

# PENGEMBANGAN TEKNIK DETEKSI ION LOGAM Fe(III) MENGGUNAKAN NANOPARTIKEL PERAK YANG DISTABILKAN KITOSAN-FORMALDEHIDA SEBAGAI SENSOR PADA SPEKTROFOTOMETER UV-VIS

## DEVELOPMENT OF Fe(III) METAL ION DETECTION TECHNIQUE USING CHITOSAN-FORMALDEHYDE STABILIZED SILVER NANOPARTICLES AS SENSOR IN UV-VIS SPECTROPHOTOMETER

Sulistiyani<sup>1,\*</sup>, Waode Rustiah<sup>2</sup>, Susila Kristianingrum<sup>1</sup>, Annisa Fillaeli<sup>1</sup>, Fatikhah Nur Hidayati P.S.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Pendidikan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Yogyakarta, Yogyakarta 55281, Indonesia

<sup>2</sup>Politeknik Kesehatan Muhammadiyah Makassar, Sulawesi Selatan 90132, Indonesia

\*email korespondensi: [sulistiyani@uny.ac.id](mailto:sulistiyani@uny.ac.id)

### Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan teknik deteksi ion logam Fe(III) menggunakan nanopartikel perak sebagai sensor pada spektrofotometer UV-Vis. Nanopartikel perak disintesis melalui metode reduksi kimia dengan reduktor natrium sitrat, kemudian ditambahkan agen penstabil kitosan yang diikat silang dengan formaldehid. Selanjutnya, nanopartikel perak yang telah dimodifikasi dengan kitosan-formaldehid direaksikan dengan ion Fe(III) pada berbagai variasi konsentrasi dan sinyal absorpsinya diamati menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hasil penelitian menunjukkan bahwa nanopartikel perak-kitosan-formaldehid berhasil disintesis yang ditandai dengan perubahan warna dari bening menjadi kuning kecoklatan dan munculnya serapan maksimum pada  $\lambda = 416$  nm. Saat berinteraksi dengan ion Fe(III) pada berbagai variasi konsentrasi, serapan maksimum nanopartikel perak yang distabilkan kitosan-formaldehid relatif tidak mengalami pergeseran, tetapi muncul serapan SPR pada  $\lambda = 480$  nm. Berdasarkan uji kinerja analitik pada daerah SPR, dapat dinyatakan nanopartikel perak yang distabilkan kitosan-formaldehid memiliki kinerja yang baik sebagai sensor ion Fe(III) dengan nilai presisi 0,12%, akurasi 0,075 ppm, nilai linieritas ( $R^2$ ) 0,924 pada rentang konsentrasi dari 1-50 ppm dengan persamaan regresi  $y = 0,0015x + 0,1646$ , serta nilai LOD dan LOQ secara berturut-turut 0,106 ppm dan 0,235 ppm.

Kata kunci: sensor, nanopartikel perak, kitosan, formaldehid, ion Fe(III)

### Abstract

*This study aims to develop a Fe(III) metal ion detection technique using silver nanoparticles as sensor on a UV-Vis spectrophotometer. Silver nanoparticles were synthesized by chemical reduction method with sodium citrate as a reducing agent, then a stabilizer of chitosan was added which was cross-linked with formaldehyde. Furthermore, silver nanoparticles that had been modified with chitosan-formaldehyde were reacted with Fe(III) ions at various concentrations and absorption signal was observed using UV-Vis spectrophotometer. The results showed that silver-chitosan-formaldehyde nanoparticles were successfully synthesized which was characterized by a color change from clear to brownish yellow and appearance of maximum absorption was at  $\lambda = 416$  nm. When interacting with Fe(III) ions at various concentrations, maximum absorption of chitosan-formaldehyde stabilized silver nanoparticles was relatively unchanged, but SPR absorption appeared at  $\lambda = 480$  nm. Based on analytical performance test in the SPR region, it can be stated that chitosan-formaldehyde stabilized silver nanoparticles have good performance as a Fe(III) ion sensor with a precision value of 0.12%, an accuracy of 0.075 ppm, a linearity value ( $R^2$ ) of 0.924 in concentration range from 1-50 ppm with the regression equation of  $y = 0.0015x + 0.1646$ , and LOD and LOQ values are 0.106 ppm and 0.235 ppm, respectively.*

*Keywords: sensor, silver nanoparticle, chitosan, formaldehyde, Fe(III) ion*

### Pendahuluan

Spesiasi unsur atau identifikasi unsur berdasarkan bilangan oksidasinya merupakan tantangan penting dalam kimia analitik. Besi termasuk salah satu unsur yang memiliki beberapa bilangan oksidasi. Spesi besi yang kelimpahannya besar di alam memiliki bilangan oksidasi +2 dan +3, namun besi dengan bilangan oksida +3 lebih banyak dibanding besi dengan bilangan oksida +2.

Kedua spesi tersebut berperan penting dalam sistem biologis tanaman, hewan, dan manusia [1]. Oleh karena itu deteksi besi berdasarkan spesinya penting dilakukan.

Terdapat beberapa teknik yang dapat digunakan untuk mendeteksi adanya ion besi, antara lain metode serimetri, permanganometri dan spektrofotometri UV-Vis [2-4]. Metode konvensional seperti serimetri dan permanganometri memerlukan waktu lama dan

penentuan titik akhir titrasi relatif subjektif. Adapun analisis ion besi menggunakan spektrofotometer UV-Vis banyak diminati karena mudah, cepat, dan instrumennya banyak tersedia di laboratorium. Akan tetapi, analisis ion besi menggunakan spektrofotometri UV-Vis memerlukan ligan pengompleks seperti 1,10-fenantrolin dan 2,2'-bipiridil untuk ion Fe(II) [4,5], sedangkan ion Fe(III) menggunakan tiron dan Alizarin Red S (ARS) [6,7] yang kadang ligan bersifat kurang stabil dan sulit diperoleh. Oleh karena itu, ilmuwan melakukan pengembangan teknik deteksi ion besi agar lebih praktis, seperti menggunakan material berukuran nano sebagai sensor pada spektrofotometri UV-Vis [8-10].

Kemampuan nanopartikel perak sebagai sensor ion logam merupakan aplikasi adanya *Surface Plasmon Resonance* (SPR) nanopartikel logam yang karakteristik [11]. Interaksi antara logam dengan permukaan nanopartikel menyebabkan perubahan warna dan pergeseran SPR [9,12]. Beberapa penelitian telah menggunakan kitosan sebagai bahan penstabil nanopartikel perak dalam aplikasinya sebagai sensor [13,14]. Kitosan larut dalam lingkungan asam, sehingga kitosan beresiko terlepas dari permukaan nanopartikel perak saat berada dalam lingkungan asam. Oleh karena itu, perlu dilakukan modifikasi lanjut untuk meningkatkan stabilitas nanopartikel perak-kitosan dengan menambahkan agen pengikat silang seperti formaldehid dan glutaraldehid [15,16]. Selain itu, adanya formaldehid pada nanopartikel kitosan-perak diharapkan meningkatkan kinerja analisis nanopartikel sebagai sensor ion Fe(III) pada sistem spektrofotometer UV-Vis. Oleh karena itu, pada penelitian ini diujicobakan nanopartikel perak dengan agen penstabil kitosan yang diikat silang dengan formaldehid untuk sensor ion Fe(III) pada sistem spektrofotometer UV-Vis.

## Metode Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain spektrofotometer UV-Vis Shimadzu UV-2450, *hot plate*, *magnetic stirrer*, oven, neraca analitik, dan peralatan gelas standar. Bahan yang digunakan antara lain AgNO<sub>3</sub>, HCl, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, natrium sitrat, formaldehid, kitosan, akuabides. Selain itu, bahan-bahan kimia yang digunakan memiliki kemurnian tinggi (*p.a*). Adapun tahapan-tahapan dalam penelitian ini dijabarkan secara detail sebagai berikut.

### *Sintesis Nanopartikel Perak tanpa Agen Penstabil Kitosan Terikat Silang Formaldehid*

AgNO<sub>3</sub> 1,0×10<sup>-3</sup> M dipanaskan sampai mendidih. Kemudian pada larutan ditambahkan natrium sitrat 1%. Selama proses pemanasan, dilakukan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* agar larutan menjadi homogen. Pemanasan dilanjutkan sampai larutan berwarna kuning pucat. Kemudian pemanasan dihentikan tetapi tetap dilakukan pengadukan hingga temperatur larutan menjadi temperatur kamar.

### *Sintesis Nanopartikel Perak dengan Agen Penstabil Kitosan Terikat Silang Formaldehid*

AgNO<sub>3</sub> 1,0×10<sup>-3</sup> M dipanaskan sampai mendidih. Kemudian pada larutan ditambahkan natrium sitrat 1%. Selama proses pemanasan, dilakukan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* agar larutan menjadi homogen. Pemanasan dilanjutkan sampai larutan berwarna kuning pucat. Kemudian pemanasan dihentikan tetapi tetap dilakukan pengadukan hingga temperatur campuran menjadi temperatur kamar. Pada proses tersebut, ditambahkan kitosan 37% yang diikat silang dengan formaldehid 2,5% dengan perbandingan 1:1 (b/v). Volume akhir campuran adalah 100 mL.

### *Uji Kemampuan Nanopartikel Perak sebagai Sensor Ion Fe(III)*

Sebanyak 1,66 mL nanopartikel perak dimasukkan ke dalam 8 labu ukur dan ditambahkan ke dalam masing-masing labu ukur 0,25; 0,75; 1,25; 1,75; 2,5; 3,75; 6,25; dan 12,5 mL larutan ion Fe(III) untuk membuat konsentrasi ion Fe(III) 1, 3, 5, 7, 10, 15, 25, dan 50 ppm. Setelah itu, ke dalam labu ukur ditambahkan aqua demineralisasi hingga tanda batas dan dihomogenkan. Selanjutnya, absorbansi larutan direkam menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan panjang gelombang 300-700 nm.

### *Uji Kemampuan Nanopartikel Perak yang Distabilkan Kitosan-Formaldehid sebagai Sensor Ion Fe(III)*

Sebanyak 1,92 g nanopartikel perak-kitosan-formaldehid dimasukkan ke dalam 8 labu ukur dan ditambahkan ke dalam masing-masing labu ukur 0,25; 0,75; 1,25; 1,75; 2,5; 3,75; 6,25; dan 12,5 mL larutan ion Fe(III) untuk membuat konsentrasi ion Fe(III) 1, 3, 5, 7, 10, 15, 25, dan 50 ppm.

Setelah itu, ke dalam labu ukur ditambahkan aqua demineralisasi hingga tanda batas dan dihomogenkan. Selanjutnya, absorbansi larutan direkam menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan panjang gelombang 300-700 nm.

### Analisis Kinerja Analitik

Analisis kinerja analitik meliputi uji presisi, linieritas, limit deteksi (LOD), dan limit kuantisasi (LOQ). Analisis presisi dan standar deviasi dapat ditunjukkan seperti pada persamaan (1) dan (2).

$$\%KV = \frac{SD}{\bar{y}} \times 100\% \quad (1)$$

$$SD = \left( \frac{\sum(y-\bar{y})^2}{n-1} \right)^{1/2} \quad (2)$$

dimana KV adalah koefisien variansi,  $SD$  adalah standar deviasi,  $y$  adalah besaran sinyal,  $\bar{y}$  adalah besaran sinyal rata-rata, dan  $n$  adalah jumlah data

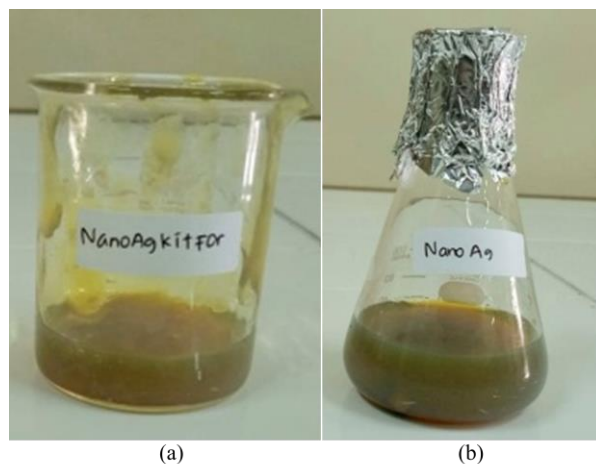
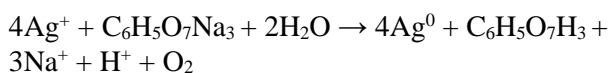
Limit deteksi (LOD) dihitung berdasarkan sinyal standar, yang melibatkan rasio sinyal terhadap *noise* 3 banding 1, sedangkan limit kuantisasi (LOQ) ditentukan tiga kali nilai LOD. Persamaan regresi linier ditentukan dengan membuat kurva hubungan antara konsentrasi larutan analit dan nilai absorbansi nanopartikel perak. Secara umum, persamaan regresi yang diperoleh dapat ditampilkan seperti pada persamaan (3).

$$y = bx + a \quad (3)$$

dimana  $y = A$  (absorbansi),  $x = C$  (konsentrasi larutan analit),  $a$  adalah intersep, dan  $b$  adalah slope.

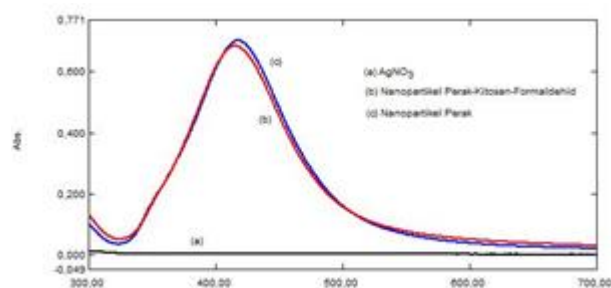
### Hasil dan Pembahasan

Nanopartikel perak diperoleh dengan mereduksi larutan  $AgNO_3$  dengan natrium sitrat. Indikator terbentuknya nanopartikel perak adalah berubahnya warna larutan dari bening menjadi kuning kecoklatan. Adapun nanopartikel perak yang distabilkan kitosan-formaldehid terlihat lebih kental membentuk gel seperti yang terlihat pada Gambar 1. Kemampuan natrium sitrat sebagai pereduksi dalam mereduksi ion perak ( $Ag^+$ ) menjadi  $Ag^0$  sesuai persamaan reaksi:



**Gambar 1.** Nanopartikel perak hasil sintesis. (a) Nanopartikel perak-kitosan-formaldehid dan (b) Nanopartikel perak

Terbentuknya nanopartikel diperkuat dengan munculnya serapan maksimum pada panjang gelombang 400 nm–500 nm menggunakan spektrofotometer UV-Vis [9,17]. Berdasarkan spektrum UV-Vis yang ditunjukkan pada Gambar 2, baik nanopartikel perak tanpa kitosan-formaldehid maupun nanopartikel perak yang distabilkan kitosan-formaldehid menghasilkan serapan maksimum pada panjang gelombang 416 nm, sedangkan senyawa perak nitrat tidak memiliki serapan.



**Gambar 2.** Spektrum UV-Vis  $AgNO_3$  (a) dan nanopartikel perak-kitosan-formaldehid (b), dan nanopartikel perak (c).

Pada penelitian ini, nanopartikel perak dimodifikasi dengan kitosan-formaldehid untuk meningkatkan stabilitas nanopartikel dan kekuatan mekanik kitosan. Penambahan agen pengikat silang (*cross linking agent*) pada kitosan dapat menstabilkan kitosan pada kondisi asam sehingga kitosan tidak mudah rusak serta dapat meningkatkan resistansinya terhadap degradasi biokimia [18]. Hal ini dikarenakan formaldehid bertindak sebagai jembatan yang menghubungkan struktur antar kitosan dengan berikatan pada gugus amina ( $-NH_2$ ) [16].

### Spektrum Absorpsi Nanopartikel Perak yang Distabilkan Kitosan Terikat Silang Formaldehid dalam Variasi Konsentrasi Ion Logam Fe(III)

Aplikasi nanopartikel perak sebagai sensor ion Fe(III) diamati dari SPR yang muncul akibat interaksi antara gelombang cahaya pada panjang gelombang spesifik dengan elektron-elektron yang ada di permukaan nanopartikel perak modifikasi. Ion Fe akan diikat gugus amina dan hidroksil pada kitosan membentuk senyawa kompleks. Adanya gugus fungsional amina ( $-NH_2$ ) pada struktur molekul kitosan menyebabkan kitosan mempunyai muatan positif yang kuat yang mengikat muatan negatif [9]. Hasil pengamatan visual menunjukkan terjadi perubahan warna pada larutan nanopartikel perak dan nanopartikel perak yang distabilkan kitosan terikat silang formaldehid setelah penambahan larutan analit Fe(III).

Warna larutan nanopartikel perak sebelum ditambahkan larutan analit berwarna kuning. Seiring dengan meningkatnya konsentrasi larutan ion Fe(III), warna larutan nanopartikel perak menjadi kemerahan bening. Perubahan warna mengidentifikasi nanopartikel perak dapat digunakan untuk uji kualitatif secara visual. Hasil pengujian larutan analit ditunjukkan pada Gambar 3 dan 4. Saat nanopartikel perak, tanpa kitosan-formaldehid maupun yang distabilkan kitosan-formaldehid diinteraksikan ion Fe(III), panjang gelombang maksimum nanopartikel perak relatif tidak mengalami pergeseran tetapi muncul nilai serapan SPR, yaitu panjang gelombang 480 nm seperti yang ditunjukkan Gambar 5 dan Gambar 6. Hal ini mengindikasikan terjadinya perubahan lingkungan kimia pada permukaan nanopartikel perak. Nilai serapan SPR nanopartikel perak saat diinteraksikan dengan variasi konsentrasi ion Fe(III) dapat dilihat pada Tabel 1.



**Gambar 3.** Nanopartikel perak yang diinteraksikan dengan ion Fe(III) pada konsentrasi. 1 ppm (1), 3 ppm (2), 5 ppm (3), 7 ppm (4), 10 ppm (5), 15 ppm (6), 25 ppm (7), 50 ppm (8)



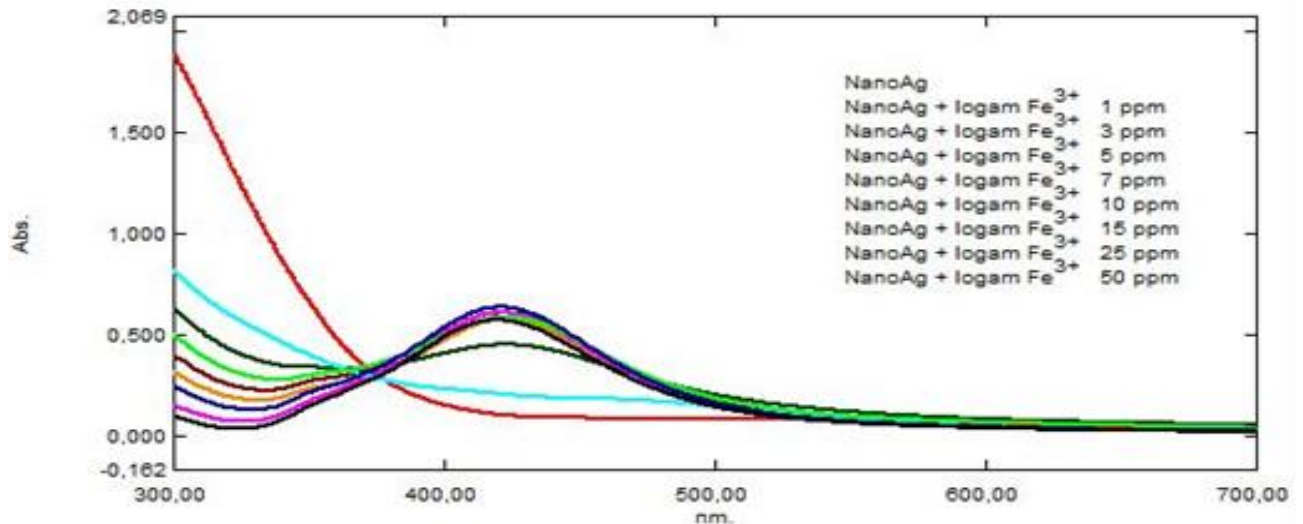
**Gambar 4.** Nanopartikel perak-kitosan-formaldehid yang diinteraksikan dengan ion Fe(III) pada berbagai konsentrasi. 1 ppm (1), 3 ppm (2), 5 ppm (3), 7 ppm (4), 10 ppm (5), 15 ppm (6), 25 ppm (7), 50 ppm (8)

Jika dibandingkan antara spektrum nanopartikel perak (Gambar 5) dengan spektrum nanopartikel perak yang distabilkan kitosan-formaldehid (Gambar 6) ketika diinteraksikan dengan berbagai variasi ion Fe(III) terdapat perbedaan. Saat interaksi dengan ion Fe(III) konsentrasi 15 ppm hingga 50 ppm, serapan maksimum nanopartikel perak menunjukkan penurunan serapan, sedangkan serapan maksimum nanopartikel perak yang distabilkan kitosan-formaldehid tidak mengalami penurunan.

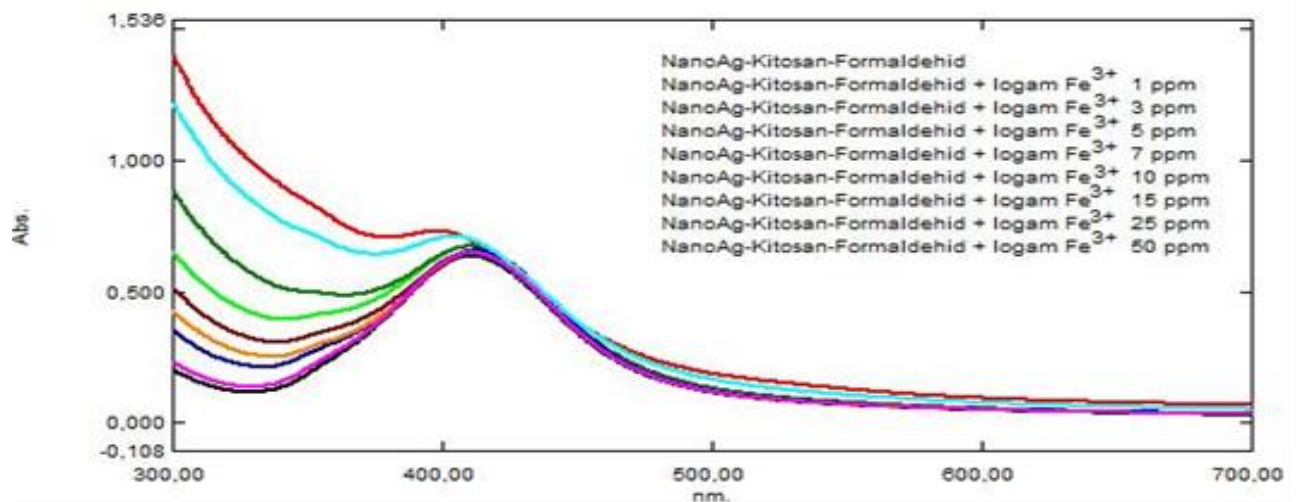
Penurunan intensitas serapan nanopartikel perak dimungkinkan karena terjadinya aglomerasi partikel akibat semakin kuatnya interaksi dengan ion Fe(III). Kedua spektrum tersebut membuktikan bahwa penambahan kitosan-formaldehid pada nanopartikel perak lebih mampu menjaga kestabilan partikel perak agar tidak terjadi aglomerasi. Hal ini sesuai dengan referensi yang menyatakan bahwa penambahan kitosan dalam nanopartikel dapat menyediakan cukup halangan sterik untuk menstabilkan koloid dan juga fungsi nanopartikel sebagai sensor [18].

**Tabel 1.** Nilai Serapan SPR ( $\lambda=480$  nm) Nanopartikel Perak dengan Variasi Konsentrasi Ion Logam Fe(III)

Partikel	Absorbansi	
	NPs Ag	NPs Ag-Kit-Formaldehid
nanoAg	0,165	0,225
nanoAg + Fe <sup>3+</sup> 1 ppm	0,169	0,247
nanoAg + Fe <sup>3+</sup> 3 ppm	0,173	0,254
nanoAg + Fe <sup>3+</sup> 5 ppm	0,165	0,247
nanoAg + Fe <sup>3+</sup> 7 ppm	0,171	0,262
nanoAg + Fe <sup>3+</sup> 10 ppm	0,177	0,273
nanoAg + Fe <sup>3+</sup> 15 ppm	0,184	0,273
nanoAg + Fe <sup>3+</sup> 25 ppm	0,218	0,268
nanoAg + Fe <sup>3+</sup> 50 ppm	0,235	0,172



**Gambar 5.** Spektrum nanopartikel perak + ion logam  $Fe^{3+}$  variasi konsentrasi



**Gambar 6.** Spektrum nanopartikel perak-kitosan-formaldehid + ion logam  $Fe^{3+}$  variasi konsentrasi

Jika dibandingkan antara spektrum nanopartikel perak (Gambar 5) dengan spektrum nanopartikel perak yang distabilkan kitosan-formaldehid (Gambar 6) ketika diinteraksikan dengan berbagai variasi ion  $Fe(III)$  terdapat perbedaan. Saat interaksi dengan ion  $Fe(III)$  konsentrasi 15 ppm hingga 50 ppm, serapan maksimum nanopartikel perak menunjukkan penurunan serapan, sedangkan serapan maksimum nanopartikel perak yang distabilkan kitosan-formaldehid tidak mengalami penurunan.

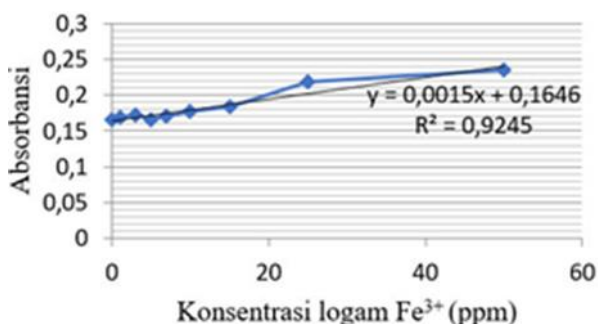
Penurunan intensitas serapan nanopartikel perak dimungkinkan karena terjadinya aglomerasi partikel akibat semakin kuatnya interaksi dengan ion  $Fe(III)$ . Kedua spektrum tersebut membuktikan bahwa penambahan kitosan-formaldehid pada nanopartikel perak lebih mampu menjaga kestabilan partikel perak agar tidak terjadi aglomerasi. Hal ini sesuai dengan referensi yang menyatakan bahwa penambahan kitosan

dalam nanopartikel dapat menyediakan cukup halangan sterik untuk menstabilkan koloid dan juga fungsi nanopartikel sebagai sensor [18].

#### *Kinerja Analitik Deteksi Ion Logam $Fe(III)$ Menggunakan Nanopartikel Perak yang Distabilkan Kitosan-Formaldehid*

Pengujian kinerja analitik metode digunakan sebagai parameter standar tidaknya metode untuk keperluan analisis. Pada penelitian ini pengujian kinerja analitik meliputi uji presisi, linieritas, nilai deteksi (LOD), dan limit kuantisasi (LOQ). Presisi menyatakan kedekatan antara nilai data yang satu dengan data yang lain yang diperoleh dengan cara sama, biasanya dinyatakan koefisien variansi. Dari hasil perhitungan, penelitian ini memiliki nilai koefisien variasi (KV) sebesar 0,12% artinya kesalahan kecil (%KV tidak lebih dari 5%) sehingga presisi sinyal baik. Uji linieritas

dilakukan dengan membuat kurva kalibrasi serapan nanopartikel perak yang distabilkan kitosan terikat silang formaldehida yang ditambahkan larutan ion Fe(III) pada variasi konsentrasi di daerah SPR (480 nm) (Gambar 7).



**Gambar 7.** Uji linieritas nanopartikel perak-kitosan-formaldehid sebagai sensor ion logam Fe(III) pada  $\lambda = 480$  nm

Berdasarkan kurva kalibrasi diperoleh persamaan garis  $y = 0,0015x + 0,1646$  dengan  $R^2 = 0,924$  pada rentang konsentrasi 1-50 ppm. Berdasarkan nilai regresi tersebut, dapat dinyatakan bahwa nanopartikel perak yang distabilkan kitosan-formaldehid memiliki linieritas yang baik pada rentang konsentrasi yang luas. Adapun uji limit deteksi yaitu konsentrasi atau jumlah terkecil/terendah dari analit dalam sampel, yang mencakup nilai LOD dan LOQ secara berturut-turut sebesar 0,106 ppm dan 0,235 ppm. Berdasarkan nilai presisi, linieritas, LOD, dan LOQ dapat dinyatakan bahwa teknik deteksi ion Fe(III) menggunakan nanopartikel perak distabilkan kitosan-formaldehid sebagai sensor pada sistem detektor spektrofotometer UV-vis memiliki kinerja analitik yang baik.

## Kesimpulan

Nanopartikel perak yang diikat silang dengan formaldehid-kitosan berhasil disintesis yang dibuktikan dengan adanya perubahan warna dari bening menjadi kuning kecoklatan dan munculnya serapan maksimum pada panjang gelombang 416 nm. Berdasarkan pengujian kinerja analitik, nanopartikel perak yang diikat silang dengan formaldehid-kitosan sebagai sensor ion Fe(III) memiliki kinerja analitik yang baik pada spektrofotometer UV-Vis, dengan nilai presisi 0,12%, nilai linieritas ( $R^2$ ) 0,924 dengan persamaan regresi linear  $y = 0,0015x + 0,1646$ , serta nilai LOD dan LOQ secara berturut-turut sebesar 0,106 ppm dan 0,235 ppm.

## Ucapan Terima Kasih

Kami menyampaikan terimakasih kepada Dekanat FMIPA UNY yang telah membiayai dan memfasilitasi kegiatan penelitian ini melalui dana DIPA FMIPA UNY hingga penelitian dapat diselesaikan.

## Daftar Pustaka

- [1] Abbaspour, N., Hurrell, R., & Kelishadi, R. (2014). Review on iron and its importance for human health. *Journal of Research in Medical Sciences: The Official Journal of Isfahan University of Medical Sciences*, 19(2), 164–174. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/2477867/>
- [2] Fedotova, T. D., Glotov, O. G., & Zarko, V. E. (2007). Application of cerimetric methods for determining the metallic aluminum content in ultrafine aluminum powders. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 32(2), 160–164. <https://doi.org/10.1002/prep.200700017>
- [3] Putra, F. A., & Sugiarto, R. D. (2016). Perbandingan metode analisis permanganometri dan serimetri dalam penentuan kadar besi(II). *Jurnal Sains Dan Seni ITS*, 5(1), 10-13.
- [4] Smith, G. L., Reutovich, A. A., Srivastava, A. K., Reichard, R. E., Welsh, C. H., Melman, A., & Bou-Abdallah, F. (2021). Complexation of ferrous ions by ferrozine, 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline: Implication for the quantification of iron in biological systems. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 220(1), 111-114. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2021.11.1460>
- [5] Adhikamsetty, R. K., Gollapalli, N. R., & Jonnalagadda, S. B. (2008). Complexation kinetics of Fe<sup>2+</sup> with 1,10-phenanthroline forming ferriin in acidic solutions. *International Journal of Chemical Kinetics*, 40(8), 515–523. <https://doi.org/10.1002/kin.20336>
- [6] Didukh-Shadrina, S. L., Losev, V. N., Samoilo, A., Trofimchuk, A. K., & Nesterenko, P. N. (2019). Determination of metals in natural waters by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy after preconcentration on silica sequentially coated with layers of polyhexamethylene guanidinium and

- sulphonated nitrosonaphthols. *International Journal of Analytical Chemistry*, 1(1), 1-13. <https://doi.org/10.1155/2019/1467631>
- [7] Gahlan, A. A., El-Mottaleb, M. A., Badawy, N. A., Fatama, H., & Kamale, A. (2014). Spectrophotometric studies on binary and ternary complexes of some metal ions with alizarin red s and cysteine. *International Journal of Advanced Research*, 2(10), 570-584.
- [8] Liu, G., Zhang, R., Huang, X., Li, L., Liu, N., Wang, J., & Xu, D. (2018). Visual and colorimetric sensing of metsulfuron-methyl by exploiting hydrogen bond-induced anti-aggregation of gold nanoparticles in the presence of melamine. *Sensors*, 18(5), 1595-1602. <https://doi.org/10.3390/s18051595>
- [9] Tashkhourian, J., & Sheydaei, O. (2017). Chitosan capped silver nanoparticles as colorimetric sensor for the determination of iron(III). *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 4(2), 249-260. <https://doi.org/10.22036/abcr.2017.69942.1127>
- [10] Willner, M. R., & Vikesland, P. J. (2018). Nanomaterial enabled sensors for environmental contaminants. *Journal of Nanobiotechnology*, 16(1), 95-110. <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0419-1>
- [11] Caro, C., M., P., Klippstein, R., Pozo, D., & P., A. (2010). Silver nanoparticles: sensing and imaging applications. In *Silver Nanoparticles*. InTech. <https://doi.org/10.5772/8513>
- [12] Luo, Y., Zhang, B., Cheng, W.-H., & Wang, Q. (2010). Preparation, characterization and evaluation of selenite-loaded chitosan/TPP nanoparticles with or without zein coating. *Carbohydrate Polymers*, 82(3), 942-951. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.06.029>
- [13] Imran, M., Ehrhardt, C. J., Bertino, M. F., Shah, M. R., & Yadavalli, V. K. (2020). Chitosan stabilized silver nanoparticles for the electrochemical detection of lipopolysaccharide: A facile biosensing approach for gram-negative bacteria. *Micromachines*, 11(4), 413-417. <https://doi.org/10.3390/mi11040413>
- [14] Sugunan, A., Thanachayanont, C., Dutta, J., & Hilborn, J. G. (2005). Heavy-metal ion sensors using chitosan-capped gold nanoparticles. *Science and Technology of Advanced Materials*, 6(3), 335-340. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2005.03.007>
- [15] Kildeeva, N. R., Perminov, P. A., Vladimirov, L. V., Novikov, V. V., & Mikhailov, S. N. (2009). About mechanism of chitosan cross-linking with glutaraldehyde. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 35(3), 360-369. <https://doi.org/10.1134/S106816200903011X>
- [16] Singh, A., Narvi, S. S., Dutta, P. K., & Pandey, N. D. (2006). External stimuli response on a novel chitosan hydrogel crosslinked with formaldehyde. *Bulletin of Materials Science*, 29(3), 233-238. <https://doi.org/10.1007/BF02706490>
- [17] Proposito, P., Burratti, L., & Venditti, I. (2020). Silver Nanoparticles as Colorimetric Sensors for Water Pollutants. *Chemosensors*, 8(2), 26-32. <https://doi.org/10.3390/chemosensors8020026>
- [18] Haryani, K., Hargono, H., & Budiyati, S. (2011). Pembuatan khitosan dari kulit udang untuk mengadsorbsi logam krom (Cr6+) dan tembaga (Cu). *Reaktor*, 11(2), 86-92. <https://doi.org/10.14710/reaktor.11.2.86-90>