



PEMBUATAN DAN OPTIMASI SENSOR WARNA LOGAM BESI TERLARUT DALAM AIR DENGAN MATRIKS KARAGENAN

Fabrication dan optimization color sensor of iron in water with carrageenan matrix

Nindita Clourisa Amaris Susanto^{1*}, Mudasir², Dwi Siswanta²

¹Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Jambi, Jl. Lintas Jambi-Muara Bulian Km. 15, Mendalo Darat, Jambi Luar Kota, Jambi 36122

²Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Sekip Utasa BLS 21 Depok, Sleman, Yogyakarta 55281

*Email : ninditaclourisa@unja.ac.id

Received : 21 Juni 2020; Accepted : 14 Juli 2020; Publish : Juli 2020

Abstrak

Karagenan merupakan polimer alam anionik yang mempunyai sifat hidrogel. Kemampuan tersebut memberikan kemungkinan karagenan dijadikan matriks untuk sensor logam besi di dalam air. Sensor logam besi diukur sebagai ion Fe^{2+} . Ion Fe^{2+} mempunyai kemampuan membentuk kompleks stabil dengan 1,10-fenantrolin dan memberikan warna jingga. Dalam Pengembangan sensor warna didasarkan pada imobilisasi gugus kromofor pada material pendukung. Oleh karena itu pada penelitian dilakukan pembuatan sensor warna dengan gugus kromofor kompleks Fe^{2+} dengan 1,10-fenantrolin di dalam matriks karagenan. Matriks dibuat dalam bentuk *beads* kemudian dilakukan optimasi untuk panjang gelombang, 1,10-fenantrolin yang diimobilisasi, pH dan waktu kestabilan perubahan warna. Hasil penelitian diperoleh modifikasi matriks dalam bentuk *beads* campuran karagenan kappa dan iota sehingga menghasilkan sensor warna tanpa pelindian. Hasil sensor warna divisualisasi dengan mata dan spektrofotometer UV-Vis. Perubahan warna sensor warna dari putih gading menjadi jingga kemerahan. Kondisi optimum yang diperoleh dari penelitian meliputi panjang gelombang maksimum 510 nm, konsentrasi 1,10-fenantrolin yang diimobilisasi 3000 mg L^{-1} volume total larutan pembuat *beads*, pH larutan besi adalah 2, dan waktu kompleksasi 15 menit.

Kata kunci : sensor warna, karagenan, besi, optimasi, matriks

Abstract

Carrageenan is an anionic natural polymer which has hydrogel properties. This capability provides the possibility of carrageenan as matrix for sensors of metal in water. Iron metal sensor are measured as Fe^{2+} . It is making stable complex to 1,10-phenanthroline and the color is orange. The development of color sensor is based on the immobilization of chromophore groups in supporting material. The research obtained modification of matrix by mixture kappa and iota carrageenan *beads* to produce color sensor without leaching. Beads carrageenan optimized for wavelength, concentration of 1,10-phenanthroline, pH and stability time of color change. The color sensor visualized by naked-eyes and UV-Vis spectrophotometer. Color change of sensor showed ivory to orange red. The optimum conditions obtained a maximum wavelength of 510 nm, phenanthroline concentration, the pH of iron solution was 2, and a complexation stable sensor was 15 minutes.

Keyword : color sensor, carrageenan, iron, optimization, matrix

PENDAHULUAN

Besi dalam air terlarut sebagai Fe^{2+} (ferro) dan Fe^{3+} (ferri). Konsentrasi besi terlarut dalam air yang diperbolehkan tidak boleh lebih dari 1,0 mg L^{-1} . Jika melebihi batas

tersebut dapat menyebabkan gangguan fisik pada air seperti warna, bau dan rasa. Dalam bidang kesehatan, zat besi dalam dosis besar pada manusia bersifat toksik karena konsumsi berlebih dapat menyebabkan peningkatan



feritirin dan hemosiderin yang menyebabkan hemokromatosis.

Beberapa metode yang telah digunakan untuk menentukan logam antara lain spektroskopi serapan atom (SSA) [16], *inductively coupled plasma-optical emission spectrometry* (ICP-OES) [3], *inductively coupled plasma-mass spectrometry* (ICP-MS) [8]. Identifikasi dan analisis kuantitatif ion logam menggunakan metode-metode tersebut memerlukan instrumen mahal dan tenaga terlatih untuk melakukan analisis sampel. Terdapat beberapa metode yang relatif lebih murah seperti voltametri [6], potensiometri [18]. Metode tersebut digunakan untuk deteksi logam dan kuantifikasi, tetapi membutuhkan waktu yang lebih panjang ketika memerlukan pengujian sampel dalam jumlah banyak dan umumnya tidak bisa diterapkan secara langsung di lokasi. Oleh karena itu, diperlukan metode identifikasi semikuantitatif atau kualitatif yang lebih sederhana melalui sensor.

Sensor untuk logam dapat memberikan prosedur yang murah, sederhana, cepat dan mudah dalam pemantauan harian secara rutin [5]. Visualisasi hasil sensor warna yang didasarkan pada perubahan warna yang terjadi menggunakan mata atau spektrofotometer UV-Vis [15]. Beberapa laporan mengenai sensor warna logam antara lain Deteksi kolorimetri Fe^{2+} dengan mengimobilisasi agen pengompleks 2-(2'-piridil)imidazol (PIMH) dalam serat nano polivinilbenzil klorida (PVBC) [11]. Sensor logam menggunakan nanofiber [17]. Proses fabrikasi serat nano rumit dan relatif mahal. Sensor warna ion merkuri di dalam air menggunakan membran sebagai pengikat dithizon melalui gugus kromofornya [2]. Sensor warna Cu(II) dan Fe(III) menggunakan membran hidrogel poli asam aspartat [19].

Berdasarkan penelitian tersebut menunjukkan bahwa material pendukung yang digunakan yaitu polimer sintetik dan

membutuhkan agen pengompleks yang spesifik untuk masing – masing logam. Polimer sintetik membutuhkan proses sintesis yang rumit, menghasilkan limbah sisa sintesis dan mahal serta dapat menyebabkan pencemaran lingkungan jika membran habis pakai tidak dibuang secara tepat karena tidak dapat terurai secara hayati. Karagenan merupakan polisakarida alami dari rumput laut yang mempunyai sifat dapat membentuk hidrogel, murah, dapat terurai secara hayati dan tidak toksik [12]. Karagenan merupakan polisakarida anionik ester sulfat yang larut di dalam air dan diperoleh dari ekstraksi alga merah. Karagenan komersial terdapat dalam 3 jenis utama yaitu jenis kappa, iota, dan lambdakaragenan. Reaktivitas kimia karagenan ditunjukkan dengan adanya gugus ester sulfat yang sangat anionik disetiap unit disakarida karagenan dan berkontribusi memberikan sifat hidrofilik [10].

Sifat optik dari ion logam dapat dengan mudah diamati dengan pembentukan kompleks [11]. Kompleks yang terbentuk antara ion logam dengan agen pengompleksnya dapat memberikan warna yang spesifik. Besi dalam bentuk ion Fe^{2+} mempunyai afinitas terhadap ligan yang mengandung amina seperti 1,10-fenantrolin sedangkan Fe^{3+} tidak [13]. Kompleks kation antara Fe^{2+} dengan 1,10-fenantrolin memberikan warna merah jingga dan stabilitas kompleks tinggi [7]. Pengembangan sensor warna didasarkan pada imobilisasi gugus kromofor pada material pendukung [4]. Oleh karena itu pada penelitian ini dilakukan pemanfaatan gugus anionik ester sulfat sebagai matriks atau material pendukung agar dapat mengimobilisasi kompleks kationik sehingga sensor warna tidak mengalami pelindian dan optimasi kondisi sensor.

METODE

Bahan-bahan yang dipergunakan dalam penelitian ini adalah bahan-bahan kimia



dengan kualitas pro analisis (p.a) produksi Merck meliputi $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ (1,10-fenantrolin monohidrat), $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (ferro amonium sulfat heksahidrat), akuabides (Laboratorium Pusat Pangan dan Gizi (PAU) Universitas Gadjah Mada), iota karagenan, kappa karagenan dan lambda karagenan (IPB).

Penelitian ini dimulai dengan persiapan karagenan yang terdiri dari jenis kappa, iota dan lambda karagenan sebagai matriks untuk imobilisasi, karagenan dibuat dalam bentuk *beads* untuk mendapatkan sensor tanpa pelindian, *beads* karagenan dikarakterisasi dengan spektrofotometer inframerah. Penentuan kondisi optimum yang mempengaruhi sensor warna logam Fe yang dideteksi sebagai Fe^{2+} . Data hasil optimasi diperoleh melalui spektrofotometer UV-Vis dan secara visual. Kondisi optimum meliputi penentuan panjang gelombang, konsentrasi optimal agen terimobilisasi (1,10-fenantrolin), pH, waktu kestabilan sensor.

Pembuatan Bentuk Matrik Karagenan

Karagenan jenis kappa dan iota dilarutkan ke dalam 100 mL akuabides pada suhu $\pm 80^\circ C$ dan diaduk selama 2 jam. Larutan karagenan dimasukkan ke dalam semprit untuk membentuk *beads* yang diteteskan ke dalam larutan pencetak yaitu campuran larutan KCl dan larutan $CaCl_2$ dengan perbandingan 2:1.

Karakterisasi *Beads* Karagenan

Beads dikarakterisasi dengan spektrofotometer inframerah pada bilangan gelombang 4000-500 cm^{-1} . *Beads* dikeringkan di udara terbuka sebelum dikarakterisasi. Karakterisasi dilakukan pada *beads* sebelum dan setelah proses sensor warna.

Penentuan Panjang Gelombang Maksimum

Larutan Fe^{2+} disiapkan dengan konsentrasi 3, 5 dan 10 $mg L^{-1}$ kemudian 10

beads dimasukkan ke dalam masing-masing konsentrasi larutan Fe^{2+} hingga *beads* mengalami perubahan warna. Kemudian *beads* dipisahkan dari larutan Fe^{2+} dan absorbansi *beads* diukur pada panjang gelombang antara 450-550 nm menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

Optimasi Konsentrasi Agen Terimobilisasi 1,10-fenantrolin

Fenantrolin diimobilisasi dalam matriks karagenan dengan variasi konsentrasi 1,10-fenantrolin yaitu 1000, 2000, 3000, 4000 dan 5000 $mg L^{-1}$ dalam volume total larutan untuk pembuatan *beads*. Larutan Fe^{2+} disiapkan pada konsentrasi 2, 5 dan 10 $mg L^{-1}$. Sepuluh *beads* dari masing-masing variasi konsentrasi 1,10-fenantrolin dimasukkan ke dalam larutan Fe^{2+} hingga *beads* berubah warna. *Beads* dipisahkan dari larutan Fe^{2+} dan divisualisasi dengan mata yang ditunjukkan dengan gambar. *Beads* diukur absorbansi dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum.

Optimasi pH

Larutan Fe^{2+} 5 $mg L^{-1}$ disiapkan dan dibuat dengan variasi pH 2 hingga 6 dengan menggunakan pH buffer. Sepuluh *beads* dengan konsentrasi 1,10-fenantrolin optimum dimasukkan ke dalam larutan Fe^{2+} 5 $mg L^{-1}$ dengan variasi pH 2 sampai 6 hingga *beads* berubah warna. Selanjutnya *beads* dipisahkan dari larutan Fe^{2+} dan divisualisasi dengan mata yang ditunjukkan dengan gambar. *Beads* diukur absorbansi dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum.

Optimasi Waktu Kestabilan Sensor

Penentuan waktu optimal kestabilan sensor dilakukan dengan mempersiapkan larutan Fe^{2+} 5 dan 10 $mg L^{-1}$ pada pH optimum. Satu *bead*



dimasukkan ke dalam kuvet yang berisi larutan Fe^{2+} . *Beads* diukur waktu optimal deteksi kolorimetri dengan spektrofotometer UV-Vis selama 30 menit dengan selang waktu 3 menit.

(a) (b) (c)

Gambar 1 *Beads* (a) kappa karagenan; (b) iota karagenan; (c) kappa dan iota karagenan pada imobilisasi 1,10-fenantrolin 3000 mg L^{-1} volume total larutan pembuat *beads* dan konsentrasi larutan Fe^{2+} 10 mg L^{-1}

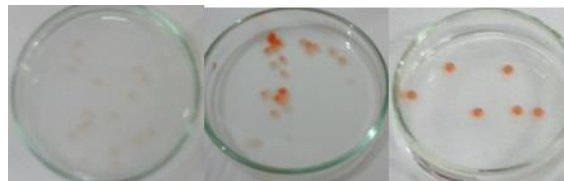
HASIL DAN PEMBAHASAN

Sensor Warna Logam Besi dengan Matriks Karagenan

Pembuatan sensor warna logam Fe dengan mengimobilisasi gugus kromofor ke dalam matriks. Ion Fe^{2+} dapat membentuk kompleks berwarna merah jingga dengan 1,10-fenantrolin. Oleh karena itu deteksi yang didasarkan pada warna untuk Fe diukur sebagai Fe^{2+} yang dapat menunjukkan perubahan warna di dalam *beads* dengan imobilisasi 1,10-fenantrolin. Matriks karagenan dimodifikasi dalam bentuk bead karena *bead* mempunyai luas permukaan besar yang dapat meningkatkan sensitivitas terhadap suatu interaksi. Selain itu kemampuan dari karagenan dalam membentuk gel.

Karagenan yang terdiri dari 3 jenis yaitu kappa, iota dan lambda mempunyai kemampuan membentuk gel yang berbeda. Semakin sedikit gugus anionik ester sulfat maka viskositas larutan karagenan semakin kecil, tetapi konsistensi gel semakin meningkat. Lambda tidak dapat membentuk gel. Kappa karagenan mempunyai sifat gel yang kaku, kuat dan mudah pecah ditandai dengan tingkat sineresis (kemudahan gel mengkerut) yang tinggi selama penyimpanan. Iota karagenan tidak mudah sineresis, tetapi sifat gel lemah (Ledlein and Sisson, 2011). Kombinasi iota dan kappa karagenan dapat meningkatkan elastisitas gel dan mencegah

sineresis. Hal tersebut ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1 menunjukkan semakin banyak kemungkinan gugus anionik dalam *beads* maka intensitas warna pada *beads* lebih tinggi. Hal tersebut dapat dipengaruhi adanya gaya elektrostatis antara anionik ester sulfat pada karagenan dengan kompleks kationik yang terbentuk dalam *beads* sehingga kompleks terikat di dalam *beads*. *Beads* campuran kappa dan iota menghasilkan sensor warna logam besi tanpa pelindian dan menunjukkan intensitas warna.

Karakterisasi *Beads* Karagenan

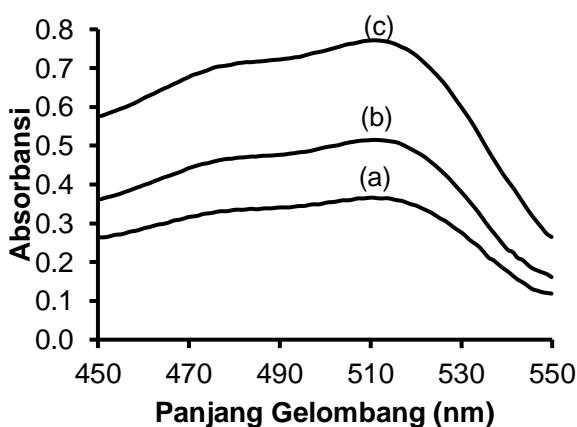
Spektra inframerah *beads* campuran kappa dan iota karagenan sebelum digunakan untuk deteksi kolorimetri Fe tidak terdapat pergeseran atau perubahan posisi daerah bilangan gelombang gugus fungsi karagenin. Spektra inframerah pada *beads* dengan imobilisasi 1,10-fenantrolin setelah digunakan untuk deteksi kolorimetri Fe menunjukkan terjadi perubahan daerah serapan dari $\text{S}=\text{O}$ pada ester sulfat dari 1258 cm^{-1} menjadi 1234 cm^{-1} . Hal tersebut dapat disebabkan adanya interaksi elektrostatis antara kompleks kationik yang terbentuk antara Fe^{2+} dan 1,10-fenantrolin dengan anionik ester sulfat pada karagenin. Perubahan daerah serapan $\text{S}=\text{O}$ pada ester sulfat juga ditemukan pada interaksi elektrostatis antara anionik ester sulfat pada karagenin yang bermuatan negatif dengan ammonium pada kitosan yang bermuatan positif yaitu dari 1261 cm^{-1} menjadi 1249 cm^{-1} [9].

Panjang Gelombang Maksimum



Panjang gelombang maksimum diperoleh dari *scanning beads* yang terlebih dahulu *beads* dimasukkan ke dalam larutan Fe^{2+} pada konsentrasi 3, 5 dan 10 mg L^{-1} sehingga terjadi perubahan warna pada *beads*. *Beads* yang telah mengalami perubahan warna yang digunakan untuk optimasi panjang gelombang maksimum. *Scanning beads* dilakukan pada panjang gelombang visibel yaitu pada daerah 450-550 nm. Kurva penentuan panjang gelombang maksimum ditunjukkan pada Gambar 2.

Gambar 2 menunjukkan *beads* berwarna jingga kemerahan dari kompleks $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ mempunyai panjang gelombang maksimum sebesar 510 nm. Panjang gelombang maksimum yang diperoleh berguna untuk meminimalkan atau menghindari gangguan yang mungkin dapat ditimbulkan dari senyawa atau logam lain. Senyawa kompleks mampu menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu yang spesifik. Hasil panjang gelombang yang diperoleh seperti yang terdapat pada beberapa penelitian tentang kompleks $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ yaitu sebesar 510 nm dalam kondisi larutan [14], 515 nm dalam bentuk membran [7].

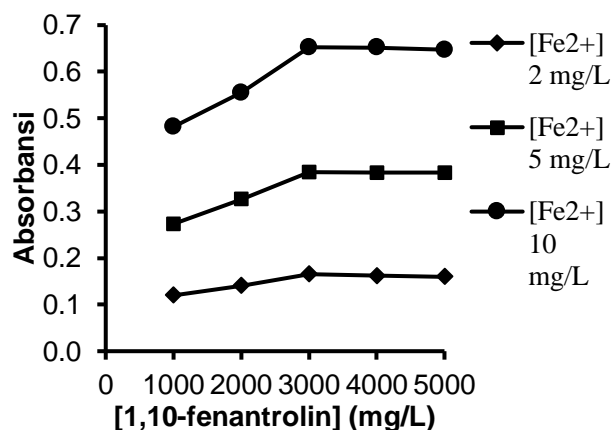


Gambar 2 Kurva penentuan panjang gelombang maksimum pada konsentrasi Fe^{2+} (a) 3 mg L^{-1} (b) 5 mg L^{-1} (c) 10 mg L^{-1}

Konsentrasi Optimum Imobilisasi 1,10-fenantrolin

Optimasi konsentrasi 1,10-fenantrolin di dalam *beads* bertujuan untuk memperoleh intensitas warna maksimum dalam *beads*. Perubahan warna di dalam *beads* diperoleh dari interaksi antara Fe^{2+} dengan 1,10-fenantrolin yang menghasilkan kompleks $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ berwarna merah jingga. Kandungan 1,10-fenantrolin pada variasi fenantrolin 1000, 2000, 3000, 4000 dan 5000 mg L^{-1} . setiap gram *beads* yang terbentuk masing-masing sebesar 3,82, 7,64, 11,46, 15,27 dan 19,10 mg g^{-1} . *Beads* dari masing-masing variasi konsentrasi 1,10-fenantrolin dimasukkan ke dalam larutan Fe^{2+} dengan konsentrasi 2, 5 dan 10 mg L^{-1} hingga *beads* berubah warna. *Beads* yang telah berubah warna dipisahkan dari larutan dan diukur absorbansinya dengan Spektrofotometer UV-Vis ditunjukkan Gambar 3.

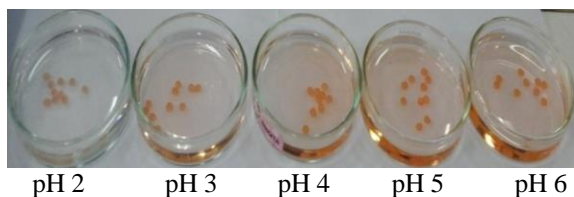
Konsentrasi optimum 1,10-fenantrolin yang diimobilisasi ke dalam *beads* dapat ditunjukkan pada Gambar 3 melalui nilai absorbansi spektrofotometer UV-Vis. Hasil menunjukkan konsentrasi optimum 1,10-fenantrolin yang diimobilisasi di dalam *beads* adalah 11,46 mg g^{-1} . Pada 1,10-fenantrolin 15,27 mg g^{-1} dan 19,10 mg g^{-1} mempunyai visual warna yang sama dengan 1,10-fenantrolin 11,46 mg g^{-1} . Hal tersebut menunjukkan *beads* mempunyai kapasitas optimum untuk menampung kompleks yang terbentuk. *Beads* dari campuran kappa dan iota karagenan mengandung gugus fungsional yang memberikan interaksi elektrostatis dengan kompleks kation $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$. Kapasitas kemampuan menampung interaksi tergantung dari jumlah gugus yang ada dalam *beads* yaitu anionik sulfat ester pada karagenan.



Gambar 3 Kurva absorbansi versus konsentrasi 1,10-fenantrolin di dalam *beads* pada larutan Fe²⁺ 2, 5 dan 10 m L⁻¹

pH Optimum Larutan Besi

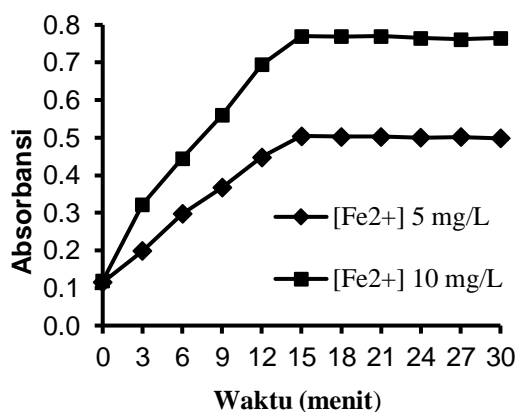
Kondisi pH larutan ion Fe²⁺ mempengaruhi pembentukan kompleks Fe²⁺ dengan 1,10-fenantrolin. Warna kompleks [Fe(phen)₃]²⁺ terbentuk stabil pada rentang pH 2-9 [1]. Pada penelitian ini rentang pH larutan ion Fe²⁺ yang digunakan untuk optimasi yaitu pH 2-6 dan pada konsentrasi larutan Fe²⁺ yang digunakan 5 mg L⁻¹. Pada suasana basa kompetisi Fe²⁺ dengan OH⁻ menyebabkan kompleks [Fe(phen)₃]²⁺ yang terbentuk kurang optimum dibandingkan pada suasana asam. Ion Fe²⁺ dapat bereaksi dengan OH⁻ menghasilkan endapan Fe(OH)₂ yang dapat menghalangi terbentuknya kompleks [Fe(phen)₃]²⁺. Optimasi pH larutan ion Fe²⁺ ditunjukkan pada Gambar 4. Hasil optimasi pH larutan ion Fe²⁺ diperoleh pada pH 2 karena *beads* mengalami pelindian pada pH 3 hingga 6.



Gambar 4 *Beads* di dalam larutan ion Fe²⁺ pada variasi pH 2, 3,4,5, dan 6

Waktu Kestabilan Sensor

Kompleks Fe²⁺ dengan 1,10-fenantrolin memberikan warna merah jingga yang mempunyai stabilitas tinggi. Pengujian waktu optimum pembentukan kompleks di dalam *beads* dengan menggunakan spektrofotometer dan hasilnya dapat ditunjukkan pada Gambar 5. Waktu pembentukan kompleks diukur hingga 30 menit dan nilai absorbansi terukur setiap 3 menit.



Gambar 5 Waktu Kestabilan Sensor

Gambar 5 menunjukkan waktu dengan absorbansi maksimum yaitu 15 menit dan stabil hingga 30 menit. Hal tersebut menunjukkan intensitas maksimum warna pada *beads* yaitu 15 menit. Data nilai absorbansi ditunjukkan pada Lampiran 8. Kestabilan warna kompleks di dalam *beads* menunjukkan adanya interaksi elektrostatis antara gugus anionik di dalam *beads* dengan kompleks kationik. Hasil yang diperoleh sama dengan waktu kompleks [Fe(phen)₃]²⁺ di dalam bentuk membran dari polimer sintetik yaitu 15 menit [7].

KESIMPULAN

Karagenan dapat digunakan sebagai matriks dalam sensor warna logam besi di dalam air. Matriks karagenan dari jenis kappa dan iota yang dapat digunakan untuk



menghasilkan sensor warna tanpa pelindian. Hal tersebut disebabkan karagenan mempunyai gugus anionik yang dapat menahan kompleks kationik di dalamnya. Matriks dibuat dalam bentuk *beads* dengan memanfaatkan sifat hidrogel dari karagenan kappa dan iota, sedangkan jenis lambda tidak.

Bentuk *beads* mempunyai luas permukaan besar yang dapat meningkatkan sensitivitas terhadap suatu interaksi serta mudah dan murah dalam pembentukannya. Campuran karagenan kappa dan iota dapat dijadikan matriks dalam sensor warna logam besi sebagai pengimobilisasi 1,10-fenantrolin. Hasil optimasi kondisi pada *beads* memberikan sensor warna yang optimum pada panjang gelombang 510 nm, konsentrasi 1,10-fenantrolin yang diimobilisasi 3000 mg L⁻¹ volume total larutan pembuat *beads*, pH larutan besi adalah 2 dan waktu kompleksasi 15 menit.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Adhikamsetty, R. K., Gollapalli, N. R., & Jonnalagadda, S. B. (2008). Complexation kinetics of Fe²⁺ with 1,10-phenanthroline forming ferriion in acidic solutions. In *International Journal of Chemical Kinetics* (Vol. 40, Issue 8, pp. 515–523).
<https://doi.org/10.1002/kin.20336>
- [2] Azmi, N. A., Ahmad, S. H., & Low, S. C. (2018). Detection of mercury ions in water using a membrane-based colorimetric sensor. *RSC Advances*, 8(1), 251–261.
<https://doi.org/10.1039/c7ra11450h>
- [3] Chochorek, A., Bobrowski, A., Kiralyova, Z., & Mocak, J. (2010). *ICP-OES Determination of Select Metals in Surface Water – a Metrological Study*. 19(1), 59–64.
- [4] Dragan, E. S., Felicia, D., Loghin, A., & Cocarta, A. I. (2014). *E ffi cient Sorption of Cu 2 + by Composite Chelating Sorbents Based on Potato Starch- graft - Polyamidoxime Embedded in Chitosan Beads*.
- [5] Huang, X., Hao, Y., Wu, H., Guo, Q., Guo, L., Wang, J., Zhong, L., Lin, T., Fu, F., & Chen, G. (2014). Sensors and Actuators B : Chemical Magnetic beads based colorimetric detection of mercuric ion. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 191, 600–604.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.10.025>
- [6] Kologo, S., Eyraud, M., Bonou, L., Vacandio, F., & Massiani, Y. (2007). Voltametry and EQCM study of copper oxidation in acidic solution in presence of chloride ions. In *Electrochimica Acta* (Vol. 52, Issue 9, pp. 3105–3113).
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.09.052>
- [7] Kumar, S. A., Thakur, N., Parab, H. J., Pandey, S. P., Shinde, R. N., Pandey, A. K., Kumar, S. D., & Reddy, A. V. R. (2014). Analytica Chimica Acta A visual strip sensor for determination of iron. *Analytica Chimica Acta*, 851, 87–94.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.08.047>
- [8] Lagerström, M. E., Field, M. P., Séguret, M., Fischer, L., Hann, S., & Sherrell, R. M. (2013). Automated on-line flow-injection ICP-MS determination of trace metals (Mn , Fe , Co , Ni , Cu and Zn) in open ocean seawater : Application to the GEOTRACES program. *Marine Chemistry*, 155, 71–80.
<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.06.001>
- [9] Li, C., Hein, S., & Wang, K. (2013). Chitosan-Carrageenan Polyelectrolyte Complex for the Delivery of Protein Drugs. *ISRN Biomaterials*, 2013, 1–6.
<https://doi.org/10.5402/2013/629807>
- [10] Necas, J., & Bartosikova, L. (2013). *Carrageenan : a review*. 2013(4), 187–205.



- [11] Ondigo, D. A., Tshentu, Z. R., & Torto, N. (2013). Analytica Chimica Acta Electrospun nanofiber based colorimetric probe for rapid detection of Fe²⁺ in water. *Analytica Chimica Acta*, 804, 228–234.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.09.051>
- [12] Popa, E. G., Gomes, M. E., & Reis, R. L. (2011). *Cell Delivery Systems Using Alginate – Carrageenan Hydrogel Beads and Fibers for Regenerative Medicine Applications*.
- [13] Rajendraprasad, N., & Basavaiah, K. (2010). *Highly Sensitive Spectrophotometric Determination of Olanzapine Using Cerium (IV) and Iron (II) Complexes of 1 , 10 Phenanthroline and 2 , 2 ' Bipyridyl I*. 65(5), 482–488.
<https://doi.org/10.1134/S1061934810050084>
- [14] Sari, N., & Sugiarso, D. (2015). Studi Gangguan Mg(II) dalam Analisa Besi(II) dengan Pengompleks O-1,10-fenantrolin Menggunakan Spektrofotometri UV-Vis. In *Jurnal Sains dan Seni ITS* (Vol. 4, Issue 1, pp. 8–12).
- [15] Sharif, T., Niaz, A., Najeeb, M., Zaman, M. I., Ihsan, M., & Sirajuddin. (2015). Isonicotinic acid hydrazide-based silver nanoparticles as simple colorimetric sensor for the detection of Cr³⁺. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 216, 402–408.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.043>
- [16] Tautkus, S., Steponeniene, L., & Kazlauskas, R. (2006). *Determination of iron in natural and mineral waters by flame atomic absorption spectrometry*. 69(5), 393–402.
- [17] Terra, I. A. A., Mercante, L. A., Andre, R. S., & Correa, D. S. (2017). Fluorescent and colorimetric electrospun nanofibers for heavy-metal sensing. In *Biosensors* (Vol. 7, Issue 4).
<https://doi.org/10.3390/bios7040061>
- [18] Woźnica, E., Wójcik, M. M., Wojciechowski, M., Mieczkowski, J., Bulska, E., Maksymiuk, K., & Michalska, A. (2012). Dithizone modified gold nanoparticles films for potentiometric sensing. In *Analytical Chemistry* (Vol. 84, Issue 10, pp. 4437–4442). <https://doi.org/10.1021/ac300155f>
- [19] Zhang, C., Li, H., Yu, Q., Jia, L., & Wan, L. Y. (2019). Poly(aspartic acid) Electrospun Nanofiber Hydrogel Membrane-Based Reusable Colorimetric Sensor for Cu(II) and Fe(III) Detection. *ACS Omega*.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02109>