

Pengaruh Waktu Reaksi dan Konsentrasi *Natrium Sitrat* Sebagai reduktor dan *Capping agent* (CA) pada Sintesis Dan Gold Nano Partikels (*AuNPs*)

Eko malis¹, Heppy Findari^{2*}, Rosyid Ridho¹

¹Universitas PGRI Banyuwangi, ²Universitas Gadjahmada Yogyakarta

*E-mail: heppyfindari@mail.ugm.ac.id

Riwayat Article

Received: 24 Oktober 2022; Received in Revision: 26 Oktober 2022; Accepted: 30 Oktober 2022

Abstract

Telah dilakukan penelitian Sintesis Dan Karakterisasi Gold Nanopartikel (*AuNPs*) dengan agen pereduksi dan *Capping Agent* natrium sitrat. Sintesis *AuNPs* dilakukan pada suhu ruang, tanpa pengadukan, dan tanpa pengondisian pH. Material hasil preparasi dikarakterisasi dengan FTIR, TEM dan XRD. natrium sitrat *Capping Agent* yang fungsinya mempertahankan partikel dalam ukuran nano dan menjaga agar tidak terjadi agregasi. Natrium sitrat dalam sintesis *AuNPs* digunakan sebagai reduktor dan sekaligus sebagai penstabil telah berhasil disintesis. Bentuk morfologi *AuNPs* dikarakterisasi dengan TEM menunjukkan keseluruhan nanopartikel yang terbentuk berbentuk bola, segitiga dan segienam serta tidak terbentuk kluster-kluster antar partikel nano, segienam tipis dengan ketebalan hanya sekitar 10 nm. Karakterisasi menggunakan XRD dilakukan untuk mengetahui komposisi fase dan struktur kristal dari *AuNPs*. Terdapat tiga jenis puncak karakteristik pada 2θ yang masing-masing terkonfirmasi pada 37,845; 44,026 dan 77,295°. Kestabilan *AuNPs* yang telah disintesis dengan kondisi optimum diukur SPRnya pada hari ke-1, 2, 3, 4, minggu ke-1, minggu ke-2, hingga minggu ke-8. Kondisi optimum pada volume 6 mL HAuCl_4 0,294 mM dan 3 mL natrium sitrat 0,340 mM, waktu reaksi sintesis *AuNPs* optimum pada menit ke-30.

Kata kunci: Reduktor, nano Partikel, Capping Agent

Abstract

Research on Synthesis and Characterization of Gold Nanoparticles (*AuNPs*) with reducing agents and sodium citrate capping agents has been carried out. *AuNPs* synthesis was carried out at room temperature, without stirring, and without pH conditioning. The prepared material was characterized by FTIR, TEM and XRD. sodium citrate Capping Agent whose function is to maintain nano-sized particles and prevent aggregation from occurring. Sodium citrate in the synthesis of *AuNPs* is used as a reducing agent and at the same time as a stabilizer which has been successfully synthesized. The morphological shape of *AuNPs* characterized by TEM showed that the entire nanoparticles formed were spherical, triangular and hexagonal and did not form clusters between nanoparticles, thin hexagons with a thickness of only about 10 nm. Characterization using XRD was carried out to determine the phase composition and crystal structure of *AuNPs*. There are three types of characteristic peaks at 2θ , each of which is confirmed at 37.845; 44.026 and 77.295°. The stability of *AuNPs* that had been synthesized under optimum conditions was measured for SPR on days 1, 2, 3, 4, week 1, week 2, until week 8. Optimum conditions at a volume of 6 mL of 0.294 mM HAuCl_4 and 3 mL of 0.340 mM sodium citrate, the optimum reaction time for *AuNPs* synthesis was at 30 minutes.

Keywords: Reducing agents, nanoparticles, capping agents

1. Introduction

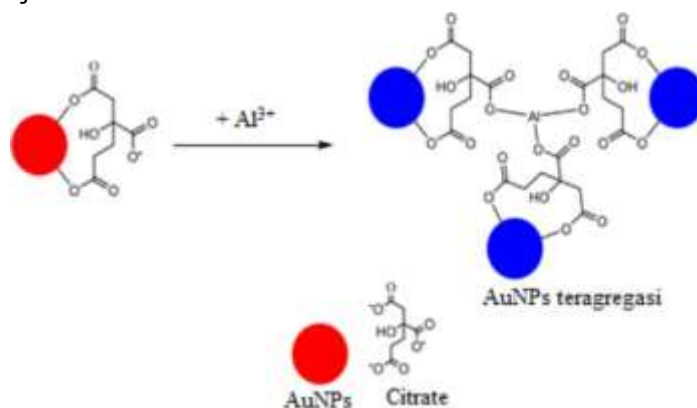
Salah satu material yang banyak dikembangkan pada dewasa ini adalah Nanopartikel. Nanopartikel dikembangkan karena memiliki ukuran skala 1-100 nm sehingga *green chemistry*, *zero waste* menjadi keniscayaan. Nano partikel mempunyai keunggulan karena dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang, salah satunya dibidang kimia misalnya biosensor yang berperan dalam amobilisasi biomolekul, katalis reaksi elektrokimia, pelabelan molekul dan meningkatkan transfer elektron (Pingarrón et al., 2008). Terdapat beberapa jenis nanopartikel logam mulia yang digunakan dalam aplikasi biosensor yaitu perak nanopartikel (*AgNPs*) dan gold nanaopartikel (*AuNPs*). *AuNPs* lebih diunggulkan dikarenakan memiliki karakter yang mendukung untuk meningkatkan sensitifitas dan selektifitas dari biosensor sebab mempunyai

biokompatibilitas, sifat optik, elektronik, produksi dan modifikasinya yang relative sederhana (Biju, 2014). Hal ini membuat metode sintesis AuNP pun semakin luas dengan berbagaimodifikasi. Untuk mendapatkan data apakah material tersebut berhasil disintesis atau tidak maka dilakukan karakterisasi. Karakterisasi AuNP bertujuan untuk mengetahui distribusi ukuran partikel dan morfologinya sehingga menghasilkan material yang lebih kompatibel. AuNPs dapat menggunakan Spektroskopi UV-VIS, *Transmission Electron Microscopy (TEM)*, *Scanning Electron Microscopy (SEM)*, XRD.

AuNPs merupakan material berukuran kecil, tetapi ketersediannya dalam jumlah besar menjadi penting karena banyak diperlukan untuk aplikasi komersial dan industri (Baer, 2013). Perkembangan penelitian AuNPs mulai ditingkatkan dengan mengontrol bentuk dan ukurannya. Salah satunya metode yang digunakan dalam sintesis nanopartikel emas yaitu metode sitrat atau metode Turkevich (Turkevich *et al.*, 1951). Kemajuan metode Turkevich ditunjang oleh penggunaan suhu sebagai salah satu parameter sintesis, seperti penggunaan radiasi sinar *flouresens* dan ultrasonik yang dapat membantu suhu reaksi sintesis meningkat (Seol *et al.*, 2011). Pada dasarnya metode Turkevich mensintesis AuNPs dari larutan HAuCl₄ yang dididihkan dan direaksikan dengan sedikit larutan natrium sitrat/asam sitrat/trisodium sitrat sehingga akan terbentuk koloid AuNPs. AuNPs yang terbentuk berada dalam fase koloid dengan agen pereduksi. Reaksi yang terjadi yaitu:



Agan pereduksi yang merupakan asam sitrat berfungsi untuk mereduksi ion Au³⁺ menjadi ion logam yang tidak bermuatan lagi (Au⁰). Au³⁺ direduksi menjadi Au⁰ sehingga muatan atom Au menjadi netral dan memungkinkan antar atom Au akan saling mendekat dan berinteraksi satu sama lain melalui ikatan antar logam membentuk suatu klaster yang berukuran nano (Fatimah, 2016). Keberadaan gugus karboksil dan hidroksil dapat mensuplai elektron untuk mereduksi Au³⁺ menjadi campuran Au⁰ dan Au⁺. Proses ini, bagaimanapun, merupakan reaksi yang memerlukan energi untuk mencapai reduksi penuh. Spektrum serapan yang luas dengan panjang gelombang maksimum 547 nm adalah bukti reduksi garam emas yang tidak lengkap (Zahran *et al.*, 2014). Ukuran dari AuNPs mempunyai efek yang signifikan terhadap sensitifitasnya yang berhubungan erat dengan terbentuknya warna. Agen penudung/*Capping agent* (CA) akan mempertahankan partikel dalam ukuran nano dan menjaganya agar tidak terjadi agregasi. CA dalam sintesis AuNPs dapat digunakan sebagai reduktor dan sekaligus sebagai penstabil, ada juga yang menggunakan reduktor terlebih dahulu setelah itu baru ditambahkan CA. Ada beberapa penelitian yang menggunakan CA saja untuk mensintesis AuNPs.



Gambar 1. Skema deteksi ion Al³⁺ secara kolorimetri (Chen *et al.*, 2021)

Bentuk dan ukuran sangat berpengaruh terhadap karakteristik dan sifat dari AuNPs. Dikarenakan Nanopartikel berukuran (1-100 nm) menunjukkan sifat yang tidak ditemukan dalam bahan ukuran diatas 100 nm dengan komposisi kimia yang sama. Bentuk, ukuran, dan morfologi nanopartikel dapat dikendalikan dari sintesis yang dilakukan Febrinda (et all 2013). Faktor-faktor yang dapat mempengaruhi ukuran partikel dalam sintesis yaitu pH larutan, temperatur larutan, konsentrasi garam, agen pereduksi dan waktu reaks (Naimah et all 2011). Sehingga pada penelitian ini dikaji waktu reaksi optimum, konsentrasi agen pereduksi, dan stabilitas AuNPs.

2. Methodology

2.1 Bahan Penelitian

1,0 g emas murni 99,9%, *aqua regia* (HCl 37% dan HNO₃) perbandingan 3:1 (12 mL: 4 mL), , akuades.: trisodium sitrat/natrium sitrat p.a, NaOH, dan HCl: KNO₃, Zn(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, NaNO₃, FeSO₄.7H₂O (Merck) dan biomolekul: (CO(NH₂)₂, (C₂H₅NO₂), glukosa (C₆H₁₂O₆) (merck)

2.2 Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu spektrofotometer UV-Vis *Shimadzu UV-Vis Thermo Scientific Genesys 10S*), TEM (JEOL JEM-1400), FTIR (*Shimadzu FTIR Prestige-21*), XRD (*Rigaku Miniflex-600*), neraca analitik), pH meter (*Mettler Toledo*), sentrifus (*Gemmyco Model: PLC-025*), sonikator (Ney 28H), *stopwatch*, peralatan gelas.

2.3. Prosedur Penelitian

Sintesis AuNPs dengan reduktor dan capping agent natrium sitrat (pada suhu ruang, tanpa pengadukan, dan tanpa pengondisian pH).

2.3.1 Sintesis AuNPs

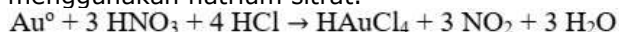
Dilakukan dalam lima tahap yaitu

- Pembuatan larutan HAuCl₄ 1000 mg/L Sebanyak 1,0 g emas dilarutkan ke dalam campuran larutan HCl 37% dan HNO₃ 65% dengan perbandingan 3:1 (12 mL: 4 mL)). Pencampuran dilakukan di lemari asam dan proses pelarutan dilakukan di atas pemanas listrik dengan suhu 50°C dan diaduk dengan kecepatan 60 rpm selama 1,5 jam hingga seluruh logam emas terlarut sempurna. Larutan kemudian diencerkan dengan akuades hingga volum 1000 mL.
- Optimasi konsentrasi HAuCl₄ Sebanyak 3 mL larutan natrium sitrat 0,340 mM ditambahkan dengan larutan HAuCl₄ konsentrasi 0,294 mM variasi volume 1-10 mL. Sintesis AuNPs dilakukan pada suhu ruang, tanpa pengadukan, dan tanpa pengondisian pH. Setelah terbentuk koloid AuNPs, masing-masing larutan diukur spektra SPRnya menggunakan spektrofotometer UV-Vis.
- Optimasi konsentrasi larutan natrium sitrat Sebanyak 6 mL larutan HAuCl₄ 0,294 mM ditambahkan dengan natrium sitrat konsentrasi 0,340 mM variasi volume 1-10 mL. setelah terbentuk AuNPs, masing-masing larutan diukur spektra SPRnya menggunakan spektrofotometer UV-Vis.
- Optimasi waktu reaksi AuNPs disintesis dengan cara menambahkan 6 mL larutan HAuCl₄ konsentrasi 0,294 mM ke dalam 3 mL natrium sitrat 0,340 mM. Pada saat sintesis berlangsung diukur SPRnya pada menit ke 0 hingga terbentuk spektra optimum.
- Kestabilan AuNPs AuNPs yang telah disintesis dengan kondisi optimum diukur SPRnya pada hari ke-1, 2, 3, 4, minggu ke-1, minggu ke-2, hingga minggu ke-8.

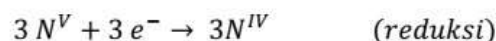
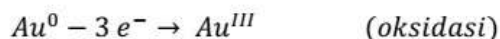
3. Results and Discussion

3.1 Sintesis AuNPs

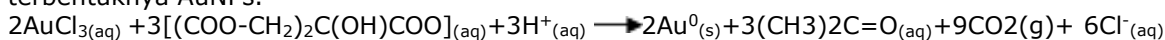
Sintesis AuNPs dilakukan dengan mereduksi ion Au³⁺ di dalam larutan HAuCl₄ menggunakan natrium sitrat.

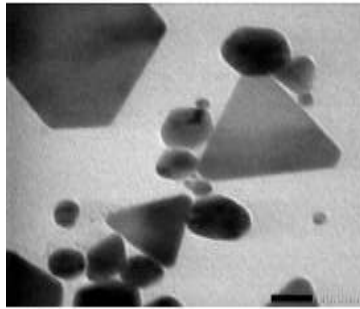


Reaksi Oksidasi:



Ketika reaksi pembentukan Au, HNO₃ dan HCl menghasilkan produk HAuCl₄, NO₂, dan H₂O terdapat reaksi dimana natrium sitrat mereduksi ion Au³⁺ menjadi Au⁰, larutan berubah dari tidak berwarna menjadi merah muda dalam 30 menit bereaksi yang mengindikasikan terbentuknya AuNPs.

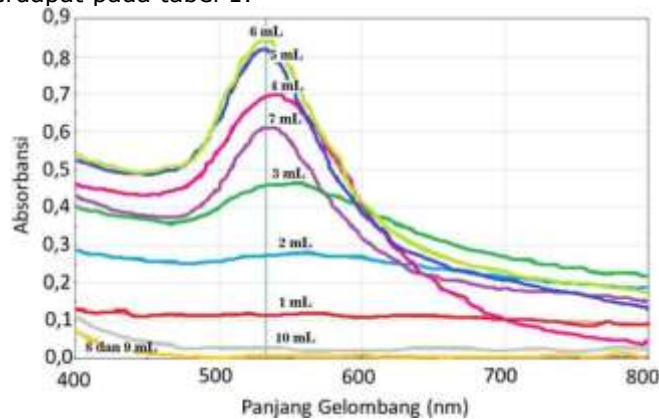




Gambar 1. Gambar IV.11 Citra TEM dari AuNPs

3.2 Pengaruh konsentrasi HAuCl₄

Konsentrasi adalah faktor yang terpenting dalam pembentukan AuNPs. HAuCl₄ 0,294 mM volume 1 mL dan 2 mL belum terbentuk AuNPs ditandai dengan belum terbentuknya puncak SPR. Hal tersebut disebabkan oleh konsentrasi HAuCl₄ dalam larutan masih sangat rendah sehingga Au belum terbentuk ditunjukkan pada gambar 3 Pada volume 3 mL sudah mulai terbentuk AuNPs namun belum optimum terlihat dari bentuk puncak yang melebar dan nilai absorbansi yang masih rendah pada 0,459 terdapat pada tabel 1.



Gambar 2. Spektra UV-Vis AuNPs hasil reaksi 3 mL natrium sitrat 0,340 mM dengan HAuCl₄ 0,294 mM berbagai volume.

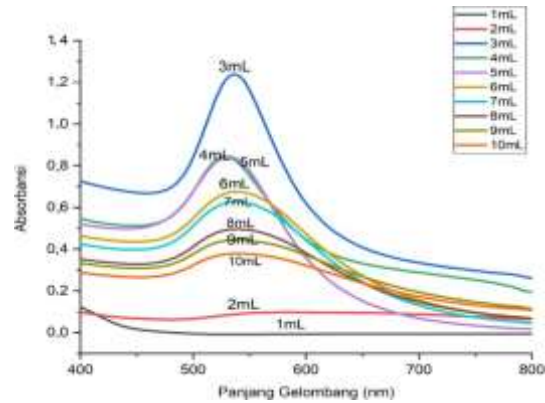
Tabel 1. Nilai absorbansi AuNPs pada λ 533 nm berbagai volume konsentrasi HAuCl₄

Volume HAuCl₄ (mL)	Konsentrasi HAuCl₄ (mM)	Absorbansi pada λ 533 nm
1	0,075	0,117
2	0,119	0,273
3	0,148	0,46
4	0,169	0,693
5	0,185	0,812
6	0,197	0,839
7	0,206	0,611
8	0,214	0,007
9	0,222	0,004
10	0,222	0,025

Pada volume 6 mL HAuCl₄ 0,294 mM mencapai puncak SPR nya dilihat dari nilai absorbansi 0,839 pada panjang gelombang 533 nm yang membentuk puncak secara homogen terlihat dari bentuk puncak yang lebih ramping. Pada volume 8 mL, 9 mL dan 10 mL HAuCl₄ 0,292 mM puncak spektra tidak muncul lagi, hal ini disebabkan kurangnya kelimpahan natrium sitrat untuk mengagregasi Au³⁺ dalam larutan. Hasil penelitian ini membuktikan bahwa pembentukan AuNPs dipengaruhi oleh konsentrasi HAuCl₄. Jika konsentrasi HAuCl₄ terlalu rendah, tidak akan cukup untuk menyediakan Au (III) yang akan direduksi dengan natrium sitrat (Zümreoglu-Karan, 2009).

3.3 Pengaruh Konsentrasi Natrium Nitrat

Pengaruh konsentrasi natrium sitrat ditunjukkan pada hasil spektra UV-Vis pada Gambar 3 dengan mereaksikan 6 mL H_{AuCl}₄ 0,294 mM dengan natrium sitrat 0,340 mM berbagai volume. Kondisi optimum sintesis AuNPs pada volume natrium sitrat sebanyak 3 mL. Volume 1 mL dan 2 mL ketersediaan larutan natrium sitrat tidak cukup untuk mereduksi Au³⁺ menjadi Au⁰ belum terbentuknya AuNPs.



Gambar 3. Spektra UV-Vis AuNPs hasil reaksi 6 mL H_{AuCl}₄ 0,294 mM dengan natrium sitrat 0,340 mM berbagai volume

Gambar. 3 menunjukkan deretan koloid AuNPs pada volume 4 mL dan 5 mL sudah mulai terbentuk namun belum optimal. Hal ini dapat dilihat dari perubahan warna merah menuju abu-abu yang ditandai dengan terbentuknya pita serapan pada Panjang gelombang 530 nm. Pada volume 6, 7, 8, 9, dan 10 mL pembentukan AuNPs mulai menurun secara signifikan sehingga pembentukan AuNPs tidak optimum.



Gambar 4. Perubahan warna AuNPs pada 3 mL natrium sitrat 0,340 mM dengan H_{AuCl}₄ 0,294 mM. Berturut-turut penambahan volume H_{AuCl}₄ 0,294 mM dari kiri ke kanan: 1,2,3,4,5,6,7,8,9

Penambahan natrium sitrat 0,340 mM sebanyak 3 mL menunjukkan puncak spektra SPR tertinggi yang berada pada panjang gelombang 530 nm, yang berarti sintesis AuNPs mengalami kondisi optimum. Dari gambar 3. AuNPs yang memiliki kondisi optimum yaitu AuNPs hasil sintesis menggunakan pereduksi natrium sitrat volume 3 mL dengan absorbansi 0,934 dan panjang gelombang maksimum 538 nm.

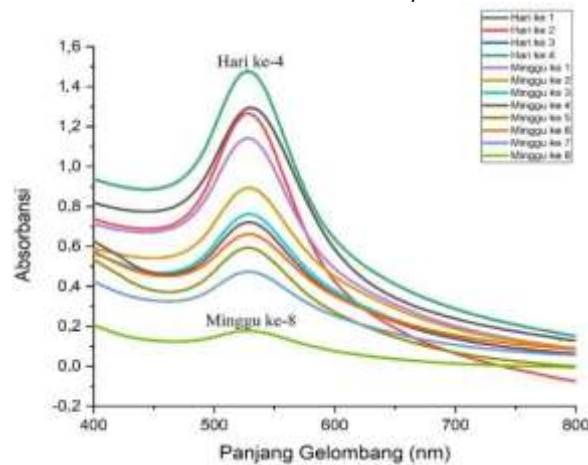
Nilai absorbansi AuNPs pada λ 533 nm berbagai konsentrasi natrium sitrat

Volume natrium sitrat (mL)	Konsentrasi natrium sitrat (mM)	Absorbansi pada λ 538 nm
1	0,049	0,012
2	0,044	-0,006
3	0,039	0,934
4	0,035	0,823
5	0,032	0,746
6	0,029	0,572
7	0,027	0,486
8	0,024	0,375

9	0,023	0,351
10	0,021	0,272

3.4 Kestabilan AuNPs

Kestabilan adalah kemampuan nanopartikel untuk mempertahankan keberadaan maupun ukuran partikel terhadap agregasi. Kestabilan nanopartikel dapat dipertahankan dengan penambahan CA, yang melapisi permukaan nanopartikel akan melindungi nanopartikel dari agregasi yang menyebabkan ukuran nanopartikel menjadi lebih besar. Uji kestabilan dalam penelitian ini dilakukan terhadap AuNPs yang disintesis pada kondisi optimum. AuNPs yang disintesis pada kondisi optimum disimpan hingga 8 minggu untuk mengetahui stabilitasnya. Uji kestabilan telah dilakukan terhadap AuNPs yang disintesis dengan cara menambahkan 6 mL larutan HAuCl₄ 0,294 mM ke dalam 3 mL natrium sitrat 0,34 mM.

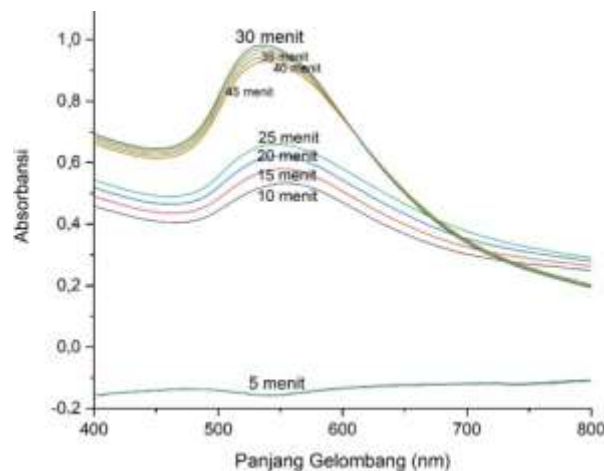


Gambar 5. Spektra UV-Vis AuNPs berbagai waktu penyimpanan

Gambar 5. Pada hari ke-1 sampai hari ke-4 menunjukkan tidak adanya perubahan kestabilan, kemudian dari hari ke hari tidak menunjukkan perubahan yang signifikan hal tersebut menunjukkan AuNPs tidak mengalami agregasi. Stabilitas nanopartikel dapat ditentukan dengan mengamati perubahan intensitas puncak absorbansi. Pergeseran panjang gelombang puncak serapan dan perubahan nilai absorbansi mengindikasikan bahwa nanopartikel emas stabil.

3.5 Pengaruh waktu sintesis AuNPs

Waktu optimum yang diperlukan untuk menghasilkan AuNPs tertandung natrium sitrat ternyata cukup dengan 30-45 menit. Intensitas serapan AuNPs yang dihasilkan pada berbagai variasi waktu pengamatan untuk masing-masing waktu reaksi dengan selang waktu 5 menit dapat dilihat pada Gambar.6



Gambar.6 Spektra UV-Vis AuNPs berbagai waktu sintesis

Pada menit ke-0 hingga menit ke-20 larutan AuNPs belum mengalami perubahan warna ditunjukkan pada Tabel IV.4. Hal ini menandakan bahwa AuNPs belum terbentuk. Pada menit ke-25 warna larutan mulai berubah menjadi merah muda

dan menuju merah dengan sangat cepat pada menit ke-30. Perubahan warna diikuti dengan bertambahnya puncak serapan pada panjang gelombang 530 nm dengan nilai absorbansi yang meningkat pada 0,952.

Nilai absorbansi AuNPs pada λ 530 nm berbagai variasi waktu sintesis

Variasi waktu reaksi (menit)	Absorbansi pada λ 530 nm
5	0,151
10	0,154
15	0,154
20	0,154
25	0,154
30	0,952
35	0,154
40	0,154
45	0,153

Hal tersebut menunjukkan bahwa waktu optimum untuk mensintesis AuNPs pada percobaan adalah 30 menit. Semakin lama waktu pengukuran nilai absorbansi, semakin tinggi nilai absorbansi yang terbaca dengan rentang nilai yang signifikan. Pada penelitian ini diperoleh nilai standar deviasi pada data menit ke-30 sebesar 0,952 yang artinya mempunyai rata-rata nilai optimum.

4. Conclusion

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan sebagai berikut: AuNPs-natrium sitrat telah berhasil di sintesis dengan kondisi optimum pada volume 6 mL H₂AuCl₄ 0,294 mM dan 3 mL natrium sitrat 0,340 mM, waktu reaksi sintesis AuNPs optimum pada menit ke-30.

DAFTAR PUSTAKA

Ahmad, T., Irfan, M., Bustam, M.A., and Bhattacharjee, S., 2016, Effect of Reaction Time on Green Synthesis of Gold Nanoparticles by Using Aqueous Extract of Elaise Guineensis (Oil Palm Leaves), *Procedia Eng.*, 148, 467–472.

Annur, S., Santosa, S.J., and Aprilita, N.H., 2018, PH dependence of size control in gold nanoparticles synthesized at room temperature, *Orient. J. Chem.*, 34, 2305–2312.

Anuradha, J., Abbasi, T., and Abbasi, S.A., 2015, An eco-friendly method of synthesizing gold nanoparticles using an otherwise worthless weed pistia (Pistia stratiotes L.), *J. Adv. Res.*, 6, 711–720.

Boruah, J.S., Kalita, P., Chowdhury, D., and Barthakur, M., 2020, Conjugation of citrate capped gold nanoparticles with gabapentin to use as biosensor, *Mater. Today Proc.*, 46, 6404–6408.

Byrne, L., Barker, J., Pennarun-Thomas, G., Diamond, D., and Edwards, S., 2000, Digital imaging as a detector for generic analytical measurements, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, 19, 517–522.

Cantrell, K., Erenas, M.M., De Orbe-Payá, I., and Capitán-Vallvey, L.F., 2010, Use of the hue parameter of the hue, saturation, value color space as a quantitative analytical parameter for bitonal optical sensors, *Anal. Chem.*, 82, 531–542.

Del Carmen Hurtado-Sánchez, M., Espinosa-Mansilla, A., Rodríguez-Cáceres, M.I., Martín-Tornero, E., and Durán-Merás, I., 2012, Development of a method for the determination of advanced glycation end products precursors by liquid chromatography and its application in human urine samples, *J. Sep. Sci.*, 35, 2575–2584.

- Chang, B.Y., 2012, Smartphone-based chemistry instrumentation: Digitization of colorimetric measurements, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 33, 549–552.
- Chen, J.C., Kumar, A.S., Chung, H.H., Chien, S.H., Kuo, M.C., and Zen, J.M., 2006, An enzymeless electrochemical sensor for the selective determination of creatinine in human urine, *Sensors Actuators, B Chem.*, 115, 473–480.
- Chen, S., Fang, Y.M., Xiao, Q., Li, J., Li, S.B., Chen, H.J., Sun, J.J., and Yang, H.H., 2012, Rapid visual detection of aluminium ion using citrate capped gold nanoparticles, *Analyst*, 137, 2021–2023.
- Cheng, W., Dong, S., and Wang, E., 2003, Synthesis and Self-Assembly of Cetyltrimethylammonium Bromide-Capped Gold Nanoparticles, *Langmuir*, 19, 9434–9439.
- Chi, H., Liu, B., Guan, G., Zhang, Z., and Han, M.Y., 2010, A simple, reliable and sensitive colorimetric visualization of melamine in milk by unmodified gold nanoparticles, *Analyst*, 135, 1070–1075.
- Contreras-Trigo, B., Díaz-García, V., Guzmán-Gutierrez, E., Sanhueza, I., Coelho, P., Godoy, S.E., Torres, S., and Oyarzún, P., 2018, Slight pH fluctuations in the gold nanoparticle synthesis process influence the performance of the citrate reduction method, *Sensors (Switzerland)*, 18.
- Fatimah, I., 2016, Green synthesis of silver nanoparticles using extract of *Parkia speciosa* Hassk pods assisted by microwave irradiation, *J. Adv. Res.*, 7, 961–969.
- Firdaus, M.L., Alwi, W., Trinoveldi, F., Rahayu, I., Rahmidar, L., and Warsito, K., 2014, Determination of Chromium and Iron Using Digital Image-based Colorimetry, *Procedia Environ. Sci.*, 20, 298–304.
- Ghosh, S.K., Pal, A., Kundu, S., Nath, S., and Pal, T., 2004, Fluorescence quenching of 1-methylaminopyrene near gold nanoparticles: Size regime dependence of the small metallic particles, *Chem. Phys. Lett.*, 395, 366–372.
- Guo, S. and Wang, E., 2007, Synthesis and electrochemical applications of gold nanoparticles, *Anal. Chim. Acta*, 598, 181–192.
- Gustavo González, A. and Ángeles Herrador, M., 2007, A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, 26, 227–238.
- Isaacs, S.R., Cutler, E.C., Park, J.S., Lee, T.R., and Shon, Y.S., 2005, Synthesis of tetraoctylammonium-protected gold nanoparticles with improved stability, *Langmuir*, 21, 5689–5692.
- Krut'akov, Y.A., Kudrinskiy, A.A., Olenin, A.Y., and Lisichkin, G. V., 2008, Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects, *Russ. Chem. Rev.*, 77, 233–257.
- Kumar, S., Gandhi, K.S., and Kumar, R., 2007, Modeling of formation of gold nanoparticles by citrate method, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 3128–3136.
- Lee, J.H., Choi, S.U.S., Jang, S.P., and Lee, S.Y., 2012, Production of aqueous spherical gold nanoparticles using conventional ultrasonic bath, *Nanoscale Res. Lett.*, 7, 1–7.
- Leiva, A., Bonard, S., Pino, M., Saldías, C., Kortaberria, G., and Radić, D., 2015, Improving the performance of chitosan in the synthesis and stabilization of gold nanoparticles, *Eur. Polym. J.*, 68, 419–431.
- Lin, C., Tao, K., Hua, D., Ma, Z., and Zhou, S., 2013, Size effect of gold nanoparticles in catalytic reduction of p-nitrophenol with NaBH₄, *Molecules*, 18, 12609–12620.
- Lu, L., Zhang, J., and Yang, X., 2013, Simple and selective colorimetric detection of hypochlorite based on anti-aggregation of gold nanoparticles, *Sensors Actuators, B Chem.*, 184, 189–195.

- Malikova, N., Pastoriza-Santos, I., Schierhorn, M., Kotov, N.A., and Liz-Marzán, L.M., 2002, Layer-by-layer assembled mixed spherical and planar gold nanoparticles: Control of interparticle interactions, *Langmuir*, 18, 3694–3697.
- Polte, J., Ahner, T.T., Delissen, F., Sokolov, S., Emmerling, F., Thünemann, A.F., and Kraehnert, R., 2010, Mechanism of Gold Nanoparticle Formation Citrate Synthesis, 1296–1301.
- Philip, D., 2008, Synthesis and spectroscopic characterization of gold nanoparticles, Pinto, V. V., Ferreira, M.J., Silva, R., Santos, H.A., Silva, F., dan Pereira, C.M., 2010, Long Time Effect on the Stability of Silver Nanoparticles in Aqueous Medium: Effect of the synthesis and Storage Conditions, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 364, 19–25.
- Qin, L., Zeng, G., Lai, C., Huang, D., Xu, P., Zhang, C., Cheng M., Liu X., Liu S., Li B., dan Yi H., 2018, “Gold Rush” in Modern Science: Fabrication Strategies and Typical Advanced Applications of Gold Nanoparticles in Sensing, *Coord. Chem. Rev.*, 359, 1–31.
- Rajathi, 2012, Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Biosynthesis of antibacterial gold nanoparticles using brown alga , *Stoechospermum marginatum* (kützing), *Spectrochim. ACTA PART A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 99, 166–173.
- Reinstein, D.Z., Archer, T.J., Silverman, R.H., and Coleman, D.J., 2006, Accuracy, repeatability, and reproducibility of Artemis very high-frequency digitalultrasound arc-scan lateral dimension measurements, *J. Cataract Refract. Surg.*, 32, 1799–1802.
- Seol, S.K., Kim, D., Jung, S., and Hwu, Y., 2011, Microwave synthesis of gold nanoparticles: Effect of applied microwave power and solution pH, *Mater. Chem.Phys.*, 131, 331–335.
- Shaikh, R., Memon, N., Solangi, A.R., Shaikh, H.I., Agheem, M.H., Ali, S.A., Shah, M.R., dan Kandhro, A., 2017, 2,3-Pyridine Dicarboxylic Acid Functionalized Gold Nanoparticles: Insight Into Experimental Conditions for Cr³⁺ Sensing, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 173, 241–250.
- Sharma, P., Semwal, V., and Gupta, B.D., 2019, Highly sensitive and selectivelocalized surface plasmon resonance biosensor for detecting glutamate realized on optical fiber substrate using gold nanoparticles, *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.*, 37, 100730.
- Singh, A.K., Tiwari, R., Singh, V.K., Singh, P., Khadim, S.R., Singh, U., Laxmi, Srivastava, V., Hasan, S.H., and Asthana, R.K., 2019, Green synthesis of gold nanoparticles from *Dunaliella salina*, its characterization and in vitro anticancer activity on breast cancer cell line, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, 51, 164–176.
- Turkevich, J., Stevenson, P.C., and Hillier, J., 1951, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discuss. Faraday Soc.*, 11, 55–75.
- Tyagi, H., Kushwaha, A., Kumar, A., and Aslam, M., 2011, PH-dependent synthesis of stabilized gold nanoparticles using ascorbic acid, *Int. J. Nanosci.*, 10, 857–860.
- Wang, Y., Li, Y.S., Zhang, Z., dan An, D., 2003, Surface-enhanced Raman Scattering of Some Water Insoluble Drugs in Silver Hydrosols, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 59, 589–594
- Yan, Y., Chen, K. Bin, Li, H.R., Hong, W., Hu, X. Bin, and Xu, Z., 2014, Capping effect of reducing agents and surfactants in synthesizing silver nanoplates, *Trans.Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, 24, 3732–3738.
- Yoshimura, N., Sabir, A., Kubo, T., Lin, P.J.P., Clouse, M.E., and Hatabu, H., 2006, Correlation between image noise and body weight in coronary CTA with 16-rowMDCT, *Acad. Radiol.*, 13, 324–328.
- Zahran, M.K., Ahmed, H.B., and El-Rafie, M.H., 2014, Alginate mediate for synthesis controllable sized AgNPs, *Carbohydr. Polym.*, 111, 10–17.

- Zha, J., Dong, C., Wang, X., Zhang, X., Xiao, X., and Yang, X., 2017, Green synthesis and characterization of monodisperse gold nanoparticles using Ginkgo Biloba leaf extract, *Optik (Stuttg)*, 144, 511–521.
- Zhao, P., Li, N., and Astruc, D., 2013, State of the art in gold nanoparticle synthesis, *Coord. Chem. Rev.*, 257, 638–665.
- Zümreoglu-Karan, B., 2009, A rationale on the role of intermediate Au(III)-vitamin C complexation in the production of gold nanoparticles, *J. Nanoparticle Res.*, 11, 1099–1105.