dan Au *bulk* berada pada rentang konsentrasi 0 s.d 20 μM , dengan masing-masing nilai batas deteksi (LOD) dalam mendeteksi arsen (III) sebesar 71,2725 ppb dan 84,45825 ppb.
5. Kestabilan kinerja plastik PVC-AuNP sebagai sensor elektrokimia arsen (III) menurun pada jam ke-3 pengukuran sehingga secara keseluruhan, kestabilan kinerja plastik PVC-AuNP dalam menghasilkan respon arus untuk deteksi arsen (III) yang akurat lebih rendah daripada kestabilan kinerja elektroda Au *bulk*.

4.2 Saran

Untuk penelitian selanjutnya, disarankan proses deteksi arsen (III) secara elektrokimia dengan menggunakan plastik PVC-AuNP ini dapat dicoba diaplikasikan sebagai sensor analit nyata di alam yang mengandung komposisi arsen (III) dan selain arsen (III) untuk mengidentifikasi adanya komposisi arsen (III) dan mengetahui pengaruh komposisi selain arsen (III) terhadap respon arus yang dihasilkan. Selain itu, disarankan juga untuk mencari dan memilih jenis plastik lain yang dapat terjadi ikatan kimia apabila telah dimodifikasi dengan nanopartikel emas sehingga dapat berperan sebagai elektroda kerja atau sensor elektrokimia yang memiliki kestabilan tinggi.



DAFTAR PUSTAKA

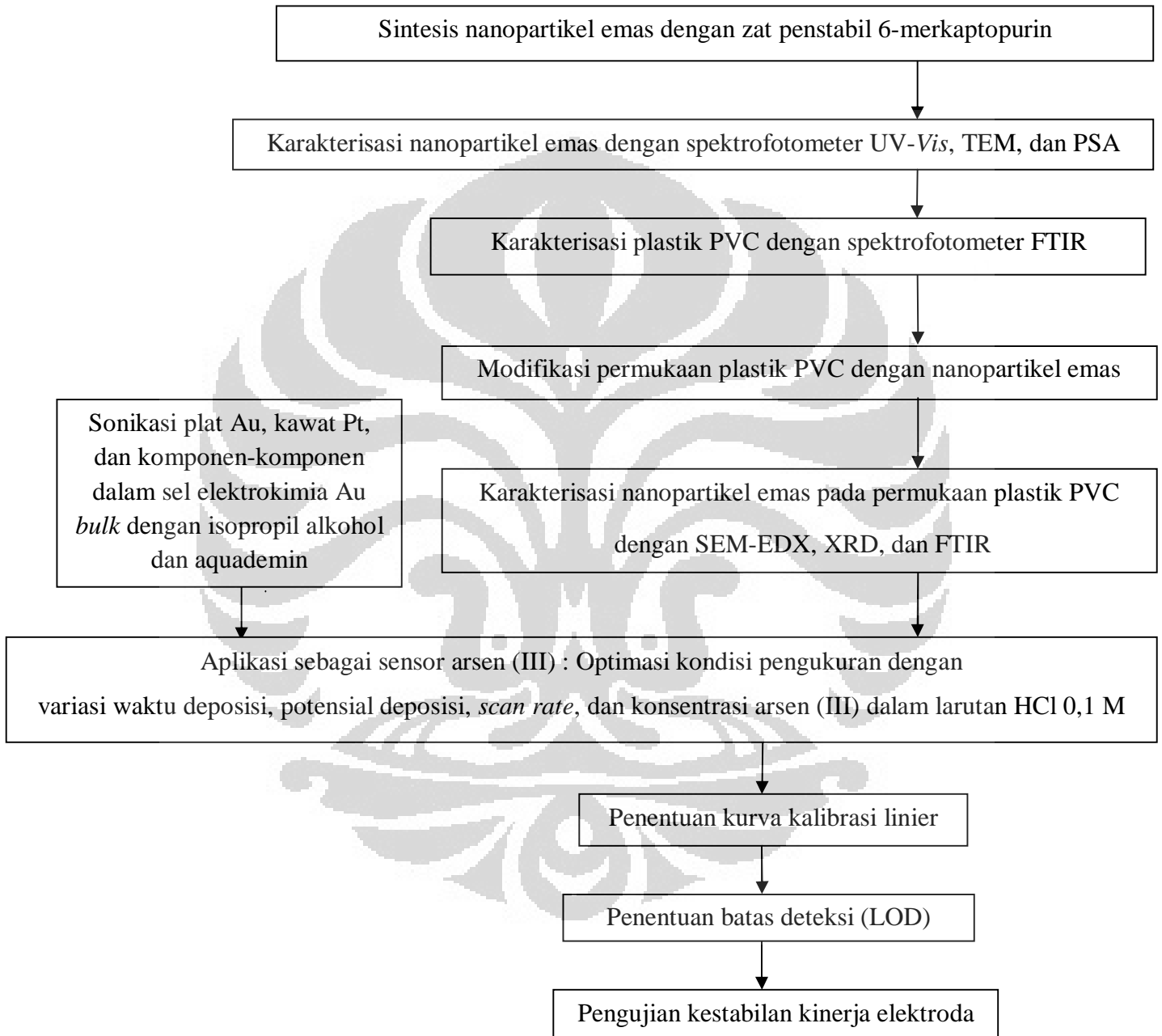
1. Wijaya,Lany.*Modifikasi Karbon dengan Nanopartikel Emas dan Aplikasinya sebagai Sensor Arsen (III)*.Depok:Departemen Kimia FMIPA UI,2007.
2. Al-Nakib,et.al."Arsenic Detection by Nanogold."*Polymer Science*,(2007):1306-1311.
3. Ehsan,Majid,et.al."Electrochemical Determination of Arsenite Using a Gold Nanoparticle Modified Glassy Carbon Electrode and Flow Analysis."*Anal Chem*,(2006):762-769.
4. Forsberg, Gustaf,et.al."Determination of Arsenic by Anodic Stripping Voltammetry and Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry."*Anal Chem*, (1975):1586-1591.
5. Hua,Chi.,et.al."Automated Determination of Total Arsenic in Sea Water by Flow Constant-Current Stripping Analysis with Gold Fibre Electrodes."*Anal Chem*,(1987):201,263-268.
6. Kopanica,M and L. Novotny."Determination of Traces of Arsenic (III) by Anodic Stripping Voltammetry in Solutions, Natural Water, and Biological Material."*Anal Chem*,(1998):368,211-218.
7. Hartomo,Anton J.,*Penuntun Analisis Polimer Aktual*.Yogyakarta:Andy Offset,1995,205.
8. Fahrner,W.R.*Nanotechnology and Nanoelectronics, Materials, Devices, Measurement Techniques*.Berlin:Springer-Verlag Berlin Hiedelberg,2004,109-117.

9. Fendler, Janos H. *Nanoparticles and Nanostructure Films*. New York: John Willey & Sons, 1997, 53-58.
10. Yulizar, Yoki. *KSK Fisik IV : Kimia Nanopartikel Logam*. Depok: Departemen Kimia FMIPA UI, 2004, 1-23.
11. 6-Merkaptopurin
[www.google.co.id/MSDS Merkaptopurine](http://www.google.co.id/MSDS_Merkaptopurine) (14 Agustus 2011, pk.19.00).
12. Plastik
www.google.co.id/simbol+plastik (12 Juli 2011, pk.03.45).
13. Cowd, M.A. *Kimia Polimer* (Alih bahasa: Harry Firman). Bandung: Penerbit ITB, 1991, 56.
14. Natrium metaarsenit atau arsen (III)
[www.google.co.id/MSDS natrium metaarsenit](http://www.google.co.id/MSDS_natrium_metaarsenit) (14 Agustus 2011, pk.19.10).
15. Wibowo, Rahmat. *Power Point Biosensor*. Depok: Kimia FMIPA UI, 2007.
16. Bard, Allen J. dan Faulkner, Larry R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. USA: John Willey & Sons, 2006, 1-255.
17. Gosser K., David. *Cyclic Voltammetry Simulation and Analysis of Reaction Mechanism*. Canada: John Willey & Sons, 1993, 27-51.
18. *Linear Sweep Stripping Voltammetry*
en.wikipedia.org/wiki/Linear_sweep_voltammetry (12 Juli 2011, pk.04.30).
19. Sunardi. *Analisa Instrumentasi*. Depok: Departemen Kimia FMIPA UI, 2010, 16-41.
20. Yulizar, Yoki. *Diktat Kuliah Teknik Pengukuran Spesies Permukaan/Antarmuka*. Depok: Departemen Kimia FMIPA UI, 2005, 85-88.

21. *Particle Size Analyzer (PSA)*
[www.particle-size-analyzer.com/particle size analyzer](http://www.particle-size-analyzer.com/particle%20size%20analyzer)
(14 Agustus 2011,pk.19.30).
22. Dien,Sherly.*Modifikasi Permukaan Plastik Menggunakan Nanopartikel Au dan Studi Aplikasinya sebagai Sensor Oksigen*.Depok:Departemen Kimia FMIPA UI,2011.
23. Brust,Mathias,et.al."Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a Two-Phase Liquid-Liquid System." *Chem Commun*,(1994):801-802.
24. Atkins,P.W.*Physical Chemistry Sixth Edition*.New York:Oxford University Press,1998,506-507.
25. Shriver, D.F.*Inorganic Chemistry Third Edition*.New York:Oxford University Press,1999,168.
26. Nakanishi,Koji.*Infrared Absorption Spectroscopy Practical*.Tokyo:Nonkodo Company Limited,1962,20,38,54-57.
27. Greenwood, N.N.*Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds Volume 6*.London:Royal Society of Chemistry,1974,350.

LAMPIRAN

Lampiran 1. Skema kerja penelitian



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

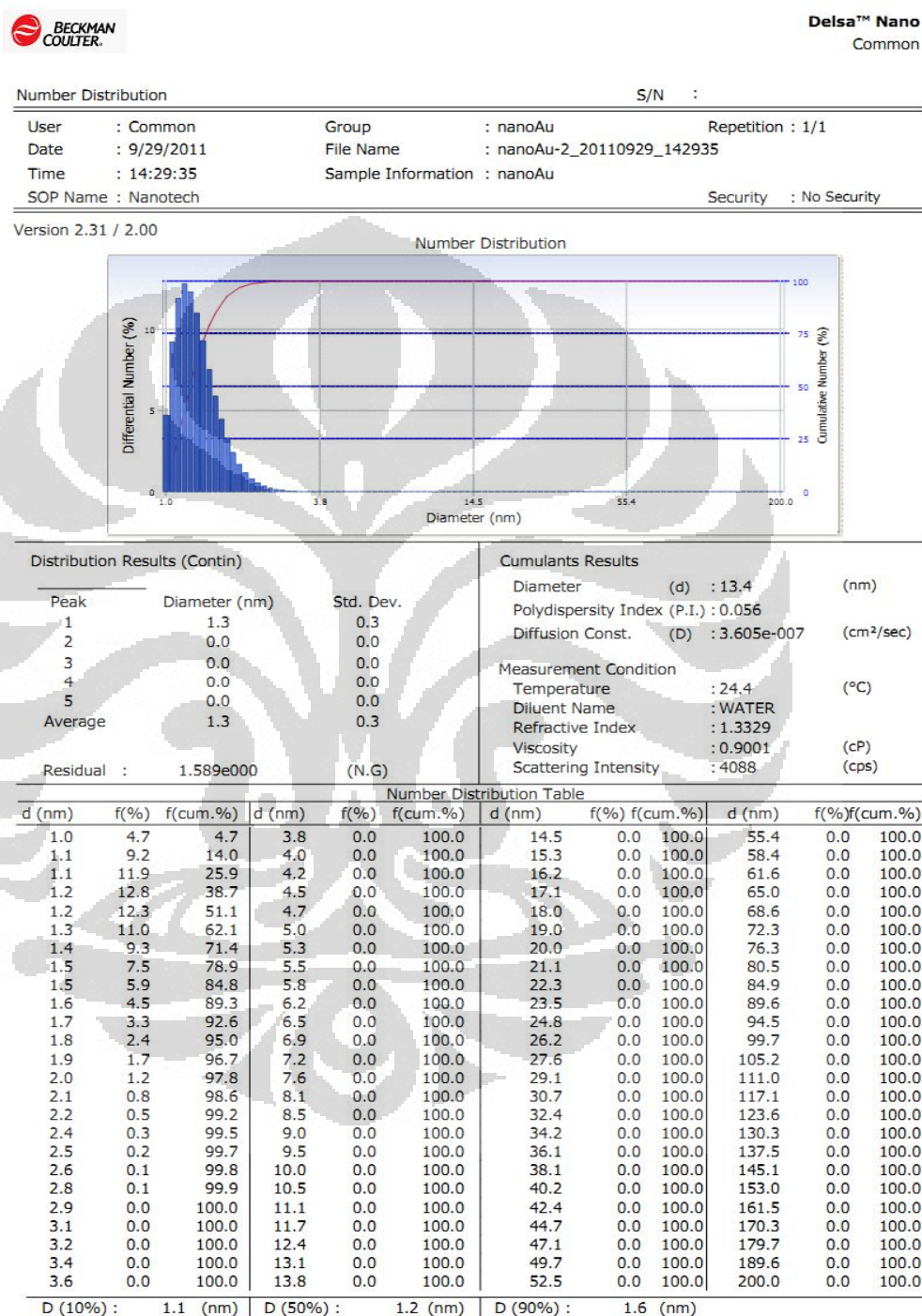
a. Data kestabilan absorbansi maksimum nanopartikel emas terhadap waktu

Waktu (jam)	Absorbansi maksimum
24	0,724
96	0,685
120	0,685
144	0,685

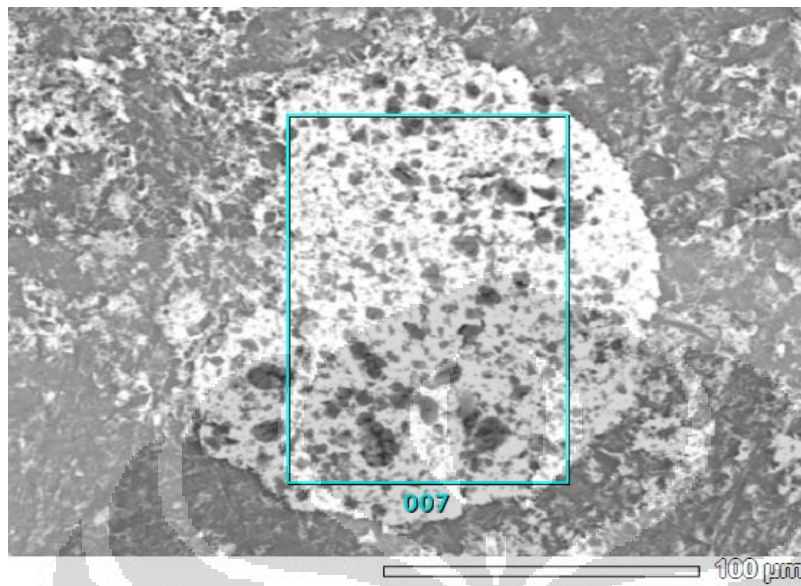
b. Data kestabilan λ maksimum nanopartikel emas terhadap waktu

Waktu (jam)	λ maksimum
24	478
96	480
120	480
144	480

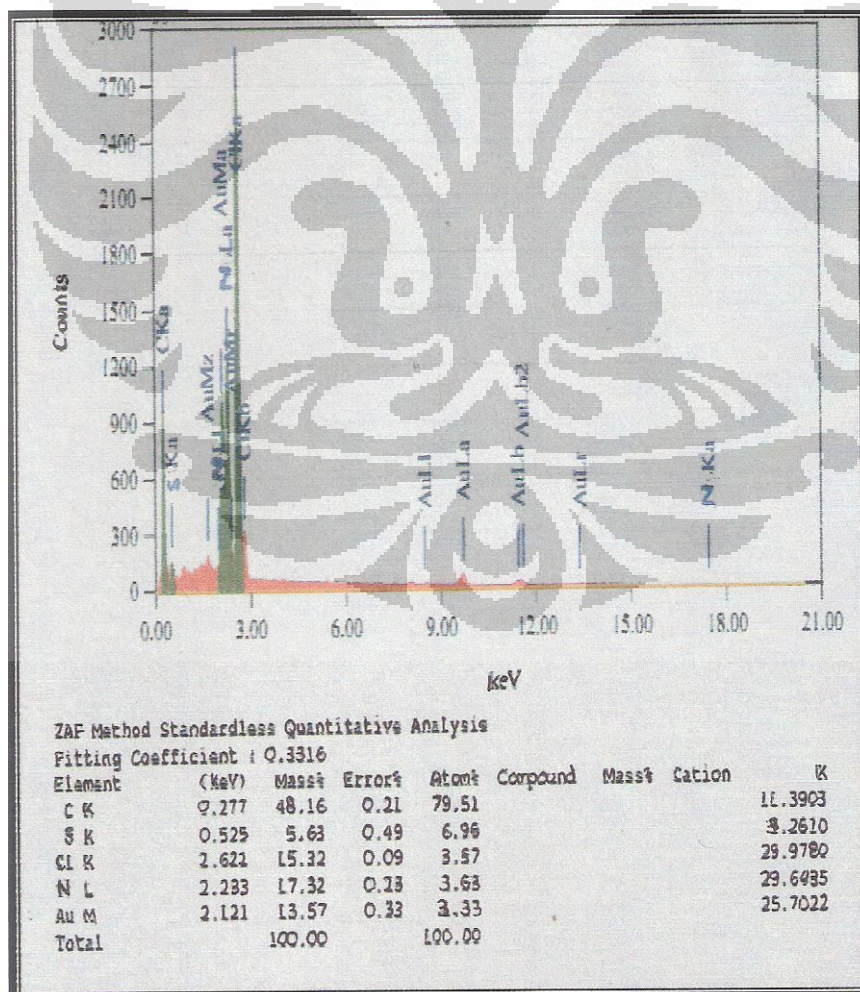
Lampiran 3. Hasil data karakterisasi nanopartikel emas dengan PSA



Lampiran 4. Hasil data karakterisasi plastik PVC-AuNP dengan SEM-EDX



Title : IMG1
 Instrument : 6510 (LA)
 Volt : 20.00 kV
 Mag. : x 500
 Date : 2011/10/04
 Pixel : 512 x 384



Lampiran 5. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi waktu deposisia. Elektroda Au-*bulk*

Waktu deposisi (detik)	Arus (μA)
60	44,69875
180	44,74625
240	41,97125
300	41,27562
360	37,6225
420	36,2375
480	32,65437

b. Elektroda plastik PVC-AuNP

Waktu deposisi (detik)	Arus (μA)
60	29,60312
180	33,10535
240	32,60215
300	32,30137
360	31,90212
420	31,40511
480	30,60719

Lampiran 6. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi potensial deposisia. Elektroda Au *bulk*

Potensial deposisi (mV)	Arus (μA)
-100	25,60312
-200	25,35187
-300	24,94187
-400	25,11062
-500	26,28687
-600	23,72437

b. Elektroda plastik PVC-AuNP

Potensial deposisi (mV)	Arus (μA)
-100	17,90135
-200	18,10327
-300	18,50178
-400	19,10289
-500	19,50989
-600	17,60113

Lampiran 7. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi *scan rate*a. Elektroda Au *bulk*

<i>Scan rate</i> (mV/s)	Arus (μ A)
20	43,71312
40	43,73875
100	44,74625
200	44,69875

b. Elektroda plastik PVC-AuNP

<i>Scan rate</i> (mV/s)	Arus (μ A)
20	41,71317
40	43,71715
100	46,91789
200	44,91898

Lampiran 8. Data tinggi arus penentuan kurva kalibrasi linier dan penentuan

Limit of Detection (LOD) elektroda Au *bulk* dan plastik PVC-AuNP

a. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi konsentrasi arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M pada Au *bulk* (standar)

Konsentrasi arsen (III) (μM)	Arus ke-1 (μA)	Arus ke-2 (μA)	Arus ke-3 (μA)	Arus rata-rata (μA)	Standar deviasi
0	0,29690	0,29690	0,27643	0,29008	0,01204
1	2,90547	3,02122	3,00548	2,97739	0,06277
3	5,27935	5,39591	5,37936	5,35154	0,06025
5	8,52435	8,64010	8,62436	8,59627	0,06025
10	15,05497	15,17072	15,15498	15,12689	0,06025
20	29,01997	29,13135	29,11561	29,08898	0,06025
40	29,55516	30,55498	30,57773	30,22929	0,58392
60	30,13325	30,45087	31,71452	30,76621	0,83288
80	30,83200	31,16977	32,43382	31,47853	0,84437
100	31,53075	31,88000	33,14717	32,18597	0,86909

b. Penentuan *Limit of Detection (LOD)* pada Au *bulk*

Daerah kelinieran respon arus terhadap konsentrasi arsen (III)

Konsentrasi arsen (III) (μM) dalam larutan HCl	Arus rata-rata (μA)
0	0,29008
1	2,97739
3	5,35154
5	8,59627
10	15,12689
20	29,08898

Daerah kelinieran respon arus diplot terhadap konsentrasi arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M, maka didapatkan persamaan garis $y = 1,40589 x + 1,10021$

x_i	y_i	x_i^2	y_i	$(y_i - \bar{y})^2$
0	0,29008	0	1,10021	0,65631
1	2,97739	1	2,5061	0,22114
3	5,35144	9	5,31788	0,00113
5	8,59627	25	8,12966	0,21772
10	15,12689	100	15,15911	0,00104
20	29,08898	400	29,21801	0,01665
Jumlah	61,43105	535	61,43097	1,11399

Keterangan :

x_i : Konsentrasi arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M

y_i : Arus yang dihasilkan

\bar{y}_i : Nilai y pada persamaan garis linier $y = 1,40589 x + 1,10021$

$$\text{Standar deviasi} = \sqrt{\frac{1,11399}{4}}$$

$$= 0,52773$$

$$\text{LOD} = 3 \times \text{standar deviasi}$$

nilai *slope*

$$= \frac{3 \times 0,52773}{1,40589}$$

1,40589

$$= 1,12611 \mu\text{M}$$

$$= 84,45825 \text{ ppb}$$

c. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi konsentrasi arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M pada plastik PVC-AuNP

Konsentrasi arsen (III) (μM)	Arus ke-1 (μA)	Arus ke-2 (μA)	Arus ke-3 (μA)	Arus rata-rata (μA)	Standar deviasi
0	0,65049	0,66584	0,67644	0,66426	0,01305
1	2,90537	2,90547	3,00756	2,92947	0,01910
3	5,27935	5,27935	5,37935	5,31268	0,05771
5	8,52435	8,52435	8,62435	8,55768	0,05771
10	15,05497	15,05947	15,15497	15,08980	0,05775
20	29,01997	29,25413	29,01997	29,09802	0,13519
40	31,46383	31,46494	31,46514	31,46463	0,00071
60	31,97963	31,98290	31,98303	31,98185	0,00193
80	32,57813	32,57160	32,57203	32,57392	0,00365
100	33,13611	33,15149	33,15198	33,14653	0,02059

d. Penentuan *Limit of Detection* (LOD) pada plastik PVC-AuNP

Daerah kelinieran respon arus terhadap konsentrasi arsen (III)

Konsentrasi arsen (III) (μM) dalam larutan HCl	Arus rata-rata (μA)
0	0,66426
1	2,92947
3	5,31268
5	8,55768
10	15,08980
20	29,09802

Daerah kelinieran respon arus diplot terhadap konsentrasi arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M, maka didapatkan persamaan garis $y = 1,39885 x + 1,18278$

xi	yi	xi ²	yi	(yi-yi) ²
0	0,66426	0	1,18278	0,26886
1	2,92947	1	2,58163	0,12099
3	5,31268	9	5,37933	0,00444
5	8,55768	25	8,17703	0,38065
10	15,0898	100	15,17128	0,00664
20	29,09802	400	29,15978	0,00381
Jumlah	61,65191	535	61,65183	0,78539

Keterangan :

xi : Konsentrasi arsen (III) dalam larutan HCl 0,1 M

yi : Arus yang dihasilkan

yi : Nilai y pada persamaan garis linier $y = 1,39885 x + 1,18278$

$$\text{Standar deviasi} = \sqrt{\frac{0,78539}{4}}$$

$$= 0,44311$$

LOD = $\frac{3 \times \text{standar deviasi}}{\text{nilai slope}}$

$$= \frac{3 \times 0,44311}{1,39885}$$

$$= 0,9503 \mu\text{M}$$

$$= 71,2725 \text{ ppb}$$

Lampiran 9. Data tinggi arus pengujian kestabilan kinerja elektroda

a. Elektroda Au *bulk*

Waktu	Arus (μA)	% penurunan arus
Jam ke-1	15,63882	0
Jam ke-2	15,60882	0,19183
Jam ke-3	15,58693	0,33180
Jam ke-4	15,58429	0,34868
Jam ke-5	15,53208	0,68253

b. Elektroda plastik PVC-AuNP

Waktu	Arus (μA)	% penurunan arus
Jam ke-1	16,67882	0
Jam ke-2	16,64512	0,20206
Jam ke-3	16,15428	3,14495
Jam ke-4	16,02409	3,92552
Jam ke-5	16,01229	3,99641