

BAHAN SENSOR UNTUK PENGESANAN FLUORIDA BERASASKAN KOMPLEKS Al-CAS TERPEGUN DALAM FILEM SOL-GEL

***Musa Ahmad dan Chai Ee Uin**

*Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan
Fakulti Sains dan Teknologi
UNIVERSITI KEBANGSAAN MALAYSIA
43600 Bangi, Selangor Darul Ehsan*

ABSTRAK

Kompleks aluminium – krom azurol S (Al-CAS) yang terpegun dalam filem sol-gel didapati memberikan rangsangan yang menggalakkan terhadap kehadiran ion fluorida dalam larutan akueus. Teknik penyalutan-celup digunakan dalam penyediaan filem sol-gel di atas penyokong slaid kaca mikroskop, daripada larutan sol yang mengandungi kompleks Al-CAS. Filem sol-gel terdop di dapati telus cahaya dan boleh dicirikan menggunakan Spektrofotometer UL-Nampak. Kajian menunjukkan kompleks Al-CAS yang terpegun bertukar warna dari merah jambu ke kuning apabila dicelupkan dalam larutan fluorida pada pH optimum iaitu 5.5. Bahan penderia didapati menghasilkan rangsangan dengan keboleholungan yang baik (sisihan piawai relatif, RSD 5.3%) apabila bertindak balas dengan ion fluorida dan menunjukkan kestabilan foto yang baik (RSD 3.7 %) untuk tempoh sekurang-kurangnya 8 jam. Isyarat yang dihasilkan agak kecil dan perlu menggunakan kaedah pemprosesan data elektronik untuk menguatkan isyarat yang dihasilkan.

ABSTRACT

An aluminium-chrome azurol S (Al-CAS) complex entrapped in a sol-gel film was found to respond well to the presence of fluoride ion in aqueous solution. The dip-coating technique was used to prepare the sol-gel film on microscope glass slide support from sol solution containing Al-CAS complex. The doped sol-gel film, which was transparent could be characterized by using UV-visible Spectrophotometer. The study showed that the entrapped Al-CAS complex changed its colour from pink to yellow when dipped in fluoride solution at optimum pH of 5.5. The sensing material was found to be reproducible when reacted with fluoride ion (RSD = 5.3 %) and showed good photo stability (RSD 3.7%) for at least 8 hours duration. However, the signal produced by the sensing material is weak and electronic data processing method is needed to amplify the signal.

PENGENALAN

Fluorida adalah antara bahan pemakanan yang penting untuk kesihatan tulang dan gigi manusia disamping merencatkan proses metabolisma bakteria [1]. Penambahan 1.0 ppm fluorida dalam air minuman didapati berkesan untuk mengurangkan kejadian karies gigi. Walaubagaimanapun, pada dos yang tinggi, fluorida boleh menyebabkan keracunan akut dan kronik. Sebagai contoh pengambilan fluorida > 50 ppm boleh menyebabkan perubahan pada tiroid manakala pengambilan > 125 ppm boleh menyebabkan kerosakan buah pinggang. Berbagai kaedah analisis telah digunakan untuk menentukan kepekatan ion fluorida seperti kaedah spektrofotometri, titratan, elektrod pemilih ion, kromatografi ion dan lain-lain [2].

Hasil kajian yang dilaporkan dalam kertas kerja ini merupakan hasil kajian awal untuk membangunkan suatu penderia berasaskan gentian optik untuk pengesanan ion fluorida. Penderia kimia berasaskan gentian optik telah diketahui mempunyai beberapa kelebihan berbanding kaedah analisis konvensional [3]. Antaranya adalah penggunaan secara *in situ*, penderiaan jauh, lengai terhadap kesan radiasi elektromagnetik dan daya elektrik, mudah dikesilkan saiznya dan tak perlu elektrod rujukan. Penderia fluorida berasaskan gentian optik menggunakan reagen alizarin fluorin biru dan kompleks zirconium-kalsin biru telah dilaporkan oleh Narayanaswamy [3]. Kedua-dua reagen ini telah dipegunkan secara jerapan fizikal di atas penyokong pepejal iaitu ko-polimer XAD 4.

EKSPERIMEN

a. Peralatan

Alat spektrofotometer UL-nampak model Shimadzu 260A yang menggunakan sumber lampu tungsten dan deuterium digunakan dalam kajian ini untuk mencirikan filem sol-gel yang terdop dengan kompleks Al-CAS.

b. Larutan Reagen.

Larutan stok CAS (Fluka Chemical) dengan kepekatan 1.0×10^{-3} M disediakan dengan melarutkan sebanyak 0.0151 g CAS dalam air suling nyahion dan menjadikan larutan ke 10 mL isipadu. Larutan stok Al(III) dengan kepekatan 1.0×10^{-3} M pula disediakan dengan melarutkan 0.0188 g garam natrium nitrat (M & B) dalam air suling nyahion dan menjadikan larutan ke isipadu 50 mL. Untuk menyediakan larutan kompleks Al-CAS, sebanyak 0.3 mL larutan CAS dan 0.1 mL larutan Al(III) dipipet dari larutan stok, dicampurkan ke dalam kelalang isipadu 10 mL dan campuran dicairkan ke isipadu dengan air suling nyahion. Larutan fluorida 1.0×10^{-2} M disediakan dengan melarutkan 0.0210 g garam natrium fluorida (M & B) dalam air suling nyahion dan menjadikan larutan ke 50 mL isipadu.

Larutan penimbal disediakan mengikut kaedah yang diperincikan dalam 'Handbook of Chemistry' [4]. Larutan penimbal pH 5.5 disediakan dengan mencampurkan 50 mL asid asetik glacial (BDH) ke dalam 500 mL air suling nyahion. Sebanyak 50 mL larutan ammonia kemudiannya ditambahkan dan larutan dicairkan ke isipadu 1 L dengan air nyahion. Nilai pH larutan dijadikan ke nilai pH 5.5 dengan cara menambahkan sedikit asid atau sedikit bes.

c. Larutan Sol-Gel

Larutan sol-gel disediakan dengan cara yang sama seperti yang diterangkan sebelum ini [5] iaitu dengan mencampurkan tetraetilortosilikat, TEOS (Fluka Chemical), etanol (BDH), air suling nyah ion pada nisbah isipadu 30:31:30 dalam bikar. Sebanyak 2 mL triton X-100 (Fluka AG) kemudiannya ditambah kepada campuran sol diikuti dengan 30 titis asid hidroklorik (Riedel-deHaen) 0.1 M. Campuran bahan mula ini dikacau selama 2 jam untuk menghasilkan larutan yang homogen.

d. Penyediaan Filem Sol-Gel

Kaedah penyalutan celup digunakan dalam kajian ini untuk penyediaan filem nipis sol-gel di atas penyokong slaid kaca. Pemerangkapan kompleks Al-CAS dalam larutan sol-gel dilakukan dengan menambahkan kuantiti tertentu kompleks Al-CAS dalam larutan sol dan campuran dikacau untuk beberapa minit dalam bekas yang bertutup. Penyokong kaca slaid kemudiannya dicelup masuk ke dalam larutan ini dan ditarik keluar dengan cermat untuk menghasilkan filem sol-gel yang sekata. Sampel filem yang telah disediakan, dikeringkan dalam desikator vakum dalam keadaan menegak.

e. Pencirian Reagen Terpegun

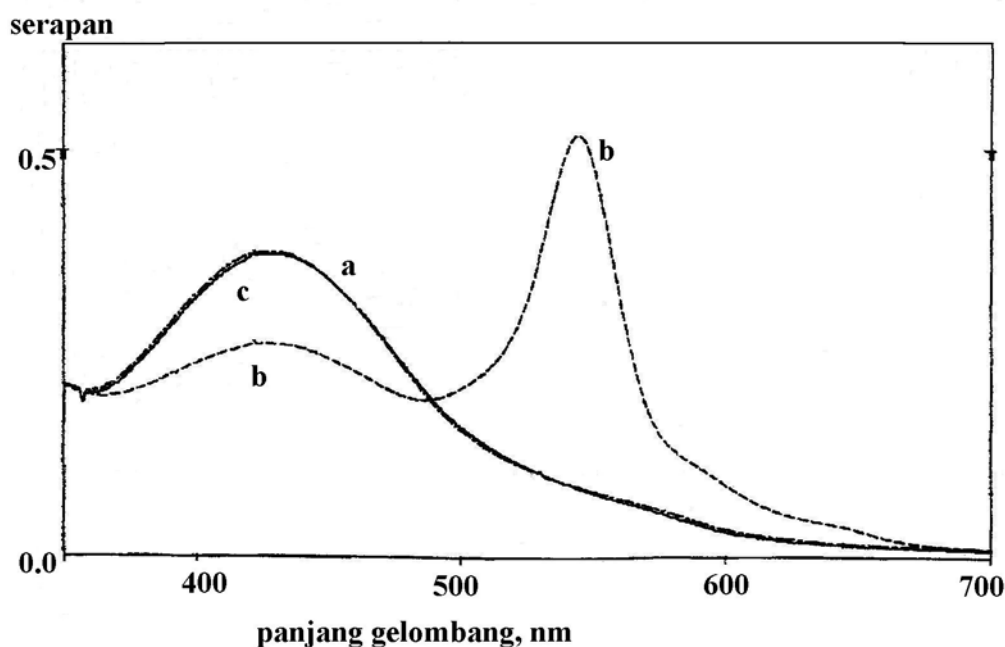
Pencirian terhadap reagen terpegun dalam filem sol-gel untuk melihat kesan perubahan pH, kebolehulangan reagen, kestabilan foto serta kesan kepekatan ion fluorida dilakukan menggunakan alat Spektrofotometer UL-Nampak. Kesan pH dikaji dengan mencelupkan filem sol-gel yang terdop dengan kompleks Al-CAS ke dalam larutan penimbal pH 3-8 sebelum serapan diukur. Filem yang sama kemudiannya dicelupkan ke dalam larutan fluorida pada pH yang sama dan serapannya diukur pada julat panjang gelombang 350 – 700nm.

Kajian kebolehulangan dilakukan dengan mengukur serapan filem sol-gel terdop kompleks Al-CAS untuk 7 filem yang berbeza, sebelum dan selepas filem berkenaan dicelupkan ke dalam larutan fluorida. Analisis kestabilan foto pula dilakukan dengan mengukur serapan filem sol-gel terdop untuk suatu tempoh yang agak lama iaitu kira-kira 8 jam. Kajian rangsangan filem sol-gel terdop terhadap kepekatan fluorida yang berbeza dilakukan dengan mencelupkan filem sol-gel berkenaan ke dalam dua larutan fluorida yang berbeza kepekatannya iaitu 0.015 M dan 0.030M.

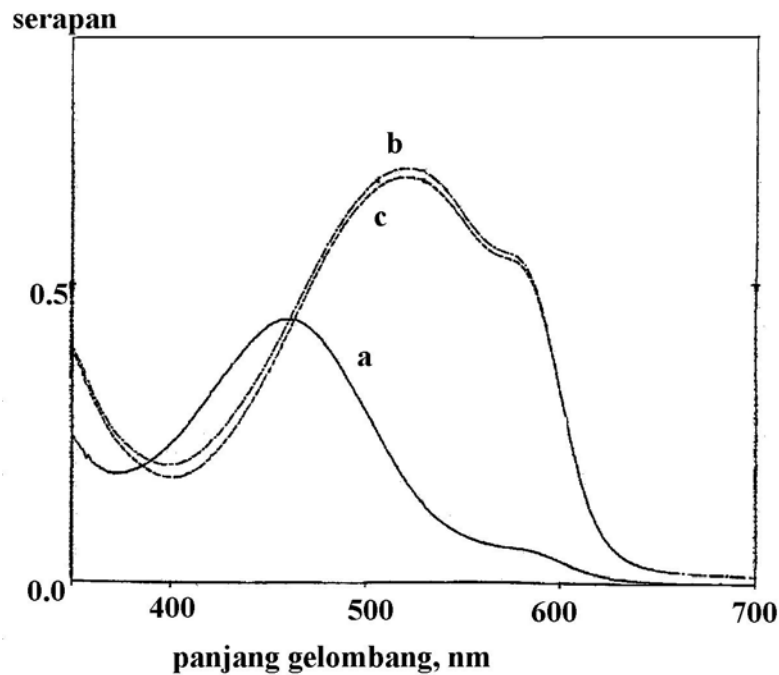
HASIL DAN PERBINCANGAN

Spektrum serapan reagen CAS dalam larutan akueus serta serapan kompleks Al-CAS sebelum dan selepas bertindak balas dengan ion fluorida ditunjukkan dalam Rajah 1. Reagen CAS menyerap pada sekitar panjang gelombang 428 nm. Kompleks Al-CAS pula memberikan serapan maksima pada panjang gelombang 545 nm. Seperti yang diperhatikan untuk kompleks aluminium dengan eriokrom sianin R, Al-ECR [5], penambahan ion fluorida ke dalam larutan kompleks Al-CAS menyebabkan serapan kompleks Al-CAS menurun dan spektrum serapan yang terhasil bertindan dengan spektrum serapan reagen CAS. Penambahan ion fluorida, menyebabkan ion tersebut bertindak balas dengan ion Al(III) yang sedang berkompleks dengan CAS untuk membentuk kompleks AlF_3 yang tidak berwarna dan menjadikan reagen CAS tidak berkompleks. Perbezaan yang besar pada keamatan serapan kompleks Al-CAS sebelum dan selepas penambahan ion fluorida, memungkinkan tindak balas ini digunakan untuk analisis kuantitatif terhadap ion fluorida. Penggunaan kompleks Al-CAS untuk analisis ion fluorida telah pun dilakukan oleh Che Faridah [6].

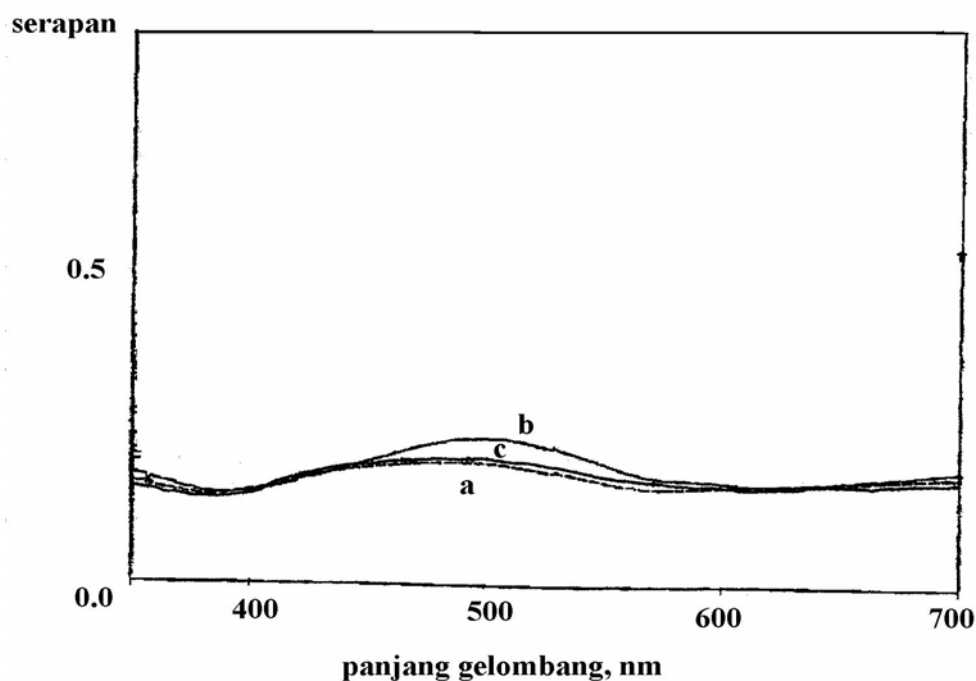
Rajah 2 menunjukkan spektrum serapan reagen CAS dan kompleks Al-CAS sebelum dan selepas penambahan ion fluorida dalam larutan sol-gel. Dalam larutan sol-gel, reagen CAS menyerap pada panjang gelombang 461 nm, manakala kompleks Al-CAS sebelum dan selepas penambahan ion fluorida masing-masingnya memberikan serapan maksima pada panjang gelombang 522 nm dan 521 nm. Kedua-dua spektrum serapan untuk kompleks Al-CAS sebelum dan selepas penambahan ion fluorida, menunjukkan bentuk spektrum yang hampir sama kerana kuantiti ion fluorida yang ditambahkan masih belum mencukupi untuk mengeluarkan ion Al(III) sepenuhnya dari kompleks Al-CAS. Apabila spektrum serapan CAS dan kompleks Al-CAS dalam larutan bebas dan larutan sol-gel dibandingkan, didapati terdapat anjakan pada panjang gelombang serapan maksima, λ_{maks} untuk kedua-dua reagen CAS dan kompleks Al-CAS. Anjakan ini dijangkakan kerana berlakunya perubahan pH pada larutan. Dalam kajian ini, larutan sol-gel telah disediakan menggunakan mangkin asid dan pH larutannya didapati terlalu rendah ($pH \approx 1$).



Rajah 1: Spektrum serapan dalam larutan akueus untuk reagen CAS (a) dan kompleks CAS-Al sebelum (b) dan selepas ditambahkan ion fluorida (c)



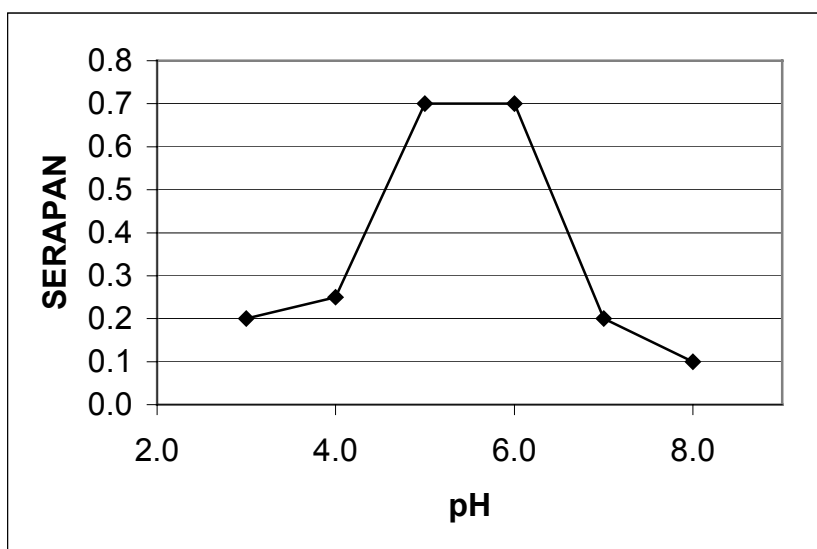
Rajah 2: Spektrum serapan dalam larutan sol-gel untuk reagen CAS (a) dan kompleks CAS-Al sebelum (b) dan selepas ditambahkan ion fluorida (c)



Rajah 3: Spektrum serapan dalam filem sol-gel yang telah didopkan dengan reagen CAS (a) dan kompleks CAS-Al sebelum (b) dan selepas ditambahkan ion fluorida (c)

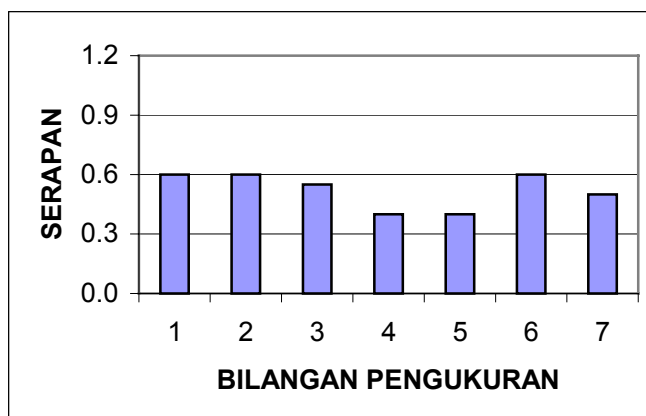
Spektrum serapan kompleks Al-CAS dalam filem sol-gel sebelum dan selepas ditambahkan dengan ion fluorida ditunjukkan dalam Rajah 3. Serapan maksima untuk reagen CAS dan kompleks Al-CAS masing-masing berlaku pada panjang gelombang 488 nm dan 531 nm. Penambahan ion fluorida kepada filem sol-gel yang terdop dengan kompleks Al-CAS menyebabkan serapan menurun dan panjang gelombang serapan maksima, λ_{maks} teranjak ke panjang gelombang yang lebih rendah iaitu 487 nm. Penurunan keamatan serapan pada kompleks Al-CAS setelah penambahan ion fluorida sehingga menghasilkan bentuk spektrum yang hampir menyamai spektrum serapan untuk reagen CAS, menunjukkan bahawa walaupun dalam keadaan terpegun dalam filem sol-gel, kompleks CAS masih dapat bertindakbalas dengan ion fluorida.

Keadaan ini menerangkan bahawa sifat kimia reagen dan kompleks yang dipegunkan dalam filem sol-gel tidak berubah kerana sifat filem sol-gel yang lengai. Pemerhatian yang sama turut dilaporkan untuk pendopan beberapa reagen lain seperti penunjuk pH [7,8,9], reagen fluorimetrik [10,11] dan reagen kalorimetrik [12] dalam filem sol-gel. Apabila spektrum serapan dalam Rajah 1 dan Rajah 3 dibandingkan, bacaan keamatan serapan dalam Rajah 3 didapati lebih rendah berbanding keamatan serapan dalam Rajah 3, walaupun kepekatan kompleks Al-CAS yang sama digunakan semasa proses pemegungan. Keadaan ini berlaku kerana semasa filem sol-gel disediakan, hanya sebahagian kecil kompleks Al-CAS sahaja yang dapat disalutkan di atas penyokong bersama larutan sol-gel untuk membentuk filem. Walaupun perbezaan keamatan serapan antara kompleks Al-CAS terdop sebelum dan selepas penambahan fluorida adalah kecil, kaedah elektronik boleh digunakan untuk menggandakan isyarat ini sekiranya kompleks Al-CAS terdop dalam filem sol-gel ini digunakan sebagai bahan penderia untuk pengesanan ion fluorida. Perbezaan keamatan serapan adalah optimum pada panjang gelombang sekitar 500 nm. Oleh itu, untuk pencirian seterusnya, perbezaan keamatan akan direkodkan pada panjang gelombang 500 nm sahaja.

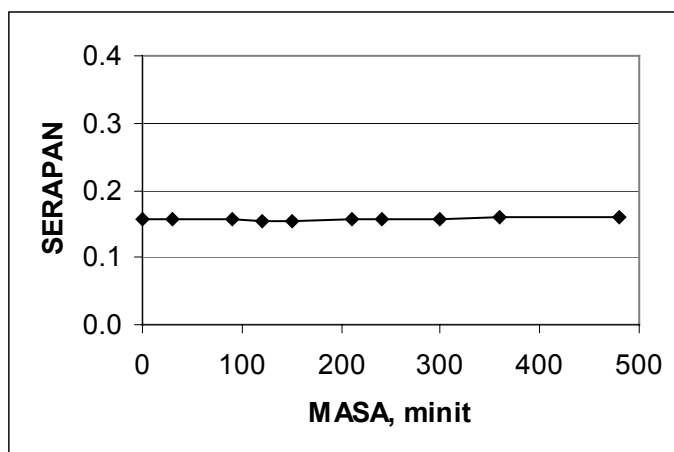


Rajah 4: Kesan pH ke atas perbezaan bacaan serapan filem sol-gel yang terdop dengan kompleks CAS-Al sebelum dan selepas ditambahkan dengan ion fluorida.

Rajah 4 menunjukkan keputusan yang diperolehi untuk kajian kesan pH ke atas serapan kompleks Al-CAS terdop dalam filem sol-gel sebelum dan selepas kehadiran ion fluorida. Seperti ditunjukkan, beza serapan didapati maksima pada pH 5.0 - 6.0. Untuk kajian seterusnya, pH larutan telah dikekalkan pada pH 5.5. Rajah 5 pula menunjukkan kebole hulangan filem sol-gel terdop dengan kompleks Al-CAS apabila digunakan untuk pengesanan ion fluorida yang sama. Nilai sisihan piawai relatif, RSD yang dikira daripada data yang diperolehi adalah 5.3 %. Nilai RSD yang kecil menunjukkan kepersisan kaedah ini adalah agak baik dan berpotensi digunakan sebagai bahan penderia optik untuk pengesanan ion fluorida.



Rajah 5: Kebole hulangan filem sol-gel yang terdop dengan kompleks CAS-Al apabila digunakan untuk pengesanan ion fluorida pada kepekatan yang sama.



Rajah 6: Kestabilanfotofilem sol-gel yang terdop dengan kompleks CAS-Al

Rajah 6 menunjukkan keputusan yang diperolehi apabila filem sol-gel terdop dengan kompleks Al-CAS didedahkan secara berterusan kepada lampu xenon selama 8 jam. Kajian ini dilakukan untuk melihat samada kompleks Al-CAS yang terpegun dalam filem sol-gel mengalami sebarang penguraian foto apabila didedahkan secara berterusan kepada sumber cahaya. Kompleks Al-CAS yang terpegun dalam filem sol-gel didapati menunjukkan kestabilan yang agak baik dengan menunjukkan perbezaan serapan yang sedikit sepanjang tempoh analisis dilakukan (RSD 3.7 %). Sifat filem sol-gel yang lengai dan tegar turut melindungi kompleks Al-CAS yang terpegun dan menyebabkan kompleks tersebut mempunyai kestabilan yang baik apabila didedahkan kepada cahaya.

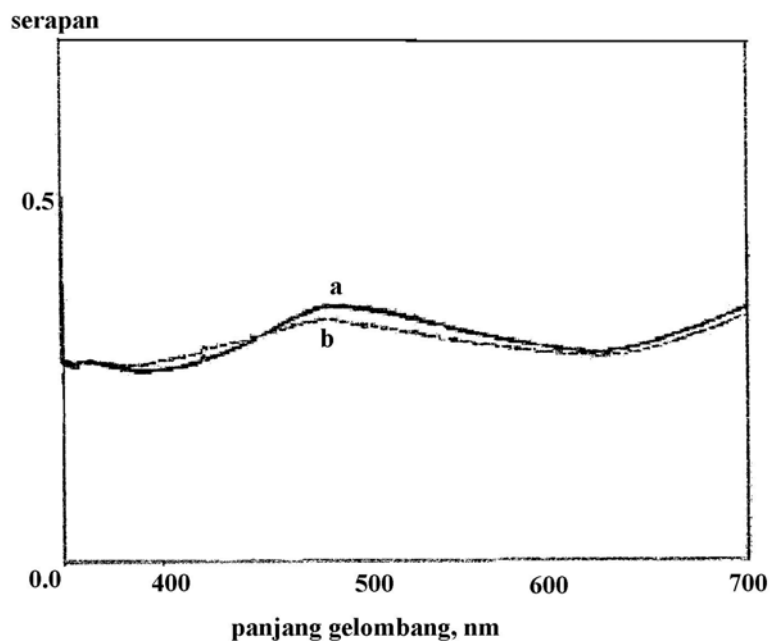
Rajah 7 menunjukkan spektrum serapan kompleks Al-CAS terdop dalam filem sol-gel apabila digunakan untuk pengesanan dua kepekatan ion fluorida yang berbeza iaitu 0.015 M dan 0.030 M. Kajian ini dilakukan bertujuan untuk melihat samada filem sol-gel terdop ini mampu memberikan rangsangan yang berbeza apabila digunakan untuk pengesanan kepekatan ion fluorida yang berbeza. Suatu bahan penerima yang baik seharusnya dapat memberikan rangsangan yang berkadar dengan kepekatan analit yang akan ditentukan. Seperti ditunjukkan dalam Rajah 7, penambahan ion fluorida menyebabkan serapan kompleks Al-CAS terdop mengurang. Penambahan ion fluorida dengan kepekatan yang lebih tinggi (0.030 M) menyebabkan penurunan serapan yang lebih tinggi sedikit berbanding kepekatan ion fluorida yang kurang pekat (0.015 M). Walaupun perbezaan dalam penurunan serapan untuk dua kepekatan ion fluorida yang dikaji tidak begitu signifikan, kaedah pemprosesan isyarat elektronik boleh digunakan untuk mengandakan isyarat yang dihasilkan untuk membolehkan pengesanan ion fluorida pada kepekatan yang lain dilakukan. Kajian terhadap keupayaan bahan penerima ini dalam mengesan ion fluorida pada julat kepekatan tertentu, akan diteruskan lagi dengan menggandingkan bahan penerima ini kepada gentian optik dan peralatan penerima mudahalih.

KESIMPULAN

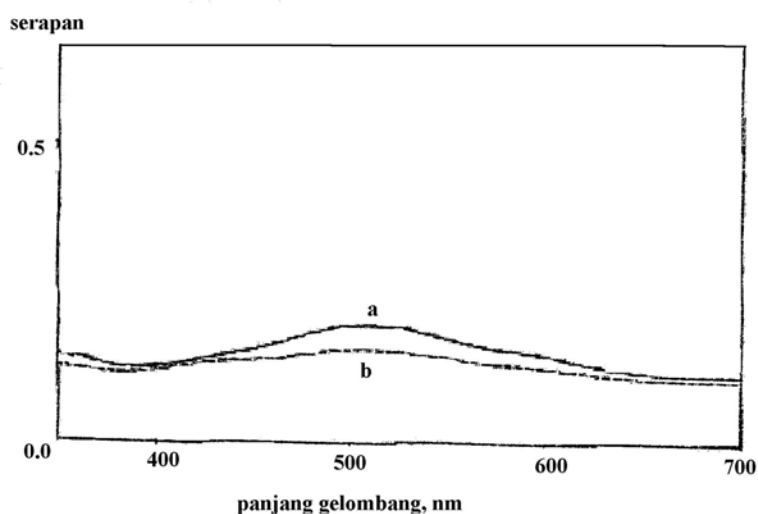
Kompleks Al-CAS telah berjaya dipegunkan dalam filem sol-gel dalam kajian ini dan didapati masih dapat mengekalkan sifat kimianya terhadap kehadiran ion fluorida. Filem sol-gel terdop ini juga didapati berpotensi untuk digunakan sebagai bahan penerima optik bagi pengesanan ion fluorida kerana mempunyai kestabilan foto dan kebolehlulangan yang baik, serta berupaya mengesan kehadiran ion fluorida pada dua kepekatan yang berbeza. Isyarat yang dihasilkan walau bagaimanapun agak kecil dan perlu kepada kaedah pemprosesan elektronik untuk menguatkan isyarat yang dihasilkan.

PENGHARGAAN

Penyelidik ingin merakamkan penghargaan kepada Kementerian Sains, Teknologi & Alam Sekitar kerana sumbangan gran penyelidikan IRPA 03-02-02-0044 untuk kajian ini.



(A)



(B)

Rajah 7: Spektrum serapan kompleks CAS-Al yang didopkan dalam filem sol-gel sebelum (a) dan selepas (b) penambahan ion fluorida pada kepekatan 0.015 M (A) dan 0.030 M (B).

RUJUKAN

1. Rahimah A.K, 1991, Ilmu Pergigian Pencegahan: Panduan Untuk Penuntut dan Pengamal Pergigian, Dewan Bahasa dan Pustaka, Kuala Lumpur.
2. Crosby N.T., Pennis A.L. dan Stevens J.G., 1968, An Evaluation of Some Methods for the Determination of Fluoride in Potable Waters and Other Aqueous solution, *Analyst*, 93, 643-652.
3. Narayanaswamy R., 1993, Tutorial Review: Optical Chemical Sensor – Transduction and Signal Processing, *Analyst*, 118, 317-322.
4. Lange N.A., 1967, *Handbook of Chemistry*, ed.10, USA:McGraw-Hill Co.
5. Musa Ahmad dan Chai Ee Uin, 2001, Pendopan Filem Sol-Gel Dengan Kompleks Al-ECR: Potensi Sebagai Bahan Penderia Untuk Pengesanan Ion Fluorida, *Journal of Physical Science*, 12, 117-127.

6. Che Faridah Osman, 2000, Pembinaan Penderia Kimia Gentian Optik Untuk Analisis Ion Fluorida Dalam Air, Tesis Sarjana, UKM.
7. Musa Ahmad and Tan Teng Wong, 2001, Optical pH Sensing Material Prepared From Doped Sol-Gel Film for Use in Acid-Base Titration, ASEAN Journal on Science and Technology for Development, 18(2), 37-43.
8. Musa Ahmad dan Quah Ai Ling, 1997, Pendopan film Sol-Gel Dengan Fenolftalien: Potensi Penggunaan Sebagai Penderia CO₂, Pertanian J. Sci. & Technol., 5(2), 157 – 167
9. Musa Ahmad dan Liew Min Shu, 1997, Pemegunan Bromobromotimol Biru Dalam Filem Kaca Melalui Proses Sol-Gel Menggunakan Oksida-Oksida Silika, Aluminium dan magnesium, Malaysian Journal of Analytical Science, 3(2): 281-288.
10. Musa Ahmad, Norezuni Mohamad and Jariah Abdullah, 2001, Sensing Material for Oxygen Gas Prepared by Doping Sol-Gel Film With Tris(2,2-Bipyridyl)Dichlororuthenium Complex, Journal of Non-Crystalline Solid, 290, 86-91.
11. Musa Ahmad dan Rameier Narayanaswamy, 1995, The Use of Sol-Gel Film as a Matrix for Entrapment of Fluorimetric Reagents, in Polymers and Other Advanced Materials: Emerging Technologies and Business, P.N. Prasad (ed.), Plenum Press, New York.
12. Dalina Adan dan Musa Ahmad, 2001, Penyediaan Bahan Penderia Untuk Fenol Menggunakan Reagen 4-Aminiantipairin Terpegun Dalam Filem Sol-Gel, Malaysian Journal of Analytical Science, 7(1), 231-236. ↵