

NILAI Cl/Br dan HALIDA/Pb
DI DALAM MINYAK PETROL TEMPATAN

oleh:

Mohd. Rashid Mohd. Yusoff,
Jabatan Kejuruteraan Kimia,
Universiti Teknologi Malaysia,
54100 KUALA LUMPUR.

Rahmalan Ahmad,
Jabatan Kimia,
Universiti Teknologi Malaysia,
81300 Sekudai,
JOHOR.

Abdul Khalik Wood,
Unit Tenaga Nuklear,
Jabatan Perdana Menteri,
Komplek PUSPATI,
43000 Bangi,
SELANGOR.

untuk penerbitan:

Jurnal Teknologi

JULAI 1988

NILAI Cl/Br dan Halida/Pb DI DALAM MINYAK PETROL TEMPATAN

Mohd. Rashid Mohd. Yusoff, Jabatan Kejuruteraan Kimia,
Universiti Teknologi Malaysia, 54100 Kuala Lumpur.

Rahmalan Ahmad, Jabatan Kimia,
Universiti Teknologi Malaysia, 81300 Sekudai, Johor.

Abdul Khalik Wood, Unit Tenaga Nuklear,
Komplek PUSPATI, 43000 Bangi, Selangor.

ABSTRAK

Unsur *Br* (dan *Cl* juga), sering dikaitkan dengan logam *Pb* sebagai bahan pencemaran dari ekzos automobil. Sehubungan dengan ini, kajian telah dijalankan bagi menganalisis unsur *Br* dan *Cl* di dalam sampel minyak petrol daripada 6 buah syarikat pengeluar minyak petrol terkemuka di negara ini. Nisbah *Cl/Br* yang diperolehi adalah di antara 0.017 - 0.515, manakala nisbah puratanya ialah 0.322 ± 0.200 . Anggaran purata *Br/Pb* ialah 0.862, manakala nilai purata bagi *Cl/Pb* ialah 0.195. Keputusan kajian tersebut menunjukkan bahawa nilai *Br/Pb* dan *Cl/Pb* di dalam petrol tempatan tidak sama dengan yang terdapat di negara-negara lain. Seterusnya faktor-faktor yang menyebabkan perbezaan ini dibincangkan di dalam kertas kerja ini.

PENGENALAN

Kepekatan *Br* (dan *Cl* juga) di udara, merupakan unsur surihan yang sering dikaitkan dengan pencemaran logam *Pb* dari sumber ekzos automobil.¹⁻³ Kewujudan *Br* dan *Cl* di dalam sumber tersebut adalah hasil daripada pembakaran etilena dihalida (sama ada dalam bentuk $C_2H_4Br_2$ atau $C_2H_4Cl_2$ atau kedua-duanya) yang dicampurkan ke dalam minyak petrol bersama agen anti-ketukan tetraakilplumbum. Pencampuran etilena dihalida ke dalam minyak petrol sebagai agen "pembersih" ini adalah penting untuk mengelakkan berlakunya pengeapan sebatian *Pb* di dalam enjin automobil. Hasilnya, kebanyakan daripada sebatian *Pb* ini akan keluar melalui ekzos kenderaan tersebut dalam bentuk tak organik, misalnya $PbBrCl^{4,5}$. Melalui pertalian yang rapat di antara unsur *Br*, *Cl* dan *Pb* ini maka dengan sendirinya unsur-unsur tersebut boleh dikaitkan sebagai unsur surih diantara satu sama lain. Walau bagaimanapun *Cl* sering tidak digunakan sebagai unsur surih bagi pencemaran automobil kerana *Cl* juga terbit daripada sumber-sumber lain misalnya daripada aerosol marin dan industri-industri kimia. Oleh itu unsur *Br* sering digunakan bagi tujuan tersebut kerana unsur ini agak unik, lantaran tiada sumber selain daripada automobil yang melepaskannya ke udara.

Kandungan sebatian plumbum yang dicampurkan ke dalam petrol ini adalah berlainan daripada satu tempat (negara) ke satu tempat yang lain. Rata-rata bahan tambah *Pb* yang digunakan di seluruh dunia yang dinyatakan oleh O'Connor et al., ialah TEP-B, TEP-CB dan TMP-CB. Peratus kandungan bahan tambahan ini diberi di dalam Judul 1. Bahan tambah TEP-CB kebanyakannya diguna di Amerika Syarikat dan juga negara-negara lain. Kandungan berat nilai nisbah *Cl/Pb* dan *Br/Pb* dalam bahan tambah tersebut masing-masingnya ialah 0.342 dan 0.386. Nilai-nilai ini juga dikenali sebagai 'nisbah etil'. Di Australia campuran kedua-dua TEP-B dan TMP-CB digunakan.⁶ Oleh itu nilai *Cl/Pb* yang didapati adalah di sekitar 0.000 - 0.342 dan nilai *Br/Pb* pula ialah diantara 0.386 - 0.772.

Sehubungan dengan ini satu kajian menganalisis unsur *Br* dan *Cl* di dalam minyak petrol tempatan telah dilakukan. Anggaran nilai *Br/Pb* dan *Cl/Pb* juga telah dilakukan dengan mengangap kepekatan *Pb* sebanyak 0.400 g/liter di dalam semua sampel minyak petrol tersebut.

METODOLOGI

Sampel minyak

Contoh-contoh sampel minyak petrol jenis premium dari enam buah syarikat minyak petrol tempatan telah diambil terus dari stesen-stesen minyak berkenaan di sekitar kawasan Kuala Lumpur. Jenama-jenama minyak ini termasuklah British Petroleum (BP), Caltex, Esso, Mobil, Petronas dan Shell. Sampel-sampel minyak tersebut diisikan ke dalam botol kaca kecil (20 ml) yang ditutup rapat bagi mengelakkan peruapan dan dihantar terus ke Unit Tenaga Nuklear untuk dianalisis.

Penyediaan Sampel

Sebanyak 0.5 ml daripada sampel tadi dipindahkan dengan menggunakan mikropipet ke dalam tiub polietilina (yang telah ditimbang terlebih dahulu) dan ditutup rapi. Seterusnya tiub polietilina ini ditimbang sekali lagi bagi menentukan berat sampel dan kemudian disimpan di dalam nitrogen cecair untuk mengelakkan berlakunya peruapan sampel sebelum dilakukan analisis.

Penyediaan Piawai

Larutan mengandungi 1,000 ppm unsur *Br*⁻ dan *Cl*⁻ disediakan dengan melarutkan garam dengan air piawai *KBr* (Merck) dan *NH₄Cl* (Ueb), masing-masing ke dalam 1 liter kelalang isipadu. Sebanyak 0.3 mL daripada larutan tadi dimasukkan ke dalam tiub polietilina (yang diketahui beratnya) dan ditimbang sekali lagi bagi menentukan berat larutan tersebut. Kepekatan unsur *Br* dan *Cl* ditentukan melalui berat larutan-larutan tersebut. Isipadu larutan di dalam tiub tersebut dijadikan 0.5 mL dengan air suling bagi menyamakan geometri sampel dan piawai.

Analisis Br dan Cl

Analisis kedua-dua unsur tersebut di dalam sampel telah dilakukan dengan teknik Analisis Pengaktifan Neutron. Sampel dan piawai disinarkan di dalam Reaktor Triga PUSPATI yang mempunyai fluks neutron $3 \times 10^{12} \text{ ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Sampel dan piawai di dalam bentuk pepejal disinarkan selama 1 minit dan dibiarkan menyejuk setelah diaktifkan selama 20 minit. Klorida dikesan melalui isotop ^{38}Cl yang memancarkan sinar gama pada tenaga 1642 KeV dan 2167 KeV. Sementara bromida dikesan melalui isotop ^{80}Br pada tenaga 618 KeV. Sinar gama yang dipancarkan oleh radionuclid tersebut dikesan oleh pengesan semi-konduktor *HPGe* yang mempunyai resolusi 1.90 KeV ^{60}Co . Analisis spectrum tersebut dibuat melalui sistem penganalisis multichannel berkomputer ND6600.

Kepekatan *Br* dan *Cl* di dalam sampel ditentukan melalui perbandingan antara jumlah aktiviti pada puncak-puncak foto isotop sampel dan piawai, setelah pembetulan masa menyusut dilakukan. Bagi mengelakkan kesan masa mati alat, sampel dan piawai dibilang pada jarak tertentu sehingga kesibukan alat yang dicatatkan kurang daripada 10%.

KEPUTUSAN

Jadual 2 menunjukkan kepekatan unsur *Br* dan *Cl* beserta dengan nisbah *Cl/Br*. Anggaran nilai purata *Br/Pb* dan *Cl/Pb* juga diberi dalam jadual yang sama. Walaupun analisis kepekatan *Pb* di dalam petrol tidak dilakukan dalam kajian ini, anggapan kandungan had maksimum *Pb* = 0.400 g/L yang dibenarkan oleh kerajaan, adalah memadai untuk memperlihatkan perbezaan nilai nisbah-nisbah tersebut secara kasar.

PERBINCANGAN

Daripada Jadual 2, kepekatan purata *Br* yang diperolehi ialah $345 \pm 215 \text{ mg/L}$ dan manakala kepekatan purata *Cl* ialah $77.9 \pm 36.2 \text{ mg/L}$. Sampel minyak BP mencatatkan kepekatan *Br* yang paling tinggi iaitu 760 mg/L. Manakala kepekatan *Cl* di dalam sampel tersebut adalah yang paling rendah jika dibandingkan dengan sampel-sampel yang lain. Suatu ciri nyata yang telah ditemui melalui kajian ini ialah bahawa kandungan *Cl* rendah apabila kandungan *Br* tinggi. Demikian pula sebaliknya, kandungan *Br* berkurang apabila kandungan *Cl* ditinggikan. Pekali sekaitan yang tinggi ($r = -0.93$) di antara *Br* dan *Cl* menjelaskan kenyataan di atas. Pertalian kandungan *Br* dan *Cl* sebegini adalah penting untuk memastikan kepekatan unsur-unsur tersebut adalah mencukupi untuk bertindak-balas dengan sebatian plumbum ketika berlakunya proses pembakaran di dalam enjin kenderaan. Perbandingan perbezaan kandungan *Br* dan *Cl* bagi setiap sampel ini juga dapat dilihat daripada nilai nisbah *Cl/Br* yang diperolehi. Diantara syarikat-syarikat hak milik Amerika Syarikat, Mobil menunjukkan nilai *Cl/Br* yang rendah (0.169) manakala Caltex dan Esso mempunyai nilai *Cl/Br* yang sama. Syarikat

minyak hak milik dari United Kingdom iaitu BP mempunyai nilai nisbah Cl/Br yang paling rendah iaitu 0.017 jika dibandingkan dengan sampel-sampel minyak yang lain. Shell iaitu dari negara Belanda pula mempunyai nilai $Cl/Br = 0.514$ yang paling tinggi, manakala Petronas mempunyai nilai Cl/Br perantaraan diantara semua syarikat-syarikat minyak tersebut. Jelasnya perbezaan nilai Cl/Br ini adalah mengikut asal-usul hak milik syarikat-syarikat minyak tersebut. Perbezaan ini adalah bergantung kepada banyak faktor selain daripada faktor ekonomi yang diambil kira. Walau bagaimanapun nilai purata Cl/Br untuk semua sampel-sampel minyak yang diperolehi ialah 0.322 ± 0.200 .

Anggaran nilai $halida/Pb$ juga telah diambil kira dalam kajian ini. Walau pun unsur Pb tidak dianalisis di dalam sampel-sampel minyak tersebut, anggapan kandungan Pb sebanyak 0.400 g/L di dalam setiap sampel petrol tersebut adalah wajar mengikut had kepekatan maksimum yang dibenarkan oleh kerajaan negara ini. Purata nilai Br/Pb ialah 0.862 dan nilai ini adalah berbeza dengan nilai 'nisbah etil' 0.385 yang terdapat di Amerika Syarikat dan di negara-negara lain. Demikian juga dengan nilai Cl/Pb tempatan iaitu 0.195, adalah berbeza dengan nilai 'nisbah etil' 0.336 yang terdapat di tempat yang dinyatakan di atas. Tetapi nilai purata $Br/Pb = 0.862$ di dalam minyak petrol tempatan adalah agak hampir dengan yang terdapat di Australia iaitu 0.60. Ini jelas menunjukkan bahawa nilai Br/Pb di dalam minyak petrol adalah berlainan dari satu tempat ke satu tempat. Kemungkinan faktor iklim juga mempengaruhi nilai Br/Pb dan Cl/Pb ini seperti yang dinyatakan oleh O'Connor et al.⁷ Bagi negara yang mempunyai iklim panas nilai Br/Pb adalah tinggi dan manakala nilai Cl/Pb adalah rendah jika dibanding dengan negara-negara yang mempunyai iklim yang sejuk seperti Amerika dan Eropah. Perbezaan tersebut mungkin diambil kira untuk mengurangkan kesan iklim terhadap keberkesanan minyak sebagai bahanapi demi menjaga kualiti minyak tersebut.

KESIMPULAN

Kajian menganalisis kandungan Br dan Cl di dalam sampel minyak petrol tempatan telah dilaporkan di dalam kertas kerja ini. Hasilnya menunjukkan bahawa kandungan Br , Cl dan nisbah anggaran halida/ Pb adalah berlainan sama sekali jika dibandingkan dengan negara-negara lain. Kemungkinan faktor iklim juga dapat mempengaruhi nilai unsur-unsur tersebut. Walau bagaimana pun, nilai anggaran purata Br/Pb yang diperolehi dalam kajian ini boleh dijadikan asas untuk menentukan pencemaran logam Pb dari ekzos automobil melalui kepekatan unsur Br di dalam atmosfera tempatan.

RUJUKAN

1. Winchester J.W., Zoller W.H., Duce R.A., Benson C.S. (1967). Lead and halogens in pollution aerosols and source from Fairbanks, Alaska. *Atmospheric Environment*. 1, 105 - 119.
2. Bowman H.R., Conway J.G., Asaro F. (1972). Atmospheric lead and bromine concentration in Berkeley, California (1963 - 1970) *Envir. Sci. Technol.* 6, 558 - 560.
3. Paciga J.J., Roberts, T.M., Jervis R.E.(1975). Particle size distribution of lead, bromine and chlorine in urban industrial aerosols. *Envir. Sci. Technol.* 9, 1141 - 1144.
4. Hirschler D.A., Gilbert L.F., Lamb F.W., Niebylski L.M. (1957). Particulate lead compounds in automobile exhaust gas. *Ind. Engng. Chem.* 49, 1131 - 1142.
5. Habibi K. (1973). Characterisation of particulate matter in vehicle exhaust. *Envir. Sci. Technol.* 7, 223 - 234.
6. O'Connor B.H., Kerrigan G.C., Thomas W.W., Pearce A.T. (1977). Use of bromine levels in airborne particulate samples to infer vehicular lead concentrations in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 11, 635 - 638.
7. O'Connor B.H., Kerrigan G.C., Nouwland C.R. (1978). Temporal variation in atmospheric particulate lead and bromide levels for Perth, Western Australia (1971 - 1976). *Atmospheric Environment*. 12, 1907 - 1916.

Jadual 1 : Komposisi dan Nisbah Halida/Pb Dalam Kebanyakan Petrol⁶

Bahan Tambahan	(CH ₃) ₄ Pb	(C ₂ H ₅) ₄ Pb	C ₂ H ₄ Cl ₂	C ₂ H ₄ Br ₂	Cl/Pb	Br/Pb
TEP-B	-	61.5%	-	35.7%	-	0.772
TEP-CB	-	61.5%	18.8%	17.9%	0.342	0.386
TMP-CB	50.8%	-	18.8%	17.9%	0.342	0.386

TEP, tetraetilplumbum; TMP, tetrametilplumbum; C₂H₄Br₂, etilena dibromida; C₂H₄Cl₂, etilena diklorida.

Jadual 2 : Kandungan Br dan Cl Di Dalam Petrol (mg/L)

Jenama	Br	Cl	Pb*	Cl/Br	Br/Pb	Cl/Pb
BP	760 \pm 3.4	12.6 \pm 1.5	400	0.017	1.900	0.032
Caltex	227 \pm 3.0	106 \pm 8.0	400	0.471	0.567	0.267
Esso	223 \pm 3.4	106 \pm 3.4	400	0.475	0.557	0.265
Mobil	355 \pm 2.0	59.7 \pm 7.4	400	0.169	0.887	0.150
Petronas	335 \pm 3.2	94.1 \pm 9.5	400	0.286	0.830	0.237
Shell	173 \pm 0.2	89.3 \pm 2.3	400	0.514	0.432	0.222
Purata	345	77.9	400	0.322	0.862	0.195
Sisihan Piawai	215	36.2	-	0.200	0.537	0.091

* Anggaran kepekatan Pb dalam petrol mengikut had maksimum yang dibenarkan oleh kerajaan.