

PENYEDIAAN FASA REAGEN UNTUK PEMBINAAN SENSOR ION FLUORIDA BERASASKAN GENTIAN OPTIK

Che Faridah Osman, *Musa Ahmad & Jamaluddin Daud

*Pusat Pengajian Sains Kimia & Teknologi Makanan
Fakulti Sains dan Teknologi
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 Bangi, Selangor DE*

ABSTRAK

Pencirian awal bagi tindak balas larutan kompleks reagen eriokrom sianin R-aluminium (ECR-Al) dan krom azurol S-aluminium (CAS-Al) dengan ion fluorida telah dijalankan menggunakan alat spektrofotometer UL-nampak. Hasil analisis ke atas spektrum serapan menunjukkan bahawa kedua-dua kompleks reagen tersebut dapat mengesan kehadiran ion fluorida. Kajian lain seperti pengoptimuman pH, graf kalibrasi dan kebolehulangan turut dilakukan ke atas kedua-dua larutan kompleks reagen. Fasa reagen disediakan secara penjerapan kompleks ECR-Al dan CAS-Al di atas ko-polimer XAD 2 dengan reagen terpegun kemudiannya digandingkan di bahagian hujung gentian optik dwicabang. Prob keluli direndamkan dalam larutan fluorida untuk menghasilkan satu sistem transduksi kimia. Pengukuran kepantulan bagi reagen terpegun sebelum dan selepas bertindak balas dengan analit dijalankan dengan menggunakan alat spektrometer gentian optik.

ABSTRACT

Preliminary characterisation on reaction between eriochrome cyanine R-aluminium (ECR-Al) or chrome azurol S-aluminium (CAS-Al) complexes and fluoride ion was conducted by using UV-visible spectrophotometer. The analytical results on the absorption spectra showed that both complexes were able to detect the presence of fluoride ions. Other studies such as pH optimisation, calibration graph and reproducibility were also carried out for both complexes. The reagent phases were prepared by adsorption of ECR-Al and CAS-Al complexes on XAD 2 co-polymer which were later coupled to the distal end of bifurcated fibre. Stainless steel probe was immersed in fluoride solution to produce chemical transduction system. The reflectance measurements of the immobilised reagent, before and after reaction with analyte were conducted by using optical fibre spectrophotometer.

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, 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 [2]. Hasil penyelidikan menunjukkan ada perkaitan di antara air minuman berfluorida dan tanpa fluorida dengan kajian karies gigi. Laporan kajian 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.

Kaedah analisis ion fluorida secara konvensional seperti kolorimetrik, pentitratan, elektrod selektif ion, fluorometrik dan ekstraksi pelarut adalah mudah dan cepat [1]. Walaubagaimanapun, kaedah di atas 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 [3].

Kini gabungan kaedah analisis konvensional dan teknologi gentian optik membolehkan analisis *in situ* dilakukan [4] dan keupayaan ini sedikit sebanyak dapat mengatasi masalah di atas. Selain daripada itu, kaedah analisis berasaskan gentian optik dilaporkan pasif terhadap gangguan elektrik atau elektronik dan tidak memerlukan elektrod rujukan [5], ringan dan mudah lentur [6].

Dalam kajian ini, dua kompleks reagen iaitu eriokrom sianin R – aluminium (ECR-AI) dan krom azurol S – aluminium (CAS-AI) digunakan untuk pembinaan sensor ion fluorida. Kedua-dua reagen tersebut dipegunkan di atas penyokong XAD 2 sebelum digunakan. Larutan ECR dan CAS adalah merupakan reagen yang telah digunakan secara meluas untuk penentuan aluminium (III) [7], namun aplikasinya dalam pembinaan sensor kimia gentian optik untuk fluorida masih belum dilaporkan. Setakat ini CAS terpegun di atas penyokong XAD 2 telah digunakan untuk analisis aluminium (III) [8]. Pembinaan sensor ion fluorida menggunakan reagen Ce(III)- alizarin komplekszon terpegun di atas XAD 2 [9] dan kalsien biru-zirkonium terpegun di atas XAD 4 [10] telah dilaporkan.

EKSPERIMEN

Bahan Kimia dan Larutan

Semua bahan kimia yang terlibat dalam kajian ini digunakan secara terus tanpa penulinan lanjut. Larutan kompleks reagen ECR-AI dan CAS-AI disediakan mengikut nisbah reagen kepada aluminium, iaitu 1:3. 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 nyahion, dibilas dengan etanol dan dibasuh semula dengan air suling nyahion sebelum digunakan. Larutan penimbal pH 4.0 disediakan mengikut tatacara yang disebut dalam *Handbook of Chemistry* [11] iaitu sebanyak 50 mL larutan kalium fthalat 0.1 M ditambahkan kepada 0.1 mL asid hidroklorik 0.1 M dan dicairkan menjadi 100 mL dengan air nyahion di dalam kelalang volumetrik.

Instrumentasi

Pengukuran serapan dilakukan menggunakan alat spektrofotometer UL-nampak model Shimadzu 260. Pengukuran kepantulan pula dicerap menggunakan alat spektrofotometer gentian optik, Ocean Optic, Inc model SD2000.

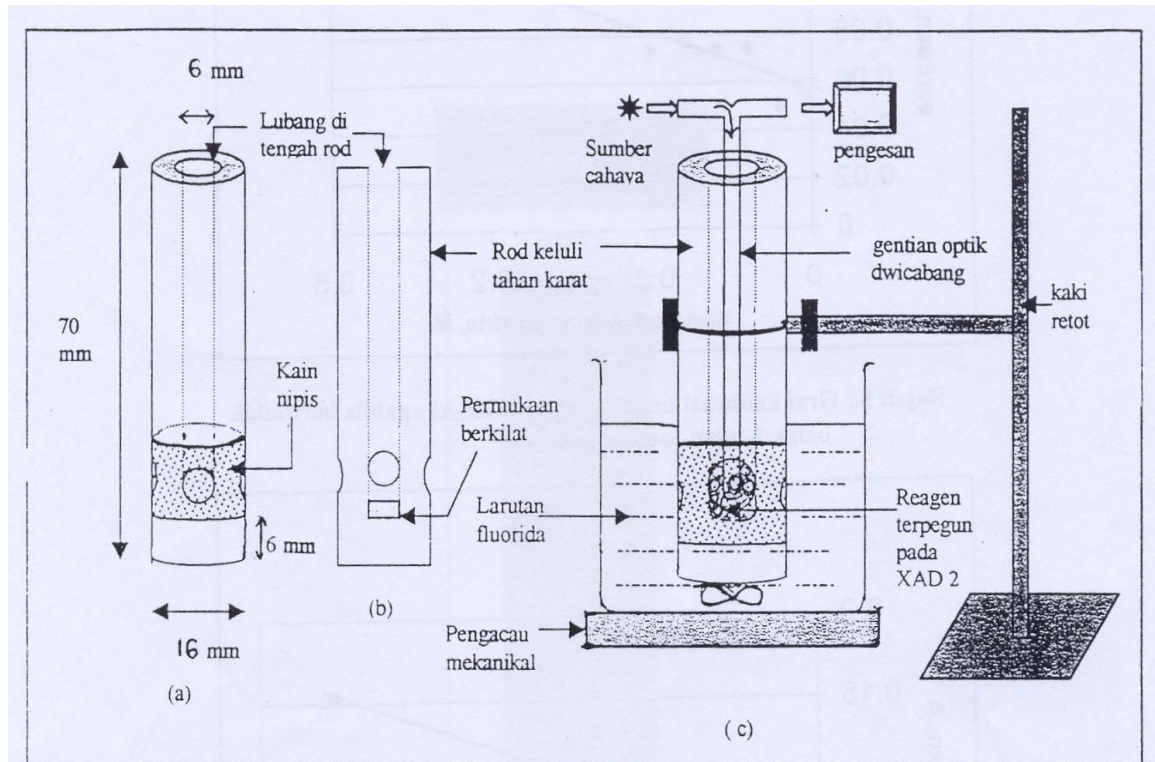
Pencirian Reagen Bebas

Spektrum serapan untuk larutan kompleks ECR-AI dan CAS-AI sebelum dan selepas bertindak balas dengan analit diukur menggunakan alat spektrofotometer UL-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-AI atau CAS-AI 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 ditentukan.

Untuk ujian kebolehulangan, 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 nyahion. Serapan bagi larutan bebas reagen dan larutan kompleks yang terbentuk dicerap menggunakan alat spektrofotometer UL-nampak pada julat panjang gelombang 350 – 700 nm.

Analisis untuk penentuan julat kepekatan dinamik atau graf kalibrasi bagi reagen ECR-AI dan CAS-AI dilakukan dengan menggunakan larutan fluorida pada kepekatan 0.1 M, 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.



Rajah 1: Rekabentuk prob daripada rod keluli tahan karat (a), keratan rentas prob (b) dan prob digandingkan kepada gentian optik dwicabang (c).

emegunan Reagen

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

Rekabentuk Reagen

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 reagen terpegun. Lubang sekeliling bawah rod dibaluti kain nipis untuk menghalang XAD 2 dengan reagen terpegun keluar semasa direndamkan dalam larutan fluorida. Rekabentuk prob ini ditunjukkan dalam Rajah 1.

Pencirian Reagen Terpegun Menggunakan Prob Gentian Optik

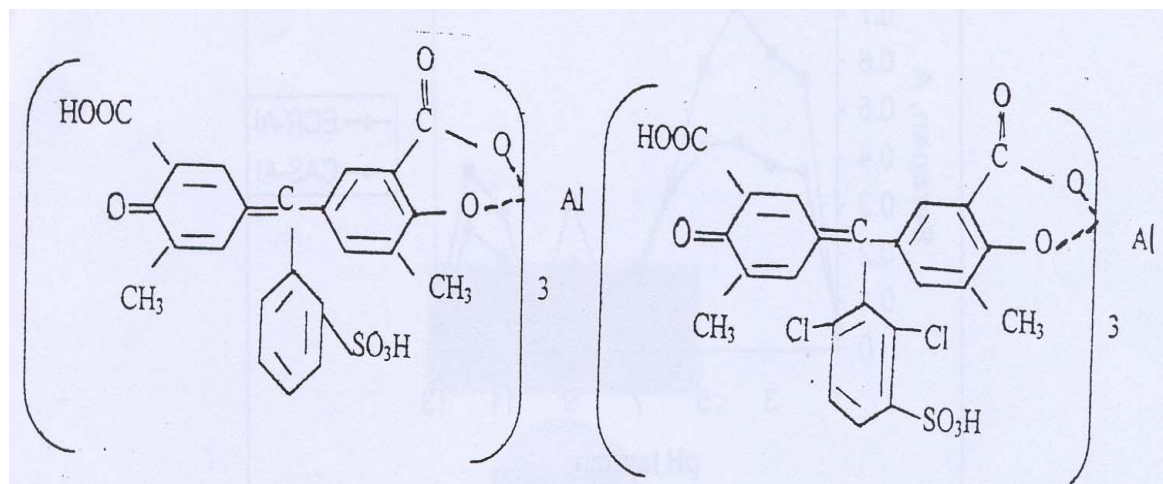
Reagen terpegun dimasukkan ke dalam prob yang telah direkabentuk dan digandingkan kepada gentian optik dwicabang. Prob tersebut kemudiannya direndamkan dalam larutan fluorida yang sentiasa dikacau dengan pengacau mekanikal. Keamatan pantulan hasil tindak balas reagen terpegun dengan larutan fluorida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

HASIL DAN PERBINCANGAN

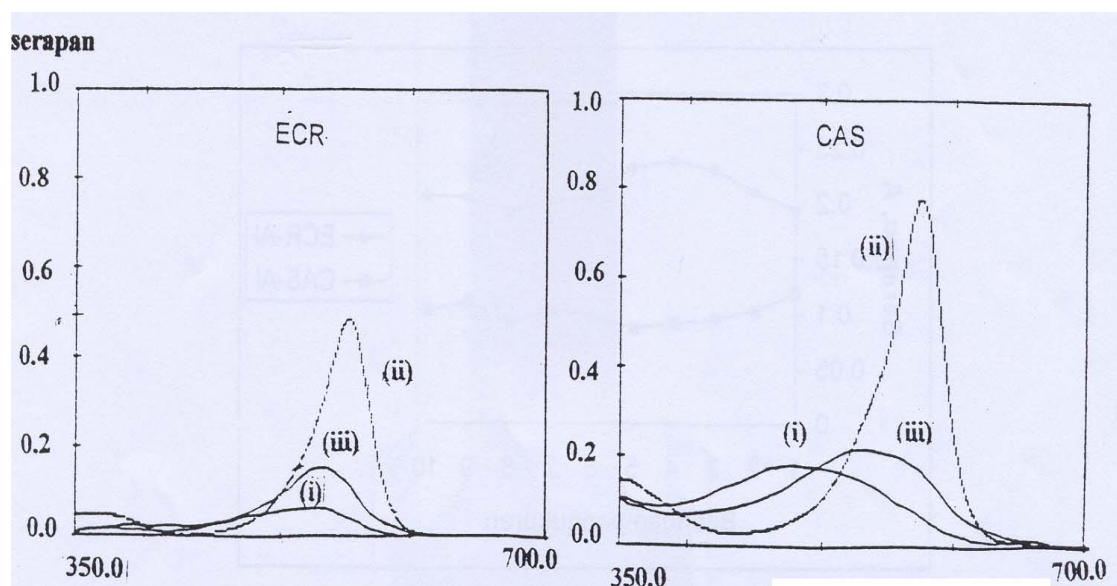
Spektrum Serapan Bagi Larutan ECR-Al dan CAS-Al

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 2 menunjukkan kompleks ECR-Al dan CASA-Al yang terbentuk. Struktur ini adalah berdasarkan kepada teori pembentukan kompleks berwarna bagi tindak balas ligan organik seperti ECR atau CAS yang

mengandungi atom penderma O, dengan ion aluminium [12]. 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 adalah disebabkan pengekstrakan aluminium(III) oleh fluorida membentuk AlF_3 dan penghasilan semula molekul ECR atau CAS. Rajah 3 menunjukkan spektrum serapan untuk larutan bebas ECR-Al dan CAS-Al. Walaupun terdapat perbezaan dari segi nilai serapan, namun bentuk spektrum kedua-dua kompleks hampir sama. Serapan maksimum bagi kompleks dicerap pada panjang gelombang 552 nm (ECR-Al) dan 574 nm (CAS-Al).



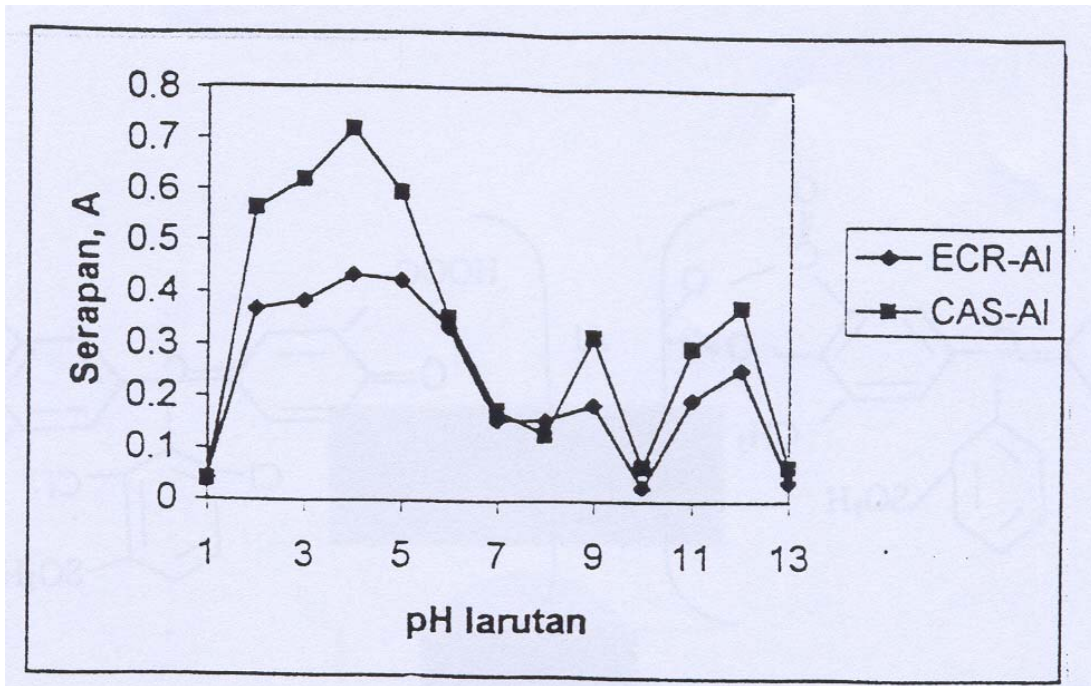
Rajah 2: Struktur molekul bagi kompleks ECR-Al dan CAS-Al



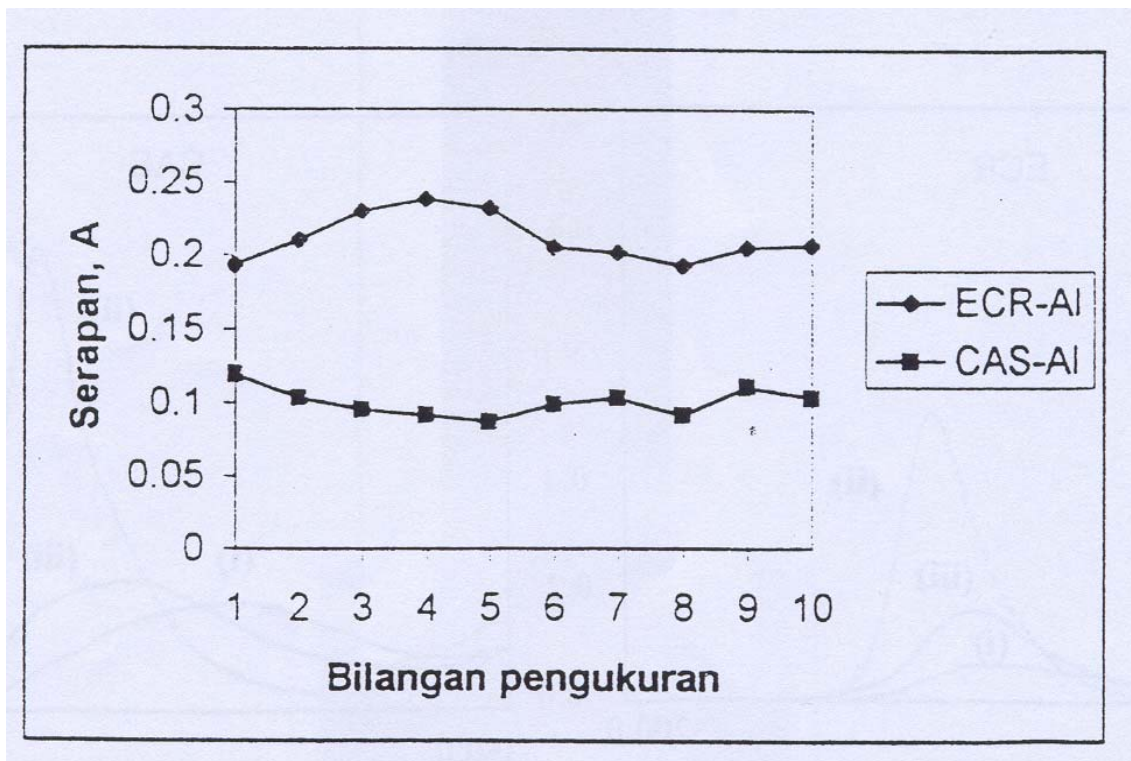
Rajah 3: Spektrum serapan untuk masing-masing larutan ECR dan CAS sebelum membentuk kompleks (i), selepas membentuk kompleks aluminium (ii) dan tindak balas kompleks reagen dengan ion fluorida (iii)

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 UL-nampak. Rajah 4 menunjukkan serapan maksimum berlaku pada pH 4.0 bagi kedua-dua reagen dan serapan CAS-Al didapati lebih tinggi daripada ECR-Al. Hasil kajian ini menunjukkan bahawa kedua-dua reagen memerlukan medium asid lemah untuk bertindak balas dengan ion fluorida.



Rajah 4: Kesan pH terhadap bacaan serapan kompleks ECR-Al dan CAS-Al apabila bertindak balas dengan ion fluorida.



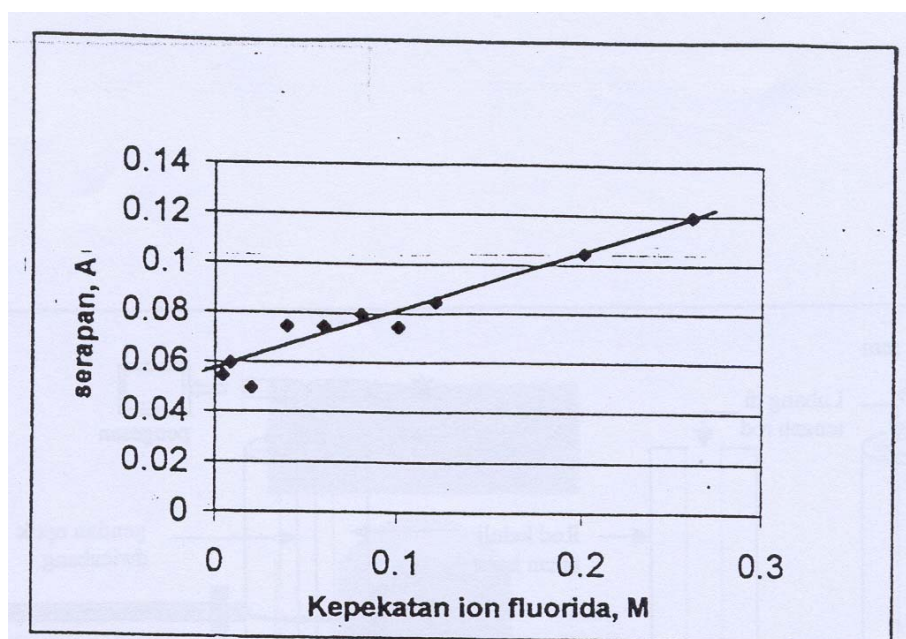
Rajah 5: Kebolehulangan reagen ECR-Al dan CAS-Al dalam analisis ion fluorida.

Kebolehlungan

Didalam analisis larutan reagen ini, kebolehlungan merujuk kepada ralat yang berlaku apabila larutan reagen yang sama digunakan untuk analisis beberapa sampel analit yang berkepekatan sama. Plot serapan melawan bilangan pengukuran ditunjukkan dalam Rajah 5. Nilai sisihan piawai relatif (RSD) yang diperolehi iaitu 7.58 % (ECR-Al) dan 9.70% (CAS-Al) adalah agak baik kerana reagen-reagen yang digunakan adalah dalam keadaan larutan bebas.

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 6 dan 7. Kputusan kajian mendapati serapan kompleks berubah secara linear dengan perubahan kepekatan analit dan ini menepati Hukum Beer. Julat kepekatan dinamik bagi kedua-dua reagen adalah 0.00 – 0.26 M.



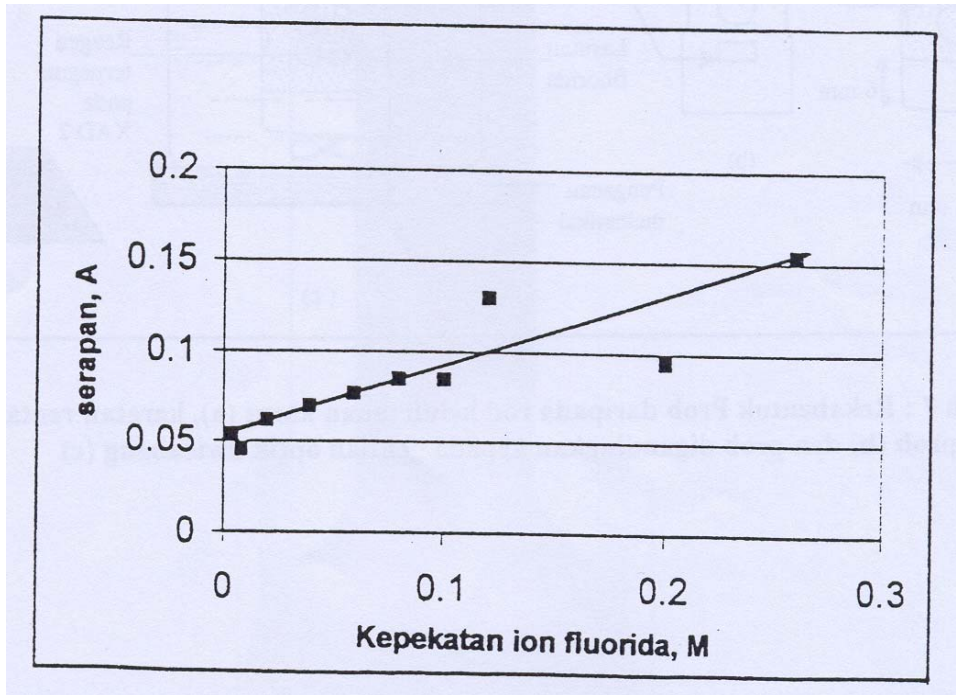
Rajah 6: Graf kalibrasi untuk reagen ECR-Al apabila bertindak balas dengan ion fluorida.

Pemegunan Reagen

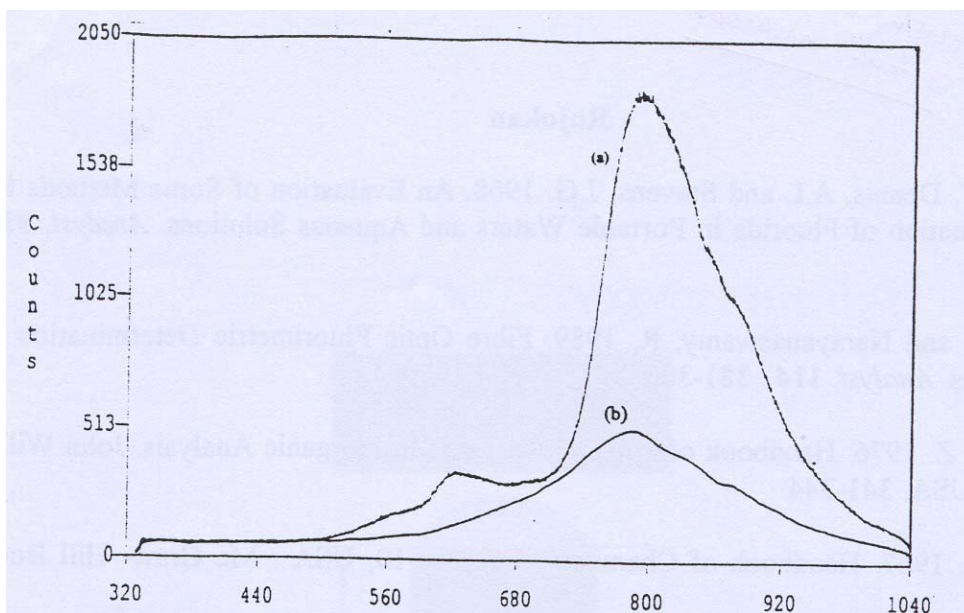
Pemegunan reagen secara jerapan fizikal di atas penyokong XAD 2 telah berjaya dilakukan. Keputusan yang diperolehi dari spektrum kepantulan menunjukkan reagen terpegun masih dapat bertindak balas dengan analit. Pemegunan reagen dapat mengekalkan kumpulan berfungsi pada reagen yang akan digunakan untuk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

Spektrum Pantulan Reagen Terpegun

Spektrum pantulan untuk reagen yang terpegun telah diperolehi menggunakan spektrofotometer gentian optik. Keamatan pantulan reagen ECR-Al atau CAS-Al terpegun sebelum bertindak balas dengan ion fluorida lebih tinggi berbanding keamatan pantulannya selepas bertindak 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.



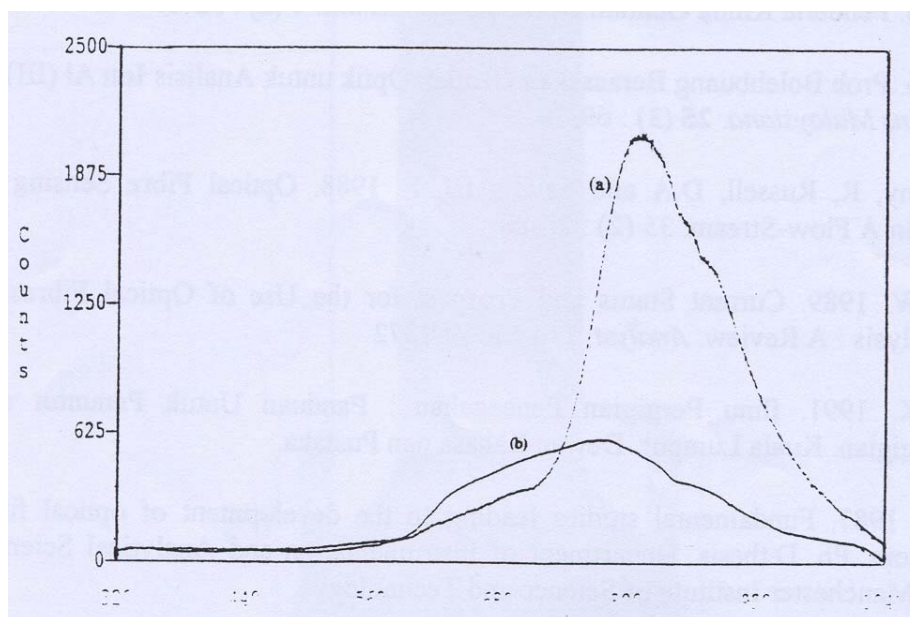
Rajah 7: Graf kalibrasi untuk reagen CAS-Al apabila bertindak balas dengan ion fluorida



Rajah 8: Spektrum pantulan untuk reagen ECR-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 keadaan bebas. Reka bentuk prob yang digunakan dalam kajian ini sesuai kerana dapat memantul cahaya dengan baik.



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

PENGHARGAAN

Penyelidik ingin merakamkan penghargaan kepada Universiti Kebangsaan Malaysia yang telah membiayai penyelidikan ini melalui gran penyelidikan S/9/97.

RUJUKAN

1. Crosby, N.T., Dennis, A.L. and Stevens, J.G., 1968. An Evaluation of Some Methods for the Determination of Fluoride in Portable Waters and Aqueous Solutions, *Analyst*, 93, 643-652.
2. Rahimah, A.K. 1991. Ilmu Pergigian Pencegahan: Panduan Untuk Penuntut dan Pengamal Pergigian. Kuala Lumpur. Dewan Bahasa dan Pustaka.
3. Musa, A. 1988. Penderia Kimia Gentian Optik. *Buletin Kimia*. 4(2): 52-60.
4. Norrish, J.O.W. 1989. Current Status and Prospect for the Use of Optical Fibres in Chemical Analysis: A Review. *Analyst* 114:1359-1372.
5. Wolfbeis, O.S. 1989. Novel Techniques and Materials for Fiber Optic Chemical Sensing Dalam Arditty H.J., Darkin, J.P. dan Kersten, R. (penyt), *Springer Proceeding in Physics: Optical Fibre Sensor*, Heidelberg: Springer-Verlag 44: 416-424.
6. Saari, L.A. 1987. trends in Fiber Optic Sensor Development. *Trends in Analytical Chemistry*. 4(7): 184-188.
7. Mac Nulty, B.J., Hunter, G.J and Barrett, D.G. 1956. The Determination of Microgram Quantities of Fluoride, *Analytica Chimica Acta* 14: 368-380.
8. Musa, A. 1996. Prob Bolehbuang Berasaskan Gentian Optik untuk Analisis Ion Al(III) di dalam Air. *Sains Malaysiana*. 25(3): 69-76.
9. Narayanaswamy, R. , Russell, D.A. and Sevilla III, F. 1988. Optical Fibre Sensing of Fluoride Ions in a Flow Stream. 35(2): 83-88.
10. David, A.R. and Narayanaswamy, R. 1989. Fibre Optic Fluorimetric Determination of Fluoride Ions. *Analyst*.114:381-385.
11. Lange, N.A. 1967. *Handbook of Chemistry*, Edisi ke 10, USA: Mc Graw-Hill Book Company.
12. Holzbecher, Z. 1976. *Handbook of Organic Reagents in Inorganic Analysis*. John Wiley & Son Inc. USA. 341-344. ↴