

PROSIDING **SEMINAR** **KEBANGSAAN** **SAINS, TEKNOLOGI & SAINS SOSIAL**

27 ~ 28 MEI 2002

HOTEL VISTANA, KUANTAN, PAHANG

Anjuran :



Universiti Teknologi MARA
Cawangan Pahang

Dengan Kerjasama



Kerajaan
Negeri Pahang Darul Makmur

JILID 1



MENGGAKI POTENSI KOMPLEKS ERIOCHROM CYANINE-R-ALUMINIUM (ECR-AI) DAN CHROMAZUROL S-ALUMINIUM (CAS-AI) SEBAGAI FASA REAGEN DALAM PEMBINAAN PENDERIA ION FLUORIDA BERASASKAN GENTIAN OPTIK.

CHE FARIDAH OSMAN, MUSA AHMAD DAN MOHD. JAMALUDDIN DAUD
Universiti Teknologi MARA Cawangan Perlis, Kampus Arau, Perlis.

ABSTRAK

Di dalam kajian ini, pencirian awal bagi tindak balas larutan kompleks reagen eriochrom cyanine-R-aluminium (ECR-AI) dan chromazurol S-aluminium (CAS-AI) dengan ion fluorida telah dijalankan dengan menggunakan alat Spektrofotometer Ultralembayung- Nampak. Hasil analisis ke atas spektrum serapan menunjukkan bahawa kedua-dua kompleks reagen tersebut dapat mengesan kehadiran ion fluorida dengan baik. Kajian lain seperti pengoptimuman pH, graf kalibrasi dan kebolehulangan turut dilakukan ke atas kedua-dua larutan kompleks reagen. Penyediaan fasa reagen dilakukan secara penjerapan dengan menggunakan penyokong polimer, XAD 2. Suatu rod besi telah digunakan sebagai prob supaya manik-manik XAD 2 dengan reagen terpegun dapat bergabung dengan gentian optik dwicabang. Bahagian hujung rod besi direndamkan dalam larutan fluorida untuk menghasilkan satu sistem transduksi kimia yang cekap dan mantap. Pengukuran kepantulan bagi kedua-dua kompleks reagen terpegun sebelum dan selepas bertindak balas dengan ion fluorida (analit) dijalankan dengan menggunakan alat Spektrofotometer Gentian Optik.

Kata kunci : penderia gentian optik, reagen terpegun

PENGENALAN

Fluorin wujud secara semulajadi sebagai sebatian fluorida dan ia boleh ditemui sama ada dalam air, mineral dan batuan, fosil, gigi, makanan dan tisu badan (1). Keperluan fluorida dalam air minuman sebagai bahan pemakanan dan kadang kala memberi kesan toksik kepada manusia (1) menjadikan ia suatu bahan yang sangat bererti bagi ahli sains kimia. Kajian awal mengenai kadar fluorida dalam air minuman bermula pada tahun 1930-an oleh Churchill, Klein dan Palmer (10). Hasil penyelidikan menunjukkan ada perkaitan di antara air minuman berfluorida dan tanpa fluorida dengan kejadian karies gigi (10). Laporan penyelidikan juga menunjukkan kadar 1.00 ppm fluorida adalah sesuai untuk mengurangkan karies gigi dan jika melebihi 1.2 ppm akan menyebabkan gigi mengalami kekelaman atau disebut gigi motel. Pengambilan fluorida dalam dos yang melebihi 2.00 ppm boleh menyebabkan kesan toksik atau keracunan seperti sakit perut, dahaga dan berpeluh yang berlebihan, kegagalan fungsi buah pinggang, kerosakan sistem pernafasan dan akhirnya mengakibatkan kematian (10).

Kaedah analisis ion fluorida secara konvensional seperti kolorimetrik, pentitratan, elektrod selektif ion, fluorometrik dan ekstraksi pelarut adalah mudah dan cepat (1). Walau bagaimanapun, kaedah-kaedah tersebut amat terdedah kepada pelbagai masalah seperti persampelan yang tidak mewakili keadaan sampel sebenar dan kehilangan sebahagian analit terutamanya yang tidak stabil semasa sampel dibawa balik ke makmal (6). Kini, gabungan kaedah analisis konvensional dan teknologi gentian optik membolehkan analisis *in situ* dilakukan (9) dan keupayaan ini sedikit sebanyak dapat mengatasi masalah-masalah di atas. Selain daripada itu, kaedah analisis berasaskan gentian optik dilaporkan pasif terhadap gangguan elektrik atau elektronik dan tidak memerlukan elektrod rujukan (13), ringan dan mudah lentur (12).

Dalam kajian ini, dua kompleks reagen iaitu Eriochrom cyanine R-aluminium (ECR-AI) dan Chromazurol S-aluminium (CAS-AI) digunakan untuk pembinaan penderia ion fluorida. Kedua-dua reagen tersebut dipegunkan di atas penyokong XAD 2 sebelum digunakan. Larutan ECR dan CAS merupakan reagen yang telah digunakan secara meluas dalam penentuan aluminium (III) (5), namun aplikasinya dalam pembinaan penderia kimia gentian optik untuk fluorida masih belum dilaporkan. Sehingga kini, hanya CAS terpegun di atas penyokong XAD 2 untuk analisis aluminium(III) telah dilaporkan (7). Pembinaan penderia ion fluorida menggunakan reagen Ce (III)-Alizarin Complexone (Alizarin Fluorine Blue) terpegun di atas XAD 2 (8) dan calcein blue-zirconium terpegun di atas XAD 4 (2) telah dilaporkan.

BAHAN DAN KAEDAH

Bahan Kimia dan Larutan

Semua bahan kimia yang digunakan dalam kajian ini digunakan secara terus tanpa penulenan lanjut. Larutan kompleks reagen ECR-Al dan CAS-Al disediakan mengikut nisbah reagen kepada aluminium, iaitu 3: 1. Sebanyak 75 ml larutan stok ECR 10^{-3} M atau CAS 10^{-3} M ditambahkan kepada 25 ml larutan aluminium (III) 10^{-3} M dalam kelalang volumetrik 100 ml. Penyokong XAD 2 dibasuh terlebih dahulu dengan air suling ternyahion, dibilas dengan etanol dan dibasuh semula dengan air suling ternyahion sebelum digunakan. Larutan penimbal pH 4.0 disediakan mengikut tatacara yang disebut dalam Handbook of Chemistry (4) iaitu sebanyak 50 ml larutan kalium fthalat 0.1 M ditambahkan kepada 0.1ml asid hidroklorik 0.1 M dan dicairkan dengan air nyahion ke 100 ml di dalam kelalang volumetrik.

Instrumentasi

Pengukuran serapan dilakukan menggunakan alat Spektrofotometer Ultra Lembayung-Nampak model Shimadzu 260. Pengukuran kepantulan pula dicerap menggunakan alat Spektrometer Gentian Optik, Ocean Optics, Inc., model SD 2000.

Pencirian Reagen Bebas

Spektrum serapan untuk larutan kompleks ECR-Al dan CAS-Al sebelum dan selepas bertindak balas dengan ion fluorida diukur menggunakan alat Spektrofotometer Ultra Lembayung-Nampak pada julat panjang gelombang 350 –700 nm. Pengoptimuman pH dilakukan untuk mendapatkan nilai pH medium yang terbaik untuk tindak balas di antara reagen ECR-Al dan CAS-Al dengan ion fluorida. Julat nilai pH yang telah digunakan dalam pengoptimuman pH ini ialah pH 1.0 hingga 13.0. Perbezaan serapan bagi larutan reagen sebelum dan selepas bertindak balas dengan ion fluorida dihitung. Untuk ujian keboleholangan, sebanyak 10 sampel yang terdiri daripada campuran 5 ml larutan reagen, 5 ml larutan fluorida 0.2 M dan 5 ml larutan penimbal pH 4.0 telah disediakan. Larutan bebas reagen pula terdiri daripada 5 ml larutan reagen, 5 ml larutan penimbal pH 4.0 dan 5 ml air suling. Serapan bagi larutan bebas reagen dan larutan kompleks yang terbentuk dicerap menggunakan alat Spektrofotometer Ultra Lembayung-Nampak pada julat panjang gelombang 350- 700 nm. Analisis untuk penentuan julat kepekatan dinamik atau graf kalibrasi bagi reagen ECR-Al dan CAS-Al dilakukan dengan menggunakan larutan fluorida pada kepekatan 0.1M, 2.0×10^{-2} M, 4.0×10^{-3} M, 8.0×10^{-4} M, 1.6×10^{-4} M, 3.2×10^{-5} M, 6.4×10^{-6} M, 1.28×10^{-6} M, 2.56×10^{-7} M dan 5.12×10^{-8} M. Setiap satu sampel disediakan dengan mencampurkan 5 ml fluorida, 5 ml reagen dan 5 ml larutan penimbal pH 4.0.

Pemegunan Reagen

Sebanyak 10 ml larutan kompleks ECR-Al atau CAS-Al ditambahkan kepada 10.0000 g XAD 2 di dalam bikar 100ml. Campuran dikacau selama 1 jam sebelum dibiarkan semalaman pada suhu bilik. Reagen yang telah dipegunkan dibasuh dan dibiarkan kering di dalam desikator.

Rekabentuk Prob

Prob dihasilkan daripada suatu rod keluli tahan karat sepanjang 70 mm dan berdiameter 16 mm. Lubang dibuatkan di bahagian tengah dan keliling bawah rod keluli supaya ketiga-tiga elemen iaitu fasa reagen terpegun, gentian optik dwicabang dan analit dapat digandingkan. Cermin berdiameter 6 mm diletakkan pada dasar rod supaya cahaya terpantul semula kepada kepada reagen terpegun. Lubang di sekeliling bawah rod dibaluti fabrik nipis untuk menghalang XAD 2 dengan terpegun keluar semasa direndamkan dalam larutan fluorida. Rekabentuk prob ini ditunjukkan dalam Rajah 7.

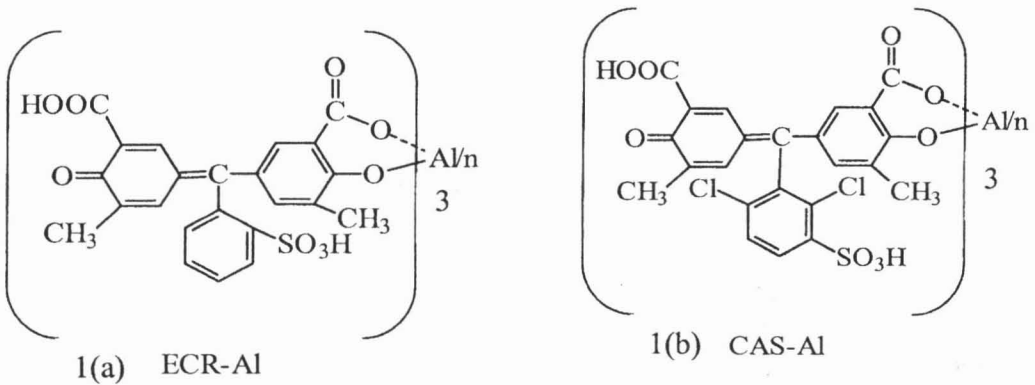
Pencirian Reagen Terpegun Menggunakan Prob Gentian Optik

Reagen terpegun dimasukkan ke dalam prob yang telah direkabentuk dan digandingkan kepada gentian optik dwicabang. Prob tersebut kemudiannya direndamkan dalam larutan fluorida yang sentiasa dikacau dengan pengacau mekanikal. Keamatan pantulan hasil tindak balas reagen terpegun dengan larutan fluorida dicerap menggunakan alat Spektrometer Gentian Optik.

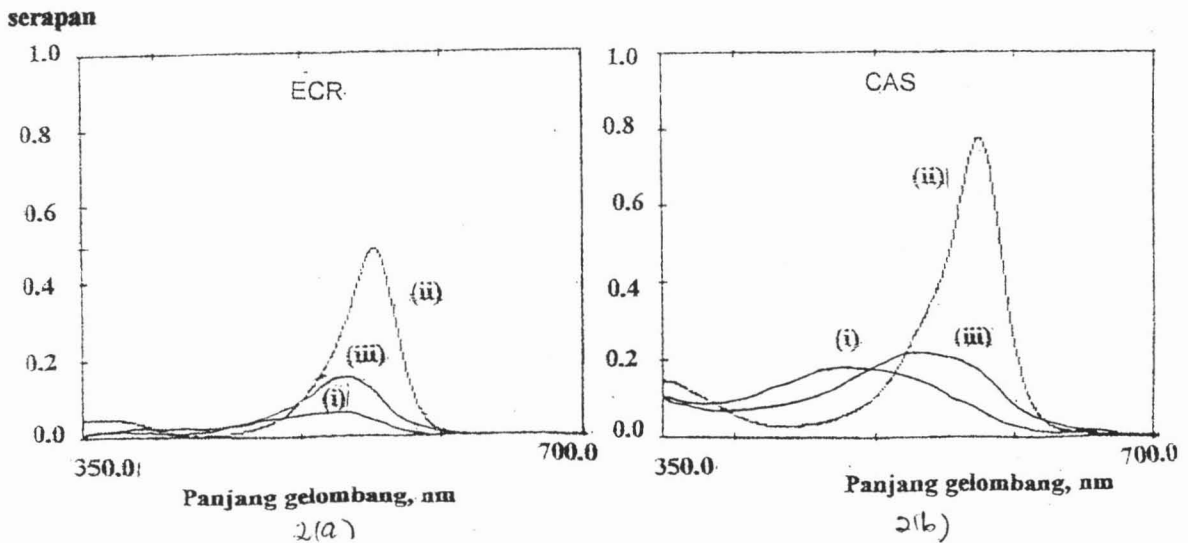
KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Spektrum Serapan bagi Larutan ECR-Al dan CAS-Al

Kehadiran kumpulan berfungsi yang hampir sama dalam struktur kimia ECR dan CAS menyebabkan kedua-dua reagen tersebut mempunyai sifat kimia yang hampir sama terhadap aluminium. Struktur kimia CAS berlainan dengan ECR kerana ia mempunyai dua atom klorin pada salah satu gelang benzena. Rajah 1(a) dan 1(b) menunjukkan kompleks ECR-Al dan CAS-Al yang terbentuk. Struktur itu adalah berdasarkan kepada teori pembentukan kompleks berwarna bagi tindak balas ligan organik seperti ECR atau CAS yang mengandungi atom penderma oksigen iaitu, O-O dengan ion aluminium (Holzbecher 1976). Kajian ke atas larutan bebas menunjukkan warna ungu tua kompleks ECR-Al dan ungu kemerahan untuk CAS-Al telah bertukar kepada warna perang selepas bertindak balas dengan ion fluorida. Perubahan warna berlaku disebabkan pengekstrakan aluminium (III) oleh fluorida membentuk AlF_3 dan penghasilan semula molekul ECR atau CAS. Rajah 2(a) dan 2(b) menunjukkan spektrum serapan untuk larutan bebas ECR-Al dan CAS-Al. Walaupun terdapat perbezaan dari segi nilai serapan, namun bentuk spectrum kedua-dua kompleks hampir sama. Serapan maksimum bagi kompleks dicerap pada panjang gelombang 552 nm (ECR-Al) dan 574 nm (CAS-Al).



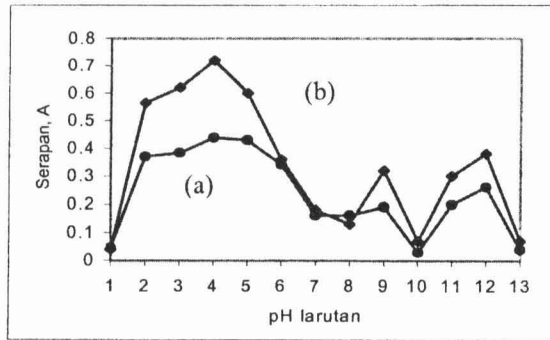
Rajah 1(a) dan 1(b) : Struktur molekul bagi kompleks ECR-Al dan CAS-Al



Rajah 2(a) dan 2(b) : Spektrum serapan bagi masing-masing larutan ECR dan CAS sebelum membentuk kompleks (i), selepas membentuk kompleks aluminium (ii) dan tindak balas kompleks reagen dengan ion fluorida (iii)

Pengoptimuman pH

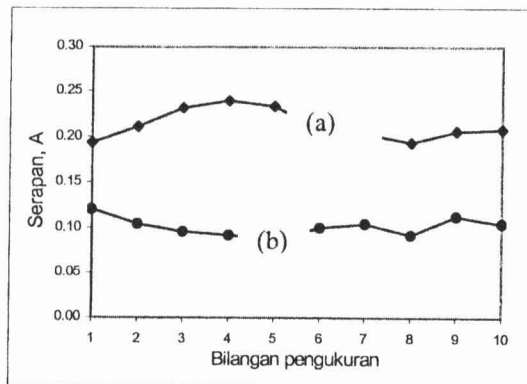
Pengoptimuman pH dilakukan untuk mengenalpasti medium pH yang akan menghasilkan tindak balas pada had maksimum dan memberi bacaan serapan paling tinggi apabila hasil yang terbentuk dianalisis dengan Spektrofotometer Ultra Lembayung-Nampak. Rajah 3 menunjukkan serapan maksimum berlaku pada pH 4.0 bagi kedua-dua reagen dan serapan CAS-AI didapati lebih tinggi daripada ECR-AI. Hasil kajian ini menunjukkan bahawa kedua-dua reagen memerlukan asid lemah untuk bertindak balas dengan ion fluorida.



Rajah 3 :Kesan pH terhadap bacaan serapan kompleks (a) ECR-AI dan (b)CAS-AI apabila bertindak balas dengan ion fluorida

Kebolehulangan

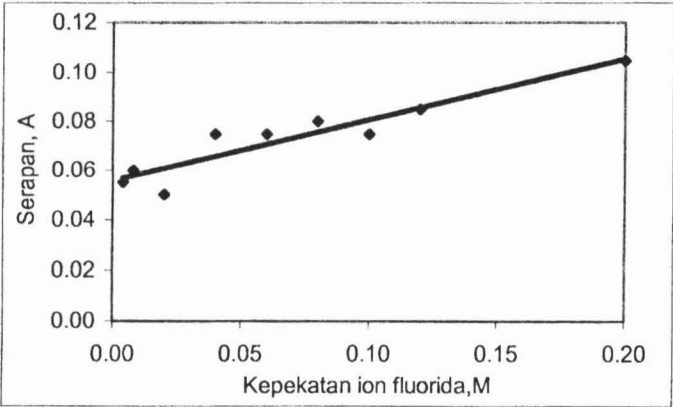
Di dalam analisis larutan reagen ini, kebolehulangan merujuk kepada ralat yang berlaku apabila larutan reagen yang sama digunakan untuk analisis beberapa sample analit yang berkepekatan sama. Plot serapan melawan bilangan pengukuran ditunjukkan dalam Rajah 4. Nilai sisihan piawai relatif (RSD) yang diperolehi iaitu 7.58% (ECR-AI) dan 9.70% (CAS-AI) adalah agak baik kerana reagen-reagen yang digunakan adalah dalam keadaan larutan bebas.



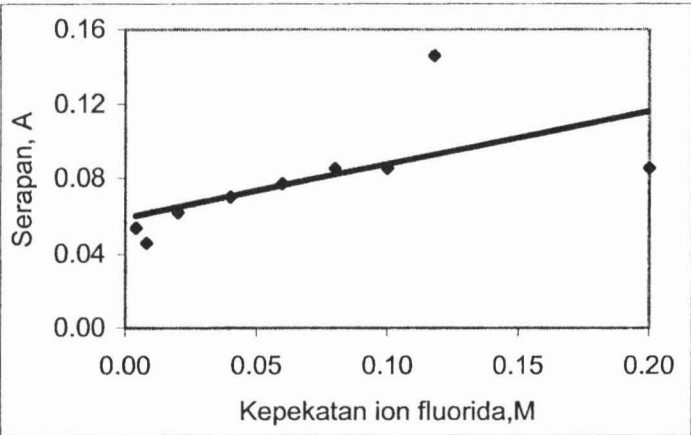
Rajah 4 : Kebolehulangan reagen (a) ECR-AI dan (b) CAS-AI dalam analisis ion fluorida

Graf kalibrasi

Graf kalibrasi ditentukan untuk mengenalpasti julat kepekatan sampel yang akan menghasilkan graf linear dan menepati Hukum Beer-Lambert. Hasil kajian kesan perubahan serapan kompleks terhadap perubahan kepekatan analit ditunjukkan dalam Rajah 5 dan Rajah 6. Didapati serapan kompleks berubah secara linear dengan perubahan kepekatan analit dan ini menepati Hukum Beer-Lambert. Julat kepekatan dinamik bagi kedua-dua reagen ialah 0.00-0.26M.



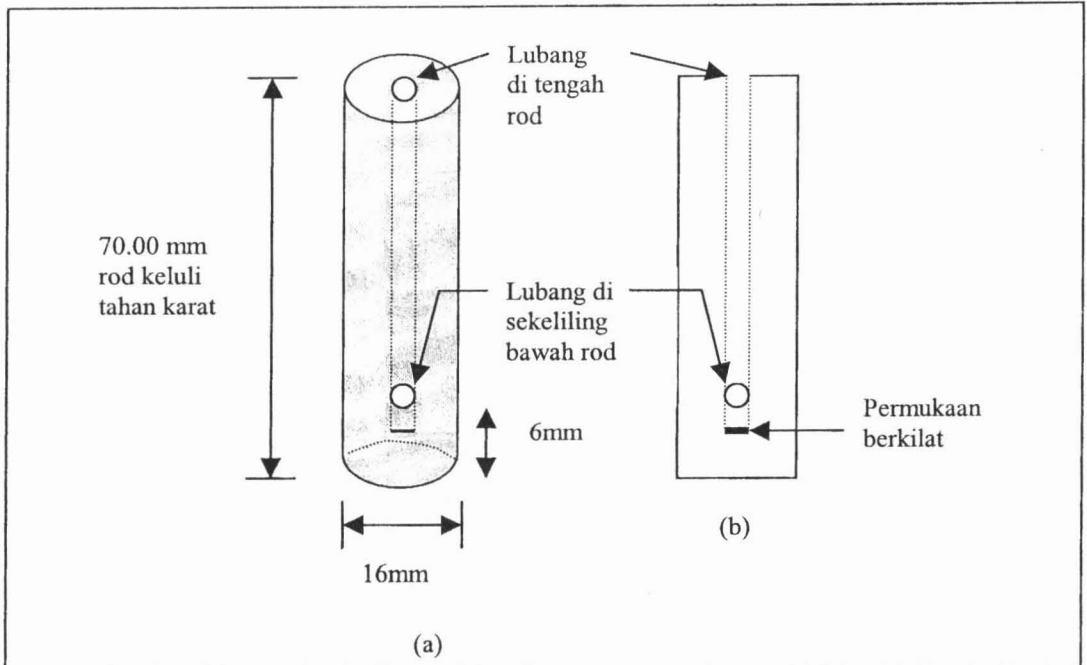
Rajah 5 : Graf kalibrasi untuk reagen ECR-AI apabila bertindak balas dengan ion fluorida



Rajah 6 : Graf kalibrasi untuk reagen CAS-AI apabila bertindak balas dengan ion fluorida

Pemegunan Reagen

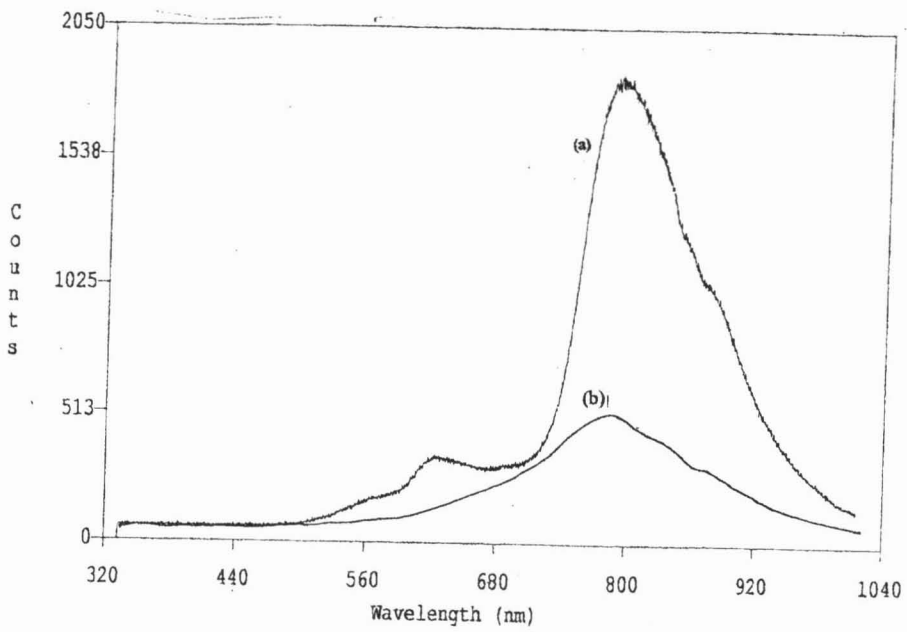
Pemegunan reagen secara jerapan fizikal di atas penyokong XAD 2 telah berjaya dilakukan. Keputusan yang diperolehi dari spektrum kepantulan menunjukkan reagen terpegun masih dapat bertindak balas dengan analit. Pemegunan reagen dapat mengekalkan kumpulan berfungsi pada reagen yang akan digunakan untuk bertindak balas dengan analit. Rajah 7 menunjukkan prob yang telah direkabentuk daripada rod keluli.



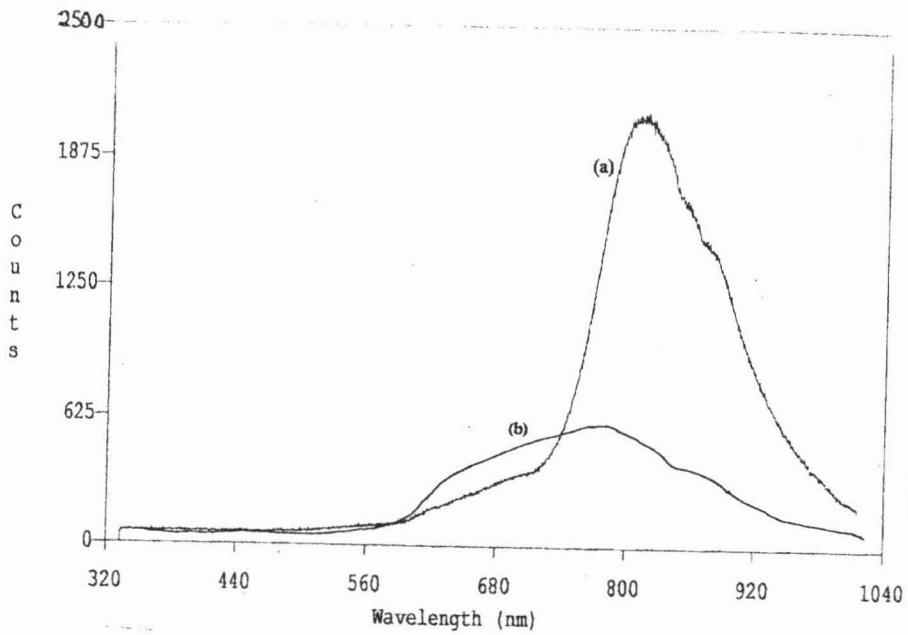
Rajah 7 : (a) Rekabentuk prob daripada rod keluli tahan karat dan (b) keratan rentas prob gentian optik ion fluorida

Spektrum Pantulan Reagen Terpegun

Spektrum pantulan untuk reagen terpegun telah diperolehi menggunakan Spektrometer Gentian Optik. Keamatan pantulan reagen ECR-Al atau CAS-Al terpegun sebelum bertindak balas dengan ion fluorida lebih tinggi berbanding keamatan pantulannya selepas tindak balas. Pengurangan keamatan pantulan selepas bertindak balas dengan ion fluorida adalah disebabkan pembentukan AlF_3 dan penghasilan semula molekul CAS atau ECR. Rajah 8 dan 9 menunjukkan keamatan pantulan bagi kedua-dua reagen tersebut.



Rajah 8 : Spektrum pantulan untuk reagen ECR-Al yang terpegun di atas XAD 2 sebelum (a) dan selepas (b) bertindak balas dengan ion fluorida



Rajah 9: Spektrum pantulan untuk reagen CAS-Al yang terpegun di atas XAD 2 sebelum (a) dan selepas (b) bertindak balas dengan ion fluorida

KESIMPULAN

Hasil kajian ini menunjukkan bahawa pemegunan reagen ECR-Al dan CAS-Al di atas penyokong XAD 2 untuk menyediakan fasa reagen bagi prob ion fluorida berjaya dilakukan. Pemegunan reagen masih mengekalkan kumpulan berfungsi pada reagen yang akan digunakan untuk bertindak balas dengan analit. Kedua-dua reagen menunjukkan sifat kimia yang sama terhadap ion fluorida seperti dalam larutan bebas. Rekabentuk prob yang digunakan dalam kajian ini sesuai kerana dapat memantul cahaya dengan baik.

PENGHARGAAN

Penyelidik ingin merakamkan penghargaan kepada Universiti Teknologi Mara yang telah membiayai penyelidikan ini.

RUJUKAN

1. Crosby, N.T., Dennis, A.L. & Stevens, J.G. 1968. An Evaluation of Some Methods for the Determination of Fluoride in Portable Waters and Other Aqueous Solutions. *Analyst*. **93** : 643-652.
2. David, A.R, and Narayanaswamy, R. 1989. Fibre Optic Fluorimetric Determination of Fluoride Ions. *Analyst*. **114**: 381-385
3. Holzbecher, Z., Divis, L., Kral, M., Sucha, L. & Vlacil, F. 1976. *Handbook of Organics Reagents in Inorganics Analysis*. Chichester : Ellis Horwood Ltd.
4. Lange, N.A. 1967. *Handbook of Chemistry*, Edisi ke-10, USA: Mc Graw-Hill Book Company
5. Mac Nulty, B.J, Hunter, G.J. & Barrett, D.G. 1956. The Determination of Microgram Quantities of Fluoride. IV. The use of the aluminium-erichromcyanine complexe. *Anal. Chim. Acta*. **14** : 368-380.
6. Musa, A. 1988. Penderia Kimia Gentian Optik. *Bulletin Kimia*. **4** (2) : 52-60.
7. Musa, A & Narayanaswamy, R. 1996. Prob Bolehbuang Berasaskan Gentian Optik untuk Analisis Ion Al (III) di dalam Air. *Sains Malaysiana*. **25**(3) : 69-76.
8. Narayanaswamy, R & Sevilla III, F. 1988. Optical fibre sensors for chemical species : instrument science and technology. *J. Phys. E. Sci.Inst.* **21** : 10-17.
9. Norris, J.W.O. 1989. Current status and prospects for the use of optical fibres in chemical analysis : a review. *Analyst*. **114** : 1359-1372.
10. Rahimah, A.K. 1991. *Ilmu Pergigian Pencegahan : Panduan Untuk Penuntut dan Pengamal Pergigian*. Kuala Lumpur : Dewan Bahasa dan Pustaka.
11. Russell, D.A. 1987. Fundamental studies leading to the development of optical fibre chemical sensors. Ph. D thesis. Department of Instrumentation and Analytical Science. University of Manchester Institute of Science and Technology.
12. Saari, L.A. 1987. Trends in fiber optic sensor development. *Trends in Analytical Chemistry*. **4** (7) : 184-188.
13. Wolfbeis, O.S. 1989. Novel techniques and materials for fiber optic chemical sensing. Arditty, H.J, Dakin, J.P; Kersten, R.Th. *Springer Proceeding in Physics : Optical Fiber Sensor*, Heidelberg : Springer- Verlag. **44** : 416-424.