

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 2



KALIBERASI ISIPADU ASID KROMOTROPIK DALAM KAJIAN PENENTUAN KEPEKATAN FORMALDEHID DI UDARA MENGGUNAKAN PENDERIA

ADNAN JEMAN, JEDOL DAYOU, MOHD ZAHEDI DAUD, DAN SABBIR A. TARIQ
Pusat Pengajian Pasca Siswazah, Universiti Malaysia Sabah, Beg Berkunci 2073, 88999 Kota Kinabalu, Sabah, Malaysia

ABSTRAK

Kertas kerja ini membincangkan penggunaan penderia optokimia untuk kaliberasi isipadu titisan asid kromotropik dalam kajian pembinaan peralatan penentuan kepekatan formaldehid di udara secara in-situ. Penderia tersebut dibina menggunakan diod pemancar cahaya (light emitting diode, LED), gentian optik, dan fotodiod sebagai komponen utama. Cahaya LED (λ_{max} 525 nm) dipancarkan menerusi gentian optik untuk merentasi titisan asid kromotropik sebelum dikesan oleh fotodiod. Isyarat keamatan cahaya akan ditukarkan kepada unit milivolt. Isipadu asid kromotropik dikawal oleh injap dan dibiarkan mengalir secara graviti melalui tiub teflon. Air nyahion diguna untuk menggantikan asid kromotropik sebagai perbandingan. Didapati sistem penderia tersebut mampu mengesan perubahan isipadu asid kromotropik 0.75 %, asid kromotropik 1.0 %, dan air nyahion sehingga 0.04 μL , 0.02 μL , dan 0.01 μL masing-masing.

Kata kunci : Asid Kromotropik, Formaldehid, Penderia Optokimia, Kaliberasi

PENGENALAN

Sehingga hari ini kaedah penentuan formaldehid di udara banyak menggunakan teknik seperti GC (1), HPLC (2), dan spektroskopi (1-3). Kaedah konvensional tersebut melibatkan banyak carakkerja makmal, dan memerlukan masa dalam proses penyediaan, penyimpanan, pengangkutan dan analisis sampel. Carakkerja tersebut cenderung kepada ralat sistematik. Tambahan pula terdapat tujuh prinsip asas menjadi punca ralat dan ketidakpastian dalam analisis komponen organik meruap (VOC) khususnya formaldehid terlibat iaitu bahan penyerap, hidraulik sampel, persaingan serapan, kestabilan sampel, perolehan bahan analisis, pemisahan dan pengesanan (4). Sebagai contoh, teknik FTIR menggunakan banyak multisel untuk mengekalkan kejituan, tidak mudah alih, mahal, melibatkan banyak pengoperasian dan perlu dikendalikan oleh mereka berpengalaman. Sebab itu suatu teknik yang mudah tetapi jitu perlu dibangunkan untuk mengatasi faktor penghad tersebut.

Penderia digunakan untuk menyelesaikan beberapa masalah teknikal yang timbul dalam analisis menggunakan peralatan konvensional. Penderia mematuhi beberapa syarat seperti masa gerakbalas singkat, besar tenaga kuantum, rendah input tenaga, dan besar output isyarat. Sistem penderia kimia misalnya mampu menukarkan maklumat keadaan kimia sesuatu komponen kimia seperti kepekatan kepada isyarat analisis yang sangat berguna. Setakat ini isyarat elektrik adalah isyarat akhir daripada penderia kimia, namun kemajuan dalam bidang komputer optik dijangka akan merubah keadaan tersebut (5). Penderia kimia untuk analisis gas secara *in-situ* dan tanpa manipulasi sampel membolehkan penentuan kepekatan beberapa gas telah dibangunkan. Kaedah analisis gas seperti ini yang telah dibangunkan termasuklah ammonia (6-8), hidrogen sulfida, sulfur dioksida, dan hidrogen (8).

Kaedah optokimia berdasarkan kepada perubahan sifat-sifat optik sampel (6-11) yang melibatkan serapan, pantulan, pembiasan dan pemfaraksian cahaya. Diod pemancar cahaya (light emitting diode, LED) dan laser diod sering digunakan sebagai sumber cahaya yang dipancarkan melalui gentian optik. Manakala fotodiod digunakan sebagai pengesan dalam penentuan perubahan keamatan cahaya selepas melalui sampel. Fotodiod akan disambungkan kepada sistem pemprosesan isyarat untuk menentukan isyarat elektrik daripada foto arus dan keamatan cahaya (12). Isyarat elektrik tersebut mewakili cahaya yang ditransmisikan melalui sampel.

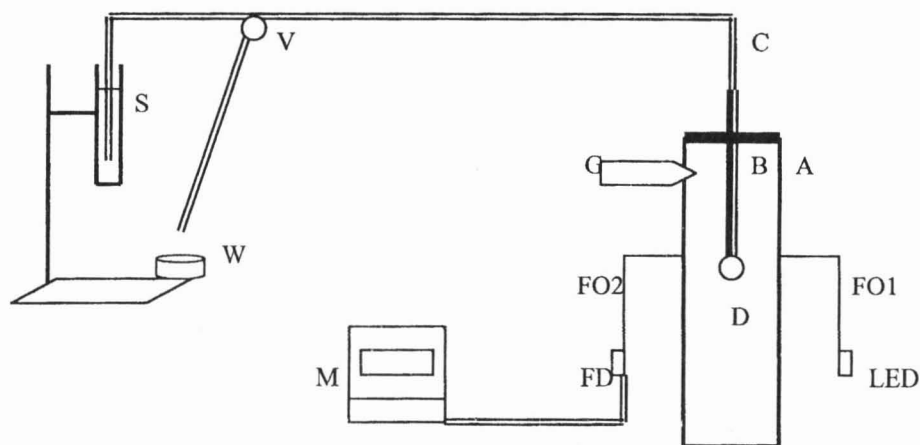
Kertas kerja ini cuba untuk membincangkan penggunaan penderia optokimia dalam kaliberasi isipadu titisan asid kromotropik. Kaliberasi ini merupakan sebahagian daripada carakkerja dalam kajian pembinaan peralatan penentuan kepekatan formaldehid di udara secara *in-situ*. Penderia tersebut digunakan untuk menentukan dua parameter utama iaitu isipadu titisan asid kromotropik dan kepekatan gas formaldehid. Disamping kaliberasi isipadu asid kromotropik, carakkerja ini juga penting sebagai asas untuk menilai beberapa aspek teknikal seperti had pengesanan, prestasi keupayaan, dan kesensitifan sistem penderia optokimia yang telah dibina. Lanjutan itu, suatu langkah pengubahsuaian dan pembaikan pada sistem dapat

dikenal pasti. Maklumat ini perlu supaya carakerja kaliberasi penentuan kepekatan gas formaldehid dapat dilakukan setelah mempertimbangkan masalah dan aspek teknikal yang terlibat.

KAEDAH DAN PERALATAN

Bahan Kimia dan Reagen : Larutan asid kromotropik 0.75 % dan asid kromotropik 1.0 % disediakan dengan melarutkan sejumlah tertentu reagen garam asid kromotropik disodium dihidrat (Fluka) ke dalam isipadu tertentu air nyahion (1A, 18.2 M Ω cm). Larutan ujian yang disediakan ini stabil dalam masa seminggu.

Instrumentasi : Sistem penderia optokimia ditunjukkan dalam rajah I. Kebuk persampelan (A) dibina menggunakan tiub teflon berdiameter dalam (id) 10.0 mm. Tiub teflon 2.06 mm id setinggi 40 mm digunakan sebagai pembentuk titisan (B) dan diletakkan di tengah-tengah A. Takungan (S) berada di atas A supaya larutan ujian boleh mengalir secara graviti melalui tiub teflon 0.51 mm id (C). Injap teflon 3 arah (V) dipasang kepada C untuk mengawal kadar aliran larutan ujian kepada B dan buangan (W) yang bergantung kepada kedudukan kawalan injap. Cahaya hijau berkeamatan tinggi (λ_{mak} 525 nm) daripada diod pemancar cahaya, LED diarahkan kepada titisan larutan ujian (D) oleh gentian optik (FO1). Cahaya yang ditransmisikan akan dikesan oleh gentian optik penerima (FO2) yang disambungkan kepada fotodiod (FD). Fotodiod akan menukarkan isyarat perubahan keamatan cahaya kepada arus elektrik yang akan diproses oleh sistem komputer antaramuka CASSY yang setara dengan multimeter.



Rajah I : Lakaran sistem pengukuran gas formaldehid : A, kebuk persampelan; B, pembentuk titisan; C, tiub teflon 0.51 mm id; D, titisan asid kromotropik; FO1,FO2, gentian optik; FD, fotodiod; LED, diod pemancar cahaya; G, gas masuk; M, sistem komputer antaramuka CASSY atau multimeter; S, takungan asid kromotropik; V, injap teflon 3 arah; W, larutan buangan.

Kaliberasi : Kaedah yang digunakan dalam kaliberasi isipadu titisan ini ialah teknik bacaan terus. Asid kromotropik 0.75 %, asid kromotropik 1.0 %, dan air nyahion (1A, 18.2 M Ω cm) dibiarkan mengalir secara malar oleh daya graviti dan dikawal oleh injap. Bacaan isyarat dalam milivolt direkodkan pada selang masa 15 saat. Kaliberasi isipadu titisan asid kromotropik akan dilakukan dalam julat isipadu sifar sehingga isipadu pada serapan maksima berlaku iaitu apabila bacaan milivolt menjadi minima. Suhu, 25 \pm 2°C; kelembapan relatif, 60 \pm 10 %; dan resolusi bacaan oleh sistem komputer antaramuka CASSY, 0.1 mv.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Kesan relatif cahaya pantulan, serakan, serapan, dan keamatan ditransmisikan, I bergantung kepada jarak gelombang, sudut tuju, dan nisbah pemfaraksian oleh asid kromotropik. Dalam kajian ini nilai serapan dan lain-lain sifat optik yang terlibat dalam analisis titisan sampel dipengaruhi oleh pembesaran saiz titisan dan dengan demikian serapan yang ditentukan oleh kaedah ini adalah *serapan ketara* (6). Menurut Hukum Beer-Lambert magnitud serapan oleh asid kromotropik merupakan fungsi kepada jarak gelombang, λ_{mak} 525 nm cahaya monokromik yang dipancarkan oleh LED,

$$\text{Log}(I_0/I) = \epsilon C t \quad \text{-----} \quad (a)$$

dimana I_0 , keamatan cahaya dipancarkan; I , cahaya ditransmisikan; ϵ , pekali serapan ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); C , kepekatan media serapan (mol L^{-1}); t , jarak media serapan (cm).

Magnitud keluaran voltan daripada fotodiod mempunyai hubungan logaritma dengan keamatan cahaya yang dikenakan terhadapnya (12-13) dan dengan demikian daripada persamaan (a) didapati,

$$\text{Log}(I_0/I) \propto mv_0 - mv_i \quad \text{-----} \quad (b)$$

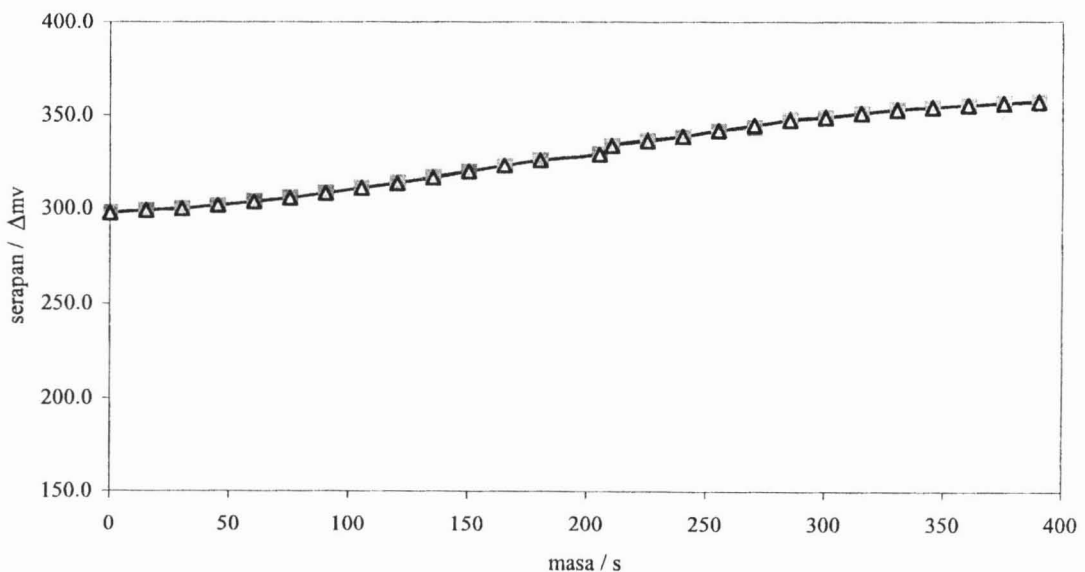
$$\text{atau, serapan} \propto \Delta mv \quad \text{-----} \quad (c)$$

dimana, mv_0 , nilai milivolt tanpa sampel; mv_i , nilai milivolt pada saat ke- i pembentukan titisan; Δmv , perbezaan voltan dalam mv.

Kajian ini akan menggunakan persamaan a, b dan c dalam menentukan korelasi antara perubahan milivolt dan serapan oleh sampel. Nilai voltan yang dicerap boleh digunakan untuk mewakili keamatan cahaya, I . Didapati isyarat keamatan cahaya dalam keadaan tanpa sampel, I_0 ialah 358.8 mv dan dianggap malar sepanjang kajian ini dijalankan.

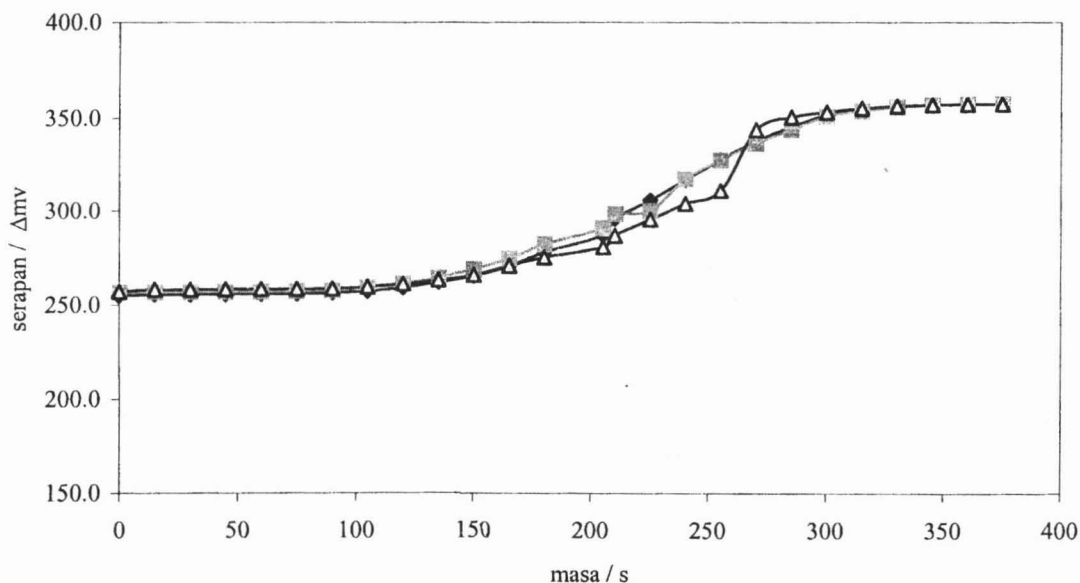
Kesan Isipadu Titisan : Kajian kesan isipadu terhadap perubahan serapan cahaya oleh titisan dilakukan. Serapan yang didapati bergantung kepada sifat-sifat optik dan isipadu titisan asid kromotropik. Isipadu titisan sampel merupakan fungsi masa aliran kerana kadar aliran adalah dianggap malar. Isipadu maksima titisan asid kromotropik 0.75 %, asid kromotropik 1.0 %, dan air nyahion ialah 98.61 μL , 98.51 μL , dan 103.03 μL masing-masing dimana selepas nilai tersebut titisan tersebut akan jatuh bebas. Jika masa direkod serta merta seurus titisan jatuh maka adalah mungkin mengetahui isipadu titisan pada sesuatu peringkat.

Serapan seurus titisan jatuh didapati tidak sifar pada ketiga-tiga larutan ujian disebabkan masih terdapat sampel hasil daripada daya jelekitan dan lekatan pada pembentuk titisan, B. Tambahan pula kesan sudut tuju pada ketika ini adalah dominan sehinggakan kebanyakan cahaya dibias dan dikesan oleh fotodiod. Kesan sudut tuju mengurang sehingga jalur cahaya monokromik λ_{mak} 525 nm yang dipancarkan melalui gentian optik betul-betul mengenai pusat titisan. Apabila keadaan ini berlaku kesan pembiasan, serakan dan pantulan akan diminimakan dan serapan maksima akan berlaku. Isipadu titisan pada serapan maksima untuk asid kromotropik 0.75 %, asid kromotropik 1.0 %, dan air nyahion ialah 24.38 μL , 24.89 μL , dan 23.00 μL masing-masing. Semasa serapan maksima ini nilai I dalam milivolt adalah yang paling minima direkodkan.



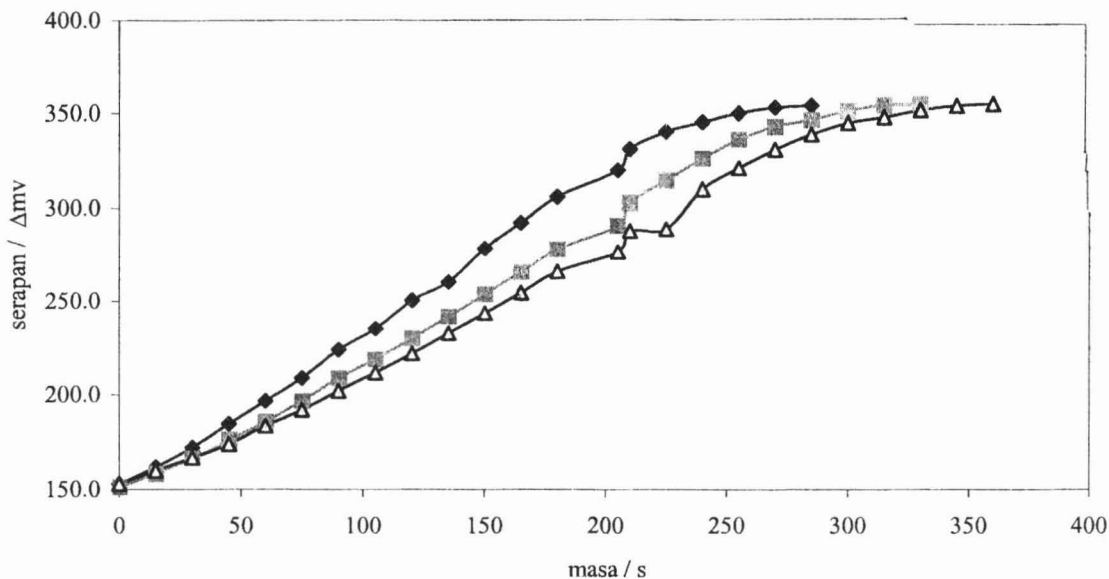
Rajah 2 : Graf perubahan serapan melawan masa untuk asid kromotropik 0.75 %

Graf pada rajah 2 menunjukkan bacaan perubahan serapan adalah sangat konsisten untuk ketiga-tiga sampel asid kromotropik 0.75 % dengan perbezaan ± 0.2 mv. Pertindihan rekod bacaan seperti ditunjukkan dalam graf membuktikan bahawa penerima optokimia yang dibina dalam kajian ini mempunyai keboleholungan sangat tinggi dalam pengukuran. Graf kaliberasi ini juga menunjukkan bahawa perubahan sifat optik pada titisan asid kromotropik adalah konsisten, sejajar dengan output isyarat voltan daripada pengesan fotodiod, FD yang digunakan.



Rajah 3 : Graf perubahan serapan melawan masa untuk asid kromotropik 1.0 %

Graf pada rajah 3 menunjukkan perubahan serapan adalah konsisten pada ketiga-tiga sampel asid kromotropik 1.0 % dengan perbezaan terbesar hanyalah pada saat ke 255 mencapai ± 3 mv yang disebabkan oleh kaedah pengambilan bacaan dalam julat 15 saat.



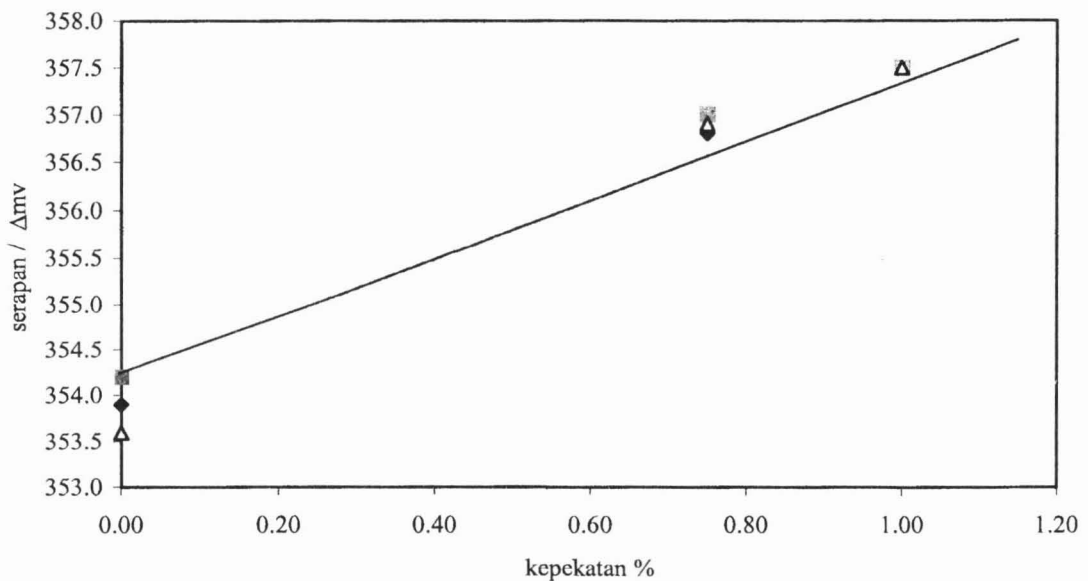
Rajah 4 : Graf perubahan serapan melawan masa untuk air nyahion (1A, 18.2 MΩcm)

Graf pada rajah 4 menunjukkan perubahan serapan untuk air nyahion masih konsisten sungguhpun nilai bacaan pada saat tertentu nampak berbeza, namun nilai serapan pada isipadu serapan maksima masih tetap

sama. Perbezaan ini disebabkan oleh penurunan paras air nyahion dalam takungan S yang dapat dikesan oleh penderia melalui masa pembentukan titisan yang sedikit bertambah dengan masa. Cerapan ini menunjukkan bahawa penderia ini juga mampu mengesan perubahan paras S atau tekanan sampel dalam pembentuk titisan, B dan membuktikan penderia yang telah dibina ini adalah sangat sensitif dan jitu.

Rajah-rajah 2, 3, dan 4 juga menunjukkan bahawa sampel asid kromotropik 0.75 %, asid kromotropik 1.0 %, dan air nyahion memberikan perubahan voltan dalam julat sehingga setinggi 60 mv, 103 mv, dan 202 mv masing-masing. Julat perubahan voltan ini berlaku daripada isipadu sifar sehingga isipadu pada serapan maksima. Perubahan tersebut memberikan julat perubahan voltan sebesar 2.5 mv, 4.1 mv, dan 8.8 mv bagi setiap μL titisan asid kromotropik 0.75 %, asid kromotropik 1.0 % dan air nyahion masing-masing. Diketahui sistem komputer antaramuka CASSY yang digunakan dalam pengukuran mempunyai resolusi 0.1 mv, maka sistem penderia optokimia yang telah dibina ini mampu mengesan perubahan keamatan cahaya yang disebabkan oleh perubahan isipadu asid kromotropik 0.75 %, asid kromotropik 1.0 % dan air nyahion sehingga 0.04 μL , 0.02 μL dan 0.01 μL masing-masing.

Kesan Kepekatan Asid Kromotropik : Kesan kepekatan asid kromotropik terhadap isyarat keluaran voltan dikaji. Kepekatan asid kromotropik memberi kesan kepada tindakbalas assosiasi atau nyahassosiasi, ketepuan serapan dengan kesan peningkatan kepekatan, tekanan dan suhu (11). Menurut persamaan a, plot perubahan serapan pada nilai maksima melawan kepekatan sampel titisan boleh menentukan pekali serapan, ϵ setelah menganggap jarak media serapan, ι adalah sama untuk ketiga-tiga sampel pada ketika tersebut. Bagaimanapun nilai pekali serapan hanya boleh didapati sekiranya diketahui nilai jarak media serapan. Kajian kesan kepekatan asid kromotropik ini juga mengesahkan penggunaan Hukum Beer-Lambert oleh garis regrasi seperti yang ditunjukkan pada rajah 5.



Rajah 5 : Graf garis regrasi perubahan serapan terhadap kepekatan asid kromotropik

Kesimpulan : Kebolehulangan kajian untuk semua ujikaji dibuktikan oleh keempat-empat graf yang menunjukkan semua data jatuh pada lengkungan atau berada pada garis regrasi yang hampir sama. Fakta ini menunjukkan bahawa peralatan dan kaedah yang digunakan adalah boleh dipercayai, tiada keraguan dan mempunyai kesensitifan yang tinggi setanding dengan peralatan konvensional lainnya. Teknik peralatan yang dicadangkan dalam kajian ini adalah mudah, murah, sungguh cepat, menggunakan reagen yang minima, dan boleh diguna untuk menentukan kepekatan formaldehid di udara.

Cadangan : Carakerja dalam pembinaan penderia optokimia penentuan kepekatan formaldehid di udara akan diterangkan lebih lanjut. Langkah pertama dalam pembangunan penderia tersebut ialah menilai prestasi pengukuran isipadu titisan dan kesan kepekatan asid kromotropik terhadap isyarat keluaran seperti yang dilaporkan dalam kertas kerja ini. Langkah selanjutnya ialah menilai prestasi penderia optokimia ini dalam kaliberasi gas dengan beberapa kepekatan formaldehid yang melibatkan penggunaan tiub penelapan dan penulinan gas formaldehid secara kromotografi akan cuba dibincangkan. Pada langkah ini perubahan

warna titisan asam kromotropik dalam pelarut asam sulfurat pekat 98 % pada isipadu tetap digunakan untuk memberi isyarat perubahan kimia dalam penentuan kepekatan formaldehid di udara. Hipotesis dalam kajian ini ialah sistem penerima optokimia yang dibina mampu mengesan perubahan warna pada titisan asam kromotropik apabila bertindakbalas dengan formaldehid pada had pengesanan sehingga ppb. Selain itu beberapa langkah lain seperti kalibrasi masa persampelan, kadar aliran persampelan, masa pengambilan bacaan, isipadu dan kepekatan asam kromotropik yang digunakan untuk nilai bacaan yang optima akan juga dilakukan dalam kajian ini. Penerima yang dibina ini akan digunakan di lapangan setelah melalui beberapa carakerja kalibrasi dan ujian ketidaktentuan seperti yang telah dibincangkan.

RUJUKAN

1. IPCS. 1989. Formaldehyde. Environmental Health Criteria. International Programme on Chemical Safety, *World Health Organization*, Geneva.
2. Benning L. and Wahner A. 1998. Measurements of atmospheric formaldehyde (HCHO) and acetaldehyde (CH₃CHO) during POPCORN 1994 using 2,4-DNPH coated silica cartridges. *Journal of Atmospheric Chemistry*. Vol. 31. 105-117.
3. Watson C. A. 1996. Official and standardized method of analysis. 3rd edition, *The Royal Society of Chemistry*.
4. Michel Huxham and Paul Thomas C. L. 2000. Sampling procedure for intrinsically valid volatile organic compound measurement. *The Analyst*. 125: 825-832.
5. Renzhe Zhao. 2000. Chemical sensors for the detection of volatile organic compounds (VOCs). *ECE Auburn University AL*.
6. Fneer M., Boyle W. J., and Grattan K. T. V. 1995. Development of an optical fibre based colorimetric ammonia sensor: Sensor and their application VII, Proceeding of the seventh conference on sensor and their application, held in Dublin, Ireland. *Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia*. 236-240.
7. Gopel W., Hesse J. and Zemel J. N. 1992. Sensors a comprehensive survey: Chemical and biochemical sensors. Part II, Vol. 3. *Verlagsgesellschaft mbH*.
8. National Research Council. 1981. Formaldehyde and other aldehydes. *National Academy Press*.
9. Gopel W., Hesse J. and Zemel J. N. 1991. Sensors a comprehensive survey: Chemical and biochemical sensors. Part I, Vol. 2. *Verlagsgesellschaft mbH*.
10. Spichiger-Keller U. E. 1988. Chemical sensors and biosensors for medical and biological application. *Weley-VCH*.
11. Debe M. K. 1987. Optical probe of organic thin films: Photon-in and photon-out. *Prog. Surf. Sc.* Vol. 24.
12. Boylestad R. and Nashelsky L. 1996. Electronic devices and circuit theory. Sixty editions, *Prentice Hall International Edition*.
13. Farnell. 2001. Data sheets: Silicon PIN photodiode. *Vishay Telefunken*.