



UNIVERSITAS INDONESIA

**NANOPARTIKEL PERAK TERMODIFIKASI L-SISTEIN
SEBAGAI INDIKATOR WARNA UNTUK LOGAM
PENCEMAR PADA SAMPEL IKAN TONGKOL
(*Euthynnus affinis*)**

SKRIPSI

**ILMA NAFIA
0806315616**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI FARMASI
DEPOK
JULI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

**NANOPARTIKEL PERAK TERMODIFIKASI L-SISTEIN
SEBAGAI INDIKATOR WARNA UNTUK LOGAM
PENCEMAR PADA SAMPEL IKAN TONGKOL
(*Euthynnus affinis*)**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana farmasi

**ILMA NAFIA
0806315616**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI FARMASI
DEPOK
JULI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN BEBAS PLAGIARISME

Saya yang bertanda tangan di bawah ini dengan sebenarnya menyatakan bahwa skripsi ini saya susun tanpa tindakan plagiarisme sesuai dengan peraturan yang berlaku di Universitas Indonesia.

Jika dikemudian hari ternyata saya melakukan plagiarisme, saya akan bertanggung jawab sepenuhnya dan menerima sanksi yang dijatuhkan oleh Universitas Indonesia kepada saya.

Depok, 5 Juli 2012



Ilma Nafia

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Ilma Nafia
NPM : 0806315616
Tanda Tangan : 
Tanggal : 5 Juli 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Ilma Nafia
NPM : 0806315616
Program Studi : S1 Reguler Farmasi
Judul Skripsi : Nanopartikel Perak Termodifikasi L-Sistein sebagai Indikator Warna untuk Logam Pencemar pada Sampel Ikan Tongkol (*Euthynnus affinis*)

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Dr. Ing. Cuk Imawan ()
Pembimbing II : Dr. Rani Sauriasari S.Si, Apt., M.Sc ()
Penguji I : Dr. Harmita, Apt ()
Penguji II : Dr. Herman Suryadi, M.S ()

Ditetapkan di : Depok
Tanggal : 9 Juli 2012

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat Allah SWT yang telah melimpahkan karunia, nikmat kesehatan dan kesempatan kepada kita semua, sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi tugas akhir.

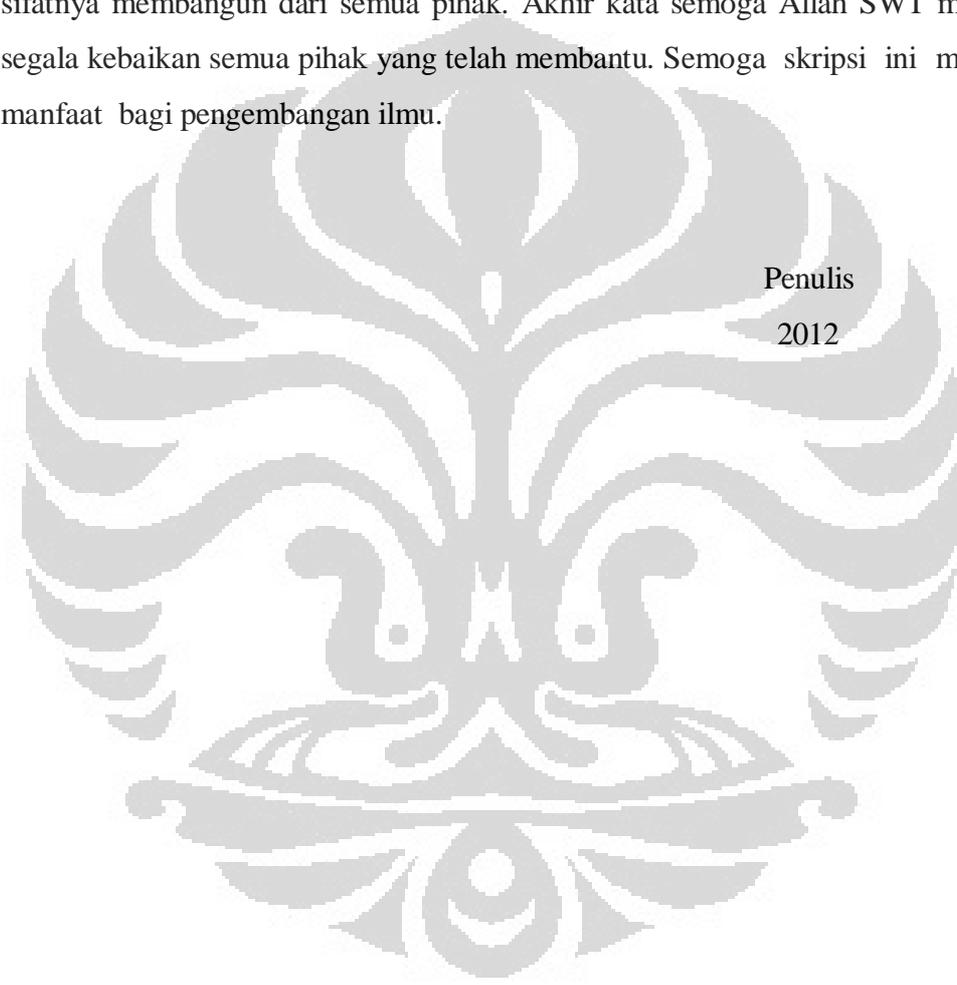
Shalawat dan salam tak henti-hentinya penulis kirimkan kepada Rasulullah SAW, yang telah mengajarkan kebaikan kepada umat manusia, membawa ke alam yang penuh dengan cahaya ilmu.

Penelitian ini memberikan banyak pelajaran kepada penulis, memberikan pengalaman baik suka maupun duka. Dalam pelaksanaannya, penulis banyak mendapatkan bantuan dari berbagai pihak baik dorongan moril maupun bantuan langsung, sehingga perkenankan rasa terima kasih penulis haturkan pada kepada:

- (1) Bapak Dr. Cuk Imawan selaku pembimbing I dan Ibu Dr. Rani Sauriasari S.Si, Apt., M.Sc selaku Pembimbing II, yang telah memberikan kesempatan kepada penulis untuk bergabung dengan penelitian beliau dan dengan penuh kesabaran membimbing serta membina penulis untuk menyelesaikan skripsi ini;
- (2) Bapak Dr. Arry Yanuar, M.Si. selaku pembimbing akademis, yang telah membimbing penulis dari awal hingga akhir masa perkuliahan;
- (3) Dosen-dosen Farmasi UI yang telah mengajarkan ilmu yang bermanfaat kepada penulis dan pegawai Farmasi UI yang telah membantu penulis dalam penyediaan sarana dan prasarana kuliah;
- (4) Windri Handayani, S.Si. atas kerja sama, saran, serta bantuannya selama penelitian;
- (5) Dosen-dosen dan pegawai jurusan Biologi FMIPA UI yang sangat banyak membantu penulis dalam melaksanakan penelitian;
- (6) Teman seperjuangan nanopartikel perak: Dita, Suci, dan Irfan yang telah menjadi tempat berbagi keluh kesah dan suka duka selama penelitian, serta tim nanopartikel regional fisika: Salas, Gandhi, dan Soleh yang turut meramaikan laboratorium Fisiologi Tumbuhan;

- (7) Ayah dan bunda tercinta beserta adik-adik penulis yang selalu memberikan kasih sayang serta dukungan material dan moral; dan
- (8) Semua pihak yang ikut membantu dalam penyelesaian skripsi ini baik secara langsung maupun tidak langsung.

Menyadari keterbatasan pengalaman dan kemampuan yang penulis miliki, sudah tentu terdapat kekurangan dalam penulisan skripsi ini serta kemungkinan jauh dari sempurna, untuk itu penulis tidak menutup diri dari segala saran dan kritik yang sifatnya membangun dari semua pihak. Akhir kata semoga Allah SWT membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga skripsi ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu.



Penulis
2012

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

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

Nama : Ilma Nafia
NPM : 0806315616
Program Studi : S1 reguler
Departemen : Farmasi
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis karya : Skripsi

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

**NANOPARTIKEL PERAK TERMODIFIKASI L-SISTEIN SEBAGAI
INDIKATOR WARNA UNTUK LOGAM PENCEMAR PADA SAMPEL
IKAN TONGKOL (*Euthynnus affinis*)**

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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di: Depok

Pada tanggal: 5 Juli 2012

Yang menyatakan



(Ilma Nafia)

ABSTRAK

Nama : Ilma Nafia
Program Studi : Farmasi
Judul : Nanopartikel Perak Termodifikasi L-Sistein sebagai Indikator Warna untuk Logam Pencemar pada Sampel Ikan Tongkol (*Euthynnus affinis*)

Penggunaan nanopartikel perak (NPP) untuk analisis logam secara kolorimetri mengalami perkembangan. Pemilihan ligan sebagai modifikator NPP merupakan hal penting dalam kolorimetri. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh asam amino L-sistein sebagai ligan terhadap selektivitas, sensitivitas, dan stabilitas NPP sebagai indikator logam pencemar, meningkatkan sensitivitas, serta mengidentifikasi kemampuan NPP termodifikasi L-sistein pada sampel ikan tongkol (*Euthynnus affinis*). NPP diperoleh dari campuran AgNO_3 1 mM dan air rebusan daun bisbul (*Diospyros discolor*, Willd). Modifikasi dengan L-sistein 1 mM dilakukan dengan variasi perbandingan volume dan lama waktu pengadukan. Peningkatan sensitivitas dilakukan dengan menambahkan NaCl 1 M. NPP hasil modifikasi diaplikasikan pada sampel yang telah diberi cemaran logam. Serapan NPP pada panjang gelombang 400-530 nm diamati dengan spektrofotometer UV-Vis. Hasil pengujian larutan analit menggunakan NPP dapat mengubah warna coklat menjadi tidak berwarna untuk ion logam Cu^{2+} dan Hg^{2+} 500 ppm. NPP termodifikasi L-sistein 1 mM disertai penambahan NaCl 1 M memiliki nilai LOD 0,026 ppm untuk deteksi ion logam Cu^{2+} . Modifikasi NPP dengan L-sistein 1 mM 10:3 (v:v) disertai pengadukan 2 jam tidak meningkatkan selektivitas dan sensitivitas, namun meningkatkan stabilitas larutan NPP. Penambahan NaCl 1 M meningkatkan sensitivitas deteksi ion logam Cu^{2+} 1 ppm dan Hg^{2+} 100 ppm. NPP termodifikasi L-sistein 1 mM disertai penambahan NaCl 1 M dapat diaplikasikan pada sampel yang dicemari ion logam Cu^{2+} dengan konsentrasi 1 ppm.

Kata kunci : bisbul, ikan tongkol, ion logam, L-sistein, NaCl, nanopartikel perak, NPP
xvi + 78 halaman : 26 gambar; 3 tabel; 20 lampiran
Daftar acuan : 66 (1981-2012)

ABSTRACT

Name : Ilma Nafia
Program Study : Pharmacy
Title : L-Cysteine Modified Silver Nanoparticles as a Color Indicator for Metal Contaminant in Mackerel Tuna (*Euthynnus affinis*)

Silver nanoparticles (AgNPs) as a color indicator for metal analysis is currently undergoing rapid development. The selection of the ligand as a modifier of the AgNPs are important in colorimetry. This study aims to determine the effect of L-cysteine on the selectivity, sensitivity, and stability of AgNPs as a indicator for metal contaminants, to increase sensitivity and to determine the ability of L-cysteine modified AgNPs in mackerel tuna samples (*Euthynnus affinis*). AgNPs is obtained from a mixture of 1 mM AgNO₃ and velvet apple leaf broth (*Diospyros discolor*, Willd). Modification with 1 mM L-cysteine is done by variation of volume ratio and stirring duration. 1 M NaCl was added to increase the sensitivity of L-cysteine modified AgNPs. The modified AgNPs solution is then applied to samples contaminated with metals. Observations of AgNPs peak at wave length 400-530 nm are performed using UV-Vis spectrophotometer. The test results of analyte detection with AgNPs can change the color of brown to colorless solution for Cu²⁺ and Hg²⁺ 500 ppm. AgNPs modified by 1 mM L-cysteine with the addition of 1 M NaCl has a detection limit (LOD) of 0,026 ppm for Cu²⁺ ions. AgNPs modified with 1 mM L-cysteine 10:3 (v:v) with stirring 2 hours does not increase selectivity nor sensitivity of the AgNPs solution, but increases the stability of the AgNPs solution. The addition of 1 M NaCl increases the sensitivity to detect 1 ppm of Cu²⁺ ions and 100 ppm of Hg²⁺ ions. AgNPs modified by 1 mM L-cysteine with the addition of 1 M NaCl can be applied to mackerel tuna contaminated with metal ions Cu²⁺ at a concentration of 1 ppm.

Key Words : AgNPs, L-cysteine, mackerel tuna, metal ions, NaCl, velvet apple

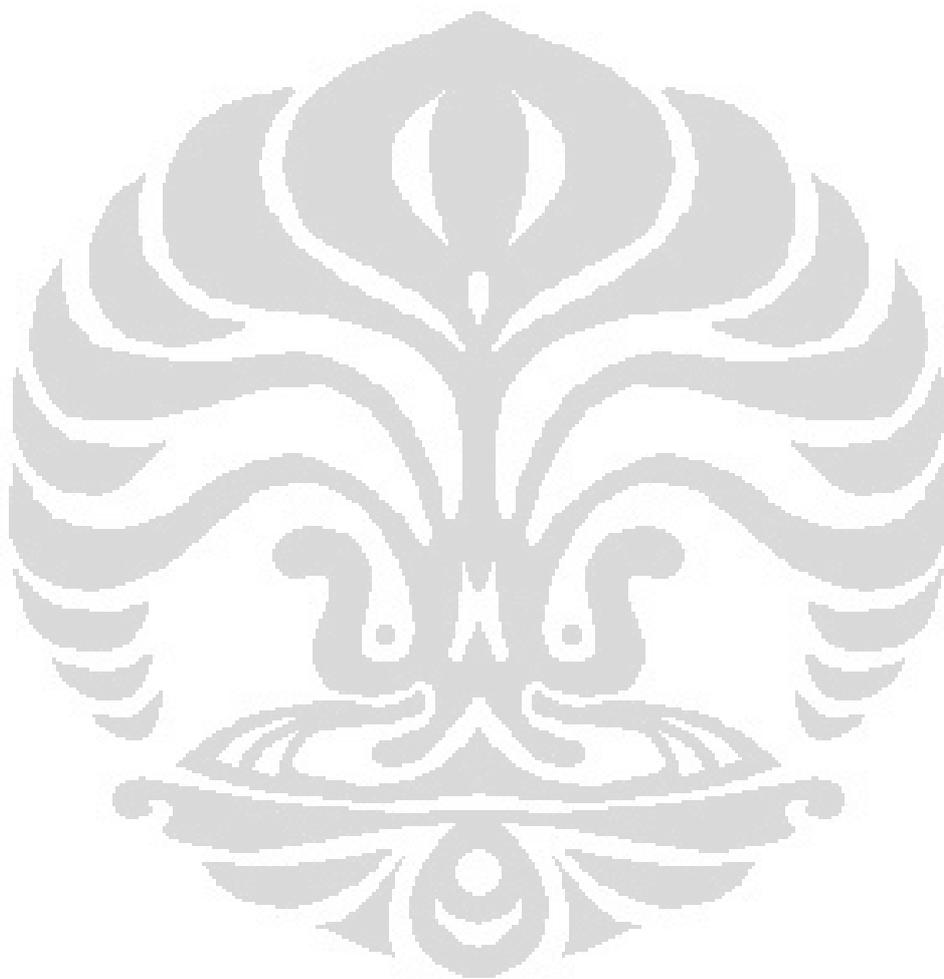
xvi + 78 pages : 26 pictures; 3 tables; 20 appendices

Bibliography : 68 (1981-2012)

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	ii
HALAMAN PERNYATAAN BEBAS PLAGIARISME.....	iii
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	iv
HALAMAN PENGESAHAN.....	v
KATA PENGANTAR	vi
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS.....	viii
ABSTRAK	ix
<i>ABSTRACT</i>	x
DAFTAR ISI	xi
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR GAMBAR.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xvi
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Tujuan	2
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	3
2.1 Nanopartikel.....	3
2.2 <i>Green Synthesis</i> Nanopartikel Perak	4
2.3 Tanaman Bisbul.....	7
2.4 Metode Kolorimetri Berbasis Nanopartikel Perak	8
2.5 L-Sistein sebagai Modifikator Nanopartikel Perak.....	10
2.6 Karakterisasi Nanopartikel Perak dengan Spektrofotometer UV-Vis.....	12
2.7 Logam Berat	15
2.8 Ikan Laut.....	20
BAB 3 METODE PENELITIAN	25
3.1 Lokasi dan Waktu Penelitian	25
3.2 Alat	25
3.3 Bahan	25
3.4 Cara Kerja	28
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	32
4.1 Pembuatan Nanopartikel Perak.....	32
4.2 Analisis Kolorimetri Logam dengan Nanopartikel Perak	34
4.3 Modifikasi Nanopartikel Perak dengan L-sistein 1 mM	37
4.4 Analisis Kolorimetri Logam dengan Nanopartikel Perak Termodifikasi L-sistein 1 mM	45
4.5 Pengaruh Penambahan NaCl 1 M terhadap Sensitivitas Indikator	48
4.6 Analisis Kolorimetri Logam Tembaga pada sampel Ikan Tongkol.....	52
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN	55
5.1 Kesimpulan	55

5.2 Saran	55
DAFTAR ACUAN	56



DAFTAR TABEL

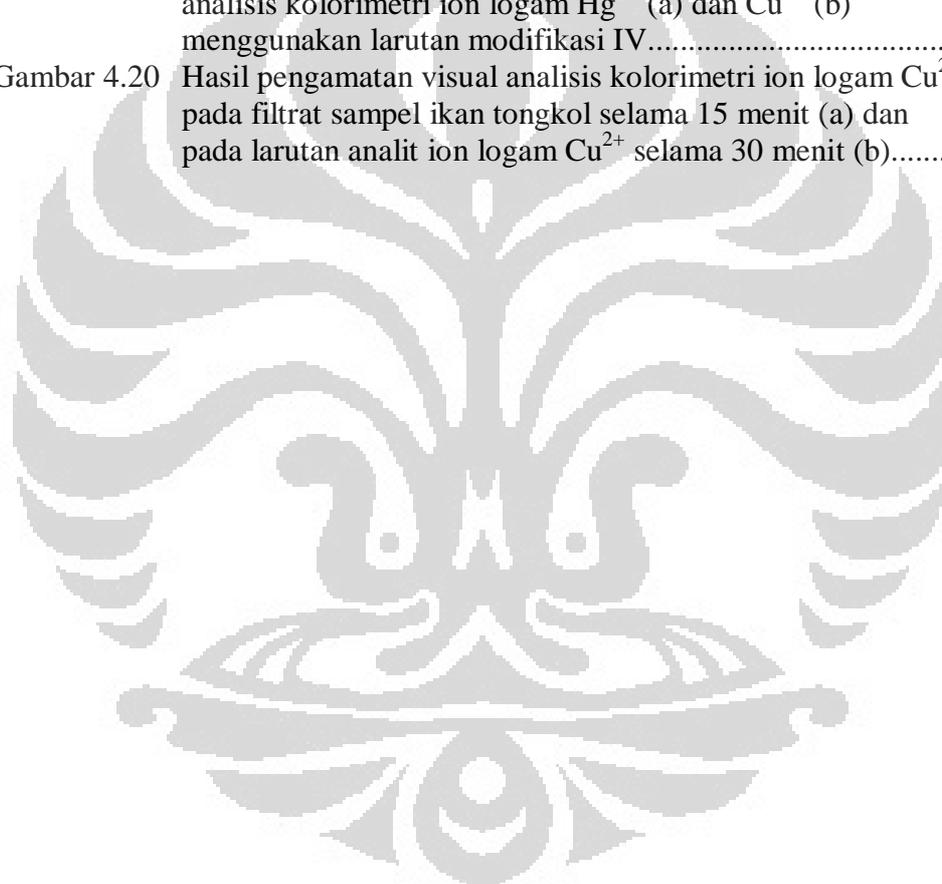
Tabel 2.1	Panjang gelombang pada absorbansi maksimum menunjukkan kisaran ukuran nanopartikel.....	15
Tabel 2.2	Batas maksimum cemaran kimia logam berat pada ikan segar.	23
Tabel 2.3	Batas maksimum cemaran logam berat dalam kategori pangan ikan dan hasil olahannya.....	24



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Reaksi oksidasi geraniol dalam proses reduksi ion Ag^+ menjadi Ag dalam tanaman	7
Gambar 2.2	Reaksi agregasi nanopartikel perak dalam analisis kolorimetri	9
Gambar 2.3	Struktur kimia dari L-sistein	10
Gambar 2.4	Skema kemungkinan terjadinya pengikatan antara nanopartikel perak-sistein terhadap molekul-molekul analit.....	12
Gambar 2.5	SPR; elektron bebas pada nanopartikel perak mengalami osilasi karena penggabungan kuat panjang gelombang spesifik pada cahaya datang.....	14
Gambar 2.6	Ikan tongkol (<i>Euthynnus affinis</i>)	21
Gambar 4.1	Hasil spektrofotometri UV-Vis dan pengamatan visual pada proses biosintesis nanopartikel perak.....	32
Gambar 4.2	Grafik analisis FWHM dan absorbansi larutan nanopartikel hasil biosintesis pada 1, 2, 6, dan 7 hari.....	34
Gambar 4.3	Hasil pengujian nanopartikel perak terhadap larutan ion logam konsentrasi 1000 ppm	35
Gambar 4.4	Hasil pengujian nanopartikel perak terhadap larutan ion logam Cu^{2+} , Hg^{2+} , dan Zn^{2+} konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm	36
Gambar 4.5	Hasil spektrofotometri UV-Vis (a) dan perbandingan absorbansi larutan analisis ion logam Cu^{2+} , Hg^{2+} , dan Zn^{2+} konsentrasi 1000 ppm (b).....	36
Gambar 4.6	Perbandingan spektrum absorbansi pada larutan modifikasi I (a) dan modifikasi II (b) berusia 24 jam.....	38
Gambar 4.7	Hasil pengamatan visual analisis kolorimetri ion logam Hg^{2+} dengan larutan modifikasi I (a) dan modifikasi II (b).....	39
Gambar 4.8	Perbandingan spektrum absorbansi pada larutan modifikasi II (a) dan modifikasi III (b) berusia 24 jam.....	40
Gambar 4.9	Hasil spektrofotometri UV-Vis dan pengamatan visual pada larutan nanopartikel perak dan larutan modifikasi I, II, dan III berusia 7 hari (a), serta perbandingan nilai Wh/2 dari larutan nanopartikel perak dan larutan modifikasi I, II, dan III berusia 7 hari (b).....	42
Gambar 4.10	Hasil karakterisasi spektrofotometer UV-Vis dan pengamatan visual larutan NPP termodifikasi L-sistein 1 mM 10:3 hingga 24 jam.....	42
Gambar 4.11	Grafik pergeseran panjang gelombang maksimum larutan modifikasi II hingga 24 jam	43
Gambar 4.12	Skema pengikatan antara nanopartikel perak, L-sistein, dan ion logam.....	44
Gambar 4.13	Hasil spektrofotometri UV-Vis nanopartikel perak dan larutan modifikasi II pada 1 hari (a), 7 hari (b), 13 hari (c), dan 27 hari (c).....	45

Gambar 4.14	Pengamatan visual analisis kolorimetri larutan analit logam konsentrasi 1000 ppm menggunakan larutan modifikasi II.....	46
Gambar 4.15	Hasil spektrofotometri UV-Vis dan pengamatan visual pada analisis kolorimetri ion logam Hg^{2+} (a) dan Zn^{2+} (b) menggunakan larutan modifikasi II.....	47
Gambar 4.16	Hasil spektrofotometri UV-Vis (a) dan pengamatan visual (b) pada analisis kolorimetri ion logam Cu^{2+} menggunakan larutan modifikasi II.....	48
Gambar 4.17	Hasil spektrofotometri UV-Vis dan pengamatan visual pada modifikasi larutan modifikasi II dengan NaCl 1 M.....	49
Gambar 4.18	Pengamatan visual analisis kolorimetri larutan analit logam konsentrasi 1000 ppm menggunakan larutan modifikasi IV.....	50
Gambar 4.19	Hasil spektrofotometri UV-Vis dan pengamatan visual pada analisis kolorimetri ion logam Hg^{2+} (a) dan Cu^{2+} (b) menggunakan larutan modifikasi IV.....	51
Gambar 4.20	Hasil pengamatan visual analisis kolorimetri ion logam Cu^{2+} pada filtrat sampel ikan tongkol selama 15 menit (a) dan pada larutan analit ion logam Cu^{2+} selama 30 menit (b).....	53



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1	Hasil karakterisasi larutan nanopartikel perak menggunakan PSA	61
Lampiran 2	Hasil spektrofotometri UV-Vis larutan nanopartikel hasil biosintesis pada 1, 2, 6, dan 7 hari	61
Lampiran 3	Hasil pengamatan visual dalam analisis ion logam menggunakan nanopartikel perak.....	62
Lampiran 4	Hasil pengamatan visual dalam analisis ion logam menggunakan larutan modifikasi I.....	62
Lampiran 5	Hasil pengamatan visual dalam analisis ion logam menggunakan larutan modifikasi II.....	63
Lampiran 6	Hasil pengamatan visual dalam analisis ion logam menggunakan larutan modifikasi III.....	63
Lampiran 7	Tabel rangkuman hasil pengujian larutan analit logam dengan larutan indikator.....	64
Lampiran 8	Data absorbansi dari tiap konsentrasi larutan analit ion logam Cu^{2+} untuk kurva kalibrasi ion logam Cu^{2+}	65
Lampiran 9	Grafik absorbansi hasil uji larutan ion logam Cu^{2+} menggunakan nanopartikel perak (NPP)	65
Lampiran 10	Perhitungan nilai LOD dan LOQ dari kurva kalibrasi.....	66
Lampiran 11	Hasil determinasi tanaman bisbul.....	67
Lampiran 12	Sertifikat analisis NaCl.....	68
Lampiran 13	Sertifikat analisis $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	70
Lampiran 14	Sertifikat analisis $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	71
Lampiran 15	Sertifikat analisis $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	72
Lampiran 16	Sertifikat analisis $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	73
Lampiran 17	Spesifikasi $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	75
Lampiran 18	Spesifikasi HgCl_2	76
Lampiran 19	Spesifikasi ZnCl_2	77
Lampiran 20	Spesifikasi L-sistein	78

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Metode deteksi analit yang sensitif dan selektif menggunakan nanopartikel perak (NPP) mengalami kemajuan akhir-akhir ini. Hal ini dikarenakan sifat optis nanopartikel perak yang sangat baik sehingga dapat dikembangkan sebagai sensor, salah satunya sebagai indikator kolorimetri (Caro, Castillo, Klippstein, Pozo, dan Zadarenko, 2010). Kolorimetri merupakan salah satu metode menganalisis keberadaan analit, seperti ion logam, yang dapat diamati dengan mata telanjang. Hal penting dalam kolorimetri adalah pemilihan komponen organik sebagai ligan untuk memodifikasi nanopartikel. Ketika molekul organik tersebut memberikan respon spesifik terhadap analit, dapat terjadi perubahan warna dan spektrum UV-Vis akibat agregasi nanopartikel (Xiong dan Haibing, 2008). Nanopartikel perak termodifikasi ligan telah diaplikasikan untuk menganalisis keberadaan molekul-molekul kecil, seperti DNA, protein, termasuk logam toksik (Caro, Castillo, Klippstein, Pozo, dan Zadarenko, 2010).

Ligan yang digunakan sebagai modifikator nanopartikel dapat berupa anion atau polimer yang diabsorpsi pada permukaan nanopartikel (Caro, Castillo, Klippstein, Pozo, dan Zadarenko, 2010). L-sistein merupakan salah satu asam amino yang biasa digunakan sebagai ligan dalam modifikasi nanopartikel emas dan perak. Selain sebagai ligan, L-sistein diketahui juga sebagai agen pereduksi, yang menyebabkan perak atau emas tereduksi atau mengalami penambahan elektron, dan sebagai penstabil dalam proses sintesis nanopartikel emas dan perak. (Zhanfang dan Hongliang, 2007; Rezanka, Rezankova, Matejka, dan Kral, 2010). Haibing dan Yinghui (2009) melakukan modifikasi nanopartikel perak dengan L-sistein untuk analisis kolorimetri senyawa histidin. Sementara Handayani (2011) memodifikasi nanopartikel perak dengan L-sistein untuk mendeteksi keberadaan logam Zn sebagai salah satu logam pencemar.

Logam pencemar merupakan logam-logam yang dalam jumlah tertentu dapat membahayakan kesehatan makhluk hidup. Logam esensial seperti seng, besi, mangan, dan tembaga dapat membahayakan bila jumlahnya berlebihan

dalam tubuh. Sedangkan logam seperti merkuri, timbal, dan kadmium dapat membahayakan walaupun dalam jumlah yang kecil (Sumardjo, 2009). Tubuh manusia dapat terpapar oleh logam melalui berbagai cara, di antaranya karena menghirup udara yang berpolusi atau menghirup logam pada tempat kerja, atau melalui pencernaan makanan (terutama ikan dan makanan laut) yang mengandung logam pencemar dengan kadar tinggi (Avino, Lopez-Moya, dan Navarro-Avino, 2008). Menurut Kementerian Kelautan dan Perikanan (2011), ikan tongkol (*Euthynnus affinis*) termasuk dalam komoditi utama pada perikanan tangkap di laut. Oleh karena itu, sebagai salah satu komoditi pangan, ikan tongkol harus memenuhi standar-standar tertentu, salah satunya adalah mengenai batasan kandungan logam (Badan Standardisasi Nasional, 2006).

Pengujian kandungan logam selama ini menggunakan instrumen sebagai metode kuantitatif untuk analisis kadar logam (Bradl, 2005). Seperti C., Supriyanto, Samin, dan Kamal (2007) yang menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS) untuk analisis cemaran logam berat timbal, tembaga, dan kadmium pada ikan air tawar, serta Öztürk, Özözen, Minareci, dan Minareci (2009) yang menggunakan *Inductively Coupled Plasma* (ICP) untuk analisis logam berat pada ikan di Turki. Namun, metode tersebut kurang praktis bila diaplikasikan langsung di lapangan karena membutuhkan peralatan yang mahal (Li, Baoxin, Yingying, dan Yan, 2009). Oleh karena itu, diperlukan metode kolorimetri dengan basis nanopartikel perak yang dapat menganalisis cemaran logam tembaga, merkuri, timbal, seng, kadmium, atau mangan, serta dapat diaplikasikan pada sampel ikan tongkol.

1.2 Tujuan Penelitian

1. Mengetahui pengaruh L-sistein terhadap selektivitas, sensitivitas, dan stabilitas nanopartikel perak sebagai indikator warna;
2. Meningkatkan sensitivitas nanopartikel perak termodifikasi L-sistein sebagai indikator warna;
3. Mengidentifikasi kemampuan nanopartikel perak termodifikasi L-sistein sebagai indikator logam pencemar pada ikan tongkol (*Euthynnus affinis*).

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Nanopartikel

Nanopartikel merupakan partikel sangat halus dengan ukuran nanometer. Definisi nanopartikel berbeda-beda tergantung dari material, bidang, dan aplikasinya (Masuo, Kiyoshi, Makio, dan Toyokazu, 2007). Nanopartikel dapat diartikan sebagai partikel dengan ukuran 1-100 nm. Pada skala ukuran ini, sifat fisika, kimia, dan biologi dari nanopartikel berbeda dari sifatnya sebagai atom/molekul tunggal. Nanopartikel dapat terbuat dari material kimia alami yang beragam dan yang paling sering adalah logam, oksida logam, silikat, keramik non-oksida, polimer, organik, karbon, dan biomolekul. Nanopartikel memiliki beberapa morfologi berbeda seperti sferis, silinder, platelet, tuba, dan lainnya. Biasanya, permukaan nanopartikel dimodifikasi sesuai dengan kebutuhan aplikasinya (Nagarajan dan Hatton, 2008).

Berdasarkan bahan asalnya, nanopartikel dapat digolongkan ke dalam dua kelompok, yaitu nanopartikel organik dan anorganik. Yang termasuk dalam nanopartikel organik adalah nanopartikel karbon, sedangkan yang termasuk dalam nanopartikel anorganik di antaranya nanopartikel magnetik, nanopartikel logam mulia (seperti emas dan perak) dan nanopartikel semikonduktor (seperti titanium dioksida dan zink oksida) (T.C, Prathna, Mathew, Chandrasekaran, Raichur, dan Mukherjee, 2010). Partikel logam merupakan sistem skalanano yang cukup menarik karena kemudahannya untuk disintesis dan dimodifikasi secara kimiawi. (Feldheim dan Foss, 2002).

Nanopartikel memiliki banyak kegunaan yang berbeda, di antaranya adalah berguna dalam bidang medis, bioanalisis, sebagai katalis, sensor, semikonduktor, dan kegunaan lainnya (Parsons, Peralta-Videa, dan Gardea-Torresdey, 2007). Berikut ini merupakan contoh aplikasi nanopartikel dalam beberapa bidang:

1. Biomedis dan kesehatan: krim dan serbuk antibakterial (Ag), fungisida (ZnO, Cu₂O), biolabeling dan deteksi (Au, Ag), promotor pertumbuhan

tulang, diagnostik kanker, pelindung sinar matahari (ZnO), krim kulit dengan vitamin antioksidan (nanokapsul)

2. Pangan: perasa dan pewarna dalam makanan dan minuman (nanokapsul), bahan pengemasan makanan (SiO_2 , TiO_2 , Ag), pendeteksi patogen dalam makanan, pengantar nutrasetika (liposom), katalis pemurnian minyak goreng
3. Energi listrik: cairan pengontrol suhu (Cu), katalis untuk beragam teknologi bahan bakar (logam dan oksida logam), katalis lingkungan, katalis bahan bakar
4. Elektronik: sensor sensitivitas tinggi (kimia dan gas), magnet berkekuatan tinggi
5. Lingkungan: perawatan air (TiO_2), remediasi tanah (Fe) (Nagarajan dan Hatton, 2008).

2.2 Green Synthesis Nanopartikel Perak

Akhir-akhir ini kemajuan dalam bidang nanoteknologi berhasil mengembangkan metode deteksi yang sangat sensitif dan selektif. Dalam hal ini, nanopartikel emas dan perak telah muncul sebagai alat sensor yang baik karena sifat optis yang mereka miliki. Perak memiliki banyak manfaat dibandingkan emas, seperti koefisien ekstensi yang lebih tinggi atau pita ekstensi yang lebih tajam, namun stabilitas kimia dari nanopartikel perak lebih rendah bila dibandingkan dengan emas. Meskipun demikian, telah dilakukan perkembangan yang mencakup perlindungan permukaan nanopartikel perak untuk dapat meningkatkan stabilitas kimianya. Akibatnya, penggunaan nanopartikel perak menjadi populer (Caro, Castillo, Klippstein, Pozo, dan Zadarenko, 2010).

Secara tradisional, nanopartikel dihasilkan hanya dengan metode fisika dan kimia. Selain itu, ada juga dua pendekatan untuk sintesis nanopartikel yang dinamakan pendekatan *bottom-up* dan pendekatan *top-down* (T.C, Prathna, Mathew, Chandrasekaran, Raichur, dan Mukherjee, 2010). Pada pendekatan *top-down*, biasanya dimulai dari pola dengan skala besar (biasanya skalamikro) dan kemudian direduksi menjadi skalanano. Pendekatan *bottom-up* merupakan pendekatan dalam pembuatan nano yang melibatkan penambahan secara bertahap

dari atom-atom atau sekelompok atom. Teknik ini menggunakan cara kimia atau fisika pada skalano untuk menyatukan unit-unit dasar menjadi struktur yang lebih besar (Psaro, Rinaldo, Guidotti, dan Sgobba, 2009).

Kebutuhan untuk sintesis nanopartikel secara *green synthesis* berkembang karena proses fisika dan kimia menggunakan pelarut toksik, menghasilkan limbah berbahaya, membutuhkan banyak energi dan mahal. Sehingga untuk mencari jalan yang lebih ramah lingkungan, efisien energi, dan murah dalam sintesis nanopartikel, ilmuwan menggunakan mikroorganisme dan ekstrak tanaman untuk sintesis atau dikenal dengan *green synthesis*. *Green synthesis* nanopartikel merupakan sejenis pendekatan *bottom-up* di mana reaksi utama yang terjadi adalah reduksi/oksidasi. Enzim mikroba atau fitokimia tanaman dengan antioksidan atau agen pereduksi biasanya bertanggung jawab untuk reduksi komponen logam menjadi bentuk nanopartikelnya. Tiga langkah utama dalam preparasi nanopartikel yang perlu dievaluasi adalah pemilihan medium pelarut untuk sintesis, pemilihan agen pereduksi yang ramah lingkungan dan pemilihan material non-toksik untuk stabilisasi nanopartikel (Thakkar, Mhatre, dan Parikh, 2010; T.C, Prathna, Mathew, Chandrasekaran, Raichur, dan Mukherjee, 2010).

Sintesis nanopartikel menggunakan ekstrak tanaman saat ini sedang banyak dimanfaatkan (Leela dan Vivekanandan, 2008). Keuntungan menggunakan tanaman untuk sintesis nanopartikel adalah mereka mudah tersedia, aman untuk ditangani dan memiliki variabilitas metabolit yang luas yang mungkin dapat membantu proses reduksi membentuk nanopartikel (T.C, Prathna, Mathew, Chandrasekaran, Raichur, dan Mukherjee, 2010). Oleh karena itu, isolasi dan pengujian fraksi tunggal ekstrak tanaman untuk reduksi ion logam, serta ikatannya dengan nanopartikel merupakan hal penting yang harus diperhatikan dalam proses sintesis. Pengaturan pH, sumber tanaman, dan suhu inkubasi dalam metode sintesis nanopartikel dapat mempengaruhi karakteristik nanopartikel yang dihasilkan (Leela dan Vivekanandan, 2008).

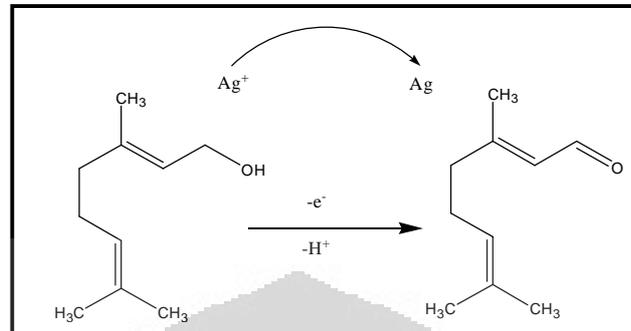
Tanaman yang berhasil digunakan untuk sintesis nanopartikel misalnya adalah getah *Jatropha curcas* (Bar, Bhui, Sahoo, Sarkar, De, dan Misra, 2009), ekstrak daun *Acalypha indica* (Krishnaraj, Jagan, Rajasekar, Selvakumar, Kalaidhelvan, dan Mohan, 2010), ekstrak daun *Sesuvium portulacastrum* L.

(Nabikhan, Kandasamy, Raj, dan Alikunhi, 2010), batang dan akar kering dari *Ocimum sanctum* (N., Ahmad *et al.*, 2010) untuk sintesis nanopartikel perak, serta ekstrak tanaman *Aloe vera* untuk sintesis nanopartikel emas dan perak (Chandran, Chaundhary, Pasricha, Ahmad, dan Sastry, 2006).

Handayani (2011) telah melakukan penelitian mengenai sintesis nanopartikel perak memanfaatkan delapan jenis tumbuhan daerah tropis, di antaranya *Azadiracta indica* A. Juss (mimba), *Centella asiatica* (L.) Urban (pegagan), *Cerbera manghas* L. (bintaro), *Dillenia indica* L. (dillenia), *Diospyros blancoi* A. DC. (bisbul), *Murraya paniculata* (L.) Jack (kemuning), *Pometia pinnata* J. R. Forst dan G. Forst (matoa), dan *Phalleria macrocarpa* (Scheff.) Boerl. (mahkota dewa). Dari kedelapan tanaman tersebut, penggunaan air rebusan daun bisbul memiliki potensi yang paling baik untuk sintesis nanopartikel perak, terutama penggunaan air rebusan daun keringnya. Metabolit sekunder yang diduga berperan dalam proses reduksi ion logam perak dari tanaman ini adalah senyawa terpenoid. Pada penelitian lain, diduga kuat bahwa fenol memiliki peran penting dalam reduksi ion menjadi nanopartikel (N., Ahmad *et al.*, 2010). Menurut Jha dan Prasad (2010), kandidat fitokimia yang bertanggung jawab atas proses reduksi adalah senyawa terpenoid (sitronelol dan geraniol), flavon, keton, aldehid, amida, dan asam karboksilat yang diperoleh pada analisis IR.

Menurut Mallavadhani, Panda, & Rao (1998), genus *Diospyros* mengandung terpenoid golongan triterpen dalam jumlah banyak. Shankar, Rai, Ahmad, dan Sastry (2003) telah melakukan sintesis nanopartikel perak menggunakan geranium yang mengandung terpenoid dalam jumlah besar, dengan citronelol dan geraniol sebagai komponen utama. Terpenoid mungkin memiliki peran dalam reduksi ion perak dan dalam proses ini gugus aldehid dari terpenoid teroksidasi membentuk gugus karboksilat yang terlihat pada spektrum FT-IR. Pada pembentukan nanopartikel emas, pita serapan FT-IR yang menunjukkan gugus amida semakin melebar, mengindikasikan nanopartikel emas terlindungi oleh protekin. Protein dapat mengikat nanopartikel melalui gugus amin bebasnya atau residu sistein dalam protein. Mekanisme yang sama dapat terjadi dalam sintesis nanopartikel perak, di mana protein dari daun *P. graveolens* melindungi

nanopartikel perak dan menstabilkan mereka. Reaksi oksidasi yang terjadi pada geraniol selama proses reduksi Ag^+ menjadi Ag diperlihatkan pada Gambar 2.1.



[sumber: Durán, N., Marcato, Durán, M., Yadav, Gade, dan Rai, 2011]

Gambar 2.1. Reaksi oksidasi geraniol dalam proses reduksi ion Ag^+ menjadi Ag dalam tanaman.

2.3 Tanaman Bisbul

Klasifikasi tanaman bisbul sesuai yang disebutkan oleh NRCS (USDA) adalah sebagai berikut:

- Kerajaan : Plantae (Tumbuhan)
- Subkerajaan : Trakeobionta (Tumbuhan berpembuluh)
- Superdivisi : Spermatofita (Menghasilkan biji)
- Divisi : Magnoliofita (Tumbuhan berbunga)
- Kelas : Magnoliopsida (Berkeping dua)
- Subkelas : Dilleniidae
- Ordo : Ebenales
- Famili : Ebenaceae
- Genus : Diospyros L.
- Spesies : *Diospyros blancoi* A. DC.

Tanaman ini memiliki sinonim *Diospyros discolor* Willd. (1806), *Diospyros philippensis* (Desr.) Guerke (1891), *Diospyros philippinensis* A. DC. (1844). Dan nama umum tanaman ini di antaranya bisbul, buah mentega, sembolo (Indonesia); buah lemak (Melayu); marit (Thailand); velvet apple (Inggris); mabolo (Filipina) (Coronel, 1991).

Menurut Morton (1987), tanaman bisbul merupakan pohon yang selalu berdaun hijau, dengan tinggi 18-33 meter, diameter batang 50-80 cm, dan puncak

mengerucut. Ukuran lebar daun 15-30 cm dan panjang 5-9 cm, pangkal daun bulat dengan ujung tirus. Warna permukaan atas daun hijau gelap, mengkilap, licin, tidak berambut, sedangkan bagian bawah berambut perak. Bunga jantan memiliki lebar 6 mm, dalam kelompok kecil, dan bunga betina memiliki lebar 12,5 mm dan terpendcil. Buah berbentuk bulat seperti bola, dengan lebar 5-10 cm, memiliki kulit yang tipis, berwarna pink, coklat, kuning, jingga atau ungu-merah, tertutup oleh bulu pendek, dan bagian dasar ditutupi oleh kelopak yang keras. Daging buah berwarna keputih-putihan, seperti tepung, agak kering, memiliki rasa manis. Biji yang dihasilkan berjumlah 4-8 berwarna coklat, halus, berbentuk irisan, berukuran panjang 4 cm dan lebar 2,5 cm. Tiap biji dilapisi oleh membran keputihan yang transparan saat segar dan buram ketika kering. Tanaman bisbul tersebar di Filipina, Malaysia, Indonesia dan negara tropis lainnya.

Buah dari tanaman bisbul dapat dimakan ketika sudah matang. Kayunya dapat digunakan untuk membuat kerajinan tangan, serta untuk furnitur. Tanaman ini tumbuh baik pada ketinggian hingga 800 m di atas permukaan laut pada hampir semua jenis tanah (Coronel, 1991).

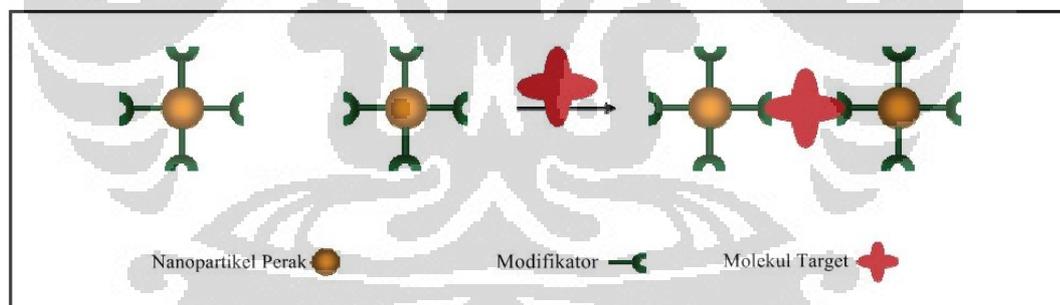
Penelitian ini menggunakan daun bisbul yang diambil dari tanaman yang tumbuh di lingkungan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia, Depok. Tanaman ini berfungsi dalam sintesis nanopartikel perak, memanfaatkan air rebusan daun keringnya.

2.4 Metode Kolorimetri Berbasis Nanopartikel Perak

Kolorimetri merupakan suatu metode deteksi dari analit yang dapat diamati dengan mata telanjang. Hal ini dikarenakan absorpsi plasmon yang sangat baik dari nanopartikel logam mulia, terutama emas dan perak. Beragam sensor kolorimetri berbasis nanopartikel logam mulia yang fungsional pun telah dikembangkan. Kunci untuk mendesain sensor kolorimetri adalah pemilihan komponen organik yang sesuai sebagai ligan untuk memodifikasi nanopartikel logam mulia. Ketika molekul organik yang digunakan memberikan respon spesifik terhadap molekul yang disajikan seperti analit, dengan interaksi tuan rumah-analit, struktur penghubung dapat berada di antara nanopartikel dan analit,

mengiringi perubahan warna dan spektroskopi UV-Vis akibat agregasi dari nanopartikel (Xiong dan Haibing, 2008).

Prinsip metode kolorimetri berbasis nanopartikel perak adalah kemampuan agregasi nanopartikel perak. Ketika nanopartikel beragregasi (satu sama lain saling mendekat), interaksi bidang mereka menuntun terjadinya penggabungan plasmon interpartikel dan mengakibatkan pergeseran LSPR (*Localized Surface Plasmon Resonance*). Biasanya, nanopartikel perak distabilkan dari agregasi oleh polimer (misalnya polivinil pirolidon) yang terserap pada permukaannya. Namun, perubahan media pendispersi seperti pH dan kekuatan ionik dapat menyebabkan ketidakstabilan dan agregasi nanopartikel. Ketika nanopartikel teragregasi, LSPR akan bergeser ke panjang gelombang yang lebih panjang dan melebar. Hal ini yang menjadikan metode kolorimetri dengan dasar sederhana, sangat sensitif dan biaya yang rendah, telah banyak digunakan untuk deteksi molekul kecil, DNA, protein, ion logam toksik dan polutan (Caro, Castillo, Klippstein, Pozo, dan Zadarenko, 2010). Mekanisme reaksi yang terjadi pada analisis kolorimetri ditunjukkan pada Gambar 2.2.



[sumber: Caro, Castillo, Klippstein, Pozo, dan Zadarenko, 2010, telah diolah kembali]

Gambar 2.2. Reaksi agregasi nanopartikel perak dalam analisis kolorimetri.

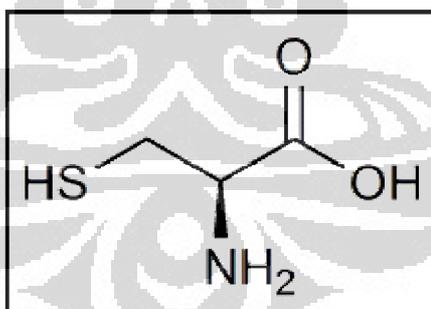
Modifikasi permukaan nanopartikel dapat berfungsi sebagai lapisan pelindung dari nanopartikel yang sangat reaktif, penstabil nanopartikel yang sangat bersifat agregatif dalam medium di mana nanopartikel tersebut terdispersi, penambah fungsi aplikasi dari nanopartikel seperti sebagai pengenalan molekuler, atau pemercepat pembentukan nanopartikel. Metode yang biasa digunakan untuk modifikasi permukaan nanopartikel di antaranya okulasi polimer, adsorpsi

surfaktan atau ligan bermuatan, pelekatan molekul biologis seperti DNA, peptida, protein, antigen, atau pemberian lapisan polimer yang kontinu pada nanopartikel (Nagarajan dan Hatton, 2008).

Penggunaan modifikator untuk nanopartikel perak yang telah dilakukan dalam penelitian di antaranya adalah polivinil alkohol (PVA) untuk deteksi ion Cu^{2+} , L-sistein untuk deteksi ion Zn^{2+} (Handayani, 2011), glutation untuk deteksi ion Ni^{2+} (Haibing, Cui, dan Han, 2009), MSO (*Mercury-Specific Oligonucleotides*) untuk deteksi ion Hg^{2+} (Yong, Fan, dan Xiurong, 2010), triazol-ester untuk deteksi ion Cd^{2+} (Haibing, Yao, Cuiping, dan Junyan, 2009), serta asam galat untuk deteksi ion Pb^{2+} (Yoosaf, Ipe, Sursh, dan Thomas, 2007).

2.5 L-Sistein sebagai Modifikator Nanopartikel Perak

L-sistein merupakan asam amino yang mengandung sulfur. L-sistein dikenal juga sebagai asam amino nonesensial, yang berarti bahwa dalam kondisi normal, L-sistein diproduksi dalam tubuh dengan jumlah yang cukup (Hoffmann, 2011). Sistein dapat terionisasi dan membentuk anion tiolat. Sementara gugus tiol dalam sistein dapat bereaksi dengan gugus tiol lainnya dengan reaksi oksidasi yang menghasilkan ikatan disulfida (Grimes *et al.*, 2003).



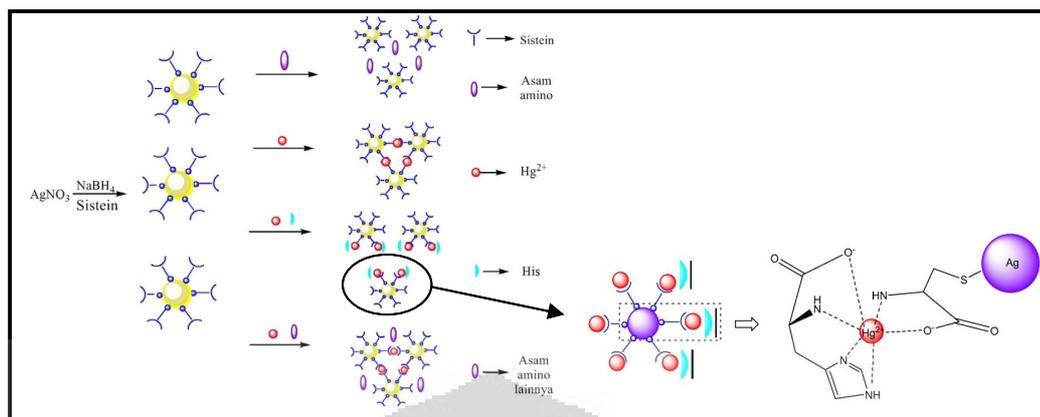
Gambar 2.3. Struktur kimia dari L-sistein

L-sistein merupakan salah satu asam amino yang digunakan sebagai ligan dalam modifikasi nanopartikel. Selain sebagai ligan, L-sistein diketahui juga sebagai agen pereduksi dan penstabil dalam proses sintesis nanopartikel. (Zhanfang dan Hongliang, 2007; Rezanka, Rezankova, Matejka, dan Kral, 2010). Pada penambahan L-sistein sebagai ligan diduga terjadi ikatan antara gugus tiol

dengan nanopartikel logam, membentuk ikatan logam-sulfur (Caro, Castillo, Klippstein, Pozo, dan Zadarenko, 2010). L-sistein telah digunakan untuk modifikasi nanopartikel emas pada analisis kolorimetri ion logam Hg^{2+} (Fang, Chungang, Tingting, Zhanfang, dan Zhongmin, 2009; Nan *et al.*, 2011), ataupun ion logam Cd^{2+} (Ying *et al.*, 2011). Selain itu, digunakan juga pada nanopartikel perak untuk analisis kolorimetri senyawa histidin (Haibing dan Yinghui, 2009). Skema pengikatan nanopartikel perak-sistein terhadap analit ditunjukkan pada Gambar 2.4. Gambar tersebut menunjukkan kemungkinan reaksi secara skematik yang terjadi pada analisis kolorimetri menggunakan nanopartikel perak termodifikasi sistein. Nanopartikel perak terikat oleh sistein pada gugus tiol membentuk ikatan logam-sulfur, dan analit logam terikat pada gugus amina dan gugus hidroksil pada karboksilat dari sistein.

Pada proses modifikasi nanopartikel emas dengan L-sistein tidak hanya menggunakan L-sistein sebagai ligan namun juga menggunakan penambahan garam, yaitu NaCl. Nan *et al.* (2011) melakukan penambahan NaCl untuk mengatur kekuatan ionik dalam larutan, sedangkan Fang, Chungang, Tingting, Zhanfang, dan Zhongmin (2009) menuturkan bahwa NaCl digunakan untuk menghasilkan perubahan warna yang cepat dalam reaksi kolorimetri dengan perbandingan larutan nanopartikel dan NaCl 5:1 (v:v). Dewi (2012) telah melakukan percobaan penambahan garam-garam pada nanopartikel perak, seperti NaCl, KNO_3 , dan MgSO_4 . Dari ketiga garam tersebut, NaCl dapat meningkatkan sensitivitas dalam analisis kolorimetri analit Cu^{2+} dan Hg^{2+} . Xiao, Huaimin, dan Fangfang (2011) telah meneliti mengenai pengaruh anion terhadap larutan koloid perak. Anion-anion dapat berinteraksi dengan Ag dengan afinitas $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$. Hal ini dapat menyebabkan nanopartikel perak teragregasi dan absorbansi pun menurun.

Pada penelitian ini akan dilakukan modifikasi nanopartikel perak dengan L-sistein sebagai indikator kolorimetri logam pencemar pada sampel. Diperlukan pengembangan modifikasi nanopartikel perak dengan L-sistein agar dapat bereaksi dengan ion logam pada konsentrasi di sekitar batas maksimum cemaran logam.



[Sumber: H.Li dan Y. Bian, 2009, telah diolah kembali]

Gambar 2.4. Skema kemungkinan terjadinya pengikatan antara nanopartikel perak-sistein terhadap molekul-molekul analit.

2.6 Karakterisasi Nanopartikel Perak dengan Spektrofotometer UV-Vis

2.6.1 Spektrofotometer UV-Vis

Spektroskopi absorbansi UV-Vis merupakan metode karakterisasi di mana absorbansi material dianalisis sebagai fungsi pada panjang gelombang. Daerah visibel dari spektrum berada pada rentang panjang gelombang 380 nm (ungu) hingga 740 nm (merah) dan dekat daerah ultraviolet diperpanjang sekitar 200 nm. Spektrofotometer UV-vis menganalisa pada panjang gelombang dengan rentang 200-900 nm (Gullapalli dan Barron, 2010).

Spektrum UV-Vis merupakan hasil interaksi antara radiasi elektromagnetik (REM) dengan molekul. REM merupakan bentuk energi radiasi yang mempunyai sifat gelombang dan partikel (foton). REM mempunyai vektor listrik dan vektor magnet yang bergetar dalam bidang-bidang tegak lurus satu sama lain dan masing-masing tegak lurus pada arah perambatan radiasi (Harmita, 2006).

Spektrofotometer dapat digunakan untuk mengukur besarnya energi yang diabsorpsi/diteruskan. Jika radiasi yang monokromatik melewati larutan yang mengandung zat yang dapat menyerap, maka radiasi akan dipantulkan, diabsorpsi oleh zat dan sisanya ditransmisikan. Salah satu syarat suatu senyawa dapat dideteksi dengan alat ini adalah memiliki gugus kromofor. Gugus kromofor adalah gugus fungsional yang mengabsorpsi radiasi ultraviolet dan tampak jika

mereka diikat oleh senyawa-senyawa yang bukan pengabsorpsi (auksokrom) (Harmita, 2006).

Senyawa anorganik yang memiliki gugus kromoforik umumnya melibatkan beberapa atom misalnya MnO_4^- atau CrO_7^{2-} atau dapat juga hanya melibatkan atom tunggal yang memiliki elektron terluar yang tidak lengkap. Spektrum serapan senyawa ini merupakan hasil dari proses transfer muatan dimana suatu elektron dipindahkan dari ion negatif menuju ion positif. Spektrum seperti ini akan mengalami perubahan dengan perubahan gugus pengompleks (Harmita, 2006).

Terdapat beberapa faktor yang mempengaruhi spektrum serapan, yaitu:

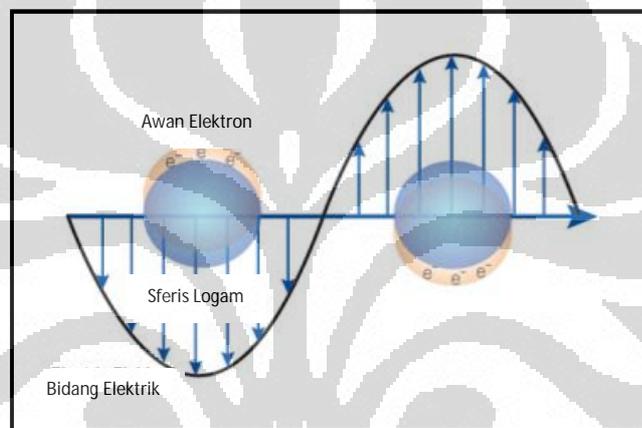
1. jenis pelarut (polar atau nonpolar);
2. pH larutan;
3. kadar larutan (konsentrasi tinggi dapat menyebabkan polimerisasi yang mengakibatkan perubahan spektrum serapan);
4. tebal kuvet (kuvet dengan tebal yang berbeda memberikan spektrum serapan yang berbeda);
5. lebar celah (makin lebar celah maka serapan juga makin lebar, cahaya makin polikromatis, resolusi serta puncak-puncak kurva menjadi tidak sempurna).

Perubahan spektrum serapan dapat berupa perubahan serapan dan perubahan panjang gelombang. Yang termasuk dalam perubahan serapan adalah hiperkromik (nilai serapan bertambah akibat perubahan pelarut atau pH) dan hipokromik (nilai serapan berkurang karena perubahan pelarut atau pH). Sedangkan yang termasuk perubahan panjang gelombang adalah pergeseran batokromik (*red shift*), yaitu perubahan panjang gelombang ke arah yang lebih tinggi (frekuensi rendah), dan pergeseran hipsokromik (*blue shift*), ke arah yang lebih rendah (frekuensi tinggi) (Harmita, 2006).

2.6.2 Sifat Optis Nanopartikel Perak

Perkembangan dalam memanfaatkan sifat optis dari nanopartikel perak sebagai komponen fungsional dalam beragam produk dan sensor sedang berkembang pesat. Nanopartikel perak memiliki serapan dan sebaran cahaya yang

sangat efisien, serta tidak seperti bahan lainnya, nanopartikel perak memiliki warna yang bergantung dari ukuran dan bentuk partikel. Interaksi yang kuat antara nanopartikel perak dengan cahaya terjadi karena konduksi elektron pada permukaan logam melalui osilasi kolektif ketika tertarik oleh cahaya pada panjang gelombang spesifik. Diketahui sebagai *localized surface plasmon resonance* (LSPR), osilasi ini menghasilkan sifat absorpsi dan penyebaran kuat. Sifat unik dari nanopartikel perak berbentuk sferis adalah panjang gelombang dari puncak SPR dapat diatur dari 400 nm (cahaya ungu) hingga 530 nm (cahaya hijau) (Oldenburg, 2011).



[sumber: Oldenburg, 2011, telah diolah kembali]

Gambar 2.5. SPR; elektron bebas pada nanopartikel perak mengalami osilasi karena penggabungan kuat dengan panjang gelombang spesifik pada cahaya datang.

2.6.3 Karakterisasi Nanopartikel Perak

Bentuk morfologi nanopartikel perak dapat diketahui menggunakan peralatan analisis seperti *transmission electron microscope* (TEM), *scanning electron microscope* (SEM), atau *atomic force microscope* (AFM). SEM dan AFM merupakan instrumen yang dapat menampilkan morfologi tiga dimensi dari nanopartikel (Minhua, Hongjing, dan Kang, 2005).

Berkaitan dengan sifat optis yang unik dari nanopartikel perak, informasi mengenai kondisi fisik nanopartikel dapat diperoleh dengan menganalisis spektrum UV-Vis nanopartikel dalam larutan. Respon spektrum nanopartikel perak muncul sebagai fungsi diameter. Semakin besar diameter, puncak resonansi

plasmon akan bergeser ke panjang gelombang yang lebih panjang dan melebar. Spektrum UV-Vis juga dapat digunakan untuk memantau perubahan nanopartikel dari waktu ke waktu. Ketika nanopartikel perak beragregasi, partikel logam membentuk pasangan dan sistem pasangan ini memiliki LSPR yang berbeda dibandingkan dengan partikel tunggal. Untuk kasus agregasi multi-nanopartikel, resonansi plasmon akan bergeser ke panjang gelombang yang lebih panjang dibanding resonansi nanopartikel tunggal. Pantauan secara teliti pada spektrum UV-Vis dari nanopartikel tiap waktu merupakan metode yang sensitif untuk memeriksa terjadinya agregasi pada nanopartikel (Oldenburg, 2011).

Nilai absorbansi pada spektrofotometri UV-Vis menunjukkan perkiraan jumlah nanopartikel perak yang terbentuk. Panjang gelombang dari absorpsi maksimum dapat mengindikasikan ukuran partikel nanopartikel yang dihasilkan. Selain itu juga dapat diperoleh nilai lebar setengah puncak maksimum (*spectral bandwidth*). *Spectral bandwidth* atau SBW merupakan lebar pita cahaya pada setengah puncak maksimum (Keppy dan Allen, 2008). Berikut ini merupakan tabel yang menunjukkan kisaran ukuran nanopartikel perak yang dihasilkan berdasarkan nilai panjang gelombang pada serapan maksimum dan nilai SBW:

Tabel 2.1 Panjang gelombang pada absorbansi maksimum menunjukkan kisaran ukuran nanopartikel

Ukuran Partikel (nm)	λ_{maks} (nm)	SBW (nm)
10-14	395-405	50 – 70
35-50	420	100 – 110
60-80	438	140 – 150

[sumber: Solomon, Bahadory, Jeyarajasingam, Rutkowsky, Boritz, dan Mulfinger., 2007]

2.7 Logam Berat

Yang dimaksud logam berat adalah semua elemen kimia yang memiliki berat jenis yang relatif tinggi (5 gram atau lebih untuk setiap cm^3) dan bersifat toksik atau beracun pada konsentrasi rendah. Logam berat menjadi berbahaya karena mereka cenderung mengalami bioakumulasi, yang berarti peningkatan konsentrasi bahan kimia dalam organisme biologis dalam periode waktu tertentu.

Selain itu juga karena sifatnya yang merusak jaringan tubuh makhluk hidup (Darmono, 1995).

Pada umumnya logam berat dibedakan atas dua kelompok, yaitu:

1. Logam berat esensial, merupakan logam yang secara alamiah memegang peranan yang sangat penting bagi fungsi biologis. Walaupun demikian, logam ini dapat menimbulkan gangguan bila jumlahnya dalam tubuh berlebihan. Misalnya Zn, Mn, dan Cu.
2. Logam berat nonesensial, merupakan logam yang dapat menimbulkan gangguan pada kelangsungan hidup organisme walaupun jumlahnya sedikit. Misalnya Hg, Pb, dan Cd (Sumardjo, 2009).

2.7.1 Merkuri (Hg)

Ada tiga bentuk merkuri yang toksik terhadap manusia, yaitu merkuri elemen (murni), bentuk garam inorganik, dan bentuk organik. Bentuk garam inorganik Hg dapat berbentuk merkuri (Hg^{2+}) dan bentuk merkuro (Hg^+), dimana bentuk garam merkuri lebih toksik dari pada merkuro.

Merkuri telah banyak digunakan dalam bidang pertanian, industri, serta untuk pengobatan. Dalam bidang pengobatan, Hg digunakan untuk pengobatan sifilis, kalomel (HgCl) dahulu digunakan sebagai pembersih luka namun tidak digunakan lagi karena diketahui toksik, serta untuk kosmetika. Dalam bidang pertanian, merkuri digunakan untuk membunuh jamur dan pembasmi hama. Dalam bidang industri, merkuri digunakan sebagai obat antijamur pada industri cat dan kertas, serta sebagai katalis pada industri vinil-klorida yang mensintesis plastik.

Ion merkuri bersifat toksik karena menyebabkan presipitasi protein, menghambat aktivitas enzim, dan bertindak sebagai bahan yang korosif. Merkuri juga terikat oleh gugus sulfhidril, fosforil, karboksil, amida, dan amina, dimana dalam gugus tersebut merkuri menghambat reaksi fungsi enzim.

Diagnosis toksisitas Hg tidak dapat dilakukan dengan tes biokimiawi. Indikator toksisitas Hg hanya dapat didiagnosis dengan analisis kadar Hg dalam darah, urin, atau rambut. Uap Hg yang murni merupakan permasalahan toksikologi yang unik, karena elemen Hg ini mempunyai dua sifat toksisitas yang

sangat berbahaya bagi manusia. Pertama, elemen Hg dapat menembus membran sel karena ia mempunyai sifat sangat mudah larut dalam lipid, sehingga mudah sekali menembus barrier darah otak yang akhirnya terakumulasi di dalam otak. Kedua, elemen Hg sangat mudah teroksidasi untuk membentuk merkuri oksida (HgO) atau ion merkuri (Hg²⁺). Toksisitas kronik dari kedua bentuk merkuri ini akan berpengaruh pada jenis organ yang berbeda, yaitu saraf pusat dan ginjal (Darmono, 2001).

2.7.2 Kadmium (Cd)

Kadmium hingga saat ini diketahui sebagai logam berat yang paling banyak menimbulkan toksisitas pada makhluk hidup. Kadmium dan bentuk garamnya banyak digunakan pada beberapa jenis pabrik untuk proses produksinya. Industri pelapisan logam adalah pabrik yang paling banyak menggunakan kadmium murni sebagai pelapis, begitu juga pabrik yang membuat baterai Ni-Cd. Bentuk garam Cd banyak digunakan untuk proses fotografi, gelas dan campuran perak, produksi fotoelektrik, fotokonduktor, dan fosforus. Kadmium asetat banyak digunakan pada proses industri porselen dan keramik.

Kadmium sebagian besar masuk ke tubuh melalui saluran pencernaan, namun dikeluarkan melalui feses setelah 3-4 minggu dan sebagian kecil dikeluarkan melalui urin. Kadmium dalam tubuh terakumulasi dalam hati dan ginjal terutama terikat sebagai metalotionin serta dapat menimbulkan hambatan terhadap aktivitas kerja enzim dalam tubuh. Plasma enzim yang diketahui dihambat Cd ialah aktivitas dari enzim alfa-antitripsin. Terjadinya defisiensi enzim ini dapat menyebabkan emfisema dari paru dan hal ini merupakan salah satu gejala gangguan paru karena toksisitas Cd.

Kadmium lebih beracun apabila masuk melalui saluran pernapasan. Dapat menyebabkan gangguan saluran pernapasan, muntah, sakit kepala, pusing, dan sakit pinggang. Kematian dapat terjadi disebabkan terjadinya edema paru-paru (Darmono, 2001).

2.7.3 Timbal (Pb)

Selain dalam bentuk logam murni, timbal dapat ditemukan dalam bentuk senyawa inorganik dan organik. Semua bentuk Pb tersebut berpengaruh sama terhadap toksisitas pada manusia. Walaupun pengaruh toksisitas akut agak jarang ditemui, tetapi pengaruh toksisitas kronis paling sering ditemukan. Pengaruh toksisitas kronis ini sering terjadi pada pekerja di pertambangan dan pabrik pemurnian logam, pabrik mobil (proses pengecatan), penyimpanan baterai, percetakan, pelapisan logam, dan pengecatan sistem semprot.

Timbal adalah logam toksik yang bersifat kumulatif sehingga mekanisme toksisitasnya dibedakan menurut beberapa organ yang dipengaruhinya, yaitu sebagai berikut:

1. sistem hemopoietik: Pb menghambat sistem pembentukan hemoglobin sehingga menyebabkan anemia;
2. sistem saraf pusat dan tepi: dapat menyebabkan gangguan ensefalopati dan gejala gangguan saraf perifer;
3. sistem ginjal: dapat menyebabkan aminoasiduria, fosfaturia, glukosuria, nefropati, fibrosis, dan atrofi glomerular;
4. sistem gastrointestinal: menyebabkan kolik dan konstipasi;
5. sistem kardiovaskular: menyebabkan peningkatan permeabilitas kapiler pembuluh darah;
6. sistem reproduksi: dapat menyebabkan kematian janin saat melahirkan pada wanita serta hipospermi dan teratospermia pada pria;
7. sistem endokrin: mengakibatkan gangguan fungsi tiroid dan fungsi adrenal.

Timbal di dalam tubuh terutama terikat dalam gugus $-SH$ dalam molekul protein dan hal ini menyebabkan hambatan pada aktivitas kerja sistem tubuh. Timbal dapat mengganggu sistem sintesis Hb sehingga sintesisnya menjadi terhambat (Darmono, 2001).

2.7.4 Tembaga (Cu)

Tembaga merupakan nutrisi esensial, namun juga kontaminan dalam air minum. Tembaga memiliki banyak kegunaan, seperti misalnya tembaga sulfat pentahidrat yang terkadang ditambahkan pada permukaan air untuk mengontrol

alga. Pada air minum, tembaga dapat memberikan perbedaan rasa pada konsentrasi di atas 5 mg/L dan memberikan noda pada konsentrasi di atas 1 mg/L (WHO, 2003a).

Meskipun tembaga merupakan logam esensial, konsumsi dengan level tinggi dapat menyebabkan gejala toksisitas akut. Keracunan tembaga dapat menyebabkan rambut berwarna kehijauan. Sedangkan toksisitas oral tembaga yang telah diteliti, umumnya terjadi karena masuknya garam tembaga dalam dosis besar ke saluran pencernaan, terutama tembaga sulfat. Gejala klinis yang terjadi 100% antara lain adanya rasa logam, sensasi panas pada lambung, rasa mual dan memuntahkan material kehijauan berulang kali. Diare dan hemoglobinuria dan/atau hematuria terjadi 30% pada kasus, sementara gejala oligouria dan anuria cukup sering dilaporkan. Dari 48 pasien, tujuh diantaranya meninggal dalam 24 jam setelah masuknya tembaga dalam saluran cerna karena syok atau terjadi pada stadium yang lebih tinggi yang diakibatkan oleh komplikasi hati dan ginjal. World Health Organization (1974) menyatakan bahwa dosis oral yang fatal pada berbagai jenis garam tembaga, termasuk tembaga sulfat, -klorida, -hidroksida, dan -oksiklorida, adalah sekitar 200 mg/kg berat badan. Asupan tembaga normal untuk bayi adalah 0,5 – 0,7 mg/hari dan untuk dewasa adalah 2 – 3 mg/hari, yang secara umum memenuhi kebutuhan nutrisi (WHO, 1982).

2.7.5 Seng (Zn)

Seng merupakan komponen esensial untuk berbagai enzim, berperan dalam sintesis dan degradasi karbohidrat, lemak, protein, dan asam nukleat, serta metabolisme mikronutrien lainnya. Seng menstabilkan struktur molekular dari komponen seluler dan membran dan dalam hal ini berkontribusi untuk menjaga integritas sel dan organ. Selain itu, seng juga memiliki peran penting dalam transkripsi polinukleotida.

Gejala klinis kekurangan seng dalam tubuh adalah retardasi pertumbuhan, penundaan kematangan seksual dan tulang, lesi pada kulit, diare, alopesia, dan adanya perubahan kebiasaan. Sementara keracunan akut oleh seng sangat sedikit terjadi. Tanda-tanda toksisitas, seperti mual, muntah, diare, demam, dan letargi, terjadi setelah mengkonsumsi 4 – 8 gram (60 – 120 mmol) seng. Batas maksimum

konsumsi seng untuk dewasa adalah 45 mg/hari (690 μmol /hari), sedangkan untuk anak-anak 23 – 28 mg/hari (350 – 430 μmol /hari) (FAO, 2001).

2.7.6 Mangan (Mn)

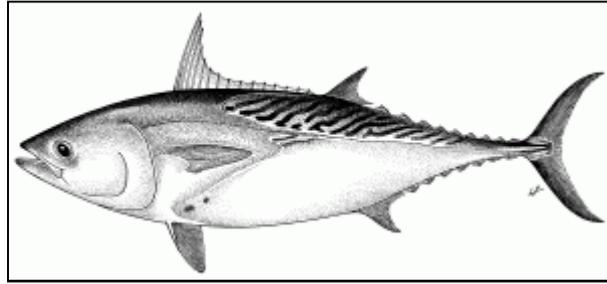
Mangan merupakan salah satu logam terbanyak di permukaan bumi, biasanya terdapat bersamaan dengan besi. Mangan termasuk dalam elemen esensial untuk manusia dan hewan dan terdapat secara alami di berbagai sumber makanan. Kondisi oksidatif terpenting untuk lingkungan dan biologis adalah Mn^{2+} , Mn^{4+} , dan Mn^{7+} . Efek buruk dari mangan dapat terjadi akibat defisiensi maupun konsumsi berlebihan. Mangan diketahui dapat menyebabkan efek terhadap sistem saraf akibat pemaparan inhalasi atau kadar yang tinggi dalam air minum (WHO, 2003b).

Pemaparan mangan yang berbahaya bagi tubuh adalah pada penambangan dan pengolahan mangan pada industri kimia. Keracunan kronis mangan dapat disebabkan oleh pemaparan dari debu mangan dengan konsentrasi tinggi. Onset penyakit dapat timbul setelah beberapa bulan atau beberapa tahun tergantung dari besarnya pemaparan. Target organ utama dari mangan yang terhirup adalah paru-paru dan sistem saraf pusat. Asupan harian mangan yang dibutuhkan untuk manusia dewasa adalah 2 – 3 mg dan diperkirakan asupan minimum harian 1,25 mg telah mencukupi kebutuhan anak (WHO, 1981).

2.8 Ikan Laut

2.8.1 Spesies Ikan Tongkol

Hewan yang disebut juga sebagai tuna kecil atau mackerel tuna ini, merupakan spesies pelagis yang tersebar luas, yaitu ikan yang hidup di permukaan laut. Mereka memiliki distribusi geografis dalam perairan hangat (18-29°C) Indo-Pasifik Barat, termasuk dalam kepulauan lautan dan nusantara. Beberapa ditemukan dalam lautan Pasifik tropikal timur. *E. affinis* merupakan predator yang sangat oportunistik, memakan ikan, udang, sefalopoda tanpa pandang bulu. Namun hewan ini dimangsa oleh marlin dan hiu (Collette, 1983).



[sumber: Collette dan Nauen, 1983]

Gambar 2.6. Ikan tongkol (*Euthynnus affinis*)

Klasifikasi dari ikan tongkol sesuai yang disebutkan dalam ITIS (*Integrated Taxonomic Information System*) adalah sebagai berikut:

Kerajaan : Animalia
 Filum : Chordata
 Subfillum : Vertebrata
 Kelas : Actiopterygii
 Ordo : Perciformes
 Famili : Scombridae
 Genus : Euthynnus
 Spesies : *Euthynnus affinis* (Cantor, 1849)

Digunakannya ikan tongkol ini sebagai sampel adalah karena menurut Mallawa, *et al* (2006), ikan tongkol termasuk jenis ikan pelagis besar dan perenang cepat yang tersebar di hampir semua wilayah pengolahan perikanan di Indonesia. Selain itu, menurut Kementerian Kelautan dan Perikanan (2011), ikan tongkol (*Euthynnus affinis*) termasuk dalam komoditi utama pada perikanan tangkap di laut.

2.8.2 Toksisitas Logam pada Jenis Ikan

Semua spesies kehidupan dalam air sangat mudah terpengaruh oleh hadirnya logam yang terlarut dalam air, terutama pada konsentrasi yang melebihi normal. Ada beberapa faktor yang mempengaruhi daya toksisitas logam dalam air terhadap makhluk yang hidup di dalamnya, yaitu sebagai berikut:

- a. bentuk ikatan kimia dari logam yang terlarut,
- b. pengaruh interaksi antara logam dan jenis toksikan lainnya,

- c. pengaruh lingkungan seperti suhu, kadar garam, pH, dan kadar oksigen yang terlarut dalam air,
- d. kondisi hewan untuk menghindar dari pengaruh polusi,
- e. kemampuan organisme untuk beraklimatisasi terhadap bahan toksik logam (Darmono, 2001).

Salah satu spesies kehidupan dalam air adalah ikan. Ikan merupakan hewan air yang selalu bergerak. Kemampuan gerak yang cepat inilah yang menyebabkan ikan tidak banyak berpengaruh pada kondisi pencemaran logam seperti makhluk lainnya (kepiting, udang, dan kerang). Ikan-ikan yang hidup di laut lepas jarang digunakan sebagai indikator pencemaran logam berat, tetapi pada lokasi tertentu yang daerah hidupnya terbatas seperti di sungai, danau (ikan air tawar), dan di teluk (ikan air laut), ikan-ikan tersebut akan menderita pada kondisi tercemar (Darmono, 1995).

Ikan merupakan jenis organisme air yang dapat bergerak dengan cepat di dalam air. Ada jenis ikan yang biasanya hidup di perairan yang dangkal dan berenang di dasar air, dan ada juga yang hidup di perairan yang dalam dan dekat dengan permukaan air. Karena dapat berenang dengan cepat, ikan mempunyai kemampuan menghindarkan diri dari pengaruh polusi. Tetapi pada ikan yang hidup dalam habitat yang terbatas seperti sungai, danau, dan teluk, mereka sulit melarikan diri dari pengaruh polusi tersebut. Pengaruh polusi logam yang dapat menyebabkan kematian ikan dapat mengakibatkan punahnya suatu spesies ikan. Hal tersebut banyak terjadi pada ikan yang hidup di perairan air dangkal.

Pengaruh toksisitas logam dapat terjadi pada insang, alat pencernaan, dan ginjal ikan. Insang yang merupakan organ penting sebagai osmoregulator, juga merupakan organ yang sangat peka terhadap pengaruh toksisitas logam. Akibat yang terjadi adalah gangguan sistem biokimiawi dan dapat menyebabkan perubahan morfologi insang. Toksisitas logam dalam saluran pencernaan terjadi melalui pakan yang terkontaminasi oleh logam atau melalui air yang mengandung dosis toksik logam. Kerusakan dapat terjadi pada mukosa usus dan pada sistem enzim dalam hati ikan. Ginjal sering mengalami kerusakan oleh daya toksik logam karena fungsinya untuk filtrasi dan mengekspresikan bahan yang biasanya

tidak dibutuhkan oleh tubuh, termasuk bahan racun seperti logam berat yang toksik.

Proses akumulasi logam dalam jaringan terjadi setelah absorpsi logam dari air atau melalui pakan yang terkontaminasi. Seperti pada hewan darat, logam biasanya dibawa oleh sistem darah dan kemudian didistribusikan ke dalam jaringan. Proses bioakumulasi logam dalam jaringan ikan cukup bervariasi, bergantung jenis logam dan spesies ikan. Beberapa jenis logam terakumulasi melalui rantai makanan sehingga predator sebagai pemangsa ikan memiliki konsentrasi logam yang besar, seperti tuna dan paus. (Darmono, 2001) Jumlah akumulasi logam dari yang besar ke yang kecil berturut-turut ialah hati, ginjal, insang, daging. Sedangkan kekuatan penetrasi logam ke dalam jaringan berturut-turut ialah Cd, Hg, Pb, Cu, Zn, Ni (Denton dan Burdon Jones, 1981 dalam Darmono, 2001)

Komoditas ikan segar yang akan dipasarkan di dalam dan luar negeri harus memiliki jaminan mutu dan aman untuk dikonsumsi. Badan Standar Nasional (2006) telah menetapkan spesifikasi untuk ikan segar, di antaranya mengenai batasan maksimum cemaran kimia berupa histamin, serta logam Hg, Pb, dan Cd. Batasan maksimum cemaran kimia logam berat ditampilkan dalam Tabel 2.2 Sedangkan sebagai bahan pangan, batas maksimum logam berat yang telah ditetapkan oleh Badan Standardisasi Nasional (2009) untuk kategori pangan ikan dan hasil olahannya dapat dilihat pada Tabel 2.3. Berdasarkan Surat Keputusan Dirjen POM No. 03752/B/SK/VII/89, batas cemaran logam Cu dalam makanan adalah 20 mg/kg (C. Supriyanto, Samin, dan Kamal, 2007).

Tabel 2.2 Batas maksimum cemaran kimia logam berat pada ikan segar

Logam Berat	Batas Maksimum (mg/kg)
Merkuri (Hg)	0,5
Timbal (Pb)	0,4
Kadmium (Cd)	0,1

[sumber: Badan Standardisasi Nasional, 2006]

Tabel 2.3 Batas maksimum cemaran logam berat dalam kategori pangan ikan dan hasil olahannya

Logam Berat	Batas Maksimum (mg/kg)
Arsen (As)	1,0
Merkuri (Hg)	0,5
Timbal (Pb)	0,3
Kadmium (Cd)	0,1

[sumber: Badan Standardisasi Nasional, 2009]

Perkembangan industri yang cukup pesat di daerah DKI Jakarta dan sekitarnya memberikan dampak berupa bertambahnya jumlah limbah padat, cair, maupun gas. Limbah tersebut mengandung bahan kimia yang berbahaya dan beracun, salah satunya adalah logam berat. Sungai di Jakarta yang menjadi tempat pembuangan limbah cair industri akan bermuara ke Teluk Jakarta (Lestari dan Edward, 2004). Karena tingkat pencemarannya yang tinggi, Teluk Jakarta dijadikan sebagai lokasi pengumpulan sampel pada penelitian ini.

BAB 3

METODE PENELITIAN

3.1 Lokasi dan Waktu Penelitian

Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Fisiologi Tumbuhan Departemen Biologi FMIPA UI dari bulan Februari 2012 hingga bulan Mei 2012.

3.2 Alat

Alat-alat yang akan digunakan dalam penelitian di antaranya Oven (LAB LINE), timbangan analitik (Shimadzu LIBROR AEL-200), Spektrofotometer Uv-Vis (Thermo), pemanas listrik/*hot plate* dan pengaduk magnetik (IKAMAG RCT), mikropipet 500-5000 μ l (BOECO), Erlenmeyer, gelas Beaker, labu ukur, corong gelas, batang pengaduk, kuvet *disposable* 280-700 nm (Kartel), botol vial, spatel logam, pipet tetes, botol semprot, pisau *stainless steel*, pinset, masker dan kamera digital (Olympus).

3.3 Bahan

Bahan-bahan yang akan digunakan dalam penelitian ini di antaranya daun bisbul diperoleh dari kebun FMIPA UI, ikan tongkol diperoleh dari Muara Angke, AgNO_3 (Duchefa Biochemie), akuades (Bratachem), akuabides (Ikapharmindo Putramas), etanol 95% (Merck), NaOH (Merck), Na_2EDTA (Merck), L-sistein (Merck), NaCl (Merck), larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ pekat (Merck), larutan HNO_3 65% (Merck), serbuk $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck), HgCl_2 (Merck), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck), ZnCl_2 (Merck) dan serbuk $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Wako Pure Chemical Industries). Selain itu, bahan lain yang digunakan adalah pH *specialized indicator* kisaran pH 1-14 (Merck), aluminium foil, kertas perkamen, kertas aluminium, kertas saring Whatman No.1 dan 41, dan kertas tisu.

3.3.1 Pembuatan Larutan AgNO_3 1 mM

Larutan AgNO_3 1 mM dibuat dengan menimbang 0,085 gram serbuk AgNO_3 , kemudian dilarutkan ke dalam akuabides 500 mL dan diaduk homogen.

Larutan perak nitrat dapat digunakan langsung atau disimpan pada suhu 6-8°C ketika tidak digunakan.

3.3.2 Pembuatan Larutan Induk Analit Logam 1000 ppm dan 500 ppm

3.3.2.1 Larutan Induk Merkuri (Hg)

Larutan induk merkuri dibuat dengan menimbang HgCl_2 sebanyak 0,1359 gram (1000 ppm) dan 0,0684 gram (500 ppm). Kemudian masing-masing serbuk dimasukkan ke dalam labu ukur 100,0 ml, dilarutkan dengan 50 ml akuabides dan masing-masing dicukupkan volumenya hingga batas dengan akuabides. Dengan demikian didapatkan larutan induk merkuri berturut-turut 1004,1 ppm dan 505,4 ppm.

3.3.2.2 Larutan Induk Timbal (Pb)

Larutan induk timbal dibuat dengan menimbang $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sebanyak 0,1603 gram (1000 ppm) dan 0,0806 gram (500 ppm). Kemudian masing-masing serbuk dimasukkan ke dalam labu ukur 100,0 ml, dilarutkan dengan 50 ml akuabides dan masing-masing dicukupkan volumenya hingga batas dengan akuabides. Dengan demikian didapatkan larutan induk timbal berturut-turut 999,8 ppm dan 502,7 ppm.

3.3.2.3 Larutan Induk Kadmium (Cd)

Larutan induk kadmium dibuat dengan menimbang $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 0,2296 gram (1000 ppm) dan 0,1148 gram (500 ppm). Kemudian masing-masing serbuk dimasukkan ke dalam labu ukur 100,0 ml, dilarutkan dengan 50 ml akuabides dan masing-masing dicukupkan volumenya hingga batas dengan akuabides. Dengan demikian didapatkan larutan induk kadmium berturut-turut 1006,1 ppm dan 503,1 ppm.

3.3.2.4 Larutan Induk Tembaga (Cu)

Larutan induk tembaga dibuat dengan menimbang $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 0,2705 gram (1000 ppm) dan 0,1354 gram (500 ppm). Kemudian masing-masing serbuk dimasukkan ke dalam labu ukur 100,0 ml, dilarutkan dengan 50 ml

akuabides dan masing-masing dicukupkan volumenya hingga batas dengan akuabides. Dengan demikian didapatkan larutan induk tembaga berturut-turut 1008,3 ppm dan 504,7 ppm.

3.3.2.5 Larutan Induk Mangan (Mn)

Larutan induk mangan dibuat dengan menimbang $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sebanyak 0,3107 gram (1000 ppm) dan 0,1552 gram (500 ppm). Kemudian masing-masing serbuk dimasukkan ke dalam labu ukur 100,0 ml, dilarutkan dengan 50 ml akuabides dan masing-masing dicukupkan volumenya hingga batas dengan akuabides. Dengan demikian didapatkan larutan induk mangan berturut-turut 1006,9 ppm dan 502,9 ppm.

3.3.2.6 Larutan Induk Seng (Zn)

Larutan induk seng dibuat dengan menimbang ZnCl_2 sebanyak 0,2100 gram (1000 ppm) dan 0,1056 gram (500 ppm). Kemudian masing-masing serbuk dimasukkan ke dalam labu ukur 100,0 ml, dilarutkan dengan 50 ml akuabides dan masing-masing dicukupkan volumenya hingga batas dengan akuabides. Dengan demikian didapatkan larutan induk seng berturut-turut 1007,5 ppm dan 506,6 ppm.

Selanjutnya dilakukan pengenceran terhadap masing-masing larutan induk analit logam 1000 ppm membentuk konsentrasi 0,1; 1; 10; dan 100 ppm. Larutan induk tembaga 1000 ppm diencerkan juga membentuk konsentrasi 20 dan 30 ppm. Larutan analit disimpan pada suhu $6-8^\circ\text{C}$ ketika tidak digunakan.

3.3.3 Pembuatan Air Rebusan Daun Bisbul

Tanaman yang digunakan dalam proses pembuatan nanopartikel perak, yaitu *D. blancoi* (Bisbul). Tanaman diperoleh di lingkungan kampus FMIPA UI, Depok, Jawa Barat. Bagian tanaman yang digunakan ialah daun dalam kondisi segar. Daun dipetik lalu dicuci hingga bersih dengan akuades dan dikeringkan pada suhu $40 \pm 2^\circ\text{C}$. Kemudian daun tersebut dihaluskan, diayak dengan ayakan 40 mesh dan disimpan dalam wadah kedap udara.

Air rebusan daun bisbul dibuat dengan menimbang serbuk daun sebanyak 1 gram lalu dimasukkan ke dalam Erlenmeyer yang berisi 50 ml akuabides. Selanjutnya campuran tersebut dididihkan pada suhu 100°C selama 15 menit dan didinginkan hingga suhu 30°C. Filtrat air rebusan daun bisbul diperoleh dengan menyaring air rebusan dengan menggunakan kertas Whatman No.1. Air rebusan tersebut dapat digunakan langsung atau disimpan pada suhu 6-8°C ketika tidak digunakan. Air rebusan dapat disimpan selama 1 pekan (Handayani, 2011).

3.4 Cara Kerja

3.4.1 Pembuatan Nanopartikel Perak secara *Green Synthesis*

Pembuatan nanopartikel perak dilakukan dengan mencampurkan filtrat air rebusan daun bisbul dan AgNO₃ 1 mM dengan rasio 1:10 (v:v) dalam gelas Beaker. Campuran air rebusan daun bisbul dan AgNO₃ diaduk selama 2 jam dan disimpan selama 24 jam sebelum dimodifikasi (Handayani, 2011).

3.4.1.1 Karakterisasi Nanopartikel Perak

b. Karakterisasi dengan Spektrofotometer UV-Vis

Larutan indikator dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis dengan λ 280-700 nm dan dilakukan pengecekan pH. Waktu-waktu karakterisasi ialah saat 5 menit, 1 jam (saat pengadukan), 4 jam (setelah pengadukan), dan 24 jam (Handayani, 2011).

a. Karakterisasi dengan *Particle Size Analyzer* (PSA)

Larutan nanopartikel perak dikarakterisasi juga dengan menggunakan PSA (*Particle Size Analyzer*) untuk memperoleh ukuran partikel.

3.4.2 Analisis Kolorimetri Larutan Analit dengan Nanopartikel Perak

Setiap larutan analit yang mengandung ion Hg²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, dan Zn²⁺ sebanyak 1 mL dengan konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; 1000 ppm ditambahkan dengan 2 ml larutan indikator. Perubahan warna larutan yang terjadi diamati secara visual. Selanjutnya larutan hasil pengujian dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis dikisaran λ 280 - 700 nm (Handayani, 2011).

3.4.3 Modifikasi Nanopartikel Perak dengan L-Sistein 1 mM

Modifikasi nanopartikel perak dilakukan dengan menggunakan ligan L-sistein 1 mM. Terdapat dua jenis variasi, yaitu variasi perbandingan volume nanopartikel perak dan L-sistein, serta variasi lama waktu pengadukan L-sistein dalam nanopartikel perak. Larutan indikator dengan kondisi paling optimum dari kedua jenis variasi tersebut selanjutnya diberikan penambahan garam NaCl 1M. Proses modifikasi dilakukan dalam wadah gelas Beaker, dengan cara sebagai berikut:

a. Modifikasi I

Larutan nanopartikel perak ditambahkan dengan L-sistein 1 mM dengan rasio 10:2 (v:v). Larutan diaduk selama 2 jam dan disimpan selama 24 jam dalam botol kaca sebelum digunakan (Handayani, 2011).

b. Modifikasi II

Larutan nanopartikel perak ditambahkan dengan L-sistein 1 mM dengan rasio 10:3 (v:v). Larutan diaduk selama 2 jam dan disimpan selama 24 jam dalam botol kaca sebelum digunakan.

c. Modifikasi III

Larutan nanopartikel perak ditambahkan dengan L-sistein 1 mM dengan rasio 10:3 (v:v). Larutan diaduk selama 24 jam. Selanjutnya larutan indikator dapat langsung digunakan.

d. Modifikasi IV

Larutan nanopartikel perak ditambahkan dengan L-sistein 1 mM dengan rasio 10:3 (v:v). Larutan diaduk selama 2 jam. Setelah larutan disimpan selama 24 jam, selanjutnya larutan dicampurkan dengan NaCl 1 M dengan pengadukan 15 menit. Larutan indikator dapat langsung digunakan.

3.4.3.1 Karakterisasi Nanopartikel Perak Termodifikasi L-Sistein

Larutan nanopartikel perak termodifikasi L-sistein dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis dengan λ 280-700 nm dan dilakukan pengecekan pH. Waktu-waktu karakterisasi ialah saat 5 menit, 1 jam (saat pengadukan), 4 jam (setelah pengadukan), dan 24 jam (Handayani, 2011).

3.4.4 Analisis Kolorimetri Logam dengan Nanopartikel Perak Termodifikasi L-Sistein

Setiap larutan analit yang mengandung ion Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , dan Zn^{2+} sebanyak 1 mL dengan konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; 1000 ppm ditambahkan dengan 2 ml larutan nanopartikel perak termodifikasi L-sistein. Perubahan warna larutan yang terjadi diamati secara visual. Selanjutnya larutan hasil pengujian dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis dikisaran λ 280 - 700 nm (Handayani, 2011).

3.4.5 Analisis Kolorimetri Logam Tembaga pada Sampel Ikan Tongkol

3.4.5.1 Penyiapan Sampel

Sampel berupa ikan tongkol diambil dari perairan Teluk Jakarta. Sampel yang telah dikumpulkan, dimasukkan dalam wadah berisi es dan setelah sampai laboratorium segera dibekukan pada suhu -21°C sampai analisis dilakukan (Dalman, Demirak, dan Balci, 2005).

Ikan dicuci untuk dianalisis lalu diambil dagingnya, dikeringkan dan dihaluskan dengan menggunakan *blender* dan dihomogenkan. Sampel ikan dimasukkan ke dalam cawan porselen yang kering, kemudian dikeringkan dalam oven suhu 105°C . Pengeringan dilakukan hingga diperoleh bobot konstan (selisih penimbangan berturut-turut 0,2 mg). Sampel yang telah kering kemudian ditimbang dengan seksama. Selanjutnya sampel dihaluskan dan disimpan dalam wadah yang bersih, kering, dan tertutup rapat.

3.4.5.2 Destruksi Sampel

Sampel yang telah kering selanjutnya dilakukan destruksi basah. Pada sampel tanpa tambahan logam, sampel yang telah ditimbang 2 gram dimasukkan ke dalam Erlenmeyer dan segera ditambahkan asam nitrat pekat 10 ml. Sampel didiamkan selama kurang lebih satu hari lalu dipanaskan di atas *hot plate* hingga volume menyusut dan larutan jernih. Setelah mencapai temperatur ruang, hasil pelarutan disaring dengan kertas saring Whatman no.41. Filtrat ditampung dalam labu ukur 100,0 ml dan dicukupkan hingga batas menggunakan akuabides. Filtrat siap untuk dilakukan analisis menggunakan larutan indikator.

Pada sampel yang diberi tambahan ion logam, sebelum dilakukan destruksi basah menggunakan asam nitrat pekat, sampel ditambahkan larutan ion logam tembaga dengan konsentrasi 0,1; 1; 10; 20; dan 30 ppm. Sampel dengan tambahan ion logam tembaga sebesar 10, 20, dan 30 ppm didapatkan berturut-turut dengan menambahkan 1,0; 2,0; dan 3,0 ml larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ konsentrasi 1000 ppm. Sementara untuk konsentrasi 1 ppm diperoleh dengan menambahkan 10 ml larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ konsentrasi 10 ppm. Dan konsentrasi 0,1 ppm diperoleh dengan menambahkan 10,0 ml larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ konsentrasi 1 ppm.

3.4.5.3 Analisis Kolorimetri Filtrat Sampel

Enam jenis larutan sampel yang telah dipreparasi sebanyak 1 mL ditambahkan dengan 2 ml larutan modifikasi IV. Perubahan warna larutan yang terjadi diamati secara visual. Selanjutnya larutan hasil pengujian dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis dikisaran λ 280 - 700 nm.

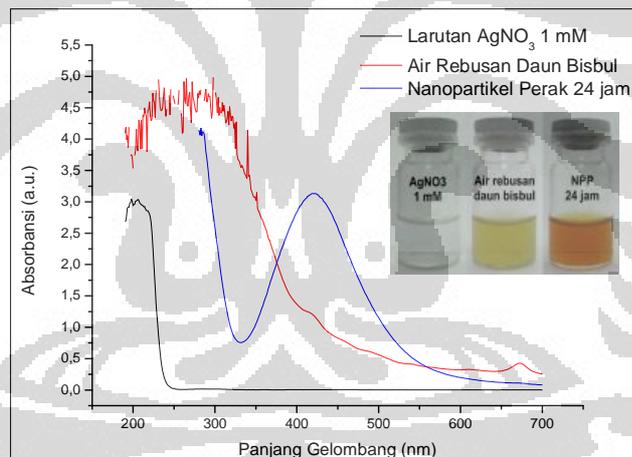
Larutan analit tembaga konsentrasi 0,1; 1; 10; 20; dan 30 ppm digunakan sebagai pembanding. Larutan analit sebanyak 1 mL ditambahkan dengan 2 ml larutan modifikasi IV. Perubahan warna larutan yang terjadi diamati secara visual. Selanjutnya larutan hasil pengujian dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis dikisaran λ 280 - 700 nm (Handayani, 2011).

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pembuatan Nanopartikel Perak

Tahapan awal dalam penelitian ini adalah pembuatan nanopartikel perak secara *green synthesis* dengan menggunakan air rebusan daun bisbul (*Diospyros discolor*, Willd.). *Green synthesis* dilakukan dengan mencampurkan filtrat dari air rebusan daun bisbul dengan larutan AgNO_3 1 mM pada perbandingan 1:10 (v:v) disertai pengadukan selama dua jam (Handayani, 2011). Terbentuknya nanopartikel perak dalam larutan ini secara umum ditandai dengan adanya perubahan warna larutan menjadi kuning kecoklatan (Gambar 4.1) (Shankar, Rai, Ahmad, dan Sastry, 2004). Sementara itu, nilai pH larutan selama proses sintesis nanopartikel perak berada pada pH 5.



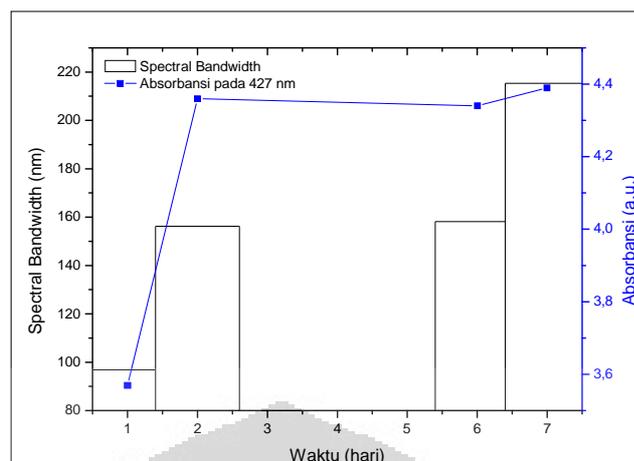
Gambar 4.1. Hasil spektrofotometri UV-Vis dan pengamatan visual pada proses sintesis nanopartikel perak

Terbentuknya nanopartikel perak tidak hanya ditandai dengan perubahan warna larutan, namun juga dengan munculnya puncak absorbansi di kisaran 400-530 nm pada spektrum UV-Vis (Oldenburg, 2011). Larutan AgNO_3 1 mM memiliki puncak absorbansi di panjang gelombang 220 nm. Sedangkan air rebusan daun bisbul memiliki puncak-puncak absorbansi di kisaran 280-300 nm, pada panjang gelombang lebih besar tidak terjadi absorpsi cahaya (Leela dan

Vivekananda, 2008). Hasil karakterisasi larutan nanopartikel perak menunjukkan adanya puncak absorbansi di kisaran 400-450 nm, yaitu pada 422 nm (Gambar 4.1). Ukuran dari nanopartikel perak dapat diperkirakan berdasarkan panjang gelombang dari absorbansi maksimum. Menurut Solomon, Bahadory, Jeyarajasingam, Rutkowsky, Boritz & Mulfinger (2007), nanopartikel perak dengan panjang gelombang maksimum 420-430 nm memiliki kisaran ukuran 50-60 nm. Dan berdasarkan hasil analisis ukuran menggunakan PSA (*Particle Size Analyzer*), nanopartikel ini memiliki ukuran 61,07 nm.

Absorbansi pada 400-530 nm menunjukkan jumlah nanopartikel perak yang dihasilkan dan kecepatan reaksi seiring bertambahnya waktu. Semakin tinggi nilai absorbansi maka semakin banyak jumlah nanopartikel perak yang terbentuk. Selain absorbansi dan panjang gelombang maksimum, dari hasil spektrum UV-Vis juga dapat diperoleh nilai *spectral bandwidth* atau SBW (lebar setengah puncak maksimum) yang menunjukkan kecenderungan distribusi ukuran nanopartikel yang dihasilkan. Jika nilai SBW rendah, maka distribusi ukuran nanopartikel yang dihasilkan cenderung tersebar dan seragam (Solomon, Bahadory, Jeyarajasingam, Rutkowsky, Boritz & Mulfinger, 2007).

Perubahan spektrum UV-Vis larutan nanopartikel perak dapat terus dipantau dari waktu ke waktu untuk melihat kestabilan nanopartikel perak. Gambar 4.2 menunjukkan grafik SBW dan absorbansi nanopartikel perak berusia 1, 2, 6, dan 7 hari. Nilai absorbansi nanopartikel perak mengalami peningkatan pada usia larutan dua hari dan cenderung stabil setelah dua hari, mengindikasikan jumlah nanopartikel perak terus bertambah dengan peningkatan signifikan terjadi pada hari ke-1 menuju hari ke-2. Namun dilihat dari nilai SBW, nanopartikel perak berusia satu hari memiliki nilai terkecil dibandingkan lainnya, mengindikasikan distribusi ukuran partikel yang lebih tersebar dan seragam. Oleh karena itu, nanopartikel berusia satu hari merupakan kondisi yang optimum untuk dimodifikasi dengan ligan. Namun sebelum dimodifikasi dengan ligan, larutan nanopartikel ini digunakan untuk analisis kolorimetri terhadap logam berat untuk mengetahui kemampuannya bereaksi dengan larutan logam tanpa adanya ligan yang memodifikasinya.



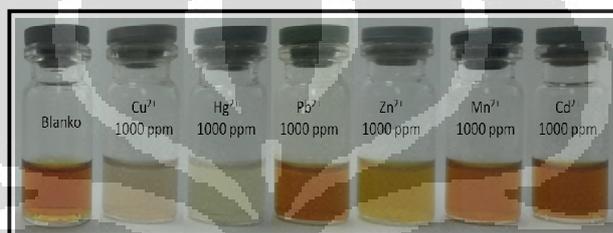
Gambar 4.2 Grafik analisis nilai SBW dan absorbansi larutan nanopartikel perak pada 1, 2, 6, dan 7 hari.

Prinsip sintesis nanopartikel perak secara *green synthesis* ialah memanfaatkan bahan biologis seperti tumbuhan sebagai agen pereduksi. Nanopartikel (Ag) terbentuk melalui reaksi reduksi oksidasi dari ion Ag^+ yang terdapat pada larutan maupun ion Ag^+ yang terkandung dalam tumbuhan dengan senyawa tertentu, seperti enzim dan reduktan yang berasal dari bagian tumbuhan (Kumar dan Yadaf, 2009). Saat reduksi, terjadi penambahan elektron sehingga muatan dari ion Ag^+ menjadi tidak bermuatan (Ag) (Timberlake, 2010). Senyawa antioksidan dan senyawa metabolit sekunder tertentu diduga berperan dalam proses reduksi ion logam. Handayani (2011) menduga bahwa senyawa terpenoid yang terkandung dalam air rebusan daun bisbul memiliki peranan dalam proses *green-synthesis* nanopartikel perak.

4.2 Analisis Kolorimetri Logam Pencemar dengan Nanopartikel Perak

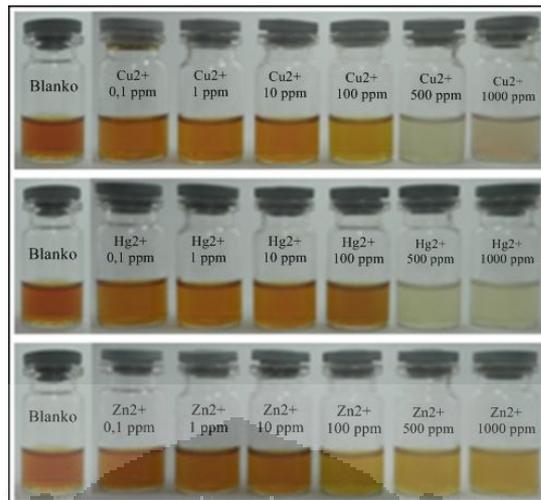
Prinsip analisis kolorimetri berbasis nanopartikel perak adalah kemampuan agregasi nanopartikel perak. Ketika nanopartikel beragregasi dapat mengakibatkan pergeseran LSPR (*Localized Surface Plasmon Resonance*) ke arah panjang gelombang yang lebih besar dan mengalami pelebaran. Oleh karena itu metode kolorimetri menjadi banyak digunakan untuk deteksi molekul kecil, DNA, protein, polutan, termasuk ion logam toksik (Caro, Castillo, Klippstein, Pozo, dan Zadarenko, 2010).

Larutan nanopartikel perak yang digunakan untuk analisis kolorimetri ion logam Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , dan Cd^{2+} adalah yang telah berusia satu hari. Analisis dilakukan dengan mencampurkan masing-masing larutan logam berbagai konsentrasi sebanyak 1 ml dengan larutan nanopartikel perak sebanyak 2 ml dalam vial. Perubahan warna diamati secara visual hingga 15 menit. Analisis kolorimetri dilakukan terhadap analit ion logam konsentrasi tertinggi terlebih dahulu, yaitu 1000 ppm (Gambar 4.3). Apabila dalam konsentrasi tinggi terjadi perubahan warna, maka analisis dilanjutkan dengan variasi konsentrasi yang lebih rendah.



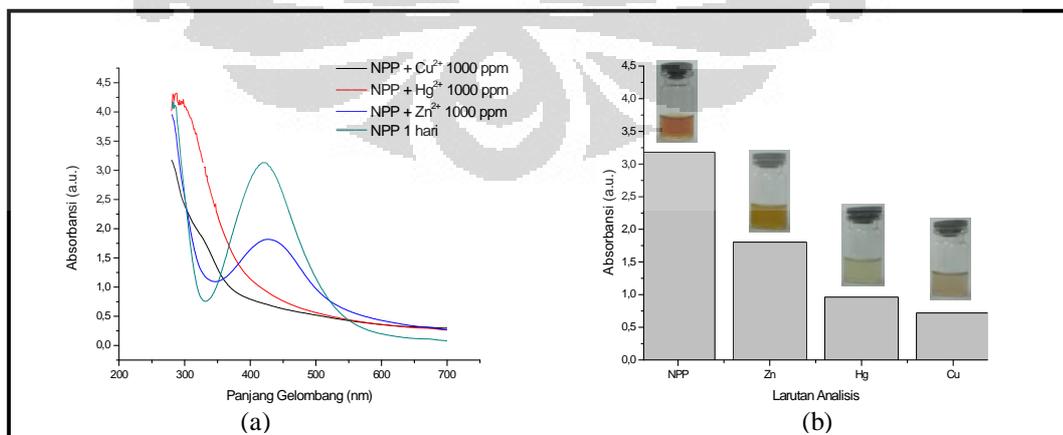
Gambar 4.3 Hasil pengujian nanopartikel perak terhadap larutan ion logam konsentrasi 1000 ppm

Gambar 4.3 memperlihatkan hasil pengujian larutan nanopartikel perak terhadap larutan-larutan ion logam Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , dan Cd^{2+} konsentrasi 1000 ppm. Nanopartikel perak memberikan perubahan warna terhadap ion logam Cu^{2+} , Hg^{2+} , dan Zn^{2+} dengan menghilangkan warna coklat. Kecepatan waktu perubahan warna dari yang tercepat adalah pada ion logam Hg^{2+} kemudian Cu^{2+} , dan terakhir adalah Zn^{2+} . Sementara terhadap ion logam Pb^{2+} , Mn^{2+} , dan Cd^{2+} tidak terjadi perubahan warna larutan. Berdasarkan hasil ini, dapat diartikan bahwa nanopartikel perak tanpa modifikasi selektif terhadap ion logam Cu^{2+} , Hg^{2+} , dan Zn^{2+} . Perubahan warna terjadi karena adanya agregasi antara nanopartikel perak dengan analit (Xiong dan Haibing, 2008).



Gambar 4.4. Hasil pengujian nanopartikel perak yang memberikan perubahan warna, berturut-turut dari atas ke bawah: terhadap larutan ion Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm.

Pengujian dilanjutkan untuk ion logam Cu^{2+} , Hg^{2+} , dan Zn^{2+} yang ditunjukkan pada Gambar 4.4. Perubahan warna pada pengujian larutan ion Hg^{2+} konsentrasi 500 dan 1000 ppm terjadi secara spontan. Sedangkan pada pengujian larutan ion Cu^{2+} dan Zn^{2+} , perubahan warna larutan tidak spontan. Larutan ion Cu^{2+} membutuhkan waktu satu menit untuk menghilangkan warna coklat. Perubahan warna tersebut terjadi pada konsentrasi 500 dan 1000 ppm, sedangkan pada konsentrasi 100 ppm larutan hanya berubah warna menjadi kuning. Larutan ion Zn^{2+} membutuhkan waktu kurang dari lima menit untuk mengubah warna coklat menjadi kuning pada konsentrasi 100, 500, dan 1000 ppm.



Gambar 4.5. Hasil spektrofotometri UV-Vis (a) dan perbandingan absorbansi larutan analisis ion logam Cu^{2+} , Hg^{2+} , dan Zn^{2+} konsentrasi 1000 ppm (b).

Pada Gambar 4.5.a dapat dilihat perbandingan spektrofotometri hasil analisis ion logam Cu^{2+} , Hg^{2+} , dan Zn^{2+} konsentrasi 1000 ppm. Pada larutan analisis ion logam Cu^{2+} dan Hg^{2+} tidak terlihat adanya puncak absorbansi pada panjang gelombang 400-530 nm. Hal ini dikarenakan terjadinya agregasi nanopartikel perak yang menyebabkan pergeseran LSPR ke arah panjang gelombang lebih besar, serta penurunan dan pelebaran puncak absorbansi. Secara visual ditandai dengan hilangnya warna coklat dari larutan nanopartikel perak. Sedangkan untuk larutan analisis ion logam Zn^{2+} , masih terlihat adanya puncak pada panjang gelombang 400-530 nm namun absorbansi lebih rendah dibandingkan larutan nanopartikel perak saja. Hal ini disebabkan agregasi nanopartikel perak dengan ion logam Zn^{2+} yang terjadi tidak sebanyak agregasi dengan ion logam Cu^{2+} dan Hg^{2+} dan secara visual pun hanya terlihat pemudaran warna coklat pada larutan nanopartikel perak (Gambar 4.5.b). Dalam hal ini, pemudaran warna larutan nanopartikel perak dapat mengindikasikan terjadinya penurunan absorbansi larutan. Sementara itu pH larutan analisis kolorimetri berada dalam rentang 4-5.

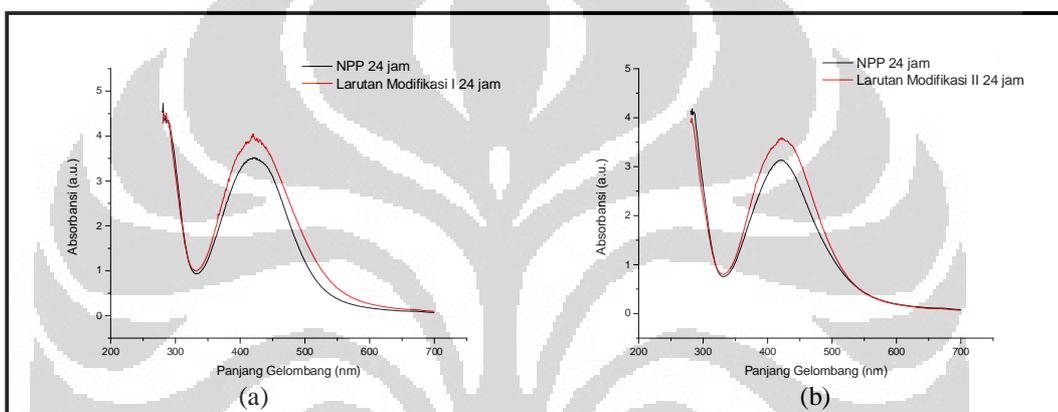
Nanopartikel perak tanpa modifikasi ternyata mampu memberikan reaksi perubahan warna dengan adanya larutan analit logam, namun kurang selektif karena perubahan terjadi pada tiga jenis ion logam, Cu^{2+} , Hg^{2+} , dan Zn^{2+} . Untuk meningkatkan selektivitas dapat dilakukan modifikasi nanopartikel perak dengan ligan yang dapat memberikan respon spesifik terhadap analit tertentu, sehingga terjadi perubahan warna dan spektroskopi UV-Vis akibat agregasi nanopartikel (Xiong dan Haibing, 2008). Fang Chai *et al.* (2009) telah menguji selektivitas nanopartikel emas termodifikasi L-sistein terhadap beberapa ion logam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa nanopartikel emas termodifikasi L-sistein selektif terhadap ion Hg^{2+} .

4.3 Modifikasi Nanopartikel Perak dengan L-sistein 1 mM

Modifikasi nanopartikel perak dengan L-sistein dilakukan dengan adanya variasi, yaitu variasi perbandingan volume nanopartikel perak dan L-sistein serta variasi lama pengadukan dalam pencampuran L-sistein dengan nanopartikel perak.

4.3.1 Variasi Perbandingan Volume Nanopartikel Perak dan L-sistein 1 mM

Modifikasi pertama sebagai larutan modifikasi I dilakukan dengan mencampurkan larutan nanopartikel perak yang telah berusia satu hari dengan larutan L-sistein 1 mM 10:2 (v:v) disertai pengadukan selama dua jam (Handayani, 2011). Modifikasi kedua sebagai larutan modifikasi II dilakukan menggunakan perbandingan 10:3 (v:v) dengan perlakuan yang sama. Larutan nanopartikel perak hasil modifikasi dengan L-sistein disimpan dalam wadah tertutup rapat dalam temperatur 23°C. Proses pengadukan selama dua jam dalam modifikasi ini bertujuan untuk menempelkan ligan dengan nanopartikel perak.

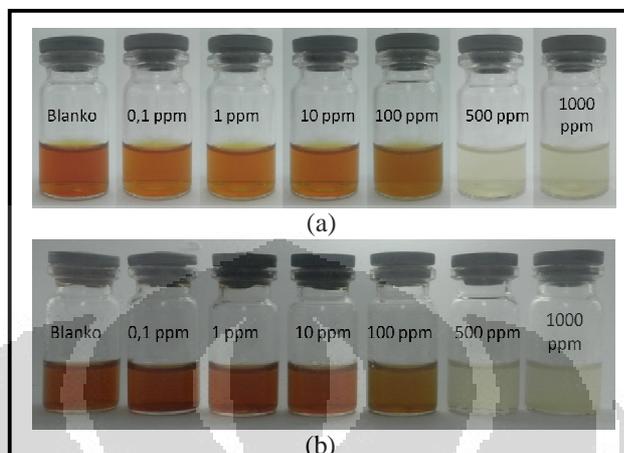


Gambar 4.6. Perbandingan spektrum absorbansi pada larutan modifikasi I (a) dan modifikasi II (b) berusia 24 jam.

Spektrum absorbansi pada kedua larutan indikator berusia satu hari tidak terlihat perbedaan yang berarti (Gambar 4.6). Keduanya sama-sama memberikan absorbansi yang lebih tinggi dari absorbansi nanopartikel perak saja, yang mengindikasikan bahwa jumlah nanopartikel perak yang terbentuk semakin banyak (Solomon, Bahadory, Jeyarajasingam, Rutkowsky, Boritz & Mulfinger, 2007). Nilai absorbansi meningkat pada kisaran 3,5 – 4, sedangkan panjang gelombang maksimum tidak mengalami pergeseran, tetap berada di kisaran 420-425 nm.

Kedua larutan modifikasi tersebut selanjutnya digunakan untuk analisis kolorimetri analit logam, untuk dilihat perbedaan kemampuannya. Hasil analisis terhadap ion logam memberikan selektivitas yang sama seperti nanopartikel perak tanpa modifikasi, yaitu untuk ion logam Cu^{2+} , Hg^{2+} , dan Zn^{2+} konsentrasi 1000 ppm. Namun, pada analisis ion Hg^{2+} menggunakan modifikasi II berhasil

mencapai konsentrasi 100 ppm, dengan memudarkan warna coklat menjadi kekuningan. Hal ini tidak terjadi pada modifikasi I yang hanya mencapai konsentrasi 500 ppm (Gambar 4.7).

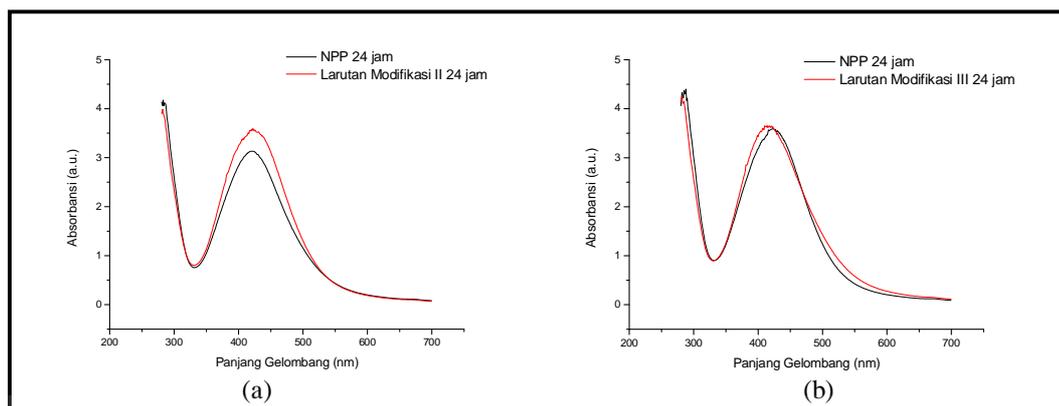


Gambar 4.7. Perbandingan pengamatan visual analisis kolorimetri ion logam Hg^{2+} dengan larutan modifikasi I (a) dan modifikasi II (b).

Dari kedua modifikasi ini, penggunaan perbandingan 10:3 memberikan hasil analisis terhadap Hg^{2+} yang lebih sensitif hingga 100 ppm. Oleh karena itu, perbandingan volume 10:3 digunakan untuk modifikasi nanopartikel perak selanjutnya. Dapat diartikan bahwa perbandingan volume nanopartikel perak dan ligan sedikit berpengaruh terhadap kemampuan analisis kolorimetri dari nanopartikel perak.

4.3.2 Variasi Lama Waktu Pengadukan L-sistein 1 mM dalam Nanopartikel Perak

Modifikasi ketiga sebagai larutan modifikasi III dilakukan dengan mencampurkan larutan nanopartikel perak yang telah berusia satu hari dengan larutan L-sistein 1 mM 10:3 (v:v) disertai pengadukan selama 24 jam. Diharapkan dengan pengadukan lebih lama, L-sistein semakin menempel dengan nanopartikel perak. Gambar 4.8 menunjukkan hasil spektrofotometri UV-Vis larutan modifikasi III dengan larutan modifikasi II sebagai pembanding.



Gambar 4.8. Perbandingan spektrum absorbansi pada larutan modifikasi II (a) dan modifikasi III (b) berusia 24 jam.

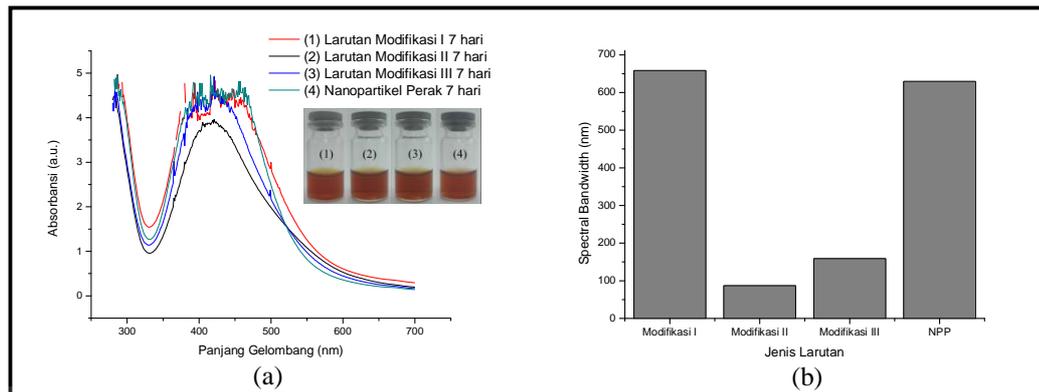
Spektrum absorbansi di atas menunjukkan adanya perbedaan di antara kedua jenis larutan indikator. Pada larutan modifikasi III terlihat sedikit pergeseran panjang gelombang maksimum ke arah kiri, disertai pula dengan sedikit peningkatan nilai absorbansi (Gambar 4.8.b). Pergeseran panjang gelombang maksimum ke arah kiri mengindikasikan ukuran nanopartikel perak semakin kecil, sedangkan jumlah nanopartikel perak yang terbentuk tidak bertambah secara signifikan. Spektrum absorbansi nanopartikel perak berusia 24 jam memiliki pengaruh dalam modifikasi ini. Terlihat pada Gambar 4.8, spektrum absorbansi nanopartikel perak 24 jam pada kedua larutan indikator memiliki perbedaan nilai absorbansi. Namun setelah termodifikasi, larutan modifikasi II dan III memiliki nilai absorbansi yang hampir sama di kisaran 3,5 – 4. Sementara nilai panjang gelombang maksimum dari larutan modifikasi II adalah 422 nm dan modifikasi III adalah 414 nm.

Larutan modifikasi III selanjutnya digunakan juga untuk analisis kolorimetri logam dan dibandingkan hasilnya dengan hasil pengujian dengan larutan modifikasi II. Hasil analisis dengan larutan modifikasi III menunjukkan selektivitas dan sensitivitas yang sama dengan hasil analisis menggunakan modifikasi II, yaitu dapat menganalisis ion Cu^{2+} , Hg^{2+} , dan Zn^{2+} pada konsentrasi yang sama disertai kecepatan perubahan warna yang sama pula. Dapat diartikan bahwa lama waktu pengadukan tidak berpengaruh terhadap kemampuan analisis kolorimetri dari nanopartikel perak.

4.3.3 Perbandingan Kestabilan Larutan Indikator

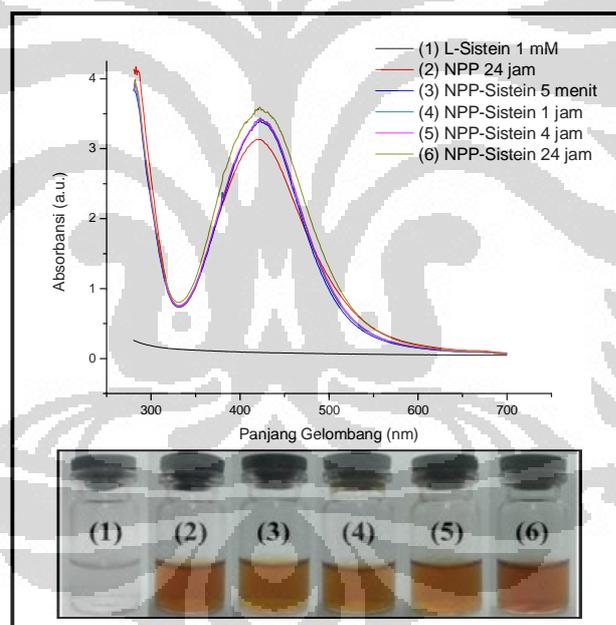
Kestabilan larutan diperlukan untuk memperoleh indikator paling optimal di antara ketiga indikator yang ada, dengan cara membandingkan spektrum serapan larutan yang telah berusia tujuh hari. Apabila dibandingkan berdasarkan warna larutannya, warna ketiga indikator tidak berbeda satu sama lain, yaitu berwarna coklat (Gambar 4.9.a). Begitu juga dengan pH larutan, ketiga indikator memiliki pH yang sama, yaitu 5. Untuk itu digunakan spektrum serapan untuk membandingkan ketiga larutan indikator. Gambar 4.9.a merupakan hasil spektrofotometri UV-Vis dari nanopartikel perak dan ketiga larutan indikator berusia tujuh hari. Spektrum serapan larutan modifikasi II lebih baik dibandingkan larutan nanopartikel perak, modifikasi I, maupun modifikasi III. Hal ini terlihat dari spektrumnya yang tidak melebar. Nilai SBW paling kecil dimiliki oleh larutan modifikasi II, lalu diikuti berturut-turut oleh modifikasi III dan modifikasi I (Gambar 4.9.b). Dapat diartikan bahwa distribusi ukuran partikel paling seragam terdapat pada larutan modifikasi II.

Perbedaan perbandingan volume nanopartikel perak dan L-sistein maupun perbedaan lama waktu pengadukan, tidak memberikan perbedaan signifikan terhadap kemampuan analisis kolorimetri dari nanopartikel perak termodifikasi. Akan tetapi memiliki pengaruh terhadap kestabilan larutan. Dari ketiga jenis modifikasi, didapatkan hasil modifikasi II paling baik kestabilannya. Hal ini mungkin disebabkan jumlah L-sistein yang bereaksi dalam memodifikasi nanopartikel perak sudah cukup optimal dibandingkan pada modifikasi I. Oleh karena itu, larutan modifikasi II dipilih sebagai larutan indikator yang paling optimal dalam modifikasi nanopartikel perak ini.



Gambar 4.9 Hasil spektrofotometri UV-Vis dan pengamatan visual pada larutan nanopartikel perak dan larutan modifikasi I, II, dan III berusia 7 hari (a), serta perbandingan nilai SBW dari larutan nanopartikel perak dan larutan modifikasi I, II, dan III berusia 7 hari (b).

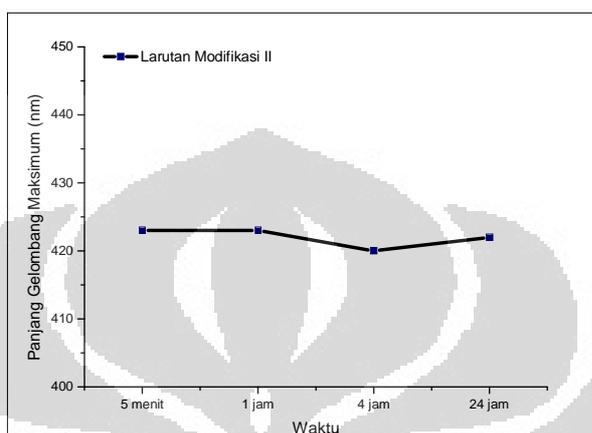
4.3.4 Proses Modifikasi Nanopartikel Perak dengan L-sistein 1mM



Gambar 4.10 Hasil karakterisasi spektrofotometer UV-Vis dan pengamatan visual larutan NPP termodifikasi L-sistein 1 mM 10:3 hingga 24 jam.

Gambar 4.10 menunjukkan hasil spektrum absorbansi UV-Vis dari larutan modifikasi II hingga 24 jam. Larutan L-sistein 1 mM tidak memiliki absorbansi pada panjang gelombang kisaran 400-530 nm. Larutan nanopartikel perak termodifikasi L-sistein memiliki puncak absorbansi yang lebih tinggi dibandingkan dengan nanopartikel tak termodifikasi, dan puncak absorbansi

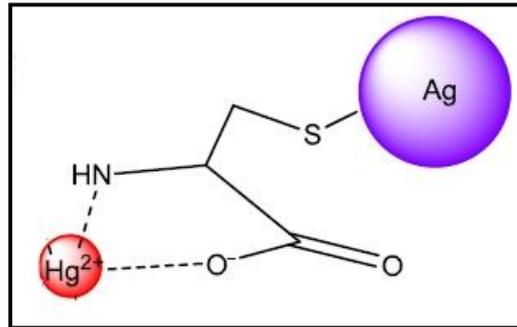
semakin meningkat, terhitung hingga 24 jam setelah modifikasi dilakukan. Berdasarkan pengamatan visual, tidak terjadi perubahan warna yang signifikan ketika dilakukan modifikasi larutan nanopartikel perak. Warna larutan nanopartikel perak sedikit memudar pada lima menit setelah modifikasi dilakukan dan warna berangsur-angsur memekat kembali.



Gambar 4.11. Grafik pergeseran panjang gelombang maksimum larutan modifikasi II hingga 24 jam.

Panjang gelombang maksimum nanopartikel perak bergeser dari 422 nm menjadi 423 nm setelah termodifikasi oleh L-sistein. Gambar 4.11 menunjukkan pergeseran panjang gelombang maksimum larutan modifikasi II hingga 24 jam. Larutan modifikasi II memiliki panjang gelombang maksimum yang cenderung stabil di 420-425 nm. Sementara itu pH larutan nanopartikel perak sebelum dan sesudah termodifikasi L-sistein adalah 5. Titik isoelektrik L-sistein adalah 5,02. Apabila pH lebih tinggi dari 5,02 akan mengurangi konsentrasi efektif L-sistein untuk bereaksi dengan nanopartikel perak melalui ikatan Ag – S, sehingga tidak terbentuk agregat sistein – NPP (Nan *et al.*, 2011).

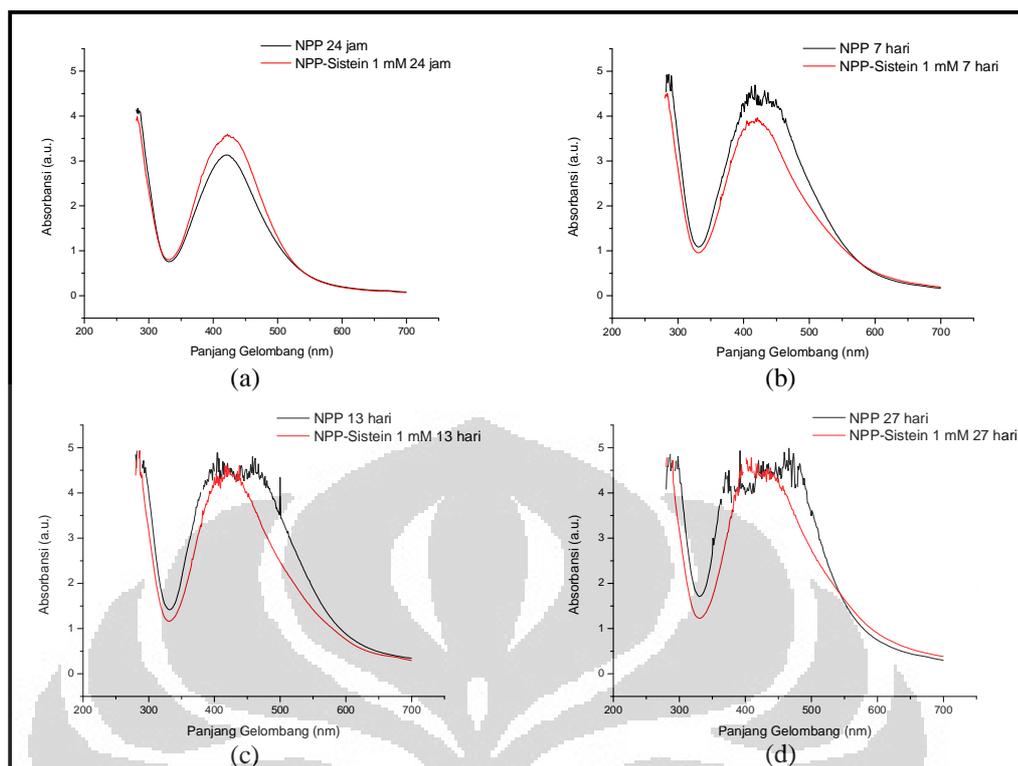
Selain sebagai ligan, L-sistein diketahui juga sebagai agen pereduksi dan penstabil dalam proses sintesis nanopartikel. Pada penambahan L-sistein sebagai ligan diduga terjadi ikatan antara gugus thiol dengan nanopartikel logam, membentuk ikatan logam-sulfur (Caro, Castillo, Klippstein, Pozo, dan Zadarenko, 2010). Haibing dan Yinghui (2009) membuktikan adanya ikatan thiolat antara L-sistein dan nanopartikel perak menggunakan FT-IR dengan skema pengikatan seperti pada Gambar 4.12



[Sumber: H. Li dan Y. Bian, 2009, telah diolah kembali]

Gambar 4.12. Skema pengikatan antara nanopartikel perak, L-sistein, dan ion logam.

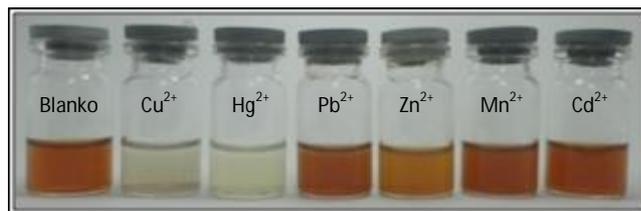
Pengaruh L-sistein sebagai agen penstabil nanopartikel dapat diketahui dengan membandingkan spektrum serapan larutan modifikasi II dengan larutan nanopartikel perak (Gambar 4.13). Larutan nanopartikel perak dan larutan modifikasi II dibandingkan pada usia larutan 1, 7, 13, dan 27 hari. Pada perbandingan spektrum larutan berusia sehari, spektrum absorbansi hasil modifikasi terlihat lebih tinggi dikarenakan masih terjadi pertumbuhan jumlah nanopartikel. Sementara pada larutan berusia 7, 13, dan 27 hari, spektrum serapan nanopartikel perak tanpa modifikasi terlihat lebih lebar dibandingkan spektrum serapan larutan modifikasi II. Lebar puncak menunjukkan kecenderungan distribusi ukuran nanopartikel yang dihasilkan. Jika nilai rendah, maka distribusi ukuran nanopartikel yang dihasilkan cenderung tersebar dan seragam (Solomon, Bahadory, Jeyarajasingam, Rutkowsky, Boritz & Mulfinger, 2007). Dapat diartikan bahwa distribusi ukuran nanopartikel perak dalam larutan modifikasi II terjaga oleh adanya L-sistein sebagai modifikator.



Gambar 4.13. Hasil spektrofotometri UV-Vis nanopartikel perak dan larutan modifikasi II pada 1 hari (a), 7 hari (b), 13 hari (c), dan 27 hari (c).

4.4 Analisis Kolorimetri Logam dengan Nanopartikel Termodifikasi L-sistein 1 mM

Larutan nanopartikel termodifikasi L-sistein yang telah berusia 24 jam digunakan untuk analisis kolorimetri terhadap larutan logam berat. Dengan penggunaan setelah 24 jam ini diharapkan L-sistein sudah memodifikasi nanopartikel perak secara optimal. Larutan indikator diujikan terhadap larutan ion logam Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , dan Cd^{2+} konsentrasi 1000 ppm terlebih dahulu. Apabila terjadi perubahan warna, analisis kolorimetri dilanjutkan hingga konsentrasi yang terendah untuk melihat sensitivitas larutan indikator. Analisis kolorimetri dilakukan dengan mencampurkan 1 ml masing-masing larutan analit logam konsentrasi 1000 ppm dengan 2 ml larutan indikator dalam vial. Perubahan warna diamati secara visual hingga 15 menit. Jika terjadi perubahan warna yang signifikan pada konsentrasi 1000 ppm, maka analisis kolorimetri dilanjutkan hingga konsentrasi terkecil, yaitu 0,1 ppm.



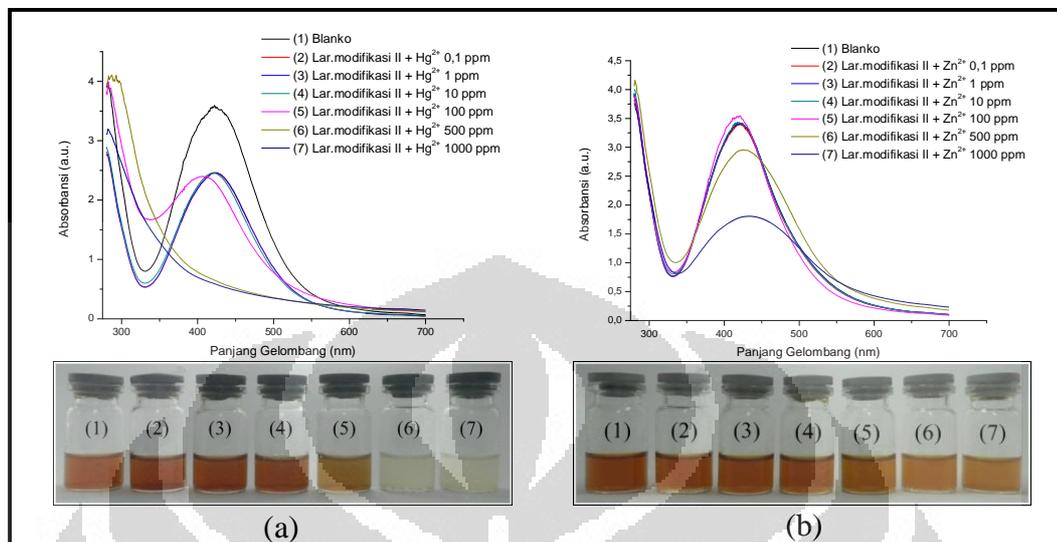
Gambar 4.14. Pengamatan visual analisis kolorimetri larutan analit logam konsentrasi 1000 ppm menggunakan larutan modifikasi II.

Gambar 4.14 menunjukkan hasil pengujian larutan modifikasi II terhadap larutan analit logam 1000 ppm. Secara visual terlihat perubahan warna pada larutan ion logam Cu^{2+} , Hg^{2+} , dan Zn^{2+} . Waktu yang dibutuhkan untuk mengubah warna berbeda-beda pada ketiga analit. Larutan ion logam Hg^{2+} membutuhkan waktu yang paling sedikit, berubah seketika ketika dicampurkan dengan modifikasi II, dilanjutkan dengan Cu^{2+} yang membutuhkan waktu satu menit dan terakhir adalah Zn^{2+} , lebih dari satu menit.

Langkah selanjutnya adalah analisis kolorimetri ketiga analit logam tersebut hingga konsentrasi 0,1 ppm dengan metode yang sama. Hal ini dilakukan untuk mengetahui konsentrasi terkecil analit yang dapat dideteksi keberadaannya oleh larutan modifikasi II, apakah sama dengan hasil analisis kolorimetri menggunakan nanopartikel tanpa modifikasi atau dapat mendeteksi konsentrasi yang lebih kecil. Hasil kolorimetri untuk ion logam Hg^{2+} , seperti yang terlihat pada Gambar 4.15.a, terjadi perubahan warna coklat menjadi keruh tidak berwarna pada konsentrasi 500 dan 1000 ppm, serta menjadi coklat muda pada konsentrasi 100 ppm.

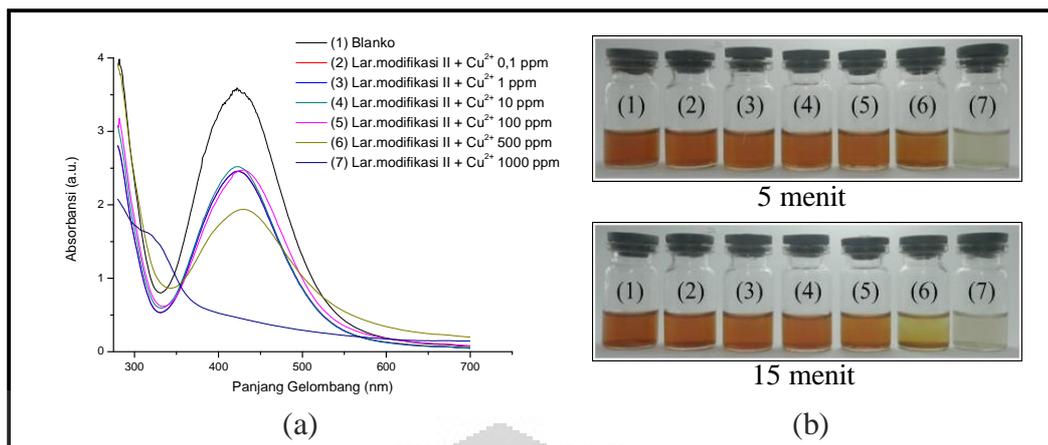
Apabila dibandingkan dengan hasil kolorimetri menggunakan nanopartikel perak, sensitivitas larutan modifikasi II terhadap ion logam Hg^{2+} lebih baik karena dapat mencapai konsentrasi 100 ppm. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, pemudaran warna berkaitan dengan penurunan absorbansi larutan. Terlihat pada ion logam Hg^{2+} konsentrasi 500 dan 1000 ppm sudah tidak memiliki puncak absorbansi pada 400-530 nm, sedangkan konsentrasi 100 ppm hanya terjadi pergeseran panjang gelombang maksimum. Untuk hasil kolorimetri ion logam Zn^{2+} , seperti yang terlihat pada Gambar 4.15.b, terjadi pemudaran warna coklat pada konsentrasi 100, 500, dan 1000 ppm, disertai penurunan absorbansi pada konsentrasi 500 dan 1000 ppm. Hasil kolorimetri ini sama dengan hasil

kolorimetri menggunakan nanopartikel perak, sensitivitas larutan modifikasi II terhadap ion logam Zn^{2+} tidak berubah.



Gambar 4.15. Hasil spektrofotometri UV-Vis dan pengamatan visual pada analisis kolorimetri ion logam Hg^{2+} (a) dan Zn^{2+} (b) menggunakan larutan modifikasi II.

Hasil analisis kolorimetri ion logam Cu^{2+} menunjukkan adanya perubahan warna dari coklat menjadi keruh tidak berwarna pada konsentrasi 1000 ppm. Perubahan ini terjadi selama satu menit dihitung dari waktu pencampuran. Pada konsentrasi ini sudah tidak terdapat puncak absorbansi di 400-530 nm. Setelah 15 menit, terlihat adanya perubahan warna dari coklat menjadi coklat muda pada konsentrasi 500 ppm (Gambar 4.16.b). Sementara spektrum absorbansi hanya mengalami sedikit penurunan (Gambar 4.16.a). Hasil kolorimetri terhadap ion logam Cu^{2+} ini lebih tidak sensitif dibandingkan dengan hasil kolorimetri menggunakan larutan nanopartikel perak saja. Larutan hasil analisis kolorimetri ini pun tidak mengalami perubahan pH yang signifikan, yaitu sekitar 4-5.

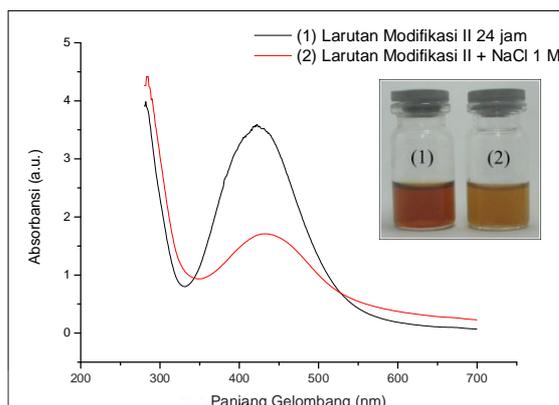


Gambar 4.16. Hasil spektrofotometri UV-Vis (a) dan pengamatan visual (b) pada analisis kolorimetri ion logam Cu^{2+} menggunakan larutan modifikasi II.

Peran L-sistein dalam meningkatkan sensitivitas nanopartikel perak terlihat pada analisis kolorimetri ion logam Hg^{2+} , namun pada ion Cu^{2+} dan Zn^{2+} tidak mengalami peningkatan sensitivitas. Sementara itu, selektivitas nanopartikel perak tidak meningkat dengan adanya modifikasi oleh L-sistein. Oleh karena itu fungsi utama L-sistein dalam hal ini lebih sebagai agen penstabil nanopartikel perak.

4.5 Pengaruh Penambahan NaCl 1 M terhadap Sensitivitas Larutan Indikator

Modifikasi dengan menggunakan garam NaCl 1 M dilakukan dengan mencampurkan larutan modifikasi II dengan NaCl 1 M 10:2 (v:v) disertai pengadukan selama 15 menit. Pencampuran larutan dilakukan tepat sebelum dilakukan analisis kolorimetri untuk menjaga kestabilan dari larutan modifikasi I. Gambar 4.17 menunjukkan hasil modifikasi larutan modifikasi II dengan NaCl 1 M yang selanjutnya disebut larutan modifikasi IV. Perubahan warna menjadi lebih muda terjadi seketika setelah larutan NaCl dicampurkan ke dalam modifikasi II. Serapan larutan indikator pun menurun secara signifikan akibat penambahan NaCl. Menurut Xiao, Huaimin, & Fangfang (2011), anion dapat berinteraksi dengan Ag dan ion Cl^- merupakan anion yang memiliki afinitas tinggi terhadap Ag. Hal ini menyebabkan nanopartikel perak teragregasi dan menurunkan absorbansinya, akan tetapi dapat digunakan untuk deteksi analit dengan efisiensi tinggi. Larutan modifikasi IV memiliki pH 6.



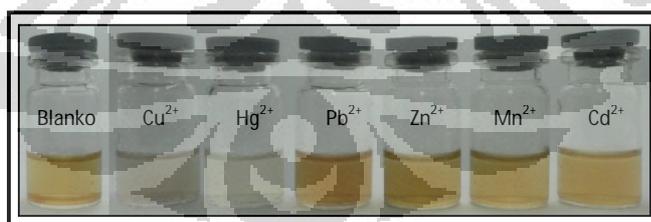
Gambar 4.17. Hasil spektrofotometri UV-Vis dan pengamatan visual pada modifikasi larutan modifikasi II dengan NaCl 1 M.

L-sistein telah banyak digunakan sebagai modifikator nanopartikel emas untuk analisis kolorimetri dari senyawa histidin (Haibing dan Yinghui, 2009), analit Hg^{2+} (Fang, Chungang, Tingting, Zhanfang, dan Zhongmin, 2009; Nan *et al.*, 2011), ataupun analit Cd^{2+} (Ying *et al.*, 2011). Beberapa dari analisis tersebut, modifikasi nanopartikel emas tidak hanya menggunakan L-sistein sebagai ligan namun juga menggunakan garam, yaitu NaCl. Nan *et al.* (2011) melakukan penambahan NaCl untuk mengatur kekuatan ionik dalam larutan, sedangkan Fang Chai *et al.* (2009) menuturkan bahwa NaCl digunakan untuk menghasilkan perubahan warna yang cepat dalam reaksi kolorimetri dengan perbandingan larutan nanopartikel dan NaCl 5:1 (v:v). Hal ini mungkin dikarenakan terjadi agregasi nanopartikel emas termodifikasi L-sistein dengan adanya NaCl dalam larutan, yang dapat menyebabkan perubahan warna yang cepat dari merah menjadi biru. Perubahan ini juga dapat diamati melalui spektrofotometri UV-Vis yang ditandai dengan menurunnya absorbansi larutan (Rezanka, Rezankova, Matejka, dan Kral, 2010). Dewi (2012) telah melakukan percobaan penambahan garam-garam pada nanopartikel perak, seperti NaCl, KNO_3 , dan MgSO_4 . Dari ketiga garam tersebut, NaCl dapat meningkatkan sensitivitas dalam analisis kolorimetri analit Cu^{2+} dan Hg^{2+} .

Garam NaCl berpengaruh sama terhadap larutan nanopartikel perak termodifikasi L-sistein, yaitu menyebabkan terjadinya penurunan spektrum absorbansi UV-Vis ditandai dengan memudarnya warna coklat menjadi kuning secara cepat. Oleh karena itu, penambahan NaCl dalam larutan modifikasi II

dilakukan jika larutan akan digunakan untuk analisis kolorimetri agar kestabilan nanopartikel perak tetap terjaga. Sementara pengadukan selama 15 menit bertujuan untuk mempercepat reaksi antara NaCl dengan larutan modifikasi II. Dewi (2012) telah melakukan variasi waktu penambahan NaCl nanopartikel perak, yaitu ditambahkan sesaat setelah nanopartikel perak dicampurkan dengan analit logam, serta dengan dicampurkan dahulu ke dalam nanopartikel perak dengan pengadukan 15 menit sebelum dilakukan analisis kolorimetri. Hasil optimum adalah dengan pengadukan 15 menit, yang dapat memberikan perubahan warna yang lebih cepat saat analisis kolorimetri.

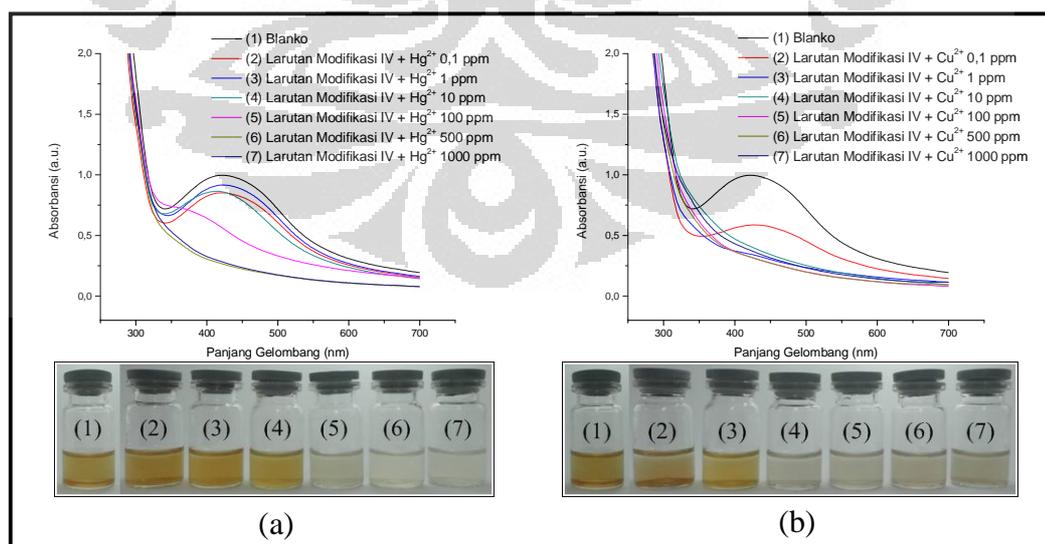
Larutan indikator yang telah dicampurkan dengan NaCl 1 M (larutan modifikasi IV) selanjutnya digunakan untuk analisis kolorimetri analit logam. Tahapan serta cara pengujian yang dilakukan sama dengan pengujian sebelumnya menggunakan larutan modifikasi II, yaitu untuk analit dengan konsentrasi 1000 ppm terlebih dahulu. Gambar 4.18 menunjukkan hasil kolorimetri analit logam 1000 ppm menggunakan larutan modifikasi IV. Larutan hasil analisis memiliki pH di kisaran 5 – 6. Tidak seperti analisis kolorimetri sebelumnya, ion logam Zn^{2+} tidak memberikan perubahan warna pada konsentrasi 1000 ppm, hanya ion logam Cu^{2+} dan Hg^{2+} 1000 ppm yang berubah secara signifikan, mampu menghilangkan warna coklat kekuningan dari larutan modifikasi IV. Oleh karena itu, hanya ion logam Cu^{2+} dan Hg^{2+} yang diuji hingga konsentrasi 0,1 ppm.



Gambar 4.18 Pengamatan visual analisis kolorimetri larutan analit logam konsentrasi 1000 ppm menggunakan larutan modifikasi IV.

Hasil pengujian larutan ion logam Cu^{2+} dan Hg^{2+} konsentrasi 0,1; 1; 10; 100; 500; dan 1000 ppm terlihat pada Gambar 4.19. Larutan modifikasi IV mampu menganalisis keberadaan ion logam Hg^{2+} hingga konsentrasi 100 ppm ditandai dengan hilangnya warna coklat kekuningan pada konsentrasi 100, 500, dan 1000 ppm kurang dari 1 menit (Gambar 4.19.a). Dilihat dari spektrumnya,

ketiga konsentrasi tersebut sudah tidak memiliki puncak absorbansi pada panjang gelombang 400-530 nm, yang merupakan absorbansi dari nanopartikel perak. Dapat diartikan bahwa nanopartikel perak telah habis bereaksi, teragregasi dengan ion logam Hg^{2+} . Sensitivitas terhadap Hg^{2+} ini meningkat dari sebelumnya yang hanya mengubah warna coklat menjadi kuning pada konsentrasi 100 ppm. Sementara untuk ion logam Cu^{2+} , larutan modifikasi IV ternyata mampu mendeteksi hingga konsentrasi 1 ppm meskipun perubahan ini membutuhkan waktu cukup lama, yaitu 30 menit. Pada konsentrasi 100, 500, dan 1000 ppm, warna coklat kekuningan menghilang, sedangkan pada konsentrasi 10 ppm masih terdapat warna kuning samar-samar. Dan pada konsentrasi 1 ppm, warna coklat kekuningan hanya sedikit memudar, namun dapat dibedakan dengan warna larutan pada konsentrasi 0,1 ppm (Gambar 4.19.b). Perubahan warna pada larutan uji konsentrasi 100, 500, dan 1000 ppm terjadi pada lima menit pertama, pada saat ini pula warna coklat kekuningan pada larutan uji konsentrasi 10 ppm sedikit memudar. Pada lima menit berikutnya, larutan uji 10 ppm menjadi berwarna kuning dan warna semakin menghilang setelah 15 menit. Pada menit ke-30 mulai terlihat perbedaan warna larutan uji 0,1 ppm dan 1 ppm. Apabila dilihat dari spektrumnya, hanya larutan dengan konsentrasi 0,1 dan 1 ppm yang masih memiliki puncak absorbansi pada panjang gelombang 400-500 nm.



Gambar 4.19. Hasil spektrofotometri UV-Vis dan pengamatan visual pada analisis kolorimetri ion logam Hg^{2+} (a) dan Cu^{2+} (b) menggunakan larutan modifikasi IV.

Kadar terkecil yang mampu diuji oleh modifikasi IV adalah 1 ppm pada ion logam Cu^{2+} . Oleh karena itu, logam yang dianalisis dalam sampel ikan tongkol adalah logam Cu^{2+} . Pengujian ke sampel dilakukan untuk mengetahui sensitivitas indikator terhadap analit Cu^{2+} dengan adanya matriks sampel.

4.6 Analisis Kolorimetri Logam Tembaga pada Sampel Ikan Tongkol

4.6.1 Penyiapan Sampel

Sampel yang digunakan adalah ikan tongkol (*Euthynnus affinis*) yang diperoleh dari Muara Angke, Jakarta Utara. Sampel satu ekor ikan tongkol memiliki berat 1,7 kg.

Sampel ikan tongkol dicuci bersih dan diambil bagian dagingnya untuk dianalisis. Kemudian sampel dihaluskan menggunakan *blender*. Sampel yang telah halus ditimbang bobot awalnya dan dikeringkan dalam oven suhu 105°C hingga diperoleh bobot tetap.

4.6.2 Destruksi Sampel

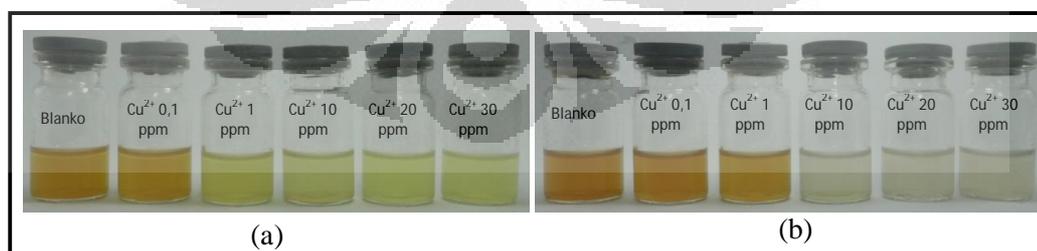
Sampel selanjutnya didestruksi basah. Destruksi merupakan salah satu proses pemutusan ikatan organologam menjadi ion anorganik bebas. Unsur-unsur logam dalam sampel dapat dilepas ikatannya dengan cara destruksi menggunakan asam nitrat. Digunakannya asam nitrat karena asam ini merupakan oksidator kuat yang dapat melarutkan hampir semua logam dan mencegah pengendapan unsur, terutama dalam keadaan panas yang dapat mempercepat proses destruksi (Murtini, Rum H., dan Gunawan, 2009). Dalam penelitian ini digunakan asam nitrat pekat untuk melarutkan sampel dengan pendiaman selama 12 jam agar asam nitrat pekat menyerap dalam sampel dan untuk mencegah terjadinya letupan saat pemanasan.

Sampel yang digunakan ada dua jenis, sampel tanpa tambahan ion logam Cu^{2+} dan dengan tambahan ion logam Cu^{2+} konsentrasi 0,1; 1; 10; 20; dan 30 ppm. Filtrat yang dihasilkan selanjutnya diuji dengan larutan modifikasi IV.

4.6.3 Analisis Kolorimetri Filtrat Sampel dengan Larutan Modifikasi IV

Masing-masing konsentrasi dari filtrat sampel sebanyak 1 ml direaksikan dengan 2 ml larutan modifikasi IV dalam vial. Perubahan warna diamati secara visual dari waktu ke waktu. Konsentrasi analit tembaga dalam analisis ini adalah 0,1; 1; 10; 20; dan 30 ppm. Rentang ini digunakan karena batas aman tembaga, 20 mg/kg, bila dikonversi ke dalam ppm berada pada rentang 1-10 ppm. Hasil ini bergantung pada jumlah sampel yang ditimbang. Jarak konsentrasi yang dibuat tersebut cukup jauh karena keterbatasan dalam hal perbedaan perubahan warna larutan indikator untuk rentang konsentrasi yang sempit.

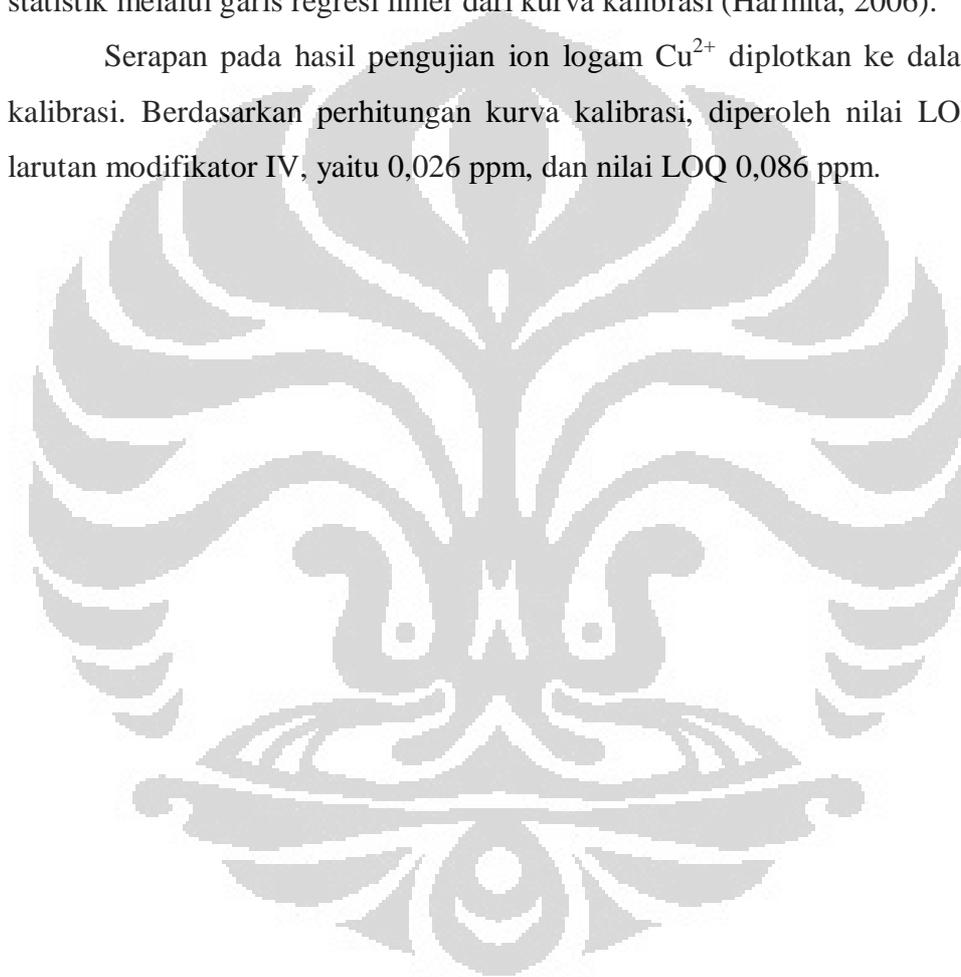
Gambar 4.20 menunjukkan hasil analisis kolorimetri tembaga pada filtrat sampel dan larutan ion logam Cu^{2+} konsentrasi 0,1; 1; 10; 20; dan 30 ppm. Pada uji filtrat sampel, perubahan warna untuk konsentrasi 1 ppm terjadi dalam waktu sepuluh menit, warna coklat kekuningan berubah menjadi kuning muda. Waktu optimum untuk memberikan perubahan warna pada 1 ppm adalah 15 menit (Gambar 4.20.a). Sedangkan pada larutan ion logam Cu^{2+} , perubahan warna untuk konsentrasi 1 ppm terjadi dalam waktu 30 menit, warna coklat kekuningan mulai memudar (Gambar 4.20.b). Perbedaan kecepatan reaksi ini mungkin disebabkan dalam sampel ikan tongkol bersifat asam (pH 1) karena pengaruh pelarutnya. Kondisi pH tinggi dapat menyebabkan agregasi nanopartikel perak dan menurunkan absorbansinya (Veeratomy *et al.*, 2010). Namun dapat diartikan bahwa dalam hal ini, larutan indikator berhasil digunakan sebagai indikator kolorimetri logam pencemar pada sampel ikan tongkol.



Gambar 4.20. Hasil pengamatan visual analisis kolorimetri ion logam Cu^{2+} pada filtrat sampel ikan tongkol selama 15 menit (a) dan pada larutan analit ion logam Cu^{2+} selama 30 menit (b).

Kemampuan larutan modifikasi IV tidak hanya diujikan secara visual, namun juga dihitung batas deteksinya atau LOD (*Limit of Detection*) dan batas kuantitasnya atau LOQ (*Limit of Quantitation*). Batas deteksi adalah jumlah terkecil analit yang masih memberikan respon yang cukup bermakna atau dapat diukur dibandingkan dengan blanko. Sementara batas kuantitasi merupakan kuantitas terkecil analit dalam sampel yang masih dapat memberikan respon yang memenuhi kriteria cermat dan seksama. Kedua batas tersebut dihitung secara statistik melalui garis regresi linier dari kurva kalibrasi (Harmita, 2006).

Serapan pada hasil pengujian ion logam Cu^{2+} diplotkan ke dalam kurva kalibrasi. Berdasarkan perhitungan kurva kalibrasi, diperoleh nilai LOD untuk larutan modifikator IV, yaitu 0,026 ppm, dan nilai LOQ 0,086 ppm.



BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

1. Modifikasi nanopartikel perak menggunakan L-sistein 1 mM tidak meningkatkan sensitivitas dan selektivitas, namun meningkatkan stabilitas larutan nanopartikel perak, dengan menggunakan perbandingan volume nanopartikel perak dan L-sistein 1 mM 10:3 (v:v) disertai pengadukan 2 jam.
2. Penambahan NaCl 1 M dengan pengadukan 15 menit mampu meningkatkan sensitivitas nanopartikel perak termodifikasi L-sistein sebagai indikator logam pencemar, yaitu memberikan perubahan warna pada larutan ion logam Cu^{2+} 1 ppm dan pada larutan ion logam Hg^{2+} 100 ppm.
3. Nanopartikel perak termodifikasi L-sistein 1 mM disertai penambahan NaCl 1 M dapat diaplikasikan pada sampel ikan tongkol (*Euthynnus affinis*) yang dicemari ion logam Cu^{2+} , memberikan perubahan warna pada konsentrasi 1 ppm.

5.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut dan mendalam terkait dengan beberapa hal berikut:

1. senyawa dalam daun bisbul yang mampu mereduksi Ag^+ menjadi Ag, serta reaksi kimia yang terjadi;
2. optimasi konsentrasi NaCl yang ditambahkan ke dalam nanopartikel perak termodifikasi L-sistein serta perbandingan volumenya, untuk mendapatkan larutan indikator dengan kestabilan yang lebih baik dan waktu analisis yang lebih cepat terhadap larutan analit logam konsentrasi rendah;
3. perlakuan awal sampel yang akan diuji dengan nanopartikel perak, seperti waktu yang tepat dalam mencemari sampel dengan logam dan proses destruksi sampel yang lebih praktis.

DAFTAR ACUAN

- Avino, R. B., Lopez-Moya, J. R., dan Navarro-Avino, J. P. (2008). Health Implications: Trace Elements in Cancer. In Prasad, M. N. V. (Ed). *Trace Elements as Contaminants and Nutrients: Consequences in Ecosystem and Human Health* (pp. 495-521). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Badan Standardisasi Nasional. (2006). *Standar Nasional Indonesia - Spesifikasi Ikan Segar*. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional. SNI 01-2729.1-2006.
- Badan Standardisasi Nasional. (2009). *Standar Nasional Indonesia - Batas Maksimum Cemaran Logam Berat dalam Pangan*. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional. SNI 7387:2009.
- Balai Riset Perikanan Laut. (2007). *Riset stok sumber daya ikan dan kondisi hidrologi perairan laut Banda*. Jakarta: BRKP DKP. <http://www.litbang.kkp.go.id/basisdata/index.php?com=riset&task=view&id=38&PHPSESSID=ff918135e2a33928d8cc4453832faba4>
- Bar, H., Bhui, D. K., Sahoo, G.P., Sarkar, P., De, S. P. dan Misra, A. (2009). Green synthesis of silver nanoparticles using latex of *Jatropha curcas*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 339, 134-139.
- Bradl, H.B. (2005). Source and Origins of Heavy Metals. In Bradl, H.B. (Ed). *Heavy Metals in the Environmental* (pp.1-25). The Netherlands: Elsevier.
- C., Supriyanto, Samin, Kamal, Z. (2007). Analisis cemaran logam berat Pb, Cu, dan Cd pada ikan air tawar dengan metode spektrometri nyala serapan atom (SSA). *Seminar Nasional III SDM Teknologi Nuklir*, 147 – 152. Yogyakarta
- Caro, C., Castillo, P.M., Klippstein, R., Pozo, D., dan Zaderenko, A.P. (2010). Silver nanoparticles: sensing and imaging application. In Perez, D.P. (Ed). *Silver nanoparticles* (pp. 210—223). India: InTech.
- Chandran, S.P., Chaundhary, M., Pasricha, R., Ahmad, A., dan Sastry, M. (2006). Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using *Aloe vera* plant extract. *Biotechnology Progress*, 22, 577-58.
- Collette, B.B. dan Nauen, C.E. (1983). *FAO Species Catalogue – Scombrids of the World: An Annotated and Illustrated Catalogue of Tunas, Mackerels, Bonitos, and Related Species Known to Date*. Vol.2. Roma: Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Coronel, R.E. (1991). *Diospyros blancoi* A. DC [Internet] Record from Proseabase. In: Verheij, E.W.M. and Coronel, R.E. (Ed). *Plant Resources of South-East Asia No. 2: Edible fruits and nuts*. Pudoc, Wageningen, The Netherlands. http://proseanet.org/prosea/e-prosea_detail.php?frt=&id=1499
- Dalman, O., Demirak, A., dan Balci, A. (2005). Determination of heavy metals (Cd, Pb) and trace elements (Cu, Zn) in sediments and fish of the

- Southeastern Aegean Sea (Turkey) by Atomic Absorption Spectrometry. *Food Chemistry*, 95, 157-162.
- Darmono. (1995). *Logam dalam Sistem Biologi Makhluk Hidup*. Jakarta: Penerbit Universitas Indonesia (UI-Press).
- Darmono. (2001). *Lingkungan Hidup dan Pencemaran: Hubungannya dengan Toksikologi Senyawa Logam*. Jakarta: Penerbit Universitas Indonesia (UI-Press).
- Dewi, Dita Rosyita. (2012). *Peningkatan Sensitivitas Kolorimetri Nanopartikel Perak sebagai Kandidat Pendeteksi Logam Pencemar pada Kerang Hijau (Perna viridis)*. Depok: FMIPA Universitas Indonesia.
- Durán, N., D. Marcato, P., Durán, M., Yadav, A., Gade, A., & Rai, M. (2011). Mechanistic aspects in the biogenic synthesis of extracellular metal nanoparticles by peptides, bacteria, fungi, and plants. *Appl Microbiol Biotechnol*.
- Fang, C., Chungang, W., Tingting, W., Zhanfang, M., & Zhongmin, S. (2009). L-cysteine functionalized gold nanoparticles detection of Hg²⁺ induced by ultraviolet light. *Nanotechnology*, 21(025501), 1-6.
- FAO. (2001). *Human Vitamin and Mineral Requirements*. Roma: Food and Nutrition Division.
- Feldheim, D. L. dan Foss, C.A., Jr. (Ed). (2002). *Metal Nanopartikel: Synthesis, Characterization, and Applications*. USA: Marcel Dekker.
- Gullapalli, S. Dan Barron, A.R. (2010). *Characterization of Group 12-16 (II-VI) Semiconductor Nanoparticles by UV-visible Spectroscopy*. Juni 12, 2010. Connexions. <http://cnx.org/content/m34601/1.1/>
- Grimes, B., et al. (2003). *Sulfur-Containing Amino Acids*. Agustus 25, 2003. The Biology Project, Biochemistry. http://www.biology.arizona.edu/biochemistry/problem_sets/aa/Sulfur.html
- Haibing Li, Yao Y., Cuiping H., dan Junyan Z. (2009). Triazole-ester modified silver nanoparticles: click synthesis and Cd²⁺ colorimetric sensing. *Chem. Commun*, 4812-4814.
- Haibing, L., & Yinghui, B. (2009). Selective colorimetric sensing of histidine in aqueous solutions using cysteine modified silver nanoparticles in the presence of Hg²⁺. *Nanotechnology*, 20(145502), 1-6.
- Haibing Li, Cui, Z., dan Han, C. (2009) Glutathione-Stabilized Silver Nanoparticles as Colorimetric Sensor for Ni²⁺ Ion. *Sensors and Actuators B*, 143, 87-92.
- Handayani, W. (2011). *Pemanfaatan Tumbuhan Tropis untuk Biosintesis Nanopartikel Perak dan Aplikasinya sebagai Indikator Kolorimetri Keberadaan Logam Berat*. Depok: FMIPA Universitas Indonesia.
- Harmita. (2006). *Analisis Kuantitatif Bahan Baku dan Sediaan Farmasi*. Depok: Departemen Farmasi FMIPA Universitas Indonesia.

- Hoffmann, R.P. (2011). *Ask the Pharmacist: Drug & Health Information for the Consumer*. USA: iUniverse.
- Integrated Taxonomic Information System. *ITIS Standar Report Page: Euthynnus affinis*. USA: USGS Center for Biological Informatics (CBI). http://www.itis.gov/servlet/SingleRpt/SingleRpt?search_topic=TSN&search_value=172403
- Jha, A.K. dan Prasad, K. (2010). Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Cycas Leaf. *International Journal of Green Nanotechnology: Physics and Chemistry*, 1, 110—117.
- Kementrian Kelautan dan Perikanan. (2011). *Statistik Perikanan Tangkap Indonesia, 2010*. Vol. 11, No.1. Jakarta: Direktorat Jenderal Perikanan Tangkap.
- Keppy, N. K., Allen, M. (2008). *Understanding Spectral Bandwidth and Resolution in the Regulated Laboratory*. USA: Thermo Fisher Scientific.
- Krishnaraj, C., Jagan, E.G., Rajasekar, S., Selvakumar, P., Kalaichelvan, P.T., Mohan, N. (2010). Synthesis of silver nanoparticles using *Acalypha indica* leaf extracts and its antibacterial activity against water borne pathogens. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76, 50-56.
- Leela, A. dan Vivekanandan, M. (2008). Tapping the unexploited plant resources for the synthesis of silver nanoparticles. *African Journal of Biotechnology* 7 (17), 3162-3165.
- Li Li, Baoxin Li, Yingying Qi & Yan Jin. (2009). Label-free aptamer-based colorimetric detection of mercury ions in aqueous media using unmodified gold nanoparticles as colorimetric probe. *Analytical Chemistry*, 393, 2051-2057.
- Mallavadhani, U., Panda, A. K., & Rao, Y. (1998). Pharmacology and Chemotaxonomy of *Diospyros*. *Phytochemistry*, 38 (3), 901-951.
- Masuo H., Kiyoshi N., Makio N., dan Toyokazu Y. (Ed). (2007). *Nanoparticle Technology Handbook*. The Netherlands: Elsevier.
- Minhua, T., Hangjing, D., Kang, S. (2005). One-step synthesis of dextran-based stable nanoparticles assisted by self-assembly. *Polymer*, 47, 728-734.
- Morton, J. (1987). Mabolo. In: Morton, J.F. *Fruits of warm climates*. p. 418–419. Miami, FL.
- N., Ahmad, S., Sharma, K., Alam M., N., Singh V., F., Shamsi S., R., Mehta B., A., Fatma. (2010). Rapid synthesis of silver nanoparticles using dried medicinal plant of basil. *Colloids and Surfaces B: BioInterfaces*, 81, 81-86.
- Nabikhan, A., Kandasamy, K., Raj, A., Alikunhi, N.M. (2010). Synthesis of antimicrobial silver nanoparticles by callus and leaf extracts from saltmarsh plant, *Sesuvium portulacastrum* L. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 79, 488-493.

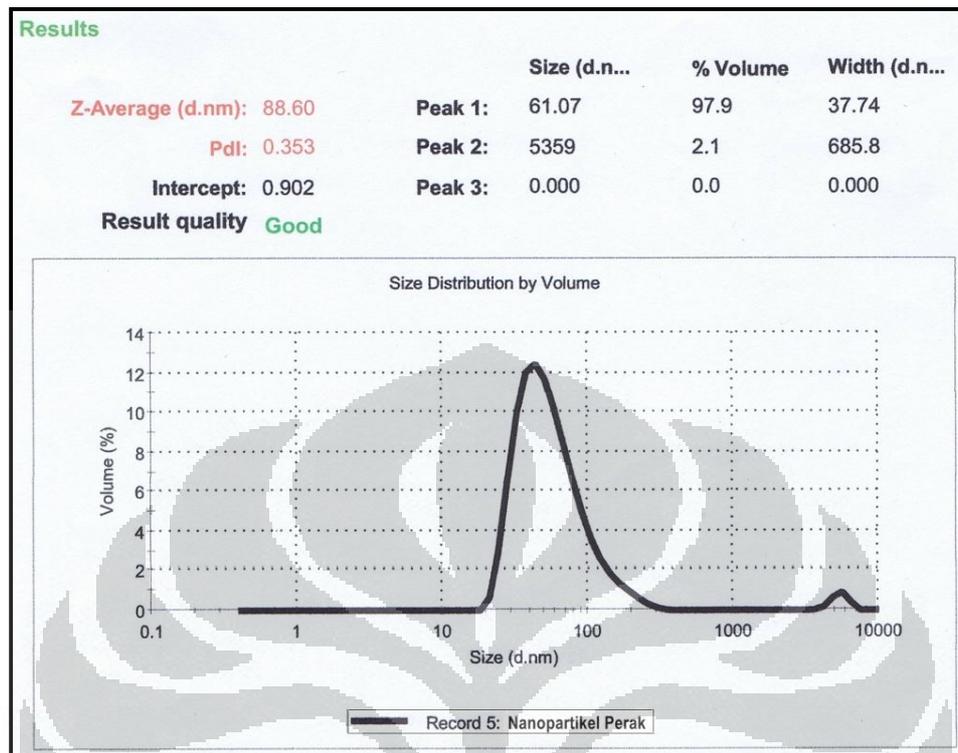
- Nagarajan, R. dan Hatton, T.A. (Ed). (2008). *Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization*. Washington, DC: American Chemical Society.
- Nan, D., Hong, Z., Wenbo, P., Yujian, H., Ying, Z., Longfei, Y., & Yuanxun, Z. (2011). A simple colorimetric sensor based on anti-aggregation of gold nanoparticles for Hg²⁺ detection. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*(395), 161-167.
- Oldenburg, S.J. (2011). *Silver Nanoparticles: Properties and Applications*. USA: Sigma-Aldrich. <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>
- Parsons, J.G., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L. (2007). Use of plants in biotechnology: Synthesis of metal nanoparticles by inactivated plant tissues, plant extracts, and living plants. In Sarkar, D. R, Dalta. R, Hannigan. (Ed). *Development in Environmental Science* (vol.5, pp. 463-485). Elsevier.
- Psaro, Rinaldo, Guidotti, M., Sgobba, M. (2009). NanoSystems. In Bertini, Ivano. (Ed). *Inorganic and Bio-Inorganic Chemistry* (vol.2, pp. 256-307). Italy: EOLSS.
- Rezanka, P., Rezankova, H., Matejka, P., & Kral, V. (2010). The chemometric analysis of UV-Visible spectra as a new approach to the study of the NaCl influence on aggregation of cysteine-capped gold nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, 364, 94-98.
- Shankar, S.S., Rai, A., Ahmad, A, dan Sastry, M. (2003). Geranium Leaf Assisted Biosynthesis of Silver Nanoparticles. *Biotechnol. Prog*, 19, 1627-1631.
- Shankar, S.S., Rai, A., Ahmad, A, dan Sastry, M. (2004). Rapid Synthesis of Au, Ag, and Bimetallic Au Core-Ag Shell Nanoparticles Using Neem (*Azadirachta indica*) Leaf Broth. *J. Colloid Interface Science*, 275, 496-502.
- Shugar, G. J. & Ballinger, J.T. (2000). *Chemical Technician's Ready Reference Handbook*. (Ed ke-4). New York: McGraw-Hill.
- Solomon, S.D., M. Bahadory, A.V. Jeyarajasingam, S.A. Rutkowsky, C. Boritz & L. Mulfinger. (2007). Synthesis and study of silver nanoparticles. *Journal of Chemical Education*, 84 (2), 322—325.
- Sumardjo, Damin. (2009). *Pengantar Kimia: Buku Panduan Kuliah Mahasiswa Kedokteran dan Program Strata I Fakultas Bioeksakta*. Jakarta: Penerbit Buku Kedokteran EGC.
- T.C., Prathna, Mathew, L., Chandrasekaran, N., Raichur, A.M., Mukherjee, A. (2010). Biomimetic Synthesis of Nanoparticles: Science, Technology & Applicability. In Mukherjee, A. (Ed). *Biomimetics Learning from Nature* (pp. 1-20). India: InTech
- Thakkar, K.N., Mhatre, S.S., dan Parikh, R.Y. (2010). Biological Synthesis of Metallic Nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 6, 257–262.
- Timberlake, K.C. (2010). *General, organic, and biological chemistry: Structure of life*. 3rd ed. New York: Prentice Hall. xxx+876+C1—C3+I1—I25 hlm.

- USDA, NRCS. (2012). The PLANTS Database. USA: National Plant Data Team, Greensboro. <http://plants.usda.gov/java/profile?symbol=DIBL3>
- Veerasamy, R., *et al.* (2010). Biosynthesis of silver nanoparticles using mangosteen leaf extract and evaluation of their antimicrobial activities. *Journal of Saudi Chemical Society*, 1-8.
- WHO. (1981). *Environmental Health Criteria for Manganese*. Geneva: World Health Organization. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc017.htm#PartNumber:9>
- WHO. (1982). *Food Additives series 17: Copper*. Geneva: World Health Organization. <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v17je31.htm>
- WHO. (2003a). *Copper in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva: World Health Organization. (WHO/SDE/WSH/03.04/88).
- WHO. (2003b). *Manganese in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva: World Health Organization. (WHO/SDE/WSH/03.04/104).
- Xiao, D., Huaimin, G., & Fangfang, L. (2011). Study of the surface-enhanced Raman spectroscopy of residual impurities in hydroxylamine-reduced silver colloid and the effects of anions on the colloid activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 88, 97-101.
- Xiong, D., Haibing Li. (2008). Colorimetric Detection of Pesticides Based on Calixarene Modified Silver Nanoparticles in Water. *Nanotechnology*, 19, 1-6.
- Ying, X., Hong, Z., Zhijiao, W., Xiang, J., Yujian, H., dan Zhuobin, Y. (2011). Colorimetric detection of Cd²⁺ using gold nanoparticles cofunctionalized with 6-mercaptopnicotinic acid and L-Cysteine. *Analyst*, 136, 3725-3730.
- Yong W., Fan Y., dan Xiurong Y. (2010). Colorimetric Detection of Mercury(II) Ion Using Unmodified Silver Nanoparticles and Mercury-Specific Oligonucleotides. *Applied Material & Interfaces*, 2 (2), 339-342.
- Yoosaf, K., Ipe, B.I., Suresh, C.H., dan Thomas, K.G. (2007). In Situ Synthesis of Metal Nanoparticles and Selective Naked-Eye Detection of Lead Ions from Aqueous Media. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (34), 12839-12847.
- Zhanfang, M., & Hongliang, H. (2007). One-step synthesis of cysteine-coated gold nanoparticles in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*(317), 229-233.

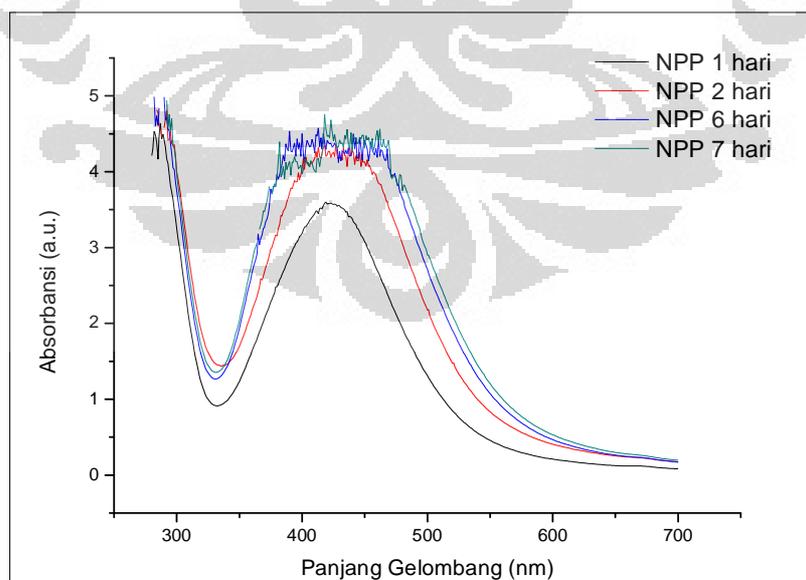


LAMPIRAN

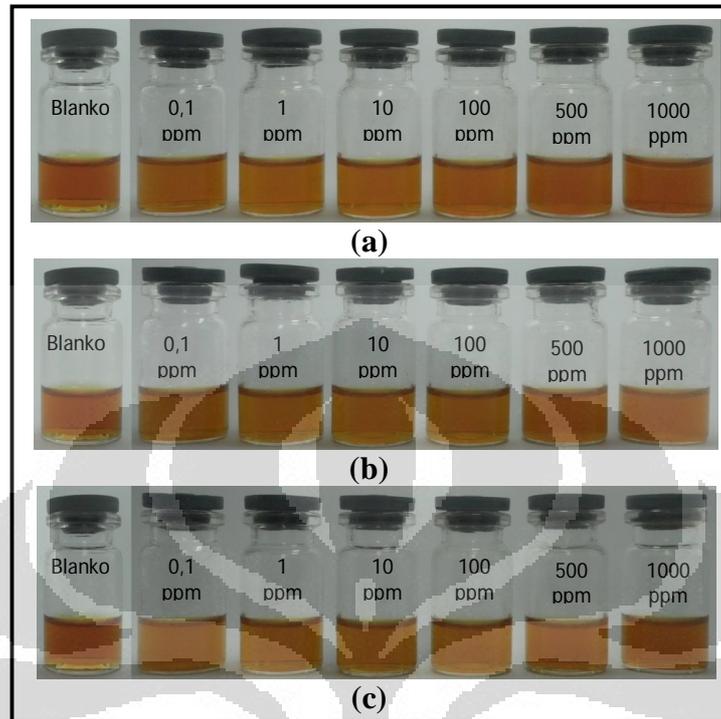
Lampiran 1. Hasil karakterisasi larutan nanopartikel perak menggunakan PSA



Lampiran 2. Hasil spektrofotometri UV-Vis larutan nanopartikel perak hasil biosintesis pada 1, 2, 6, dan 7 hari.

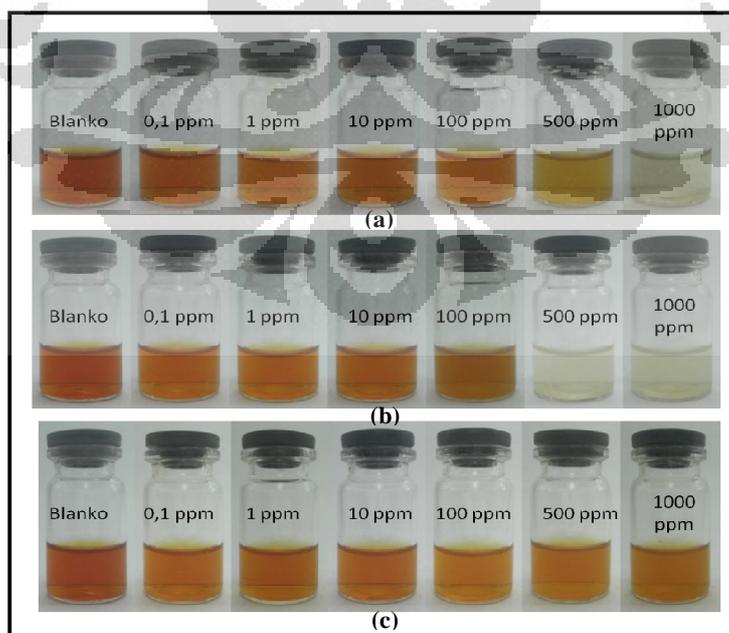


Lampiran 3. Hasil pengamatan visual dalam analisis ion logam menggunakan nanopartikel perak



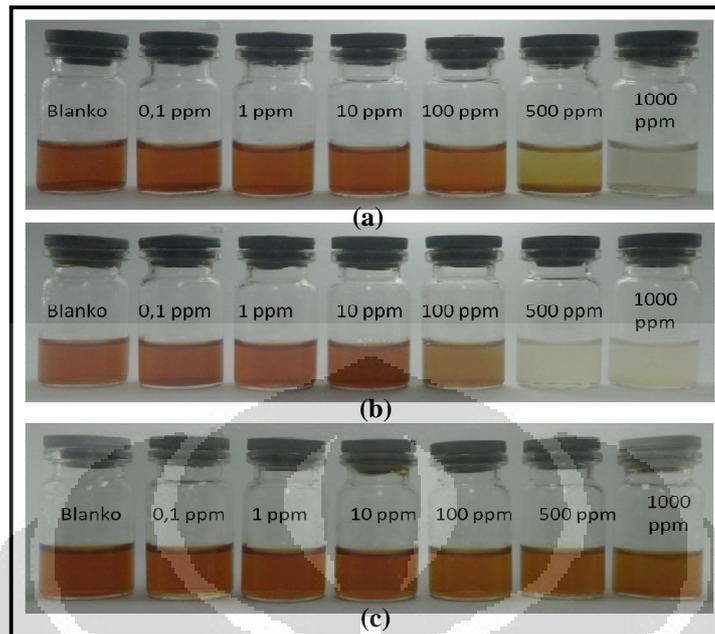
Keterangan: (a) Pengujian larutan analit ion logam Pb^{2+} ; (b) pengujian larutan analit ion logam Mn^{2+} ; (c) pengujian larutan analit ion logam Cd^{2+} .

Lampiran 4. Hasil pengamatan visual dalam analisis ion logam menggunakan larutan modifikasi I.



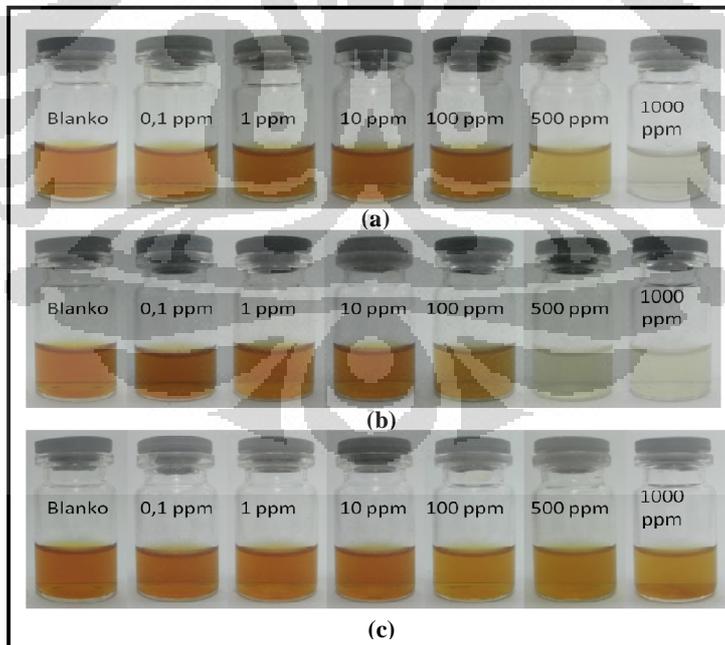
Keterangan: (a) Pengujian larutan analit ion logam Cu^{2+} ; (b) pengujian larutan analit ion logam Hg^{2+} ; (c) pengujian larutan analit ion logam Zn^{2+} .

Lampiran 5. Hasil pengamatan visual dalam analisis ion logam menggunakan larutan modifikasi II.



Keterangan: (a) Pengujian larutan analit ion logam Cu^{2+} ; (b) pengujian larutan analit ion logam Hg^{2+} ; (c) pengujian larutan analit ion logam Zn^{2+} .

Lampiran 6. Hasil pengamatan visual dalam analisis ion logam menggunakan larutan modifikasi III



Keterangan: (a) Pengujian larutan analit ion logam Cu^{2+} ; (b) pengujian larutan analit ion logam Hg^{2+} ; (c) pengujian larutan analit ion logam Zn^{2+} .

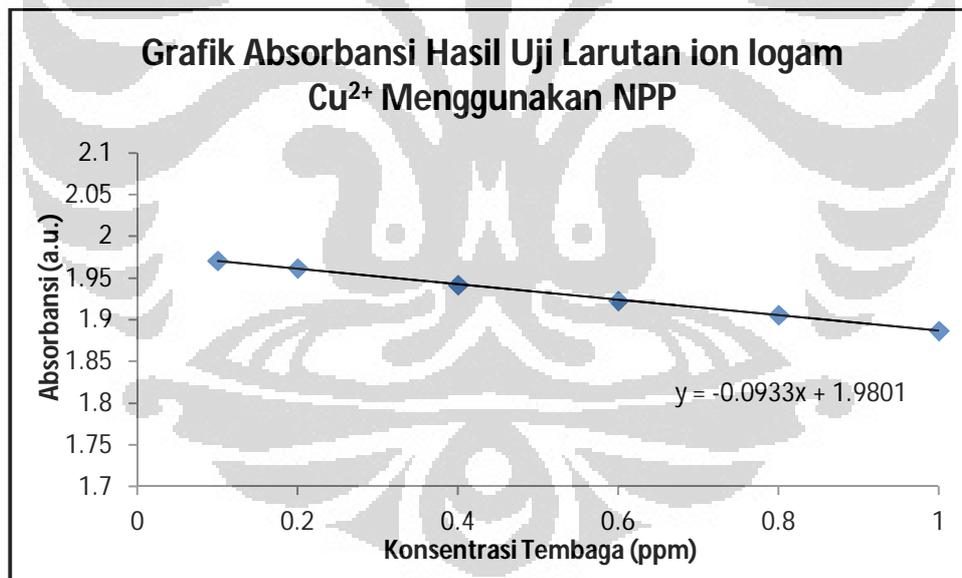
Lampiran 7. Tabel rangkuman hasil pengujian larutan anlit logam dengan larutan indikator.

No.	Larutan Indikator	Kemampuan Analisis Logam		
		Jenis Logam	Konsentrasi (ppm)	Perubahan Warna
1.	Nanopartikel Perak (NPP)	Merkuri (Hg)	500	Coklat – tidak berwarna
		Tembaga (Cu)	100	Coklat – kuning
		Seng (Zn)	100	Coklat – kuning
2.	NPP-Sistein (10:2) pengadukan 2 jam	Hg	500	Coklat – tidak berwarna
		Cu	500	Coklat – kuning
		Zn	100	
3.	NPP-Sistein (10:3) pengadukan 2 jam	Hg	100	Coklat – kuning
		Cu	500	Coklat – kuning
		Zn	100	Coklat – coklat muda
4.	NPP-Sistein (10:3) pengadukan 24 jam	Hg	100	Coklat – kuning
		Cu	500	Coklat – kuning
		Zn	100	Coklat – kuning
5.	NPP-Sistein (10:3) pengadukan 2 jam + NaCl	Hg	100	Coklat – kuning
		Cu	1	Coklat – kuning

Lampiran 8. Data absorbansi dari tiap konsentrasi larutan analit ion logam Cu^{2+} untuk kurva kalibrasi ion logam Cu^{2+}

Konsentrasi Tembaga (ppm)	Absorbansi (a.u.)
0.1	1.971
0.2	1.962
0.4	1.942
0.6	1.923
0.8	1.906
1	1.887

Lampiran 9. Grafik absorbansi hasil uji larutan ion logam Cu^{2+} menggunakan nanopartikel perak (NPP)



Lampiran 10. Perhitungan nilai LOD dan LOQ dari kurva kalibrasi.

Persamaan kurva kalibrasi adalah $y = 1.9801 - 0.0933x$

Konsentrasi Tembaga (x)	Absorbansi (y)	yi	(y-yi) ²
0.1	1.971	1.9707	9 x 10 ⁻⁸
0.2	1.962	1.9614	3.6 x 10 ⁻⁷
0.4	1.942	1.9428	6.4 x 10 ⁻⁷
0.6	1.923	1.9241	1.21 x 10 ⁻⁶
0.8	1.906	1.9055	2.5 x 10 ⁻⁷
1	1.887	1.8868	4 x 10 ⁻⁸
$\Sigma =$			2.59 x 10 ⁻⁶

Keterangan: yi = absorbansi yang diperoleh berdasarkan persamaan regresi linear

$$S(y/x)^2 = \frac{\Sigma (y-yi)^2}{n-2} = \frac{2,59 \times 10^{-6}}{6-2} = 6,475 \times 10^{-7}$$

$$S(y/x) = \sqrt{6,475 \times 10^{-7}} = 8,047 \times 10^{-4}$$

$$LOD = \frac{3 S(y/x)}{b} = \frac{3 \times 8,047 \times 10^{-4}}{0,0933} = 0,026 \text{ ppm}$$

$$LOQ = \frac{10 S(y/x)}{b} = \frac{10 \times 8,047 \times 10^{-4}}{0,0933} = 0,086 \text{ ppm}$$

Lampiran 11. Hasil determinasi tanaman bisbul



LEMBAGA ILMU PENGETAHUAN INDONESIA
(Indonesian Institute of Sciences)
PUSAT PENELITIAN BIOLOGI
(Research Center for Biology)

Jl. Raya Jakarta - Bogor Km. 46 Cibinong 16911, Indonesia P.O Box 25 Cibinong
 Telp. (021) 87907636 - 87907604 Fax. 87907612

Cibinong, 8 Maret 2012

Nomor : 350/IPH.1.02/If.8/III/2012
 Lampiran : -
 Perihal : Hasil identifikasi/determinasi Tumbuhan

Kepada Yth.
 Bpk./Ibu/Sdr(i). Ilma Nafia
 Mhs. Univ. Indonesia
 Jakarta

Dengan hormat,

Bersama ini kami sampaikan hasil identifikasi/determinasi tumbuhan yang Saudara kirimkan ke "Herbarium Bogoriense", Bidang Botani Pusat Penelitian Biologi-LIPI Bogor, adalah sebagai berikut :

No.	No. Kol.	Jenis	Suku
1	Bisbul	<i>Diospyros discolor</i> Willd.	Ebenaceae

Demikian, semoga berguna bagi Saudara.

Kepala Bidang Botani
 Pusat Penelitian Biologi-LIPI,

Dr. Joeni Setijoe Rahajoe
 NIP. 196706241993032004

Lampiran 12. Sertifikat analisis NaCl

Certificate of Analysis



1.06400.1000 Sodium chloride EMPROVE® Ph Eur,BP,USP
 Batch K91061300

	Spec. Values		Batch Values	
Assay (argentometric; calculated on dried substance)	99.5 - 100.5	%	99.9	%
Identify	passes test		passes test	
Appearance of solution	passes test		passes test	
Acidity or alkalinity	passes test		passes test	
Bromide (Br)	< 0.005	%	< 0.005	%
Hexacyanoferrate (Fe(CN) ₆)	passes test		passes test	
Iodide (I)	passes test		passes test	
Nitrite (NO ₂)	passes test		passes test	
Phosphate (PO ₄)	< 0.0025	%	< 0.0025	%
Sulphate (SO ₄)	< 0.01	%	< 0.01	%
Heavy metals (as Pb)	< 0.0005	%	< 0.0005	%
As (Arsenic)	< 0.0001	%	< 0.0001	%
Ba (Barium)	passes test		passes test	
Ca (Calcium)	< 0.002	%	< 0.002	%
Fe (Iron)	< 0.0002	%	< 0.0002	%
K (Potassium)	< 0.01	%	< 0.003	%
Mg (Magnesium)	< 0.001	%	< 0.001	%
NH ₄ (Ammonium)	< 0.002	%	< 0.002	%
Organic volatile impurities (according to USP)	Excluded by manufacture, handling and storage		Excluded by manufacture, handling and storage	
Loss on drying (130 °C)	< 0.5	%	< 0.1	%

(lanjutan)

Certificate of Analysis

1.06400.1000 Sodium chloride EMPROVE® Ph Eur,BP,USP
Batch K91061300

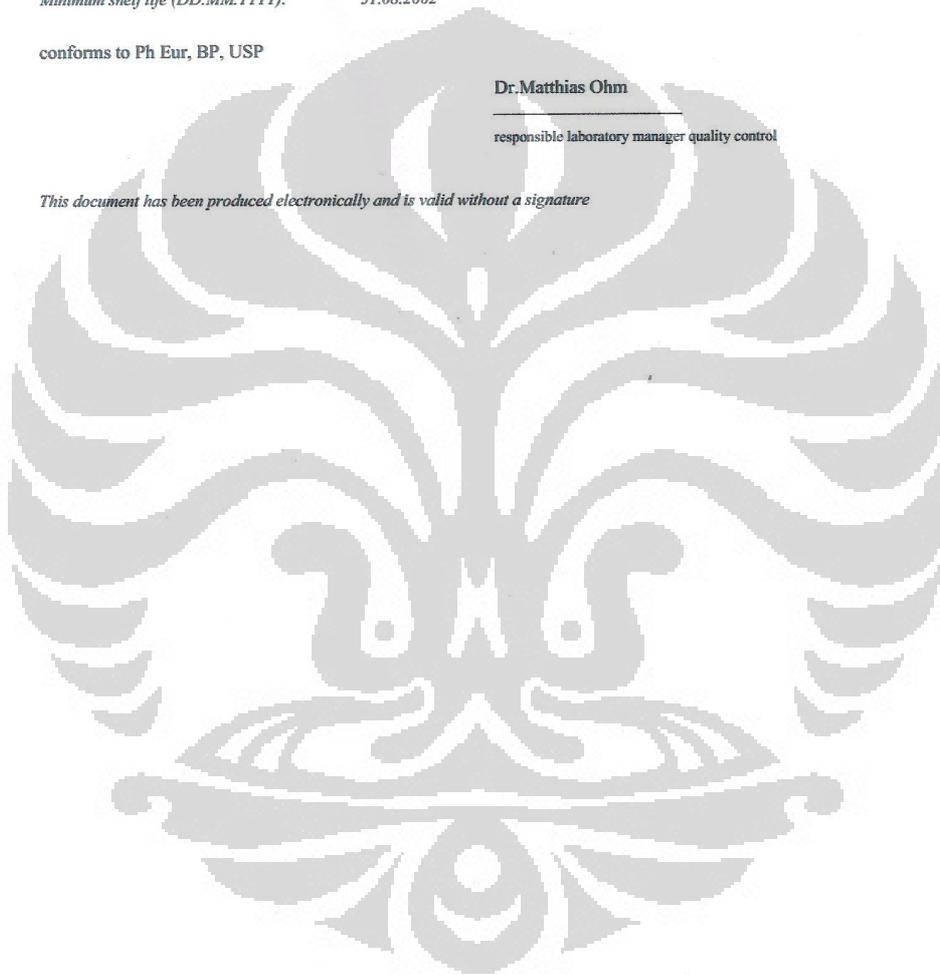
Date of examination (DD.MM.YYYY): 07.08.1997
Minimum shelf life (DD.MM.YYYY): 31.08.2002

conforms to Ph Eur, BP, USP

Dr. Matthias Ohm

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature



Lampiran 13. Sertifikat analisis $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 

Certificate of Analysis

1.19786.0500 Copper standard solution traceable to SRM from NIST
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in HNO_3 0,5 mol/l 1000 mg/l Cu CertiPUR®

Batch HC753098

Batch Values

Concentration β (Cu) 1000 mg/l

Determination method: Complexometric titration.
 (traceable to NIST - SRM 682)
 Accuracy of the method: +/- 2 mg/l

Test date (DD.MM.YYYY): 27.04.2007
 Minimum shelf life (DD.MM.YYYY): 30.04.2010

Wolfgang Gernand

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature

Lampiran 14. Sertifikat analisis $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Certificate of Analysis



1.07398.0100 Lead(II) nitrate for analysis EMSURE®
ACS, Reag. Ph Eur
Batch A0241098

	Spec. Values		Batch Values	
Assay (complexometric)	≥ 99.5	%	99.7	%
Insoluble substances	≤ 0.005	%	≤ 0.005	%
Chloride (Cl)	≤ 0.0005	%	≤ 0.0005	%
Ca (Calcium)	≤ 0.005	%	≤ 0.005	%
Cu (Copper)	≤ 0.0005	%	≤ 0.0005	%
Fe (Iron)	≤ 0.0005	%	≤ 0.0005	%
K (Potassium)	≤ 0.005	%	≤ 0.005	%
Na (Sodium)	≤ 0.02	%	≤ 0.02	%

Test date (DD.MM.YYYY): 23.11.2010

Minimum shelf life (DD.MM.YYYY): 30.11.2015

Dr. Matthias Ohm

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature.

Lampiran 15. Sertifikat analisis $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Certificate of Analysis



1.02027.0100 Cadmium sulfate hydrate GR for analysis ACS
 Batch B0419827

	Batch Values	
Assay (complexometric, $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$)	98.5	%
Insoluble matter	≤ 0.005	%
pH-value (5 %; water)	3.0 - 6.0	
Chloride (Cl)	≤ 0.001	%
Total nitrogen (N)	≤ 0.0005	%
Ca (Calcium)	≤ 0.005	%
Cu (Copper)	≤ 0.0005	%
Fe (Iron)	≤ 0.0005	%
K (Potassium)	≤ 0.01	%
Na (Sodium)	≤ 0.005	%
Pb (Lead)	≤ 0.002	%
Zn (Zinc)	≤ 0.002	%

Test date (DD.MM.YYYY): 13.07.2009
 Minimum shelf life (DD.MM.YYYY): 31.07.2014

Dr. Andreas Lang

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature

Lampiran 16. Sertifikat analisis $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Certificate of Analysis

EMD Chemicals Inc.
480 Democrat Road
08027 GIBBSTOWN
USA

<http://certificates.merck.de>

Customer no.: 179228

Date of print: 19.03.2009

1.05999.9028 Manganese(II) sulfate monohydrate spray dried
EMPROVE® Ph Eur, USP, FCC

Batch F1508799

	Spec. Values	Batch Values
Assay		
komplexometric, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98.0 - 102.0 %	99.7 %
komplexometric, calc. on the ignited basis	99.0 - 101.0 %	100.2 %
Identity	passes test	passes test
Appearance of solution	passes test	passes test
Chloride (Cl)	≤ 0.005 %	≤ 0.005 %
Heavy metals (as Pb)	≤ 0.002 %	≤ 0.002 %
As (Arsenic)	≤ 0.0003 %	≤ 0.0003 %
Ca (Calcium)	≤ 0.01 %	0.0003 %
Fe (Iron)	≤ 0.001 %	≤ 0.001 %
Pb (Lead)	≤ 0.0004 %	≤ 0.0004 %
Se (Selenic)	≤ 0.003 %	≤ 0.003 %
Zn (Zinc)	≤ 0.005 %	≤ 0.005 %
Substances not precipitated by ammonium sulfide	≤ 0.5 %	< 0.5 %
Residual solvents (Ph. Eur./USP/ICH)	excluded by manufacturing process	excluded by manufacturing process
Organic volatile impurities (according to USP)	conforms	conforms
Loss on ignition (500 °C)	10.5 - 12.0 %	11.1 %

(lanjutan)

Certificate of Analysis

1.05999.9028 Manganese(II) sulfate monohydrate spray dried
EMPROVE® Ph Eur, USP, FCC

Batch F1508799

Date of examination (DD.MM.YYYY): 01.11.2007
Minimum shelf life (DD.MM.YYYY): 31.10.2012

Dr. Andreas Lang

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature

Lampiran 17. Spesifikasi $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Specification

1.02733.0250 Copper(II) chloride dihydrate for analysis EMSURE®
ACS, Reag. Ph Eur

Specification Values

Assay (iodometric)	min 99.0	%
Insoluble matter	max 0.01	%
pH-value (5 %; water)	3.0 - 3.8	
Sulphate (SO_4)	max 0.005	%
Nitrate (NO_3)	max 0.015	%
Total nitrogen (N)	max 0.003	%
As (Arsenic)	max 0.0001	%
Ca (Calcium)	max 0.005	%
Fe (Iron)	max 0.003	%
K (Potassium)	max 0.01	%
Na (Sodium)	max 0.02	%
Ni (Nickel)	max 0.001	%
Pb (Lead)	max 0.004	%

Conforms ACS, Reag.Ph.Eur.

Dr. Matthias Ohm

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature

Lampiran 18. Spesifikasi HgCl₂

Specification

1.04419.0050 Mercury(II) chloride for analysis EMSURE®
Reag. Ph Eur, ACS

	Spec. Values
Assay	
complexometric	≥ 99.5 %
complexometric; calculated on dried substance	99.5 - 100.5 %
Identity	passes test
Appearance of solution	passes test
Solution in Ether	passes test
Acidity or alkalinity	passes test
Mercury(I)-chloride	passes test
Fe (Iron)	≤ 0.002 %
Residue after reduction	≤ 0.02 %
Loss on drying (24 h im Vakuum)	≤ 1.0 %

Corresponds to Reag. Ph Eur, AC

Dr. Matthias Ohm

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature

Lampiran 19. Spesifikasi $ZnCl_2$ 

Specification

1.08816.0250 Zinc chloride for analysis EMSURE®
ACS,ISO,Reag. Ph Eur

	Spec. Values
Assay (complexometric, $ZnCl_2$)	98.0 - 100.5 %
Identity	passes test
Insoluble substances	≤ 0.005 %
pH-value (10 %; water)	4.6 - 5.5
Nitrate (NO_3)	≤ 0.003 %
Oxide chloride (as ZnO)	≤ 1.2 %
Sulphate (SO_4)	≤ 0.002 %
Total nitrogen (N)	≤ 0.002 %
Aluminium, Calcium, Magnesium, Heavy metals, Iron	passes test
Ca (Calcium)	≤ 0.001 %
Cd (Cadmium)	≤ 0.0005 %
Cu (Copper)	≤ 0.001 %
Fe (Iron)	≤ 0.0005 %
K (Potassium)	≤ 0.02 %
Mg (Magnesium)	≤ 0.01 %
Na (Sodium)	≤ 0.005 %
NH_4 (Ammonium)	≤ 0.005 %
Pb (Lead)	≤ 0.001 %

Dr. Andreas Lang

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature

Lampiran 20. Spesifikasi L-sistein



Specification

1.02838.0025 L-Cysteine for biochemistry

	Spec. Values
Assay (perchloric acid titration, calculated on dried substance)	≥ 99,0 %
Identity (IR-spectrum)	passes test
Appearance	colorless to white, needle-shaped crystals
Appearance of solution (0.5 mol/l, hydrochloric acid 1 mol/l)	clear and colorless
Spec. rotation (α 20/D, 50 g/l, hydrochloric acid 1 mol/l, calc. on dried substance)	+8,0° to +9,0°
UV-Absorption (280 nm, 0.5 mol/l, 1 cm, hydrochloric acid 1 mol/l)	≤ 0,50
Chloride (Cl)	≤ 0,02 %
Sulfate (SO ₄)	≤ 0,01 %
Heavy metals (as Pb)	≤ 0,001 %
As (Arsenic)	≤ 0,0005 %
Ca (Calcium)	≤ 0,001 %
Co (Cobalt)	≤ 0,0005 %
Fe (Iron)	≤ 0,0005 %
K (Potassium)	≤ 0,0005 %
Mg (Magnesium)	≤ 0,0005 %
Na (Sodium)	≤ 0,01 %
NH ₄ (Ammonium)	≤ 0,01 %
Zn (Zinc)	≤ 0,0005 %
Foreign amino acids	≤ 0,5 %
Other ninhydrine positive substances	≤ 0,1 %
Loss on drying (105 °C; 3 h)	≤ 0,3 %

Dr. Michael Heldmaier

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature