

Spektrofotometer UV-Vis untuk Estimasi Ukuran Nanopartikel Perak

JUNAIDI*

Jurusan Fisika FMIPA Universitas Lampung

Jl. Prof. Dr. Soemantri Brojonegoro No.1 Gedung Meneng Bandar Lampung 35145

email: junaidi.1982@fmipa.unila.ac.id

ABSTRACT

We present a simple technique to estimate the size of silver nanoparticles (AgNPs) based on uv-vis spectra computationally. To have the nanoparticles, the AgNPs colloid was prepared by chemical reduction technique using 40 mM of tri-sodium citrate dihydrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and silver nitrate (AgNO_3) at different concentrations of 2.5 and 5.0 mM. The colloid was then analyzed by using UV-Vis spectrophotometer. For comparison of the size estimation, a small amount of AgNPs was also analyzed using transmission electron microscopy (TEM). By fitting the model and the UV-Vis spectra of these colloids, the set fitting parameters can be obtained including the absorption coefficient, the full width at half maximum (FWHM), the wavelength and absorbance of peaks. It is assumed that the shape of nanoparticle is spherical, so that its diameter can be estimated using the values of scattered absorbance and FWHM. Based on the model it is found that the size of AgNPs are (28 ± 8) nm and (15 ± 7) nm for samples prepared with concentration of 2.5 and 5.0 mM, respectively. On the other hand, from statistically estimation using images from TEM, it is found that the size of AgNPs are (17 ± 4) nm and (8 ± 3) nm for samples prepared with concentration of 2.5 and 5.0 mM, respectively. This discrepancy occurs may be due to non-homogenous of the particles. It indicates, however, this computationally simple method can be used as a first step to estimate size of the AgNPs colloid prior to measurement and calculation using advanced equipments and techniques.

Keywords: matlab, (AgNPs), spectrophotometer, TEM, UV-Vis

PENDAHULUAN

Preparasi dan karakterisasi nanopartikel perak (AgNPs) diminati banyak akademisi dan industri dalam dekade terakhir. Berbagai metode digunakan untuk mensintesis perak nitrat (AgNO_3) menjadi AgNPs, seperti metode reduksi kimia (Moudir *et al.*, 2013), metode poliol (Nghia *et al.*, 2012), dan proses radiolitik (Udapudi *et al.*, 2012). Metode reduksi kimia telah banyak digunakan karena lebih mudah tanpa terjadi agregasi untuk sintesis AgNPs (Xia *et*

al., 2012). Pembentukan AgNPs menggunakan metode reduksi kimia sangat dipengaruhi oleh banyak faktor, seperti konsentrasi AgNO_3 , rasio molar reduktor/ AgNO_3 , dan konsentrasi pelarut. Untuk memprediksi ukuran nanopartikel digunakan banyak metode karakterisasi dan perhitungan. Salah satu metode sederhana untuk memprediksi ukuran nanopartikel emas dari hasil pengukuran spektrum UV-Vis telah dilaporkan oleh (Haiss *et al.*, 2007) dan (Amendola *et al.*, 2010). Hasil penelitian menunjukkan ada korelasi antara puncak-

*Penulias korespondensi

puncak serapan yang dihasilkan dengan ukuran nanopartikel emas.

Pada penelitian ini, kami mengembangkan metode sederhana untuk memprediksi ukuran partikel dari hasil pengukuran spektrum UV-Vis dengan perhitungan komputasi sederhana. Perhitungan dilakukan untuk mengestimasi ukuran partikel dari AgNPs. Metode ini penting dilakukan untuk meminimalisasi proses karakterisasi sampel sebelum dilakukan proses analisis berikutnya. Selain itu, metode analisis ukuran partikel ini juga dapat memberikan informasi kepada para peneliti terkait keberhasilan dalam proses sintesis. Dengan metode ini para peneliti dapat menentukan jenis sampel yang akan dilakukan karakterisasi lebih lanjut seperti *Scanning Electron Microscopy* (SEM) maupun *Transmission Electron Microscopy* (TEM) yang memerlukan biaya relatif mahal.

Spektroskopi merupakan suatu teknik pengukuran serapan cahaya dengan mengaplikasikan hukum Lambert-Beer. Hukum ini menyatakan bahwa absorbansi cahaya (A) sebanding dengan konsentrasi (c) dan ketebalan media/cuvet (d), yang dinyatakan dalam persamaan 1.

$$A = -\log \frac{I_d}{I_0} = -\log(T) = \alpha cd \quad (1)$$

dengan I_0 dan I_d adalah intensitas cahaya datang dan diteruskan. Koefisien absorpsi (α) dapat diperoleh dengan persamaan 2. Dimana Q_{ext} adalah nilai efisiensi cahaya terhambur, ε adalah refractive index ($\varepsilon = 0,04-0,05$ untuk logam perak pada $\lambda = 400-450$ nm) (Schubert, 2004), N adalah rapat partikel dan λ adalah panjang gelombang pada puncak maksimum. Untuk partikel yang berbentuk bola, rapat partikel merupakan jumlah partikel yang terdistribusi dalam ruang sampel (CV) per satuan

volume seperti dituliskan dalam Persamaan 3 (Chamberlin, 2008).

$$\alpha = \frac{1}{cd} \log \frac{I_d}{I_0} = -\frac{1}{cd} \log(T) \quad (2)$$

$$= NQ_{ext} = \frac{4\pi\varepsilon}{\lambda}$$

$$C_v = \frac{4}{3} \pi R^3 N \quad (3)$$

Absorbansi cahaya terhambur (*scattering*) atau A_{sca} merupakan fungsi eksponensial dari panjang gelombang cahaya yang terhambur (λ_{ref}) dan nilai *Full Width at Half Maximum* (FWHM). Fungsi Gaussian dari nilai absorbansi terhambur dapat dituliskan pada persamaan 4.

$$A_{sca} = A \exp \left\{ \frac{(\lambda_{ref} - \lambda)^2}{2 \left(\frac{FWHM}{2} \right)^2} \right\} \quad (4)$$

Untuk logam perak, nilai extinction coefficient pada panjang gelombang 400-450 nm adalah ~ 2.432 . Dimana A dan λ adalah nilai absorbansi dan panjang gelombang maksimum serta k merupakan bilangan vector gelombang ($k = 2\pi/\lambda$). Jari-jari (R) dan ukuran partikel (x) dapat dihitung dengan menggunakan persamaan 5 dan 6 (Owen, 1995).

$$R = \left(\frac{2,303 A_{sca}}{\pi N Q_{ext} d} \right)^{1/2} = \left(\frac{2,303 A_{sca}}{\pi \alpha d} \right)^{1/2} \quad (5)$$

$$x = |\bar{k}| R \quad (6)$$

METODE PENELITIAN

Material

Bahan yang digunakan dalam penelitian adalah: perak nitrat (AgNO_3) yang diperoleh dari PT. Aneka Tambang, Indonesia

dengan Mw. 169.87, tri-sodium sitrat dihidrid ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) atau NaCl diperoleh dari Wako Pure Chemical Industries. LTD., China dengan Mw. 294.10, dan air untuk pelarut.

Preparasi Larutan AgNPs

Serbuk perak nitrat dengan massa 0,0212 gr; 0,0425 gr; and 0,0849 gr dicampur dengan 100 mL air untuk mendapatkan konsentrasi AgNO_3 sebesar 1,25 mM, 2,5 mM, dan 5 mM. Sebanyak 50 mL AgNO_3 dimasukkan ke dalam tabung Erlenmeyer berukuran 100 mL dan diaduk pada suhu 90°C dengan kecepatan 700 rpm. Selanjutnya, 5 mL larutan NaCl 40 mM diinjeksikan setetes demi setetes dengan menggunakan *syring* berukuran 10 mL selama 2 menit. Larutan kemudian diaduk selama 15 menit sampai berwarna kuning terang.

Metode Estimasi dan Karakterisasi

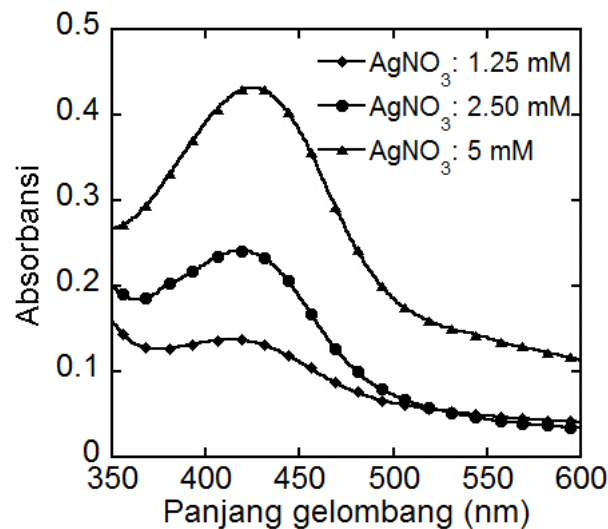
Larutan AgNPs yang dihasilkan diuji tingkat absorbansinya dengan menggunakan spektrometer UV-Vis merek Shimadzu (UV-1700) pada range panjang gelombang 350-600 nm. Data hasil pengukuran tingkat absorpsi dan panjang gelombang dari larutan AgNPs kemudian dikomputasi dengan menggunakan Matlab dengan teknik *fitting* untuk mengestimasi ukuran AgNPs. Proses perhitungan dilakukan dengan memasukan nilai konsentrasi dari larutan AgNPs dan tebal *cuve* yang digunakan. Selanjutnya hasil pengukuran absorbansi dan panjang gelombang hasil uji spektrofotometer UV-Vis dimasukan ke secara otomatis dalam bentuk file notepad (*.txt). Dari keempat parameter tersebut, maka diperoleh nilai koefisien absorpsi, FWHM, absorbansi, dan panjang gelombang maksimum. Langkah selanjutnya adalah menghitung nilai absorbansi

cahaya terhambur (A_{sca}), jari-jari, dan diameter atau ukuran dari AgNPs. Hasil pengukuran secara komputasi kemudian diverifikasi dengan data pengukuran TEM. Software ImageJ digunakan untuk menganalisis ukuran AgNPs yang dihasilkan dari uji TEM. Hasil pengukuran secara komputasi dan TEM kemudian dibandingkan untuk menentukan tingkat akurasi perhitungan secara komputasi.

HASIL DAN DISKUSI

Gambar 1 menunjukkan grafik pengukuran panjang gelombang dan absorbansi dari hasil pengukuran dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

Pada Gambar 1, hasil pengukuran secara eksperimen dengan spektrofotometer UV-Vis dari koloid AgNPs menghasilkan dua parameter, yaitu panjang gelombang dan absorbansi. Hasil pengukuran spektrofotometer UV-Vis dari koloid AgNPs menghasilkan dua parameter, yaitu panjang gelombang dan absorbansi (λ , A) masing-masing sampel adalah (412; 0,137), (418; 0,241), dan (424; 0,541). Secara komputasi diperoleh nilai (417; 0,234), (420; 0,319), dan (427; 0,413). Kedua parameter ini kemudian dimasukkan ke dalam program komputasi yang dibuat menggunakan Matlab untuk menentukan nilai panjang gelombang dan absorbansi maksimum. Hasil dari panjang gelombang dan absorbansi maksimum dengan metode komputasi ada sedikit perbedaan. Hal ini karena beberapa parameter untuk memasukkan dalam perhitungan dibuat konstan. Nilai yang diperoleh dari perhitungan kedua parameter di atas adalah indeks bias (n) sebesar 0,04-0,05 dan koefisien ekstensi (*extinction coefficient*) $\sim 2,432$ pada panjang gelombang 400-450 nm seperti yang tertulis dalam persamaan 2 dan 5.



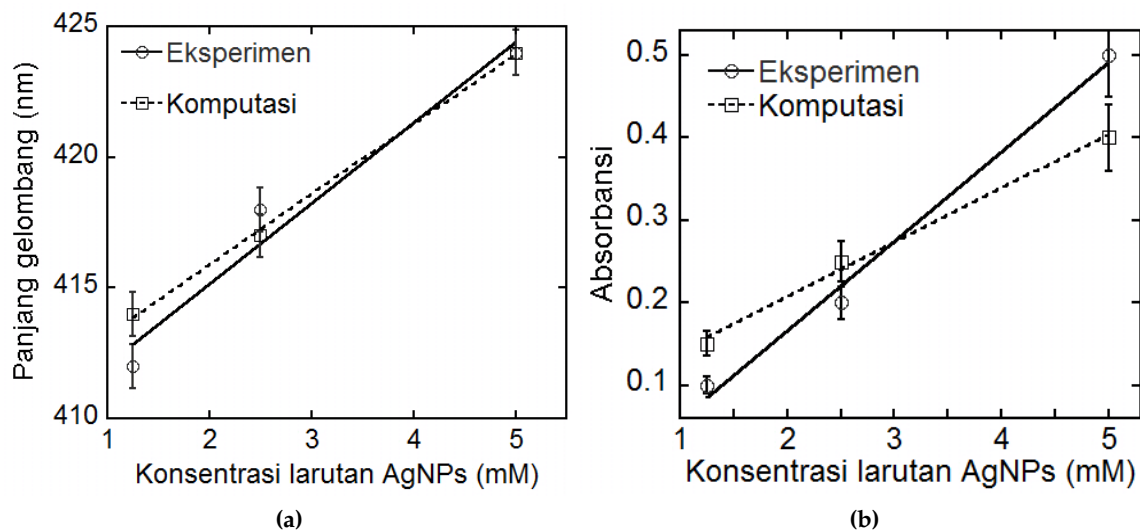
Gambar 1: Spektrum UV-Vis dari Larutan AgNPs dengan variasi konsentrasi.

Dari panjang gelombang dan absorbansi maksimum, kemudian ditentukan parameter lainnya, seperti koefisien absorpsi dan FWHM. Proses akhir dari metode komputasi ini adalah mengestimasi nilai absorbansi terhambur (A_{sca}), jari-jari, dan ukuran AgNPs. Metode perhitungan menunjukkan bahwa hasil dari puncak gelombang dan absorbansi dari hasil eksperimen dan komputasi adalah linier (Gambar 2a - 2b). Absorbansi cahaya yang terhambur berbanding terbalik dengan kuadrat dari panjang gelombang. Nilai absorbansi akan mengecil jika panjang gelombang cahaya yang diserap oleh sampel tinggi (Owen, 1995). Hasil dari panjang gelombang maksimum, absorbansi maksimum, dan ukuran AgNPs koloid oleh eksperimen dan komputasi seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Transmisi mikroskop elektron (TEM) digunakan untuk memverifikasi hasil perhitungan dari metode komputasi yang digunakan. Dua Sampel dari AgNPs koloid pada konsentrasi 2,5 mM dan 5 mM diuji dengan menggunakan TEM seperti terlihat pada Gambar 3. Hasil eksperimen dan kom-

putasi untuk memperkirakan ukuran AgNPs ada sedikit perbedaan. Perbedaan ini disebabkan karena ada beberapa parameter, seperti indeks bias dan koefisien absorpsi dibuat konstan. Selain itu, banyak faktor kesalahan saat menghitung dan menganalisis untuk estimasi ukuran AgNPs dari gambar TEM menggunakan software ImageJ. Dalam proses ini, ukuran AgNPs dihitung satu per satu secara manual.

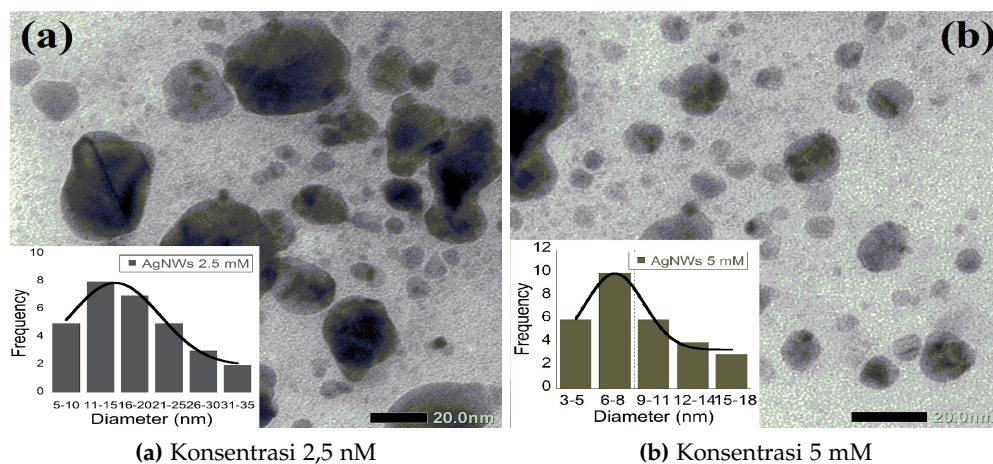
Hasil estimasi ukuran AgNPs menggunakan metode komputasi untuk setiap sampel masing-masing (28 ± 8) nm dan (15 ± 7) nm. Pada Gambar 3 diperoleh hasil uji TEM dari sampel AgNPs masing-masing (17 ± 4) nm dan (8 ± 3) nm. Meskipun terdapat sedikit perbedaan ukuran AgNPs dari hasil pengukuran secara komputasi dan TEM namun metode komputasi yang dikembangkan dapat digunakan untuk karakterisasi awal sampel AgNPs. Metode komputasi yang dikembangkan dapat digunakan sebagai langkah awal untuk memprediksi ukuran partikel dari larutan AgNPs sebelum dilakukan karakterisasi lebih lanjut.



Gambar 2: Grafik kurva hubungan antara perubahan konsentrasi (a) terhadap panjang gelombang dan (b) terhadap puncak serapan, secara eksperimen dan komputasi.

Tabel 1: Hasil estimasi ukuran AgNPs secara eksperimen dan perhitungan dari spektrum UV-Vis larutan AgNPs.

Konsentrasi (mM)	Panjang gelombang maksimum (nm)		Absorbansi maksimum (a.u)		Ukuran AgNPs (nm)	
	Eksperimen	Komputasi	Eksperimen	Komputasi	TEM	Komputasi
1,25	412	417 $\pm$ 3	0.1	0.2 $\pm$ 0.1	No test	61
2,50	418	420 $\pm$ 3	0.2	0.3 $\pm$ 0.1	17 $\pm$ 4	28 $\pm$ 8
5,00	424	427 $\pm$ 3	0.5	0.4 $\pm$ 0.1	8 $\pm$ 3	15 $\pm$ 7



Gambar 3: Foto TEM sampel AgNPs dengan distribusi ukuran.

KESIMPULAN

Penelitian ini merupakan suatu metode estimasi untuk memprediksi ukuran dari Ag-NPs dari hasil uji spektrum uv-vis dengan menggunakan Matlab. Metode ini diharapkan dapat membantu para peneliti pada proses pengujian awal sehingga dapat mengurangi efek kegagalan dan biaya dalam proses karakterisasi sampel. Hasil perhitungan secara komputasi untuk sampel AgNPs dapat dijadikan acuan untuk melakukan uji karakterisasi berikutnya.

REFERENSI

- Amendola V.A., O.M. Bakr., & F. 2010. Stal-lacci. Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV-Vis Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*. Vol. 113. pp 4277-4285.
- Chamberlin D. 2008. *Physics of Particle Size Spectrophotometry*. Agilent Technologies. USA.
- Haiss W., T.K.T. Nguyen, J. Aveyard, & D.G. Fernig. 2007. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles From UV-Vis Spectra. *Analytical Chemistry*. Vol. 79. pp 4215-4221.
- Moudir N., Y. Boukennousb, N. Mouläi-Mostefa, I. Bozetine, M. Maoudj, N. Kamel, Z. Kamel, & D. Moudir. 2013. Preparation of Silver Powder Used for Solar Cell Paste by Reduction Process, *Energy Procedia*. Vol. 36. pp 1184-1191.
- Nghia N. V., N. N. K. Truong, N. M. Thong, & N. P. Hung. 2012. Synthesis of Nanowire-Shaped Silver by Polyol Process of Sodium Chloride. *International Journal of Materials and Chemistry*. Vol. 2. No. 2. pp 75-78.
- Owen A.J. 1995. *Quantitative uv-visible analysis in the presence of scattering*, Agilent Technologies. USA.
- Schubert E. F. 2004. *Materials Refractive Index and extinction Coefecient - Refractive Index and Extinction Coefficient of Materials*, Rensselaer Polytechnic Institute. NY - USA.
- Udapudi B., P. Naik, S.T. Savadatti, R. Sharma, & S. Balgi. 2012. Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles. *International Journal of Pharmacy and Biological Sciences*. Vol. 3. pp 10-14.
- Xia B., Q. Cui, F. He, & L. Li. 2012. Preparation of Hybrid Hydrogel Containing Ag Nanoparticles by a Green In Situ Reduction Method. *Langmuir*. Vol. 28. pp 11188-11194.