

## ABSTRAK

Analisis Cr biasanya dilakukan menggunakan instrumen seperti AAS dan ICP-OES sehingga membutuhkan waktu yang lebih lama karena memerlukan preparasi sampel. Oleh karena itu, diperlukan pengembangan metode analisis baru, yaitu secara kolorimetri yang dapat mendeteksi keberadaan Cr secara langsung. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis nanopartikel emas (AuNPs) tanpa melalui pemanasan, menstabilisasinya dengan agen penudung asam p-aminobenzoat (PABA) kemudian diaplikasikan untuk mendeteksi  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  dalam air secara kolorimetri. AuNPs disintesis dengan memvariasikan konsentrasi  $\text{HAuCl}_4$ , konsentrasi reduktor, pH reduktor serta waktu reaksi. AuNPs pada kondisi optimum kemudian distabilisasi dengan PABA, setelah itu baru digunakan untuk menganalisis  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  di dalam sampel air.

AuNPs berhasil disintesis pada suhu kamar ( $27\text{ }^\circ\text{C}$ ) pada menit pertama reaksi menggunakan zat pereduksi asam L-askorbat yang ramah lingkungan. Terbentuknya AuNPs ditandai dengan adanya spektra Surface Plasmon Resonance (SPR) pada panjang gelombang 524 nm. Kondisi optimum asam L-askorbat dalam mereduksi  $\text{HAuCl}_4$  dicapai pada pH 10,0 dengan perbandingan mol  $\text{HAuCl}_4$  : mol asam L-askorbat 1 : 25. Ukuran partikel AuNPs yang dicapai pada kondisi optimum sebesar 20-40 nm (24,9%).

Stabilitas AuNPs berhasil ditingkatkan dengan penambahan agen penudung asam p-aminobenzoat (PABA). PABA dapat berinteraksi baik dengan AuNPs sebagaimana ditunjukkan dengan adanya pergeseran spektra SPR dari panjang gelombang 524 nm ke panjang gelombang 525 nm. Peningkatan stabilitas AuNPs dengan adanya agen penudung PABA terlihat dari nilai potensial zeta yang berubah dari -4,0 mV menjadi -12,3 mV.

Aplikasi AuNPs tertudung PABA (AuNPs-PABA) untuk deteksi ion  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  didasarkan pada kemampuan  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  dalam mengagregasi AuNPs-PABA sehingga menyebabkan terjadinya perubahan warna AuNPs dari merah menjadi berwarna biru. Perubahan warna ini diikuti dengan menurunnya puncak utama pada panjang gelombang 525 nm dan terbentuknya puncak baru pada panjang gelombang 642 nm untuk  $\text{Cr}^{3+}$  dan 735 nm untuk  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . AuNPs-PABA ini mempunyai limit batas deteksi (LoD) sebesar  $3,01 \times 10^{-6}$  M untuk  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $2,59 \times 10^{-6}$  M untuk  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Uji selektivitas AuNPs-PABA terhadap 14 jenis logam berat yang lain menunjukkan bahwa sensor ini sangat selektif untuk mendeteksi  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Uji presisi menunjukkan bahwa AuNPs-PABA mempunyai tingkat presisi yang sangat tinggi, yaitu dengan nilai RSD 1,29 % untuk  $\text{Cr}^{3+}$  dan 1,90% untuk  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Aplikasi AuNPs-PABA untuk mendeteksi keberadaan  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  di dalam air limbah memberikan nilai *recovery* (perolehan kembali) sebesar  $101,35 \pm 4,78$  % untuk  $\text{Cr}^{3+}$ , dan  $108,16 \pm 3,61$  % untuk  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sedangkan nilai perolehan kembali

untuk sampel air laut sebesar  $111,13 \pm 0,84$  % untuk  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $104,27 \pm 3,59$  % untuk  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Hasil karakterisasi AuNPs-PABA dengan *particle size analyzer* (PSA) dan TEM menunjukkan bahwa AuNPs yang dihasilkan homogen dan berbentuk sferik dengan dominasi ukuran 20-40 nm (28,3%). Karakterisasi menggunakan XRD memperlihatkan bahwa AuNPs-PABA sebelum dan sesudah teragregasi oleh  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  berbentuk kristal dan ukuran kristalnya menjadi 100-200 nm dengan persentase 37,96% dan 42,60% setelah agregasi dengan ion  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Kata kunci : AuNPs, asam L-askorbat, asam p-aminobenzoat,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

## ABSTRACT

Cr analysis is usually carried out using modern instruments such as AAS and ICP-OES and it needs several steps sample preparation. Therefore, it is necessary to develop a new colorimetric method to detect Cr directly by using gold nanoparticles (AuNPs). The purpose of the study is synthesize AuNPs at room temperature, functionalize them with p-aminobenzoic acid (PABA) and use the AuNPs to detect  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . AuNPs were synthesized by varying the concentration of  $\text{HAuCl}_4$  and reducing agent, the pH of reducing agent and the reaction time. AuNPs achieved at optimum condition then stabilized with PABA, to tract  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  in water samples.

The AuNPs could be synthesized using L-ascorbic acid as a reducing agent at 27 °C in the first minute of reaction time without the assistance of ultrasonic bath or another reactor. The formation of AuNPs is characterized by the presence of surface plasmon resonance (SPR) spectra at the wavelength 524 nm. The optimum pH of L-ascorbic acid in reducing  $\text{HAuCl}_4$  was achieved at pH 10.0 and the mole ratio of  $\text{HAuCl}_4$  : L-ascorbic acid was 1: 25. The distribution of particle size of AuNPs performed at this condition was 20-40 nm (24.9%).

AuNPs was capped with p-aminobenzoic acid (PABA) to increase the stability. PABA could interact with the AuNPs surface and shifted the SPR peak to the wavelength 525 nm. The increasing stability of AuNPs in the presence of PABA can be seen from the changing zetta potential value from -4.0 mV to -12.3 mV.

AuNPs capped by PABA (AuNPs-PABA) was applied in the detecting of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  because of the ability of these ions in aggregating AuNPs-PABA and therefore induced the color change from red to blue. This color change is followed by decreasing a primary peak at the wavelength 525 nm and the formation of a secondary peak at 642 nm for  $\text{Cr}^{3+}$  and 735 nm for  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . This sensor showed the limit of detection (LoD)  $3.01 \times 10^{-6}$  M for  $\text{Cr}^{3+}$  and  $2.59 \times 10^{-6}$  M for  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

This method performed good selectivity for the assay of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  over other 14 metal ions. The AuNPs-PABA showed a good precision, which have RSD 1.29% for  $\text{Cr}^{3+}$  and 1.90% for  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . The recovery of AuNPs-PABA in a wastewater sample was  $101.35 \pm 4.78$  % for  $\text{Cr}^{3+}$  and  $108.16 \pm 3.61$  % for  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  whereas for seawater sample was  $111.13 \pm 0.84$  % for  $\text{Cr}^{3+}$  and  $104.27 \pm 3.59$  % for  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

The measurement of AuNPs-PABA with particle size analyzer (PSA) and TEM indicate that the AuNPs was homogeneous and spherical with the size distribution 20-40 nm (28.3%). The characterization of AuNPs-PABA using XRD also showed that the AuNPs-PABA before and after induced by  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  were crystalline. The size distribution of AuNPs-PABA changed to 100-200 nm with the percentage 37.96 % and 42.60% after induced by  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , respectively.

Keywords : AuNPs, L-ascorbic acid, p-aminobenzoic acid,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$