

TESIS

**ANALISIS PENGARUH KONSENTRASI SILVER NANOPARTIKEL
(AgNPs) TERHADAP PENINGKATAN KINERJA LASER INDUCED
BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS) MENGGUNAKAN METODE
SINTESIS PULSED LASER ABLATION IN LIQUID (PLAL)**

FATMAWATI SUDARMAN

H032 2020 04



**PASCASARJANA DEPARTEMEN FISIKA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR**

2023

**ANALISIS PENGARUH KONSENTRASI SILVER NANOPARTIKEL
(AgNPs) TERHADAP PENINGKATAN KINERJA LASER INDUCED
BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS) MENGGUNAKAN METODE
SINTESIS PULSED LASER ABLATION IN LIQUID (PLAL)**

TESIS

*Diajukan sebagai Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Magister Sains
pada Program Studi Magister Fisika Departemen Fisika
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Hasanuddin*

**FATMAWATI SUDARMAN
H032202004**

**DEPARTEMEN FISIKA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR**

2023

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

**ANALISIS PENGARUH KONSENTRASI SILVER NANOPARTIKEL (AgNps)
TERHADAP PENINGKATAN KINERJA *LASER INDUCED BREAKDOWN
SPECTROSCOPY (LIBS)* MENGGUNAKAN METODE SINTESIS *PULSED
LASER ABLATION IN LIQUID (PLAL)***

Disusun dan diajukan oleh

FATMAWATI SUDARMAN

H032202004

Telah dipertahankan di depan Panitia Ujian yang dibentuk dalam rangka penyelesaian studi program Magister Program Studi Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin

Pada tanggal 19 Januari 2023

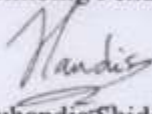
Dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

Menyetujui,

Pembimbing Utama,


Pembimbing Pendamping,


Prof. Dr. Dahlang Tahir, M.Si
NIP. 19750907 200003 1 006


Dr. Muhandis Shiddiq, M.Sc
NIP. 19870723 201801 1 001

Ketua Program Studi,

Dekan Fakultas,


Dr. Ir. Bidayatul Armynah, MT.
NIP. 19630830 198903 2 001


Dr. Eng. Amiruddin, M.Si.
NIP. 19720515 199702 1 002

PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Fatmawati Sudarman
NIM : H032202004
Program Studi : Fisika
Jenjang : S2

Menyatakan dengan ini bahwa karya tulisan saya berjudul

**ANALISIS PENGARUH KONSENTRASI SILVER NANOPARTIKEL (AgNps)
TERHADAP PENINGKATAN KINERJA *LASER INDUCED BREAKDOWN
SPECTROSCOPY (LIBS)* MENGGUNAKAN METODE SINTESIS *PULSED
LASER ABLATION IN LIQUID (PLAL)***

Adalah karya tulisan saya sendiri, bukan merupakan pengambilan alihan tulisan orang lain dan bahwa tesis yang saya tulis ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri.

Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan bahwa sebagian atau keseluruhan isi tesis ini hasil karya orang lain, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut,

Makassar, 20 Januari 2023
Yang Menyatakan



FATMAWATI SUDARMAN

Abstrak

Nanoparticle-Enhanced Laser Breakdown Spectroscopy (NELIBS) telah dianalisis untuk menunjukkan sensitivitas deteksi sinyal *Laser Breakdown Spectroscopy* (LIBS). Nanopartikel perak telah disintesis dengan metode laser ablasi. Dari proses ablasi tersebut diperoleh konsentrasi awal sebesar 0,3 mg/ml yang kemudian dilakukan pengenceran sehingga diperoleh hasilnya yaitu 0,15 mg/ml, 0,06 mg/ml, 0,03 mg/ml, 0,015 mg/ml, 0,006 mg/ml, 0,003 mg/ml, 0,0015 mg/ml, 6×10^{-4} mg/ml, 3×10^{-4} mg/ml, $1,5 \times 10^{-4}$ mg/ml, sampai 6×10^{-5} mg/ml bertujuan mengetahui pengaruh variasi konsentrasi terhadap peningkatan intensitas sinyal LIBS. Hasil karakterisasi UV-Vis, menunjukkan ciri khas terbentuknya larutan koloid nanopartikel perak yaitu terlihat pada puncak intensitas 405 nm dan hasil spektrum menunjukkan bahwa nanopartikel perak yang terbentuk memiliki tingkat kestabilan yang baik. Hasil karakterisasi *Transmission Electron Microscopy* (TEM) menunjukkan diameter partikel rata-rata adalah sebesar 30,12 nm. terbentuknya partikel AgNPs yang berada pada rentang ukuran 20 nm sampai 60 nm dan distribusi sebaran partikel perak didominasi partikel yang berdiameter dalam rentang ukuran 30 nm sampai 35 nm. Pengujian NELIBS menunjukkan bahwa konsentrasi tertinggi AgNPs didapatkan pada konsentrasi 0,0015 mg/ml. Dimana kenaikan intensitas sinyal LIBS maksimum mencapai 8 kali penguatan sinyal dari proses NELIBS.

Kata kunci: Nanopartikel Perak, Laser Ablasi, LIBS, NELIBS.

Abstract

Nanoparticle-Enhanced Laser Breakdown Spectroscopy (NELIBS) was analyzed to demonstrate the detection sensitivity of the *Laser Breakdown Spectroscopy* (LIBS) signal. Silver nanoparticles have been synthesized by laser ablation method. From the ablation process, the initial concentration was 0.3 mg/ml which was then diluted so that the results were 0.15 mg/ml, 0.06 mg/ml, 0.03 mg/ml, 0.015 mg/ml, 0.006 mg/ml, 0.003 mg/ml, 0.0015 mg/ml, 6×10^{-4} mg/ml, 3×10^{-4} mg/ml, 1.5×10^{-4} mg/ml, up to 6×10^{-5} mg/ml aims to determine the effect of concentration variations on increasing LIBS signal intensity. The results of UV-Vis characterization show the characteristic of the formation of a colloidal solution of silver nanoparticles, which is seen at the peak intensity of 405 nm and the spectrum results show that the formed silver nanoparticles have a good level of stability. The results of the Transmission Electron Microscopy (TEM) characterization show that the average particle diameter is 30.12 nm. the formation of AgNPS particles in the size range of 20 nm to 60 nm and the distribution of silver particles was dominated by particles with diameters in the size range of 30 nm to 35 nm. The NELIBS test showed that the highest concentration of AgNPs was obtained at a concentration of 0.0015 mg/ml. Where the increase in the maximum LIBS signal intensity reaches 8 times the signal amplification of the NELIBS process.

Keywords: Silver Nanoparticles, Laser Ablation, LIBS, NELIBS.

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, segala puji dan syukur penulis panjatkan atas kehadiran Allah SWT yang senantiasa melimpahkan rahmat dan karunia-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis dengan judul “**ANALISIS PENGARUH KONSENTRASI SILVER NANOPARTIKEL (AgNPs) TERHADAP PENINGKATAN KINERJA LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS) MENGGUNAKAN METODE SINTESIS PULSED LASER ABLATION IN LIQUID (PLAL)**” sebagai salah satu persyaratan untuk menempuh gelar magister sains.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa tesis ini jauh dari kesempurnaan dan dalam proses penelitian hingga perampungan penulisan tesis banyak kesulitan dan hambatan yang penulis temui. Berkat pertolongan Allah Subhana wata’ala dan bantuan dari berbagai pihak, sehingga penulis dapat menyelesaikan penyusunan tesis ini. Oleh karena itu, dengan penuh kerendahan hati, penulis ingin mengucapkan terima kasih, rasa hormat, dan penghargaan yang sebesar-besarnya kepada:

1. Kedua orang tua, ayah **Sudarman**, ibu **Imasriani**, kakak-kakak penulis **Ners. Riskayanti Sudarman, S.kep, Risaldi Sudarman, S.T** dan adik-adik penulis **Lisda Sudarman, Ririn Sudarman** serta seluruh keluarga besar, penulis hanturkan terima kasih atas curahan kasih sayang, dorongan do’a, nasihat, motivasi, dan dukungan moril maupun materil. Kalian adalah segalanya bagi penulis.
2. Bapak **Prof. Dr. Dahlang Tahir, M.Si** selaku pembimbing utama penulis dan Bapak **Dr. Muhandis Shiddiq, S.Si. M.Sc.**, selaku pembimbing pertama penulis. Terima kasih atas arahan, nasihat, motivasi yang bermanfaat dalam penyelesaian tesis ini. Serta waktu luang dan kesabaran membimbing penulis dalam menyelesaikan tesis ini.

3. **Prof. Dr. Paulus Lobo Gareso, M.Sc**, Ibu **Dr. Ir. Bidayatul Armynah, M. T** dan Ibu **Dr. Nurlaela Rauf, M. Sc** sebagai Tim penguji tesis fisika yang telah banyak memberikan masukan dan saran yang membangun untuk kesempurnaan tesis ini.
4. Seluruh **Dosen Departemen Fisika** yang telah memberikan dan mengajarkan ilmunya kepada penulis dan seluruh **Pegawai dan Jajaran Staf FMIPA**. Terima kasih atas bantuannya yang membantu penulis dalam mengurus administrasi selama ini.
5. Seluruh Peneliti dan Research Assistant dalam kelompok peneliti Laser, Pusat Peneliti Fisika Badan Riset dan Inovasi Nasional (P2F-BRIN) yang senantiasa memberikan arahan dan motivasi kepada penulis.
6. Terkhusus untuk **Nurul Mutmainnah Amal, S.Si, Ainun Jariah, S.Si, Andi Anugrah Caezar Tenribali, S.Si, Titin Fatmawati Pannu, S.Pd** dan **Ainun Novianti Zahrah, S.Si** sebagai teman yang menemani penulis baik suka maupun duka selama menempuh penelitian di Pusat Peneliti Fisika Badan Riset dan Inovasi Nasional (P2F- BRIN). Terima kasih banyak teman-teman.
7. Terkhusus untuk **Nurul Mutmainnah Amal, S.Si** dan **Nurhanita Tamrin, S.Si** yang telah banyak membantu penulis memeberikan semangat dan motivasi serta yang selalu menemani penulis dalam keadaan senang maupun sulit.
8. Terima kasih kepada **Teman-teman seperjuangan Magister Fisika angkatan 2020(2)** terkhusus **Nurul Mutmainnah Amal, S.Si, Ainun Jariah, S.Si, Andi Anugrah Caezar Tenribali, S.Si, Ainun Novianti Zahrah, S.Si, Ida Laila,S.Si., M.Si, Nurul Magfirawati, S.Si, Titin Fatmawati Pannu, S.Pd, Ansar, S.Si, dan kak Era Jumiati, S.Si** yang telah menemani penulis baik suka dan duka selama menempuh pendidikan di Departemen Fisika Unhas.

9. Seluruh anggota **Laboratorium Material dan Energi** terkhusus untuk kakak **Inayatul Mutmainna, S.Si, M.Si**, Terkhusus adik- adik **Andi Tessiwoja Tenri Ola, S. Si**, dan **Syarifuddin, S.Si, Ardiansyah, S.Si** dan **Maysarah Asyraf Mallarangi** yang selalu membantu dan menghibur penulisan dalam proses penyelesaian tesis. Terima kasih teman-teman.
10. Semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu, yang telah memberikan kontribusi dalam penyelesaian tesis ini. Semoga karya tulis ini dapat bermanfaat bagi penulis dan para pembacanya, Akhir kata, penulis mengucapkan terima kasih banyak kepada semua pihak yang telah membantu dan semoga Allah SWT melimpahkan karunia-Nya dalam setiap amal kebaikan dan diberikan balasan. Aamiin

Makassar, November 2022

FATMAWATI SUDARMAN

DAFTAR ISI

LEMBAR SAMPUL	
LEMBAR PENGESAHAN	i
PERNYATAAN KEASLIAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
I.1 Latar Belakang	1
I.2 Rumusan Masalah	7
I.3 Tujuan Penelitian.....	7
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	8
II.1 Nanoteknologi	8
II.2 Nanopartikel.....	8
II.3 Nanopartikel Perak (Ag)	9
II.3.1 Sifat Nanopartikel Perak	11
II.4 <i>Pulsed Laser Ablation (PLA)</i>	13
II.4.1 <i>Pulsed Laser Ablation in Liquid (PLAL)</i>	14
II.4.2 Keuntungan Pulse Laser Ablasi dalam Cairan.....	16
II.5 <i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)</i>	17
II.5.1 Analisis LIBS	18
II.6. <i>Surface Plasmon Resonance (SPR)</i>	21
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	24
III.1 Waktu dan Tempat Penelitian	24
III.2 Alat dan Bahan	24
III.2.1 Alat Penelitian.....	24
III.2.2 Bahan Penelitian.....	25
III.3 Variabel Penelitian	25

III.4	Prosedur Sintesis	25
III.5	Sintesis Nanopartikel Ag dengan Metode Laser Ablasi.....	27
III.6	Perangkat Lunak Analisis Data	26
III.7	Prosedur Uji Kinerja LIBS.....	27
III.8	Diagram Alir Penelitian	28
BAB IV	HASIL DAN PEMBAHASAN	32
IV.1	Hasil Karakterisasi.....	34
IV.1.1	Karakterisasi Uv-Vis	34
IV.1.2	Karakterisasi Transmission Electron Microscopy (TEM)	34
IV. 2	Pengujian Nelibs	36
IV.2.1	Variasi Konsentrasi pada Enhancement NELIBS	37
IV.2.2	Pulse Delay LIBS	40
IV.2.3	Energi dan Panjang Gelombang Laser	41
BAB V	PENUTUP	43
V.1	Kesimpulan	43
V.2	Saran	43
	DAFTAR PUSTAKA	44
	Lampiran	49

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Warna Nanopartikel Perak Bergantung pada Ukuran dan Konsentrasi Larutan	8
Gambar 2.2 Pengaturan Eksperimental Sintesis Nanopartikel dengan Teknik Ablasi Laser	13
Gambar 2.3 Konfigurasi SPR dan LSPR	17
Gambar 3.1 Proses sintesis Nanopartikel Perak dengan Laser Ablasi	21
Gambar 3.2 Diagram Pengambilan Data <i>Laser Enhanced Breakdown Spectroscopy</i>	23
Gambar 4.1 Perubahan Warna Koloid setelah Proses Ablasi	25
Gambar 4.2 Grafik Spektrum UV-Vis dengan Variasi Konsentrasi	26
Gambar 4.3 Hasil Uji Karakterisasi TEM Nanopartikel Perak (AgNPs)	28
Gambar 4.4 a) Peningkatan Sensitivitas dengan NPs dan tanpa NPS b) Pengaruh Konsentrasi Terhadap Peningkatan Emisi Intensitas Sinyal LIBS c) Perhitungan Konsentrasi NP	32
Gambar 4.5 Grafik peningkatan intensitas sinyal NELIBS dengan variasi pulse delay LIBS	33
Gambar 4.6 Peningkatan Intensitas sinyal NELIBS pada Panjang gelombang 532 dan 1064 nm	34

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1 Jumlah Nanopartikel pada Beberapa Konsentrasi Nanopartikel	
Perak	30

BAB I PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Istilah "nanostructured materials" mengacu pada material yang memiliki struktur pada skala nano [1]. Kata "nano" berasal dari kata latin "nanus" yang berarti kurcaci. Sehingga nanomaterial merupakan suatu material yang memiliki struktur berdimensi sangat kecil. Dalam satuan Sistem Internasional (SI) "Nano" dianggap sebagai awalan untuk menunjukkan 10^{-9} atau 0,000000001 bagian dari unit [2].

Nanomaterial merupakan salah satu material yang sangat unik karena memiliki karakteristik yang sangat berbeda jika dibandingkan dengan bahan pada skala makroskopisnya. Nanomaterials telah muncul sebagai kelas material menarik yang sangat diminati untuk berbagai aplikasi praktis. Diantaranya, karena karakteristik material dapat menjadi berbeda setelah mejadi nanomaterial. Hal tersebut disebabkan nanomaterial memiliki rasio *surface area* yang lebih besar dibandingkan material pada ukuran makroskopisnya sehingga dapat meningkatkan reaktifitas kimia dan meningkatkan sifat elektroniknya.

Nanomaterials mempunyai energi lebih besar dari pada material ukuran biasa karena memiliki *surface area* yang besar. Sementara sebagian besar material berstruktur mikrometer memiliki sifat yang mirip dengan material bulknya, namun sifat material dengan dimensi nanometer memiliki sifat yang berbeda secara signifikan. Hal ini terutama disebabkan oleh karakteristik dari material berskala nanometer, seperti: (i) permukaan atom yang besar; (ii) energi permukaan yang tinggi; dan (iii) ketidakmurnian yang rendah, yang tidak ada dalam material *bulk* nya [3]. Karena dimensinya yang kecil, nanomaterial memiliki rasio luas permukaan terhadap volume yang sangat besar, yang membuat permukaan antar atom menjadi besar, sehingga terdapat banyak sifat nanomaterial yang bergantung pada permukaan. Terutama ketika ukuran nanomaterial sebanding dengan panjangnya, seluruh material akan terpengaruh oleh sifat permukaan nanomaterial. Dengan demikian, mengubah permukaan

nanomaterial akan dapat meningkatkan sekaligus memodifikasi sifat-sifat dari bulk materialnya.

Pada prinsipnya, sintesis nanomaterial diperoleh dengan dua metode, diklasifikasikan sebagai "*top-down*" dan "*bottom-up*". Metode *top-down* dilakukan dengan penggilingan/penggerusan secara mekanik pada bahan *bulk* untuk mereduksi bahan tersebut hingga ukuran nanometer. Namun metode ini mempunyai kendala besar pada proses pembentukannya, struktur permukaan yang dihasilkan pada nanomaterial tidak sempurna bahkan mengalami kerusakan. Hal inilah yang menjadi tantangan besar bagi peneliti dalam sintesis dengan metode *top-down*. Sedangkan metode *bottom-up* meliputi reduksi kimia, metode elektrokimia, dan sono-dekomposisi [4]. Kemajuan dalam kimia analitik sejalan dengan penelitian dalam nanoteknologi, dan minat pada bahan nano dibenarkan karena sifat fisiknya, seperti skala nano, luas permukaan yang besar, dan karakteristik magnetik, optik, serta elektronik bila dibandingkan dengan bahan pada skala makro. Untuk senyawa kompleks, umumnya dipilih sintesis struktur nano dengan pendekatan *bottom-up* dengan mengatur molekul untuk membentuk struktur yang kompleks dengan sifat baru dan lebih berguna. Contoh dari metode *top-down* antara lain *Mechanical milling*, *thermal*, *Sputtering* dan Laser ablasi. Sedangkan untuk metode *bottom-up* contohnya seperti *sol-gel*, *spinning*, *sonochemical*, *hidrotermal*, dan *electrochemical*. Selain metode yang telah dijelaskan sebelumnya, nanomaterial juga diklasifikasikan kedalam 3 bagian berdasarkan teknik yang digunakan yaitu secara fisika, kimia dan biologi. Secara umum, metode *top-down* merupakan teknik secara fisika. Dimana yang terjadi hanya pemecahan material besar menjadi material berukuran nanometer. Sedangkan, pengabungan material berukuran sangat kecil, seperti kluster, menjadi partikel berukuran nanometer merupakan metode *bottom-up* yaitu sintesis yang dilakukan secara kimia dan biologi [5].

Nanopartikel logam (*Metal Nanoparticles*) merupakan istilah baru yang berasal dari bidang nanopartikel dalam beberapa tahun terakhir. Keberadaan nanopartikel logam didalam larutan pertama kali ditemukan oleh ilmuwan bernama Faraday pada tahun 1857 [6]. Nanopartikel logam telah banyak menarik peneliti

karena material nanopartikel menunjukkan sifat fisika dan kimia yang sangat berbeda dari *bulk* materialnya, seperti kekuatan mekanik, elektronik, magnetik, kestabilan termal, katalitik dan optik. Ada hal utama yang membuat nanopartikel berbeda dengan material sejenis dalam ukuran besar (*bulk*) yaitu karena ukurannya yang kecil, nanopartikel memiliki nilai perbandingan antara luas permukaan dan volume yang lebih besar jika dibandingkan dengan partikel sejenis dalam ukuran besar. Ini membuat nanopartikel bersifat lebih reaktif [7]. Kemudian, karakteristik dari logam nanopartikel menjadi hal yang menarik terutama sifat elektrik, fisis, kimia dan magnetik yang baru muncul setelah logam berada dalam skala nanometer sehingga pada saat pembentukan nanopartikel logam akan menghasilkan keteraturan yang tinggi serta menghasilkan pola dan ukuran yang lebih seragam.

Beberapa yang termasuk kategori logam mulia seperti *ruthenium*, *rhodium*, *palladium*, *osmium*, *iridium*, perak, emas, dan platinum dan termasuk logam-logam yang berharga. Khususnya logam perak (Ag) merupakan logam mulia yang banyak dipelajari karena memiliki sifat yang stabil dan potensi aplikasi dalam berbagai sains seperti obat, optik, biologis dan lain sebagainya. Selain itu, logam perak ini memiliki sifat antimikroba serta konduktivitas elektrik yang baik [8]. Fenomena unik lainnya dari logam nanopartikel yaitu bahan yang ideal untuk amplifikasi sinyal di SPR. Fenomena *Surface plasmon resonance* (SPR) adalah fenomena di mana elektron pada lapisan permukaan logam dieksitasi oleh foton cahaya datang dengan sudut datang tertentu, kemudian merambat sejajar dengan permukaan logam [9]. Dengan panjang gelombang sumber cahaya yang konstan dan permukaan logam yang tipis, sudut tertentu yang memicu SPR bergantung pada indeks bias bahan di dekat permukaan logam. Oleh karena itu, perubahan kecil dalam indeks reflektif dari media penginderaan akan menghambat terjadinya SPR, yang memungkinkan deteksi analit [10].

Silver Nanoparticles (AgNPs) merupakan kelas material dengan ukuran dalam kisaran 1-100 nm. Selama beberapa tahun terakhir, sintesis nanopartikel perak merupakan topik penelitian penting dalam ilmu material modern [11]. Diantaranya oleh Qayyum, dkk pada tahun 2019 melaporkan dengan

menggunakan nanopartikel perak (AgNPs) dengan metode sintesis laser ablasi dapat menyebabkan peningkatan intensitas sinyal pada proses NELIBS [37]. Kemudian syafiuddin, dkk pada tahun 2017 juga melaporkan Nanopartikel perak yang disintesis dengan berbagai metode seperti fisika, kimia dan biologi serta mengkaji sifat AgNPs seperti sifat *Toxic*, sifat optik dan sifat termal[11]. Minat dalam studi nanopartikel perak menunjukkan berbagai perilaku dan menarik karena sifatnya yang unik (misalnya, ukuran dan bentuk tergantung sifat optik, listrik, dan magnet) yang dapat dimasukkan ke dalam aplikasi antimikroba, bahan biosensor, serat komposit, bahan superkonduktor, produk kosmetik, dan komponen elektronik. Beberapa metode fisika dan kimia telah digunakan untuk mensintesis dan menstabilkan nanopartikel perak [12].

Nanopartikel perak diketahui memiliki keunggulan dibandingkan dengan nanopartikel emas karena sifat optis yang terdapat didalam nanopartikel perak lebih baik sehingga digunakan sebagai detektor dan sekaligus sebagai indikator pewarnaan (*kolorimetri*). Selain itu, pendekatan fisika yang paling populer salah satunya yaitu laser ablasi. Laser ablasi difokuskan untuk mengikis nanopartikel dari bagian larutan yang disinari. Karakteristik partikel yang dihasilkan tergantung pada parameter laser yaitu (panjang gelombang, *pulse duration*, dan *repetition rate*), sifat material, dan sifat interaksi. Laser ablasi dapat ditingkatkan dengan energi pada lasernya. Laser ablasi memiliki banyak keunggulan dibandingkan teknik lainnya seperti tidak memerlukan larutan kimia, sederhana, aman, porositas lebih sedikit, distribusi ukuran partikel yang lebih sempit, dan kemurnian yang tinggi. Ablasi laser juga memiliki kemurnian nanopartikel mencapai sekitar 90%. Karena keunggulan ini, teknik ablasi laser adalah teknik yang paling penting dan digunakan untuk produksi nanopartikel. Adapun laser yang khususnya digunakan dalam cairan disebut *pulsed laser ablation in liquid* (PLAL) [13].

Selain digunakan untuk sintesis pada metode laser ablasi, laser juga dapat digunakan sebagai alat Analisa seperti pada *spectroscopy*. Salah satu *spectroscopy* yang menggunakan laser contohnya LIBS. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS) adalah teknik spektroskopi emisi atom yang memiliki kemampuan dan berguna untuk mendeteksi, mengidentifikasi, dan mengukur

komposisi kimia dari material apa pun. Teknik ini menggunakan *pulse laser* yang difokuskan pada titik kecil untuk membuat mikroplasma pada permukaan sampel. Beberapa penelitian tentang LIBS telah dilakukan, diantaranya Giacomo, dkk pada tahun 2014 dalam makalah tersebut penggunaan *metallic nanoparticles* (NPs) untuk meningkatkan *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS) telah dilakukan. Terlihat bahwa, peningkatan sinyal emisi hingga 1-2 kali lipat diperoleh dengan menyimpan nanopartikel pada permukaan sampel dengan mengeringkan setetes mikro larutan koloid. Dasar mekanisme *Nanoparticles Enhanced LIBS* (NELIBS) diketahui menjadi penyebab utama peningkatan besar yang signifikan dan ditemukan juga efek nanopartikel pada proses ablasi laser [14]. Kemudian dilaporkan oleh De Giacomo, dkk pada tahun 2016 pada Kasus *Nanopartikel Enhanced LIBS* (NELIBS) dari sampel logam digunakan untuk menggambarkan dan penyebab utama peningkatan sinyal emisi, yang menunjukkan peningkatan hingga 1-2 kali lipat yang diperoleh dengan NELIBS [41]. Berdasarkan penjelasan diatas, penelitian ini berfokus kepada pengaruh konsentrasi koloid nanopartikel perak terhadap peningkatan sensitivitas sinyal *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS).

I.2 Rumusan Masalah

Adapun rumusan masalah pada penelitian ini diantaranya:

1. Bagaimana pengaruh konsentrasi *silver nanoparticles* terhadap fenomena *Surface plasmon resonance* (SPR)?
2. Bagaimana pengaruh konsentrasi *silver nanoparticles* terhadap peningkatan *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS)?

I.3 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian ini diantaranya:

1. Menganalisis pengaruh konsentrasi *silver nanoparticles* terhadap fenomena SPR.
2. Menganalisis pengaruh konsentrasi terhadap kinerja *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS) setelah diberikan perlakuan dari *silver nanoparticles*.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Nanoteknologi

Nanoteknologi adalah bidang penelitian modern yang berhubungan dengan sintesis dan rekayasa struktur partikel mulai dari sekitar 1-100 nm dalam satu dimensi. Pertumbuhan luar biasa dalam teknologi telah membuka konsep baru, termasuk sintesis bahan berskala nano dan pemanfaatan sifat fisikokimia. Nanoteknologi dengan cepat dapat dimanfaatkan dalam berbagai bidang seperti kesehatan, kosmetik, makanan, mekanik, optik, ilmu biomedis, industri kimia, elektronik, katalisis, pemancar cahaya, perangkat optik nonlinier, dan aplikasi fotoelektrokimia [16].

Istilah "Nanoteknologi" telah digunakan sejak tahun 1974. Itu didefinisikan oleh Taniguchi. Selain itu, definisi nanosains dan nanoteknologi juga diberikan oleh *US National Nanotechnology Initiative NNI, 2000*: nanosains atau nanoteknologi adalah "Pengembangan pada tingkat atom dalam panjang skala sekitar 1-100 nanometer, bertujuan untuk memberikan pemahaman mendasar tentang fenomena dan material pada skala nano. Istilah "*Nano*" mengacu pada 10^{-9} meter sangat kecil sehingga benda yang lebih kecil darinya hanya bisa berupa molekul, gugus atom atau partikel. Istilah "*Cluster*" biasanya digunakan untuk nanopartikel kecil yang memiliki senyawa dan struktur permukaan yang terdefinisi dengan baik sebagai agregat sehingga atom atau molekul yang akan terikat oleh kekuatan logam kovalen, ionik, ikatan hidrogen atau ikatan *van der Waals* [17].

II.2 Nanopartikel

Istilah "nanopartikel" digunakan untuk menggambarkan partikel dengan ukuran dalam kisaran 1-100 nm. Dalam kisaran ukuran ini, sifat fisik, kimia dan biologi dari nanopartikel berubah secara mendasar dari sifat atom/molekul tunggal dan massa materialnya. Nanopartikel dapat dibuat dari bahan kimia yang beragam, yang paling umum diantaranya logam, logam oksida, silikat, keramik

non-oksida, polimer, karbon, dan biomolekul. Nanopartikel ada dalam beberapa morfologi yang berbeda seperti: bola, silinder, trombosit, tabung dll. Keragaman nanopartikel yang sangat besar timbul dari sifat kimia, bentuk dan ukuran yang beragam [18].

Nanopartikel secara garis besar dapat dikelompokkan menjadi dua yaitu, nanopartikel organik termasuk nanopartikel karbon (*fullerenes*), sedangkan nanopartikel anorganik termasuk nanopartikel magnetik, nanopartikel logam mulia (seperti emas dan perak) dan nanopartikel semikonduktor (seperti titanium oksida dan seng oksida). Perkembangan minat dalam nanopartikel anorganik yaitu nanopartikel logam mulia (emas dan perak) karena memberikan sifat material yang bermanfaat. Karena bentuk ukuran maka sering dimanfaatkan dalam bidang Kesehatan. Partikel anorganik telah dipercaya sebagai bahan potensial untuk bidang kesehatan [19].

II.3 Nanopartikel Perak (Ag)

Penelitian di bidang nanoteknologi telah menunjukkan terciptanya produk-produk baru dengan kinerja yang lebih baik. Hal ini mengarahkan penelitian kimia untuk mensintesis material berukuran nano. Material nanopartikel memiliki sifat-sifat atau karakteristik yang berbeda dari ukuran besarnya (*bulk*). Karakteristik spesifik dari nanopartikel tersebut bergantung pada ukuran, distribusi dan morfologi partikel. Salah satu nanopartikel yang banyak dipelajari adalah nanopartikel perak. Nanopartikel perak memiliki sifat yang stabil dan aplikasi yang potensial dalam berbagai bidang antara lain sebagai katalis, detektor sensor optik, dan agen antimikroba [20]. Pemanfaatan logam seperti, emas, perak, dan tembaga banyak diaplikasikan dalam bidang fotografi, pelabelan, katalis, fotonika dan optoelektronik [21].

Logam perak (Ag) adalah unsur yang terjadi secara alami dan langka, terletak ke-47 dalam tabel periodik. Sebagai logam mulia dan dengan tampilan kilau logam putih, perak telah lama digunakan sebagai perhiasan, dan peralatan makan berkualitas tinggi. Pada awal zaman kuno, perak diyakini dapat mencegah pembusukan bahan makanan dan digunakan untuk menyimpan air dan anggur.

Penggunaan perak dalam pengobatan juga memiliki sejarah panjang. Penggunaan perak yang tercatat untuk medis pertama kali dilakukan pada abad kedelapan. Pada tahun 980 M, *Avicenna* menggunakan serbuk perak sebagai pembersih darah untuk mengobati sesak napas dan jantung berdebar-debar [22].

Nanopartikel perak merupakan logam transisi yang dapat melakukan proses oksidasi maupun mengoksidasi zat lain. Pada umumnya, nanopartikel perak digunakan karena memiliki sifat toksik yang rendah dimana ion nanopartikel perak bersifat diantaranya netral didalam air, tahan asam, garam, dan berbasa lemah serta stabilitasnya sangat baik terhadap panas dan cahaya. Pada saat ini, nanopartikel perak telah banyak digunakan sebagai bahan material pengujian. Salah satu keunggulan dari nanopartikel perak yaitu proses produksi yang mudah dan harga produksinya yang relatif murah. (Gambar 2.1) dibawah merupakan contoh nanopartikel perak yang disintesis dengan laser ablasi pada konsentrasi berbeda yaitu 0.3 mg/ml, 0,15 mg/ml, 0,06 mg/ml dan terlihat memiliki warna yang bergantung dari ukuran dan konsentrasi larutan. Hal ini disebabkan karena perak memiliki absorpsi dan emisi cahaya yang sangat efisien [23].



Gambar 2.1. Warna nanopartikel perak bergantung pada ukuran dan konsentrasi larutan

Nanopartikel perak merupakan menyerap cahaya pada panjang gelombang dengan karakteristik tertentu (karena plasmon permukaan metalik) mengarah ke warna kuning. Dengan menihat sifat optik yang dimiliki, dengan penambahan nanopartikel perak dengan nanopartikel logam lainnya dapat membuat filter optik yang bekerja sebagai daya serap nanopartikel [24].

II.3.1 Sifat Nanopartikel Perak

Nanopartikel perak menunjukkan beberapa sifat fisik yang penting di berbagai bidang seperti kedokteran, elektronik, dll. Sifat fisik tersebut diantaranya:

a. Diameter dan volume

Nanopartikel memiliki sifat yang unik karena ukurannya yang kecil. Banyak sifat fisik nanopartikel seperti kelarutan dan stabilitas didominasi oleh permukaan nanopartikel. Nanopartikel yang berukuran sempit dan terdistribusi secara merata memiliki sifat kimia dan fisika yang lebih tinggi karena aspek rasionya yang lebih tinggi. Aspek rasio nanopartikel perak sangat penting untuk aplikasi yang berbeda misalnya katalisis, resistensi mikroba, dll. Salah satu sifat logam perak yang dipelajari secara luas adalah Resonansi Plasmon Permukaan yang juga ditemukan ketika aspek rasio tinggi. Rasio tinggi luas permukaan terhadap rasio volume logam perak menunjukkan resistensi mikroba [26].

b. Luas Permukaan

Nanopartikel memiliki rasio luas permukaan terhadap volume yang sangat tinggi. Berada dalam dimensi skala nano, nanopartikel perak memiliki luas permukaan spesifik yang lebih besar dibandingkan dengan massa yang sama dari massa awalnya (*bulk*), yang memberikan efek lebih reaktif dan energi permukaan yang lebih tinggi. Ini berarti bahwa nanopartikel perak yang lebih kecil lebih sensitif terhadap oksigen dan lebih mudah menerima elektron, yang dapat menunjukkan peningkatan kemampuan *antimikroba*. Nanopartikel perak secara termodinamika tidak stabil, sehingga partikel yang berdekatan cenderung bergabung untuk membentuk *cluster* besar. Akibatnya, *agen capping* selalu ditambahkan untuk menstabilkan nanopartikel perak sehingga

membuat nanopartikel perak dimodifikasi dengan berbagai gugus fungsi dan muatan, sehingga mempengaruhi reaktivitasnya [27].

c. Sifat Optik dan Konduktif

Perak murni memiliki konduktivitas termal dan listrik yang tinggi dan kontak resistansi yang relatif rendah, yang menjadikannya pilihan ideal dalam elektronik. Selain itu, elektron pada permukaan nanopartikel perak sangat interaktif dengan medan elektromagnetik, sehingga menghasilkan resonansi plasmon permukaan (SPR) yang tinggi dalam rentang panjang gelombang spektroskopi (UV-vis) tampak. Lebar dan posisi puncak SPR dipengaruhi oleh ukuran, bentuk, dan keadaan dispersi nanopartikel. sifat ini bermanfaat bagi penggunaan nanopartikel perak dalam deteksi dan biomolekuler di area sensor elektronik lainnya [28]

d. Bentuk dan sifat kristalinitas

Nanopartikel perak dapat diproduksi dengan berbagai ukuran dan bentuk tergantung pada pendekatan dan metodologi sintesisnya. Biasanya, bentuk anisotropik terbentuk dengan adanya polimer penstabil yang secara istimewa mengikat ke satu permukaan kristal dan menghasilkan satu arah kristal yang tumbuh lebih cepat daripada yang lain [27].

Salah satu bentuk nanopartikel perak adalah koloid. Partikel perak berukuran nano biasanya tidak larut dalam pelarut organik, tetapi jika dapat dibuat dalam bentuk koloid, mereka dapat berfungsi lebih mudah sebagai katalis. Koloid adalah suspensi partikel yang berukuran mulai dari 1 nm hingga 1 μ m. Banyak partikel koloid dapat dideteksi dengan cara menyebarkan cahaya, seperti partikel debu di udara. Partikel ini berada dalam keadaan gerakan acak konstan (gerakan Brown) yang timbul dari tumbukan dengan molekul pelarut, yang dengan sendirinya bergerak. Partikel disimpan dalam suspensi oleh gaya elektrostatik tolak-menolak di antara mereka. Penambahan garam pada koloid dapat melemahkan gaya tersebut dan menyebabkan partikel tersuspensi berkumpul menjadi agregat, dan akhirnya terkumpul sebagai sedimen di dasar pelarut. Proses pengendapan koloid ini disebut *flocculation*. Beberapa koloid sistem yang akan dibahas adalah dispersi

koloid dari bahan yang tidak larut (nanopartikel) dalam cairan organik, dan ini disebut *organsols*[29].

II.4 Pulsed Laser Ablation (PLA)

Tujuh puluh tahun setelah, 'teori radiasi kuantum', Einstein pada tahun 1987, menemukan “*pulsed-laser-induced reactive quenching*”, sekarang umumnya dikenal sebagai “*pulsed laser ablation*” (PLA) ketika di tembakkan sinyal laser ke target padat yang dicelupkan ke dalam cairan. Saat ini, PLA dalam cairan (PLAL) telah ditetapkan sebagai teknik yang terkenal dan menjanjikan untuk sintesis nanopartikel. Proses laser ablasi dimulai dengan penyerapan energi sinyal laser oleh elektron. Penyerapan diikuti oleh transfer energi dari elektron tereksitasi ke kisi kristal, yang mengarah pada pemanasan dan kerusakan yang sangat cepat pada area yang diterangi laser. Hal ini menyebabkan pembentukan plasma dan penyebaran atom, molekul dan cluster. Proses berbeda yang terkait dengan ablasi laser sebagian besar dipahami dengan baik. Namun, model teoretis yang mampu membuat prediksi yang andal tidak tersedia [30].

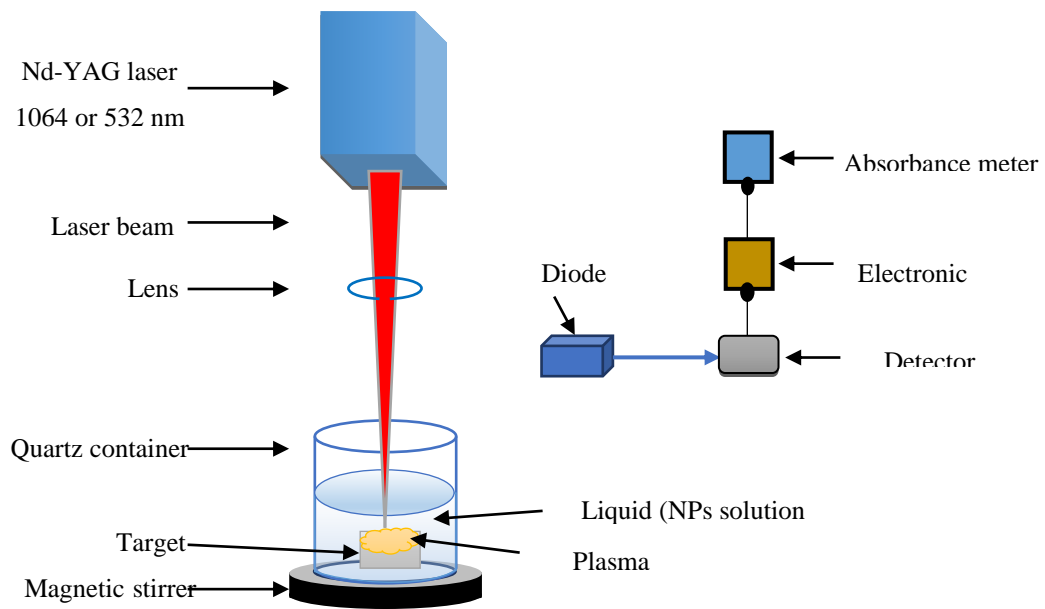
Laser Ablasi merupakan proses yang tampaknya sederhana yang dapat diterapkan tanpa sepenuhnya memahami mekanisme yang mendasarinya. Laser yang digunakan dalam berbagai penelitian telah menciptakan spektrum yang luas dari hasil yang berbeda tergantung pada panjang gelombang dan pulse energi. Menurut definisi, laser ablasi adalah penyebaran makroskopik sejumlah bahan dari permukaan padatan yang biasanya diinduksi oleh interaksi sinyal laser pendek ($\sim 10^{-13}$ hingga 10^{-8} s), intensitas ($\sim 10^6$ hingga 10^{14} W/cm²). Pada prinsipnya, ini dapat terjadi dalam ruang hampa, gas, dan cair, asalkan gas atau cairan tidak melemahkan energi laser secara kuat dan intensitas cahaya (*fluence*) pada permukaan padat masih cukup untuk mengganggu material menjauh dari keadaan setimbang. Aplikasi utama ablasi laser dalam vakum atau gas adalah *pulsed laser deposition* (PLD) dari lapisan tipis. Bagian penting dari kesuksesan PLD berasal dari kemampuannya untuk menyimpan uap dalam gas reaktif bertekanan tinggi [31].

II.4.1 *Pulsed Laser Ablation in Liquid* (PLAL)

Pulsed Laser Ablation in Liquid (PLAL) ditemukan pada tahun 1987, ketika menyinari target logam menggunakan laser ruby (30 ns, 694 nm) untuk membentuk *fase* pengstabil. Namun, setelah tahun 1993 ilmuwan menggunakan istilah nanopartikel pertama kalinya untuk partikel yang terbentuk dengan penyinaran laser 1064 nm Nd:YAG. *Pulsed* laser ablasi dalam cairan saat ini dikembangkan sebagai strategi metode *top-down* menjanjikan sebagai sintesis nanopartikel logam. Ketika *pulsed* sinar laser berdaya tinggi menyinari target logam dalam cairan transparan, plasma lokal, dengan suhu (sekitar 6000 K) dan tekanan tinggi (sekitar 1 GPa), maka secara langsung akan menghasilkan cairan padat pada sehingga seluruh proses selesai dalam beberapa mikrodetik [32].

Produksi nanopartikel oleh laser ablasi padatan baik dalam gas atau vakum telah banyak digunakan selama dua dekade terakhir. Metodologi baru berdasarkan laser ablasi dalam cairan telah banyak menarik perhatian sebagai teknik produksi nanopartikel baru. Laser ablasi mewakili fenomena interaksi bahan laser. Jumlah massa yang dihilangkan tergantung pada parameter laser seperti: durasi pulsed, energi, panjang gelombang, sifat target, dan lingkungan sekitar [33].

Gambar 2.2 menunjukkan pengaturannya eksperimental untuk laser ablasi target logam padat yang direndam dalam air atau larutan berair, yang menggunakan laser Nd-YAG 1064nm dan/atau panjang gelombang 532 nm (frekuensi dua kali lipat) digunakan untuk proses laser ablasi. Laser dioda, panjang gelombang 532 nm, digunakan untuk memantau pembentukan dan kemajuan pertumbuhan nanopartikel. Sistem pengukuran terdiri dari detektor yang dihubungkan dengan rangkaian listrik yang mengubah sinyal listrik menjadi nilai transmisi/absorbansi. Sinar laser Nd:YAG difokuskan dengan menggunakan lensa ke target logam.



Gambar 2.2. pengaturan eksperimental untuk sintesis nanopartikel dengan teknik laser ablasi [30].

a. Laser Ablasi dan Pembentukan Partikel

Ketika *pulse laser* mencapai permukaan sampel, sebagian energi dipantulkan. Perlu dicatat bahwa *reflektifitas* tergantung pada bahan dan panjang gelombang laser. Energi yang diserap oleh sampel ditransfer dari foton optik ke elektron dan kemudian ke kisi, yang kemudian mendifusikan energi ke dalam material. Pulse energi yang sangat tinggi dapat menyebabkan reaksi fotokimia yang menghilangkan atom dan molekul dari permukaan. Permukaan yang dipanaskan dapat mencapai suhu mendekati suhu kritis dan menyebabkan proses penguapan yang cepat. Penguapan menghasilkan plasma yang terdiri dari atom dan elektron terionisasi yang menguap. Ada kemungkinan bahwa plasma menyerap sebagian energi laser yang datang dan dengan demikian hanya memungkinkan sebagian kecil dari energi laser untuk mencapai permukaan (pelindung plasma) [34].

b. Pemanasan dan Peleburan Laser Induksi

Penyerapan sinar laser oleh nanopartikel logam menimbulkan proses transformasi energi. Hal ini melibatkan eksitasi berturut-turut dan relaksasi elektron logam, interaksinya dengan kisi, yaitu relaksasi elektron-fonon dan

termalisasi fonon. Setelah itu, beberapa proses termal seperti peleburan atau penguapan dapat diaktifkan. Seperti dibahas di atas, dalam kasus sinar laser pulse nanodetik, difusi panas dari partikel logam ke penyangga terjadi pada skala waktu yang jauh lebih pendek daripada lebar *pulse*. Ini memungkinkan perlakuan termodinamika sederhana dari kenaikan suhu yang diinduksi laser [35].

II.4.2 Keuntungan *Pulse Laser Ablasi* dalam Cairan

Nanopartikel telah dibuat dengan berbagai macam teknik seperti deposisi *laser pulse*, reduksi kimia, reduksi cahaya, reduksi elektrokimia, *solvothermal*, elektrolisis, metode hijau, Induksi gelombang mikro, sono-elektrokimia, reduksi fotokimia, deposisi cairan kimia. Diantaranya, *pulse laser ablation* dalam cairan (PAL) telah menjadi pendekatan *top-down* yang semakin populer untuk memproduksi nanopartikel. Laser ablation menjadi teknik yang menjanjikan untuk fabrikasi nanomaterial yang terkontrol melalui pendinginan reaktif cepat dari jenis ablation pada permukaan antara plasma dan cairan dengan nanopartikel berkualitas tinggi yang bebas dari reaksi kimia. Oleh karena itu, proses PLAL telah menerima banyak perhatian sebagai teknik produksi nanopartikel baru [32].

Secara umum, ada kemampuan untuk menyiapkan berbagai jenis nanopartikel seperti logam, logam mulia, semikonduktor, *nanoalloy*, oksida, magnetik dan struktur inti nano. Selain itu, fitur menarik dari teknik ini, yang membedakannya dari laser ablation dalam gas atau vakum adalah pengaruh pelarut di sekitarnya. Pelarut dapat memberikan efek fisik pendinginan, selain efek reaksi kimia seperti oksidasi atau reduksi dan kontrol pada ukuran dan keadaan agregasi nanopartikel dengan mengubah muatan permukaan inti. Selain itu, molekul surfaktan dapat mencegah peningkatan ukuran partikel dengan cara adsorpsinya pada nanopartikel sebagai efek lapisan reaksi [36]. Kristal nanopartikel dapat dengan mudah diperoleh dalam prosedur tanpa perlakuan panas berikutnya, karena keadaan energi yang tinggi dari jenis ablation. Larutan koloid nanopartikel murni tertentu dapat dibentuk tanpa pembentukan produk sampingan. Mengubah ukuran dan membentuk kembali

nanopartikel koloid yang disintesis dengan teknik lain juga melalui teknik peleburan dan *fragmentasi* dengan radiasi laser. Sistem produksinya mudah, sederhana dan murah, tidak memerlukan ruang vakum yang mahal [37].

Selain itu, pendekatan fisika pada awalnya digunakan untuk menghasilkan nanopartikel logam koloid dengan ukuran dan bentuk yang terkontrol. Ada kemampuan untuk memodifikasi permukaan seperti oksidasi parsial, distribusi muatan, pelapisan, serta menggunakan larutan surfaktan dalam proses merupakan langkah sederhana. Selain itu, terdapat kemampuan untuk mendispersikan nanopartikel agregat, seperti: mengubah nilai pH, menggunakan aktivator permukaan dan menggunakan getaran ultrasonik untuk *deagglomeration* [38].

II.5 LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)

Baru-baru ini, nanopartikel logam telah digunakan untuk meningkatkan kemampuan deteksi *laser-induced breakdown spectroscopy* (LIBS). Teknik ini, biasanya disebut sebagai *nanoparticle-enhanced LIBS* (NELIBS), proses ini telah menunjukkan bahwa keberadaan nanopartikel pada permukaan sampel dapat meningkatkan sinyal LIBS. Mekanisme dasar peningkatan spektral di NELIBS telah dibahas secara rinci oleh [14], Asal usul peningkatan spektral terkait dengan peningkatan efisiensi ablasi karena penggabungan medan elektromagnetik laser dengan medan plasmonik nanopartikel, yang menghasilkan produksi elektron yang lebih efisien selama ablasi laser. Telah dilaporkan bahwa untuk target tertentu, faktor peningkatan tergantung pada berbagai kondisi eksperimental seperti parameter nanopartikel (jenis, kepadatan, dan ukuran nanopartikel), sinar laser (panjang gelombang dan *fluence*), waktu pengukuran, dan tekanan dalam ruangan [39].

laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) sangat mudah dan merupakan teknik spektroskopi serbaguna yang menganalisis emisi spektral dari plasma yang diinduksi laser. LIBS memiliki kemampuan yang baik untuk deteksi elemen yang cepat dari bahan padat, cair, atau gas dengan analisis bahan kuantitatif yang memungkinkan menggunakan metode kalibrasi *konvensional* dan

pendekatan bebas kalibrasi yang inovatif. Teknik ini menggunakan *pulse laser* yang difokuskan pada titik kecil untuk membuat *mikroplasma* pada permukaan sampel. Emisi cahaya yang dihasilkan dikumpulkan secara optik dan kemudian menghasilkan spektrum intensitas dengan panjang gelombang yang memiliki garis emisi dari *fragmen* atom, ionik, dan molekul yang dibuat oleh plasma [40]. Potensi LIBS telah ditunjukkan dalam beberapa aplikasi dan memperoleh peran penting dalam kimia analitik seperti yang peningkatan jumlah pengguna di berbagai bidang ilmu pengetahuan, dari warisan budaya hingga geosains dan pengendalian proses industri. Dalam hal ini, peningkatan sensitivitas LIBS menjadi prioritas. Banyak pendekatan telah diusulkan dalam dekade terakhir, seperti LIBS *Multi-pulse* dan resonansi LIBS [41].

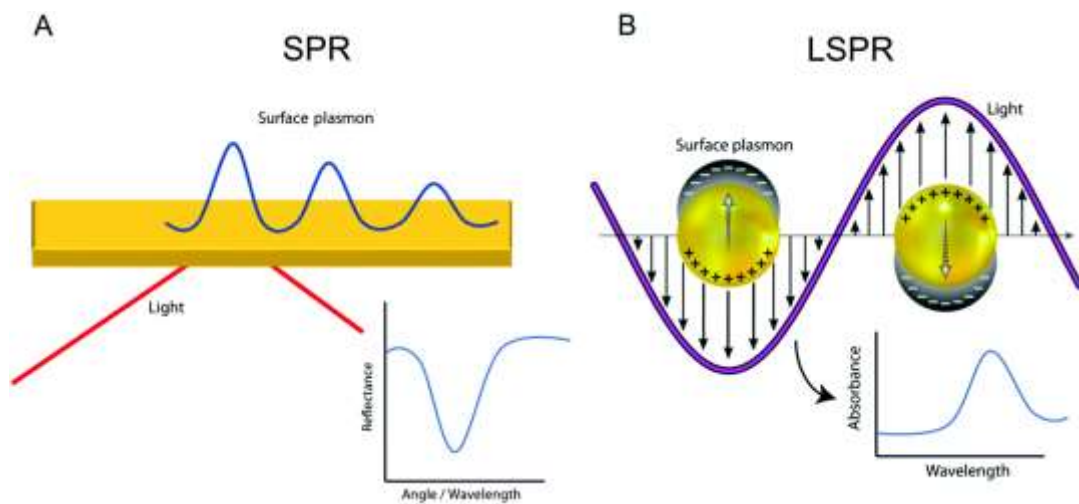
II.5.1. Analisis LIBS

Sistem LIBS sederhana dan berisi sejumlah kecil komponen yang dapat digunakan secara bervariasi untuk eksperimen laboratorium. Sistem LIBS terdiri dari (i) *laser Q-switched solid-state, short-pulsed* yang digunakan untuk membuat *mikroplasma* pada target, (ii) lensa optik untuk memfokuskan sinar laser ke sampel dan untuk mengirimkan cahaya yang dihasilkan selama proses *mikroplasma* (iii) detektor dan *spektrometer* untuk resolusi spektrum cahaya, dan (iv) komputer untuk kontrol sistem dan pemrosesan data. Teknologi serat optik untuk pengiriman sinar laser dan pengumpulan emisi memungkinkan akses ke lokasi yang tidak dapat diakses atau berbahaya dan memberikan dasar untuk merancang sistem LIBS portabel [40].

II.6 Surface Plasmon Resonance (SPR)

Istilah plasmon digunakan untuk merujuk pada osilasi plasma dalam logam, yaitu osilasi kolektif elektron konduktif yang digerakkan oleh cahaya. Istilah resonansi mengacu pada osilasi plasma yang dieksitasi oleh gelombang elektromagnetik dan istilah permukaan digunakan karena polarisasi permukaan adalah asal mula osilasi plasma. *Surface Plasmon Resonance* (SPR) dalam nanopartikel logam adalah plasmon osilasi yang menyerap atau menyebarkan cahaya. Resonansi dengan panjang gelombang tertentu, juga dikenal sebagai *Surface Plasmon Extinction* (SPE) dan *Localized Surface Plasmon Resonance*

(LSPR). Untuk gelombang elektromagnetik pada frekuensi tertentu (ν) yang terjadi pada nanopartikel bola jauh lebih kecil daripada panjang gelombang cahaya ($\lambda \gg R$), yang menginduksi osilasi resonansi, koheren dari elektron bebas logam melintasi nanopartikel [32]. Gambar 2.3 dibawah merupakan (a) konfigurasi SPR di mana berkas cahaya mengenai film logam tipis yang diendapkan pada prisma. Cahaya terpolarisasi yang diserap oleh plasmon permukaan terlihat dari minimum pada spektrum refleksi. (b) Representasi plasmon permukaan terlokalisasi pada nanopartikel dan spektrum absorbansi yang diperoleh untuk peristiwa pengikatan pada nanopartikel [40]



Gambar 2.3. A) SPR, B) LSPR.

Di antara berbagai jenis teknologi, sensor resonansi plasmon permukaan (SPR) dan resonansi plasmon permukaan lokal (LSPR) telah dikembangkan dalam beberapa dekade terakhir untuk aplikasi dalam diagnostik molekuler, diagnostik klinis toksin dan penginderaan molekul kecil, penginderaan lingkungan dan pemantauan makanan. Sensor SPR dan LSPR bergantung pada perubahan indeks bias yang terjadi dari penangkapan molekul pada permukaan plasmonik, skema deteksi *universal*, dan penyediaan deteksi untuk berbagai molekul.

Perbedaan utama antara SPR dan LSPR terletak pada skala panjang plasmonik materialnya. Di SPR, lapisan logam memiliki dimensi yang secara

signifikan lebih besar dari panjang gelombang cahaya yang memungkinkan perambatan resonansi plasmon dalam film (Gambar A). Sebaliknya, material plasmonik yang aktif dalam LSPR memiliki dimensi yang lebih kecil dari panjang gelombang cahaya, yang menyebabkan osilasi terbatas elektron dalam nanopartikel (Gambar B). Perbedaan utama ini menyebabkan perubahan bentuk optik antara SPR dan LSPR. Baik sensor SPR maupun LSPR didasarkan pada komponen optik sederhana, termasuk sumber cahaya, detektor, optik, mikofluida, dan permukaan kimia. Dalam kasus SPR, material plasmonik adalah lapisan emas, yang membutuhkan prisma atau *waveguide* untuk mengeksitasi plasmon, sedangkan struktur nano koloid atau lapisan berstruktur nano langsung tereksitasi dalam LSPR. Penggunaan sambungan prisma atau penerangan langsung ini akan menyebabkan perbedaan instrumentasi. Sensor plasmonik juga dapat diintegrasikan dengan serat optik, baik dalam konfigurasi SPR dan LSPR, memberikan bekas sensor yang kecil yang terdapat di permukaan pada chip sensor secara selektif menangkap analit yang ideal untuk menghindari gangguan. Fungsionalisasi kimia permukaan ini dengan molekul (*protein, enzim, antibodi, DNA, aptamers*) menghasilkan sensor untuk patogen, penanda kanker, protein, obat-obatan [43].