

TESIS

**SINTESIS NANOPARTIKEL EMAS (Au) UNTUK MENINGKATKAN INTENSITAS
*LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)***

Disusun dan Diajukan Oleh

TITIN FATMAWATI

H032202009



PROGRAM STUDI MAGISTER FISIKA

DEPARTEMEN FISIKA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS HASANUDDIN

MAKASSAR

2023

**SINTESIS NANOPARTIKEL EMAS (Au) UNTUK MENINGKATKAN
INTENSITAS *LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)***

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
Universitas Hasanuddin*

**TITIN FATMAWATI
(H032202009)**

**PROGRAM STUDI MAGISTER FISIKA
DEPARTEMEN FISIKA**

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

MAKASSAR

2023

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

**SINTESIS NANOPARTIKEL EMAS (Au) UNTUK MENINGKATKAN
EMISI INTENSITAS LASER INDUCED BREAKDOWN
SPECTROSCOPY**

Disusun dan diajukan oleh

TITIN FATMAWATI

H032202009

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 27 Juni 2022

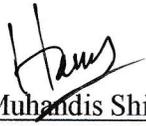
Dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

Menyetujui,

Pembimbing Utama,

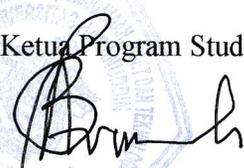
Pembimbing Pendamping,


Prof. Dr. Dahlang Fahir, 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 18903 2 001


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

PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Titin Fatmawati
NIM : H032202009
Program Studi : Fisika
Jenjang : S2

Menyatakan dengan ini bahwa karya tulisan saya berjudul

SINTESIS NANOPARTIKEL Au UNTUK MENINGKATKAN EMISI INTENSITAS LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)

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, 25 Juli 2023

Yang menyatakan




Titin Fatmawati

ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis nanopartikel emas melalui metode ablasi laser dalam cairan (PLAL) diusulkan sebagai pendekatan yang efektif untuk meningkatkan emisi spektroskopi sinyal (LIBS). Nanopartikel Au yang telah disiapkan kemudian diencerkan menjadi 11 variasi. Beberapa variasi konsentrasi yang dibuat yaitu 0,3 mg/ml, 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, Panjang gelombang 1064 nm, energi 490 Mj dan delay pulsa 700 ns. Dari hasil penelitian didapatkan jumlah partikel dan jumlah partikel per area. Spektrum menunjukkan bahwa konsentrasi tertinggi diperoleh pada konsentrasi 0,0015 mg/ml dimana peningkatan maksimum intensitas sinyal LIBS mencapai 10 kali penguatan sinyal yang diperoleh dari proses *Nanoparticle enhancement laser induced breakdown spectroscopy* (NELIBS). Data hasil penelitian juga menunjukkan bahwa panjang gelombang tidak berpengaruh signifikan terhadap peningkatan LIBS. Hal ini menunjukkan bahwa Nanopartikel emas terbukti mampu meningkatkan emisi intensitas LIBS tanpa dipengaruhi panjang gelombang yang digunakan.

Kata kunci : Au Nanopartikel, *Laser induced breakdown spectroscopy* (LIBS), *Laser Ablation, Enhancement* LIBS, NELIBS

ABSTRACT

The synthesis of gold nanoparticles via laser ablation in liquid (PLAL) method has been proposed as an effective approach to increase signal emission spectroscopy (LIBS). The prepared Au nanoparticles were then diluted into 11 variations. Several concentration variations were made, namely 0.3 mg/ml, 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, Wavelength 1064 nm, energy of 490 Mj and pulse delay of 700 ns. From the research results obtained the number of particles and the number of particles per area. The spectrum shows that the highest concentration was obtained at a concentration of 0.0015 mg/ml where the maximum increase in LIBS signal intensity reached 10 times the signal amplification obtained from the Nanoparticle enhancement laser induced breakdown spectroscopy (NELIBS) process. The research data also shows that the wavelength has no significant effect on the increase in LIBS. This shows that gold nanoparticles are proven to be able to increase the emission intensity of LIBS regardless of the wavelength used.

Keyword : Au Nanoparticles, Laser induce breakdown spectroscopy (LIBS), Laser Ablation, Enhancement LIBS, NELIBS

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan atas kehadiran Allah SWT atas limpahan rahmat, kasih sayang, dan hidayahnya sehingga pada akhirnya penulis dapat berhasil menyelesaikan penulisan tesis ini dengan judul “*Sintesis nanopartikel Au untuk meningkatkan intensitas laser induced breakdown spectroscopy*”. Berbagai upaya telah dilakukan penulis untuk menyelesaikan penulisan tesis ini sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar magister sains (M.Si). Dalam penyelesaian tesis ini penulis telah mengalami berbagai hambatan dan menyadari bahwa penulisan tesis ini masih jauh dari kata sempurna, hal ini terjadi karena kelemahan dan keterbatasan pengetahuan yang dimiliki oleh penulis. Namun atas kehendaknya hambatan tersebut berhasil dilalui oleh penulis sehingga penyusunan tesis ini dapat diselesaikan dengan baik. Oleh karena itu, dengan segala kerendahan hati, penulis mengucapkan banyak terimakasih kepada:

1. Kedua orang tua tercinta Papa (**Alm. H. Pannu S Dg Rewa**) yang terus melihat penulis dibalik pelukan Allah SWT di surga-Nya dan Ibu (**Hj. St. Ramlah Dg Pale**) yang terus berdo'a tanpa henti, memberikan dukungan luar biasa dan hati yang lapang dalam membesarkan penulis seorang diri. Semoga penulis bisa membahagiakan ibu tercinta dan dapat mencintai beliau seperti beliau mencintai penulis.
2. Kakakku tersayang (**Pertiwi Pannu, S.Pd., M.Pd.**) yang selalu memberikan dukungan yang tak kalah luar biasanya, menjadi tempat menampung segala keluh kesah serta menjadi tempat kembali saat penulis sedang merasa tidak baik-baik saja.
3. Bapak **Prof. Dr. Dahlang Tahir, M.Si.**, selaku pembimbing utama penulis yang telah memberikan bantuan yang sangat luar biasa kepada penulis, mulai dari meluangkan waktunya untuk membimbing serta menjadi pembimbing terbaik sepanjang masa.
4. Bapak **Dr. Muhandis shiddiq, M.Sc.**, selaku pembimbing pertama penulis yang telah memberikan bantuan kepada penulis mulai dari membimbing penulis dalam melakukan eksperimen tugas akhir, menjawab setiap pertanyaan-pertanyaan penulis terkait penelitian selama penulis melakukan penelitian tugas akhir di LIPI/BRIN.
5. Ibu **Dr. Nurlaela Rauf, M.Sc.**, Ibu **Dr. Ir. Bidayatul Armynah, M.T.** dan ibu **Dr. Sri Dewi Astuty Ilyas, M.Si.** sebagai penguji tesis fisika yang telah memberikan masukan sehingga tesis ini dapat ditulis dengan baik.
6. Pemilik Nim **H21115303** yang telah banyak membantu penulis terhitung sejak penulis memutuskan untuk melanjutkan S2 mulai dari berdiskusi dan bertukar pikiran mengenai materi-materi kuliah hingga membantu penulis dalam penelitian serta proses penulisan tugas akhir ini.
7. Sahabat Penulis **Ainun Novianti Zahrah, S.Si., M.Si.** yang tidak pernah hentinya memberikan dukungan, selalu ada dalam keadaan apapun, rela memasang badan paling depan pada saat penulis

disakiti oleh siapapun, adik yang berasa seperti kakak pada saat menjadi *roommate* di tangerang selatan dalam proses penelitian.

8. **Seno rastyanto** yang telah banyak membantu penulis selama penulis melakukan penelitian di LIPI/BRIN.
9. Besti-besti ku **Nurwidyawati, Nur Fitri yanlua, Dewi Purnamasari** yang telah memberikan semangat kepada penulis, mendengarkan segala keluh kesah penulis, hingga menasehati penulis disaat-saat tertentu.
10. Kak **Inayatul Mutmainna, S.Si., M.Si., Andi tessiwoja Tenri Ola, S.Si., Andi Uswatun Hasanah, S.Pd., Syarifuddin, S.Si., Ardiansyah, S.Si., Rekawaty, S.Si.**, dan Material Geng lainnya yang banyak membantu penulis dalam proses pengolahan data tugas akhir penulis.
11. Seluruh **Bapak & Ibu Dosen Fisika** Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam yang telah mendidik dan memberikan ilmunya kepada penulis.
12. Seluruh staf jurusan Fisika terkhusus kepada (**Ibu Evi & Ibu Rana**) yang telah membantu penulis dalam mengurus administrasi perkuliahan hingga administrasi untuk pengajuan ujian selama ini.
13. Seluruh pegawai dan jajaran staf akademik Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin terkhusus kepada (**Pak Suardi & Pak Sangkala**) yang telah membantu penulis dalam menyelesaikan urusan terkait hal akademik.
14. **BTS, NCT, TREASURE dan youtube** yang telah menemani penulis selama mengerjakan tugas akhir mulai dari penelitian, penulisan jurnal untuk keperluan publikasi, hingga penulisan tesis.
15. Diri sendiri yang telah berjuang hingga titik akhir, tidak menyerah meskipun sangat susah mempelajari ilmu-ilmu fisika material. Harus berkuliah PPG dan menyelesaikan jurnal review pada saat yang bersamaan. *And all I can say just.... you deserve this, you're strong, you're struggling so hard, I love me.*

Makassar, 25 Juli 2023

Titin Fatmawati

DAFTAR ISI

SAMPUL	
ABSTRAK	vi
ABSTRACT	vii
DAFTAR ISI	x
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
BAB 1 PENDAHULUAN	1
I.1 Latar Belakang	1
I.2 Ruang Lingkup	3
I.3 Tujuan Penelitian	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	4
II. 1 Nanomaterial	4
Nanopartikel	5
Nanopartikel Gold (Au)	5
II.2 Lasr ablation	8
II.3 Lasr Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)	9
<i>Saturasi Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)</i>	11
Nanoparticle Enhanced LIBS (NELIBS)	11
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	13
III.1 Waktu dan Tempat Penelitian	13
III.2 Rancangan Penelitian	13
Alat dan Bahan	13
Perangkat karakterisasi	14
Variabel Peneliian	14
Prosedur Penelitian	15
Prosedur sintesis	15
Prosedur Pengujian Enhancement LIBS	16
III.3 Instrumen Karakterisasi	17
III.4 Perangkat lunak analisis data	17

III.5 Diagram Alir Penelitian.....	19
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	20
IV.1 Hasil Karakterisasi.....	21
IV.1.1 Karakterisasi UV-Vis.....	21
IV.1.2 Karakterisasi TEM.....	23
IV.2 Peningkatan sinyal nanopartikel Au.....	24
IV.2.1 Variasi Konsentrasi.....	24
IV.2.2 Energi dan panjang gelombang laser.....	28
BAB V PENUTUP.....	31
Kesimpulan.....	31
Saran.....	31
DAFTAR PUSTAKA.....	32

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Skema Perwakilan dari rakitan dan morfologi nanopartikel emas yang paling umum	6
Gambar 2.2 Skema eksperimen dengan metode LIBS	10
Gambar 3.1 Proses sintesis nanopartikel emas dengan Laser Ablasi	16
Gambar 3.2 Skema Rangkaian NELIBS	17
Gambar 4.1 Perubahan warna koloid setelah proses ablasi	20
Gambar 4.2 Grafik Spektrum UV-Vis dengan variasi konsentrasi	21
Gambar 4.3 Data histogram dan hasil TEM	23
Gambar 4.4 a) Peningkatan sensitivitas dengan NPs dan tanpa NPS	24
b) pengaruh konsentrasi terhadap peningkatan emisi intensitas sinyal LIBS	24
c) Perhitungan konsentrasi NP	25
Gambar 4.5 Grafik peningkatan intensitas sinyal NELIBS dengan variasi pulse delay LIBS	28
Gambar 4.6 Grafik peningkatan intensitas sinyal NELIBS dengan variasi Energi dan wavelength LIBS	29

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Sifat Fisik dan Kimia Emas.....	7
Tabel 2.2 Karakteristik Suhu dan Optik Dari Material Cu, Zn dan Pb pada Proses Terjadinya Sinyal Plasma.....	11
Tabel 2.3 Peningkatan LIBS menggunakan beberapa Plat.....	12
Tabel 4.1 Jumlah Nanopartikel pada beberapa Konsentrasi Nanopartikel Emas.....	25

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 . Gambar Alat dan bahan.....	39
Lampiran 2. Data UV-Vis.....	41
Lampiran 3. Data Hasil TEM.....	43
Lampiran 4. Data JPOLA.....	45
Lampiran 5. Data Pulse delay.....	46
Lampiran 6. Data variasi wavelength.....	47

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Beberapa dekade terakhir, begitu banyak teknik analitik seperti *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)*, *Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS)*, *X-Ray fluorescence, (XRF)* dan *Energy Dispersive X-Ray (EDX)* telah dikembangkan untuk menganalisis komposisi bahan yang berbeda dalam sampel. Meskipun teknik ini memiliki batas deteksi dan akurasi pengukuran yang baik, namun memerlukan persiapan, proses yang kompleks, dan waktu analisis yang lama [1]. *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)* adalah teknik analisis yang menarik perhatian karena intrinsik dari peralatan eksperimental yang sederhana dan kemungkinan melakukan analisis unsur jarak jauh dalam waktu yang sangat singkat, tanpa perlu perlakuan pendahuluan terhadap sampel [2]. *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)* sebagai metode yang cepat dan nyaman telah berhasil diterapkan di banyak bidang seperti pemantauan lingkungan [3], aplikasi geologi [4], analisis industry [5], identifikasi biomedis [6], pertanian [7], arkeologi [8] dan eksplorasi ruang angkasa [9].

Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) menggunakan plasma sebagai sumber penguapan/atomisasi/eksitasi yang dibentuk dengan menggunakan laser berdenyut dan radiasi optik terfokus [10]. Garis spesifik unsur yang dipancarkan dari plasma dengan proses peluruhan yang dideteksi oleh spektrometer dan dianalisis untuk mendapatkan kualitatif dan kuantitatif bahan dengan memantau posisi dan intensitasnya [11]. Namun, *Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)* memiliki kelemahan sensitivitas yang rendah dan batas deteksi yang buruk dibandingkan dengan metode analitik lainnya. Hal ini disebabkan oleh fluktuasi energi laser, perbedaan resolusi spektrometer, permukaan sampel yang tidak rata, efek matriks, inhomogenitas plasma yang diinduksi laser dan pengaruh lingkungan eksternal [12].

Cara meningkatkan intensitas sinyal dari plasma yang dihasilkan oleh laser (*enhancement*) menjadi perhatian penting dalam proses analisis. Beberapa teknik telah digunakan untuk meningkatkan sensitivitas LIBS, seperti *Laser induced*

breakdown spectroscopy (LIBS) pulsa ganda [13], *Laser induced breakdown spectroscopy* (LIBS) resonansi [14], penggunaan medan listrik atau magnet eksternal [15] dan *laser induced fluorescence-laser induced breakdown spectroscopy* (LIF-LIBS), tetapi semua teknik ini memerlukan penggunaan tambahan sumber energi atau merdu laser.

Sensitivitas *laser induced breakdown spectroscopy* (LIBS) dapat ditingkatkan dengan metode *nanoparticle enhanced LIBS* (NELIBS). Kehadiran nanopartikel logam (NP) pada permukaan sampel yang akan dianalisis dengan *laser induced breakdown spectroscopy* (LIBS) telah terbukti menjadi metode yang efektif untuk meningkatkan intensitas emisi [16]. Metode ini telah berhasil diterapkan pada sampel logam [17], larutan tetes mikro [18], organik [19] dan bahan transparan [1,7]. Prosedur ini memiliki keuntungan karena sangat sederhana dan nanopartikel yang terkena laser meninggalkan permukaan yang bersih setelah analisis.

Struktur dan sifat plasmonik nano logam telah banyak digunakan dalam spektroskopi laser karena memungkinkan modulasi distribusi medan magnet yang dapat menciptakan Resonansi Plasmon Permukaan (SPR). Selain itu dengan menyetel geometri dan sifat optik dari nano logam juga akan meningkatkan respon optiknya [20]. Penggunaan sifat plasmonik nanopartikel dapat menjadi penentu dalam mengendalikan interaksi materi laser. Sifat plasmonik mempengaruhi kopling medan elektromagnetik laser yang masuk dengan bahan yang diiradiasi. Salah satu penggunaan nanopartikel dalam NELIBS adalah nanopartikel emas (Au).

Nanopartikel emas menjadi salah satu nanopartikel yang paling stabil, tidak beracun, dan mudah disintesis serta menunjukkan berbagai sifat menarik seperti perakitan berbagai jenis dan efek ukuran kuantum, AuNPs dapat secara efektif meningkatkan garis spektral elemen logam. AuNPs membuat area tertutup menjadi kasar, dan material berukuran kecil dapat mengurangi konduktivitas termal, sehingga ambang batas kerusakan sampel yang dilapisi AuNPs dapat dikurangi secara efektif. Hal ini memudahkan sampel logam untuk dieksitasi oleh laser [21]. Pada penelitian ini, plat logam Au diablasi dengan menggunakan Laser *nanosecond* untuk menghasilkan nanopartikel Au yang

kemudian dilakukan pengujian terhadap kemampuan Au untuk meningkatkan sensitifitas *laser induced breakdown spectroscopy* (LIBS)

1.2 Ruang Lingkup

Penelitian ini dibatasi pada sintesis nanopartikel Au menggunakan laser ND-YAG. Nanopartikel disintesis dengan beberapa konsentrasi yakni 1:2, 1:5, 1:10, 1:20, 1:50, 1:100, 1:200, 1:500, 1:1000, 1:2000, 1:5000 untuk meningkatkan intensitas kinerja LIBS. Peningkatan intensitas kinerja LIBS dapat diketahui dari analisis data yang diperoleh dan kurva perbandingan Intensitas Cu tanpa ditetesi nanopartikel versus intensitas Cu yang ditetesi nanopartikel Au.

1.3 Rumusan Masalah

1. Bagaimana pengaruh konsentrasi Au terhadap peningkatan intensitas Cu?
2. Bagaimana pengaruh Panjang gelombang terhadap peningkatan intensitas Cu?
3. Bagaimana perbedaan kurva Intensitas Cu tanpa ditetesi nanopartikel versus intensitas Cu yang ditetesi nanopartikel Au?

1.4 Tujuan Penelitian

1. Menganalisis pengaruh konsentrasi Au terhadap peningkatan intensitas Cu
2. Menganalisis pengaruh Panjang gelombang terhadap peningkatan intensitas Cu
3. Menganalisis kurva Intensitas Cu tanpa ditetesi nanopartikel versus intensitas Cu yang ditetesi nanopartikel Au.

BAB II

PENDAHULUAN

2. 1 Nanomaterial

Bahan yang memiliki satu dimensi dalam kisaran 1-100 nm dikenal sebagai bahan nano [22]. Meskipun sejarah penggunaan nanomaterial berasal dari zaman kuno, konsep utama, kemajuan, dan pemahaman telah berkembang setelah pertengahan abad ke-20[23]. Nanomaterials dapat dimanfaatkan untuk berbagai aplikasi karena nanomaterial berbeda dari bahan massal dalam banyak fitur, termasuk ukuran, bentuk, luas permukaan, reaktivitas yang sangat baik [24,25].

Nanomaterial dapat diklasifikasikan berdasarkan berbagai kriteria, dan salah satunya adalah jenis material penyusunnya. Berdasarkan berbagai bahan, mereka dapat secara luas diklasifikasikan menjadi : Nanomaterial berbasis karbon, Nanomaterial logam, Nanomaterial berbasis keramik dan Nanomaterial polimer[26]

Nanomaterial berbasis logam telah banyak digunakan dalam berbagai aplikasi yang dapat diklasifikasikan menjadi nanopartikel logam, Nanopartikel oksida logam, dan trimetalik, dan lainnya. Beberapa , Nanopartikel logam seperti Au dan Ag menunjukkan sifat optik, listrik, dan kimia yang luar biasa dibandingkan dengan bahan curah karena pengurangan ukuran partikel, peningkatan luas permukaan, dan reaktivitas [27]

Salah satu karakteristik dari nanomaterial berbasis logam adalah surface plasmonic resonance (resonansi permukaan plasmon). nanomaterial berbasis logam mengandung ion-ion positif dan elektron bebas yang dapat bergerak di sepanjang kisi kristal. Dalam keadaan setimbang (jumlah elektron sama dengan jumlah muatan positif), elektron akan tersebar membentuk aliran elektron yang menyelubungi muatan positif. Istilah plasmon berarti osilasi dari elektron valensi pada metal material. Pada Gambar 2.1 dapat dilihat ilustrasi dari resonansi permukaan plasmon. Permukaan plasmon adalah permukaan yang menyelubungi core gold nanopartikel. Pada saat gold nanopartikel dikenai medan listrik, elektron pada gold nanopartikel akan bergerak ke arah yang berlawanan dari berlawanan arah medan listrik. Kemudian akan timbul gaya pemulih yang menyebabkan elektron

bebas terakumulasi ke arah berlainan lagi, hal ini terus menerus terjadi. Inilah yang disebut sebagai resonansi permukaan plasmon [28]

2.2 Nanopartikel

Perkembangan ilmu pengetahuan telah mengeksplor lebih jauh lagi mengenai nanosains sehingga di hasilkan evolusi dari nanosains yang disebut dengan nanoteknologi. saat ini nanoteknologi terbagi menjadi 3 bagian, yaitu mikroelektronika, ilmu material, dan kimia dalam teknologi yang dikenal dengan nano evolutioner [29]. Penelitian tentang nanoteknologi saat ini telah meningkat karena sifat-sifat yang dimiliki oleh bahan-bahan nano berbeda dan unik jika dibandingkan dengan bahan lain. Di antara berbagai hasil dari nanoteknologi, nanopartikel adalah bagian yang saat ini menjadi pusat perhatian para peneliti karena banyaknya potensi yang bisa dieksplor [30]. Nanopartikel adalah partikel koloid atau padatan dengan diameter berkisar dari 10-1000 nm. Nanopartikel dengan menggunakan polimer dapat dimanfaatkan untuk sistem penghantaran tertarget, meningkatkan bioavailabilitas, pelepasan obat terkendali, atau melarutkan obat untuk penghantaran sistemik. Juga dapat digunakan untuk melindungi agen terapeutik akibat adanya degradasi enzim (nuclease dan protease) [29]

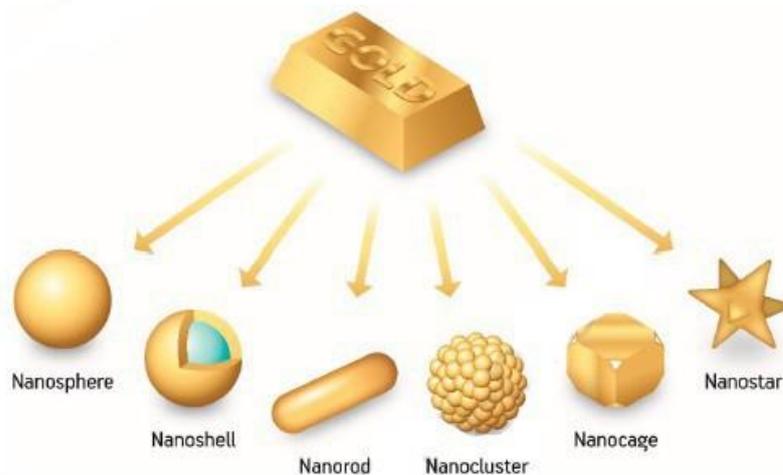
Nanopartikel dapat terbuat dari material kimia alami yang beragam dan yang paling sering adalah logam, oksida logam, silikat, keramik non-oksida, polimer, organik, karbon, dan biomolekul. Nanopartikel memiliki beberapa morfologi berbeda seperti sferis, silinder, platelet, tuba dan lainnya [31]. Berdasarkan 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 diantaranya nanopartikel magnetik, nanopartikel logam mulia (seperti emas dan perak) dan nanopartikel semikonduktor (seperti titanium dioksida dan zink oksida) [32].

2.3 Nanopartikel Au

Nanopartikel emas (AuNPs) menyediakan bahan yang luar biasa untuk dipelajari karena fakta bahwa mereka adalah salah satu nanopartikel yang paling

stabil, tidak beracun, dan mudah disintesis serta menunjukkan berbagai sifat menarik seperti perakitan berbagai jenis dan ukuran kuantum [33]. Au NPs terkenal karena sifat optiknya yang unik dan dapat disetel karena terdapat *fenomena surface plasmon resonance* (SPR) pada permukaan nanopartikel. Perilaku optik nanopartikel emas tergantung pada *resonansi plasmon permukaannya* (SPR), yang terletak di wilayah yang luas mulai dari wilayah spektrum yang terlihat hingga inframerah, yang ditentukan oleh osilasi kolektif dari elektron konduktor [33].

Nanopartikel terkadang memiliki sifat terlihat (visible) yang tidak terduga, karena dengan ukurannya yang cukup kecil dapat menghamburkan cahaya dibandingkan mengabsorpsinya. Sebagai contoh, nanopartikel emas (AuNPs) terlihat berwarna merah gelap dalam larutan. Larutan Au NPs telah dilaporkan menunjukkan warna merah pekat ketika ukuran partikel kurang dari 100 nm dan warna kekuningan kotor ketika ukuran partikel lebih besar. Demikian pula, perbedaan warna diamati dengan Au NPs berbentuk batang dan bulat[34]. Skema perwakilan dari rakitan dan morfologi AuNPs yang paling umum ditunjukkan pada Gambar 2.1



Gambar 2.1 Skema perwakilan dari rakitan dan morfologi nanopartikel emas yang paling umum [ref. 35].

Nanopartikel Au dapat disintesis menggunakan logam emas yang banyak dijumpai di alam sebagai unsur bebas dalam bentuk gumpalan (*nugget*) atau pasir halus dalam bebatuan dalam vena-vena batu atau dalam bentuk alluvial [36]. Beberapa sifat fisika dan kimia logam emas tercantum dalam Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Sifat Fisik dan Kimia Emas [ref. 36]

Sifat	Nilai
Nomor atom	79
Massa atom relative	196,9665 gram.mol ⁻¹
Konfigurasi elektron	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Titik leleh	1337 K (1064 °C)
Titik didih	3130 l
Jari-jari atom (Kisi Au)	1,46 Å
Massa jenis (pada 273 K)	19,32 gram/cm ³
Kelektronegatifan (skala Pauling)	2,54
Sifat Magnetik	Diamagnetik

Ada beberapa metode untuk memperoleh nanopartikel logam seperti pulsa laser pengendapan, pembakaran logam, pengurangan kimia, pengurangan foto, pengurangan elektrokimia, metode elektrolisis, induksi gelombang mikro, pengurangan fotokimia, pengendapan cairan kimia, Electrospraying. Diantara mereka, pulsa laser ablation dalam cairan (PLAL) telah menjadi pendekatan top-down yang semakin populer untuk memproduksi nanopartikel. Ini adalah metode yang relative baru yang pertama kali diperkenalkan oleh Fojtik pada tahun 1993 sebagai teknik yang menjanjikan.

Sifat Au NPs yang biokompatibel dan dapat dengan mudah difungsikan dengan berbagai biomolekul, antibodi, dan aptamers ini dapat dijadikan sebagai parameter aplikasi Au NPs dalam diagnostik, pencitraan, perawatan, dan biosensing juga dalam meningkatkan intensitas LIBS [37]. Beberapa jurnla telah melaporkan aplikasi AuNPs, diantaranya C. Sánchez, dkk [38] melaporkan Efek film tipis Au pada permukaan sampel meningkatkan sinyal emisi LIBS .

Peningkatan emisi terjadi dengan menambahkan Au baik sebagai film tipis atau sebagai nanopartikel.

2.4 Ablasi laser

Ablasi laser adalah proses pembuatan nanopartikel yang dilakukan secara fisik berbeda dari pembuatan nanopartikel secara sintesis kimia. Sebelum perkembangan teknologi seperti saat ini, dimasa lalu proses seperti ini telah banyak dilakukan di ruang hampa udara (UHV atau tekanan gas moderat), namun hanya dapat melakukan penelitian dalam bentuk sampel cairan saja. Sementara pembuatan nanopartikel dengan menggunakan metode ablasi laser memiliki keunggulan di antaranya [39]:

- a. Fleksibilitas : pembuatan nanopartikel menggunakan metode ablasi laser memungkinkan memproduksi nanopartikel dengan berbagai bahan dasar seperti logam, paduan antara logam dan non logam, semikonduktor, dan berbagai jenis cairan (cairan organik yang larut dalam polimer atau bahkan cairan ionik).
- b. Ketersediaan prekursor : bahan baku untuk memproduksi nanopartikel berbasis laser lebih mudah di temukan dan harganya 5 sampai 10 kali lebih murah dibandingkan senyawa prekursor logam organik yang biasa digunakan.
- c. Kemurnian : pembuatan nanopartikel dengan metode ablasi laser menghasilkan koloid yang bebas ligan sehingga permukaan partikel tidak tersumbat oleh ligan atau residu zat pereduksi karena tingkat kemurnian koloid yang sangat tinggi sehingga memiliki keuntungan untuk kualitas aplikasi nanoteknologi dalam biomedis dan katalis yang sangat baik.
- d. Elektron afinitas : koloid logam yang di hasilkan dari laser adalah akseptor elektron karena oksidasi atom permukaan menghasilkan muatan permukaan partikel yang relatif tinggi. Jika muatan ini tidak disaring akan menarik oksigen dan memicu tolakan elektrostatis.
- e. Cacat : proses pembuatan nanopartikel menggunakan metode ablasi laser dapat meminimalkan terjadinya cacat dan berpotensi memperluas jangkauan sifat optik, semikonduktor, dan katalitik.

Pembuatan nanopartikel menggunakan ablasi laser juga memiliki kelebihan yaitu dapat mengontrol ukuran partikel dari nanopartikel tersebut, salah satu di antaranya dengan menggunakan metode Laser Ablation synthesis in Liquid [39].

2.5.1 Laser Induced Breakdown spectroscopy (LIBS)

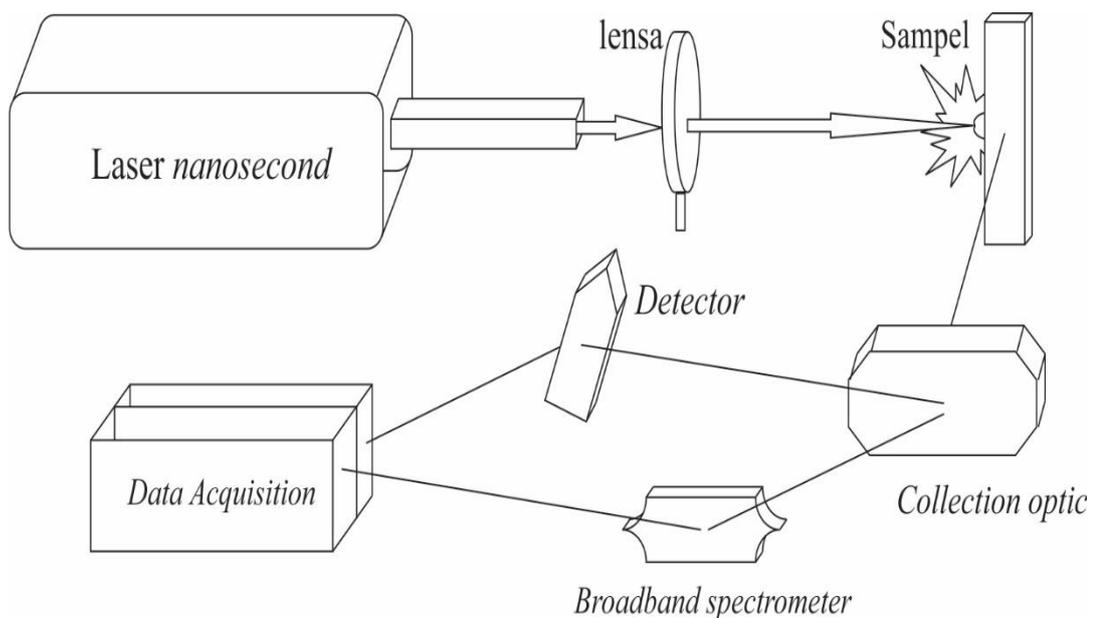
Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) telah menjadi salah satu teknik analisa yang paling banyak dilakukan oleh para peneliti saat ini , baik menggunakan *single pulse laser* ataupun *double pulse laser* [40]. Terdapat tiga parameter utama dalam penggunaan LIBS, yaitu durasi *pulse laser*, panjang gelombang laser dan akurasi laser ke sampel [41]. Analisa puncak spektrum LIBS memiliki sejumlah perhitungan [42].

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) adalah salah satu spektroskopi yang dapat digunakan untuk menganalisa material padat [43], material cair [44] dan material gas [45]. LIBS telah banyak digunakan untuk berbagai bidang, seperti proses analisa logam, jaringan biologi , sampel arkeologi, material geologi, benda-benda kesenian, polimer, obat-obatan, salinitas air laut, analisa lingkungan, forensik, biomedis , survei pembangkit listrik tenaga nuklir dan eksplorasi laut dalam. LIBS juga dapat digunakan untuk menganalisa permukaan tanah dan mengidentifikasi logam berat dan bahan kimia berbahaya [46].

Proses kalibrasi LIBS dapat menggunakan berbagai macam material karena tidak ada material standar untuk proses kalibrasi LIBS [46]. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS) dapat digunakan untuk analisa kuantitatif dan kualitatif. Kelebihan dari metode LIBS adalah daya rusak yang kecil dan lebih efisien [47]. Untuk Analisa kuantitatif, dapat digunakan metode CF-LIBS [46,47]. *Calibration-Free Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (CF-LIBS) adalah sebuah metode analisa kuantitatif pada konsentrasi sampel dan dapat berjalan dengan baik jika laser yang digunakan kecil dan dalam keadaan *Local Thermodynamical Equilibrium* (LTE) [46,47].

Penggunaan metode LIBS memiliki kapabilitas yang baik untuk menentukan komposisi tiap unsur dalam senyawa tanpa memerlukan perlakuan sampel yang kompleks. Pada LIBS, sampel akan disinari laser dan difokuskan pada titik tertentu sehingga sampel mengalami reduksi dan menghasilkan plasma pada sampel. Pada keadaan suhu yang tinggi, atom-atom akan terionisasi atau berpindah ke *excitated state* [48].

LIBS meliputi proses pembuatan dan pengumpulam emisi yang berasal dari laser pulsa berradiasi tinggi yang difokuskan untuk menghasilkan suhu tinggi dan mikro plasma bertekanan tinggi [49]. Emisi-emisi (ion, atom dan molekul), digambarkan sebagai bentuk spektrum yang bisa menunjukkan karakteristik dari plasma sampel . LIBS telah digunakan untuk menganalisa campuran logam dan bahan komposit baik dengan laser *single pulsed* atau *double pulsed*, serta mengidentifikasi impuritas dalam material. LIBS juga digunakan untuk membedakan material karbon berukuran nano berdasarkan emisi yang terjadi dengan mengamati kisi-kisi spektrum [50]. Sistem kinerja LIBS dapat dilihat pada gambar 2.2.



Gambar 2.2 Skema Deteksi bahan pada Plat dengan metode LIBS [51]

LIBS dapat menganalisa material dari emisi elektron yang terjadi pada atom dan ion akibat dari laser [51]. Teknik LIBS menghasilkan data dalam bentuk spektrum. Spektrum tersebut tidak hanya menunjukkan konsentrasi material, unsur ataupun ion, akan tetapi juga menunjukkan komposisi dan agregasi sampel [52].

Tabel 2.2 Karakteristik Suhu dan Optik Dari Material Cu, Zn dan Pb pada Proses Terjadinya Sinyal Plasma [51].

Material	Csolid (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	Tmelt (K)	ΔHfusio n (kJ mol ⁻¹)	Cfluid (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	Tboil (K)	ΔHevap (kJmol ⁻¹)	Wx10 ⁻⁸ (JKmol ⁻¹)
Cu	24.44	1358	13.3	30.5	2835	300	5.22
Zn	25.39	692.7	7.07	32.3	1180	190	1.54
Pb	26.84	600.6	4.77	29.4	2022	180	1.41

2.5.2 Saturasi Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) memiliki beberapa batas akurasi kerja seperti ukuran sampel, *self-absorption*, *matrix effects*, spektral yang *overlap*. Komposisi dan penyebaran komponen penyusun dalam sampel juga sangat memengaruhi signal spektrum karena fokus berkas laser yang kecil dan massa sampel yang ter vaporisasi yang sedikit [53]. Hal lain yang juga dapat menjadi batas analisa kuantitatif LIBS adalah optimasi parameter seperti *Laser Pulse Energy* (LPE), *Delay Time* (DT) dan jarak antara lensa dan sampel (DLS) [54].

2.5.3 Nanoparticle Enhance Laser Induced Breakdown Spectroscopy (NELIBS)

Nanopartikel berbasis logam, banyak mendapatkan perhatian karena sifatnya yang unik dan mampu diaplikasikan dalam peningkatan sinyal emisi LIBS. Diantaranya, penggunaan sifat plasmonik nanopartikel dapat menjadi penentu dalam mengendalikan interaksi materi laser. Sifat plasmonik secara langsung memungkinkan mempengaruhi kopling medan elektromagnetik laser yang masuk dengan bahan yang diiradiasi[49].

Analisis paduan logam oleh NELIBS telah diteliti [19] di mana kinerja analitis dibahas dengan jelas. Dalam penelitian ini, ditunjukkan bahwa diperoleh peningkatan hingga dua kali lipat pada sampel konduktif. Dalam penelitian ini menunjukkan bahwa, setelah 1 tembakan laser sebagian besar nanopartikel dikeluarkan dari sampel dan setelah tiga tembakan laser sampel benar-benar bebas dari kontaminasi Nanopartikel. Ini menunjukkan bahwa masalah pertama ketika berhadapan dengan NELIBS untuk analisis unsur adalah bagaimana nanopartikel pada permukaan target.

Ada beberapa cara untuk menempatkan nanopartikel pada permukaan sampel. Dalam kasus yang lebih sederhana, dapat dilakukan dengan mengeringkan satu atau lebih tetes larutan koloid yang diendapkan pada target. Untuk menghindari *coffee ring effect* (efek cincin kopi), yang dapat menurunkan reproduktifitas pengukuran, penting agar titik laser difokuskan di dalam lingkaran nanopartikel yang diendapkan di mana konsentrasinya lebih homogen. Dimensi titik laser harus dipilih untuk menyinari sejumlah nanopartikel yang cukup untuk mengamati peningkatan LIBS [19]

Dalam beberapa tahun terakhir, berbagai kelompok penelitian telah melaporkan hasil penggunaan NELIBS dalam berbagai aplikasi dengan mengerahkan segala upaya. Beberapa upaya yang telah dilakukan diantaranya yaitu dengan menggunakan beberapa sampel nanopartikel logam.

Tabel 2.3 Peningkatan LIBS menggunakan beberapa Plat

Target	Elements	NPs	Enhancement	Ref.
Tembaga		Au		57
CuSO₄	Cu	Au	En - 10	56
SiO₂ crystal	Si	Au	En - 30	55