

Bahan Penderia untuk Pengesanan Aluminium Berasaskan Reagen Kolorimetrik Terdop dalam Filem Sol-Gel

Musa Ahmad & Norleen Abdul Manaf

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

Diterima: 4 September 2000

ABSTRAK

Teknik sol-gel digunakan dalam kajian ini untuk menyediakan bahan penderia yang boleh digunakan untuk pengesanan aluminium dalam persekitaran air. Dua reagen organik yang sensitif terhadap aluminium iaitu eriokrom sianin R (ECR) dan krom azurol S (CAS) digunakan dalam kajian ini. Bahan mula yang digunakan untuk penyediaan larutan sol-gel ialah tetraetilortosilikat (TEOS), air dan etanol dalam nisbah isi padu TEOS:air:etanol = 30:31:30. Kaedah penyalutan celup digunakan untuk menghasilkan filem sol-gel pada permukaan penyokong kaca slaid. Hasil kajian menunjukkan bahawa reagen yang didopkan dalam filem nipis sol-gel adalah stabil secara foto, dapat mengekalkan sifat-sifat kimianya seperti dalam larutan bebas dan boleh diijana semula menggunakan larutan NaF. Kajian ini juga menunjukkan bahawa reagen terdop dalam filem nipis sol-gel masih bertindak balas dengan analit dan berpotensi untuk digunakan sebagai bahan penderia untuk pengesanan aluminium.

ABSTRACT

Sol-gel technique was used in this study for sensing material preparation which could be used for aluminium detection in aqueous environment. Two organic reagents i.e. eriochrome cyanine R (ECR) and chrome azurol S (CAS), which are sensitive to aluminium were used in this study. The precursors used for the sol-gel solution preparation were tetraethyl orthosilicate (TEOS), water and ethanol in the volume ratio of 30:31:30. Dip-coating method was used to deposit the sol-gel solution onto microscope slide glass support to produce a thin sol-gel film. The study shows that the immobilised reagents have a good photo-stability, still maintaining their chemical properties as in free solution and regenerable by using NaF solution. The study also indicates that the reagent doped in sol-gel film still react with the analyte and could be potentially used as sensing material for aluminium detection.

Keywords: Filem sol-gel, bahan penderia, mengesan aluminium

PENGENALAN

Sol-gel adalah suatu bahan oksida inorganik yang komposisi kimianya serupa dengan kaca dan seramik (Avnir 1994). Ia boleh disediakan dengan mudah pada suhu bilik dan mempunyai kehomogenan yang tinggi. Sol-gel bersifat lengai secara kimia dan stabil secara terma. Sifat filem sol-gel yang lutsinar dan poros menyebabkan ia sesuai digunakan untuk penyediaan bahan penderia semasa pembinaan penderia kimia berasaskan gentian optik (Brinker

& Scherer 1990). Sifat porous bahan $(\text{SiO}_m\text{H}_n)_p$ yang diguna membolehkan analit membaaur dalam taburan liang-liang mikroskopik yang mengandungi reagen terpegun yang membentuk suatu luas permukaan yang tinggi.

Filem nipis sol-gel telah banyak digunakan sebagai fasa reagen untuk penderia gentian optik. Dalam penyelidikan ini, filem nipis sol-gel digunakan sebagai matrik untuk tindak balas antara aluminium dengan reagen kolorimetri ECR dan CAS. Dengan kehadiran aluminium, perubahan warna akan berlaku terhadap reagen terdop kerana pembentukan kompleks antara analit aluminium dengan reagen terdop berkenaan. Perubahan warna ini dapat dipantau menggunakan gentian optik dan fenomena ini boleh digunakan sebagai asas untuk pembinaan penderia kimia aluminium menggunakan gentian optik.

EKSPERIMEN

Bahan-bahan Kimia

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam kajian ini adalah bahan pemula sol-gel seperti tetraetilortosilikat, TEOS (Fluka Chemika, >>99.0 %); triton X-100 (Fluka AG) dan etanol (BDH Spectrograde, 99.7%). Bahan-bahan kimia lain yang digunakan termasuklah asid hidroklorik, HCl (Riedel-deHaen); natrium hidroksida, NaOH (J.T Baker Inc, 98.0%); asid asetik glasial (BDH, 99.5%); natrium asetat (Aldrich); natrium florida (Fluka) dan aluminium (III) nitrat (Fluka, 98.0 %). Reagen organik yang digunakan adalah ECR (Searle Company) dan CAS (Fluka Chemika). Air yang digunakan dalam kajian ini adalah air nyah ion.

Peralatan

Spektrofotometer UL-Nampak model Shimadzu 160A yang menggunakan sumber lampu tungsten dan deuterium digunakan untuk pengukuran semua serapan dalam kajian ini.

Cara Kerja

Reagen. Larutan stok reagen ECR, 5.0×10^{-2} M dan larutan stok reagen CAS, 2.0×10^{-2} M masing-masingnya disediakan dengan melarutkan 2.68 g reagen ECR dan 1.21 g reagen CAS dalam air dan menjadikan larutan ke isipadu 100ml dengan larutan larutan penimbal. Larutan stok aluminium, 2.0×10^{-2} M disediakan dengan melarutkan 0.75g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ dalam air dan menjadikan larutan ke 100 ml dengan larutan penimbal.

Larutan sol-gel disediakan dengan mencampurkan tetraetilortosilikat (TEOS), etanol dan air nyah ion dalam nisbah 30 : 31 : 30 mengikut isi padu. Sebanyak 5 ml surfaktan triton X-100 dan beberapa titik asid hidroklorik pekat kemudiannya ditambahkan ke dalam campuran dan larutan ini dikacau dengan pengacau magnet selama 2 jam.

Penyediaan lapisan filem nipis. Kaedah penyalutan celup digunakan dalam kajian ini untuk penyediaan filem sol-gel dan kaca slaid digunakan sebagai penyokong. Penyokong dibersihkan terlebih dahulu dengan etanol dan dipastikan dalam keadaan kering sebelum digunakan. Penyalutan celup dilakukan dengan mencelupkan penyokong kaca slaid ke dalam larutan sol-gel yang mengandungi reagen dan ditarik dengan perlahan bagi memperoleh lapisan yang nipis. Penyokong ini kemudiannya dibiarkan kering dalam desikator dalam keadaan menegak.

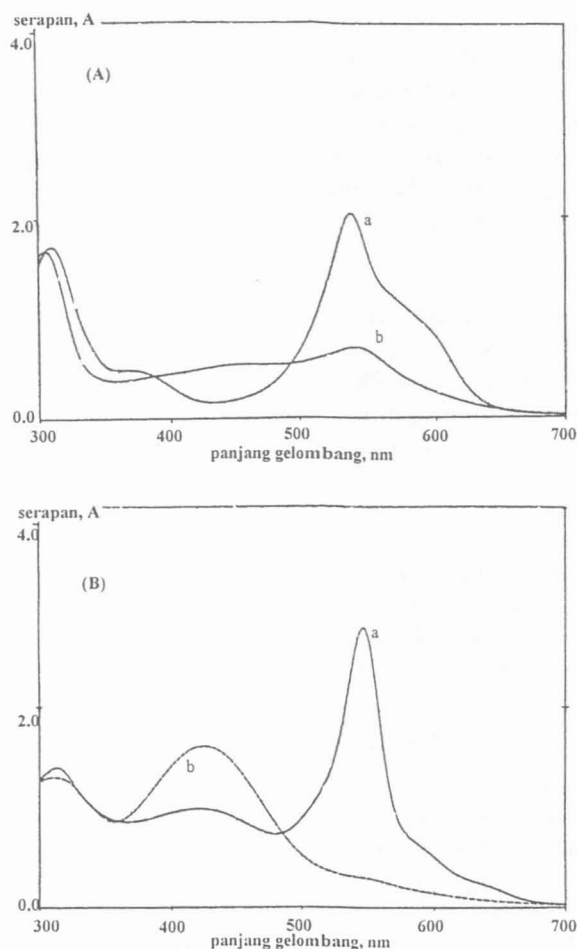
Pencirian. Spektrum serapan UL-Nampak bagi setiap reagen dan kompleks aluminium dalam larutan bebas, larutan sol-gel dan filem sol-gel diukur pada julat panjang gelombang 300–700nm. Kajian terhadap kestabilan foto bagi reagen terdop dilakukan dengan mengambil serapan sampel filem nipis sol-gel terdop berkenaan pada panjang gelombang yang tetap untuk setiap 5 minit selama 8 jam.

Kajian kelunturan terhadap reagen terpegun dalam filem sol-gel dilakukan dengan mencelupkan filem sol-gel terdop dalam air nyah ion selama 5 minit. Setelah dikeringkan, serapan filem nipis tersebut diambil. Proses ini diulangi sehingga tiada lagi kesan kelunturan yang diperhatikan. Kemungkinan filem sol-gel terdop dijanakan semula setelah digunakan juga dikaji dalam penyelidikan ini dengan mencelupkan filem tersebut ke dalam larutan natrium florida.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

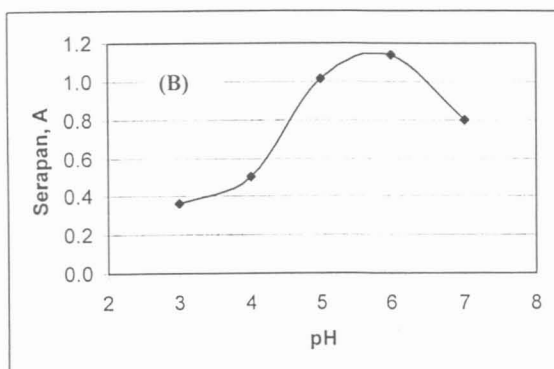
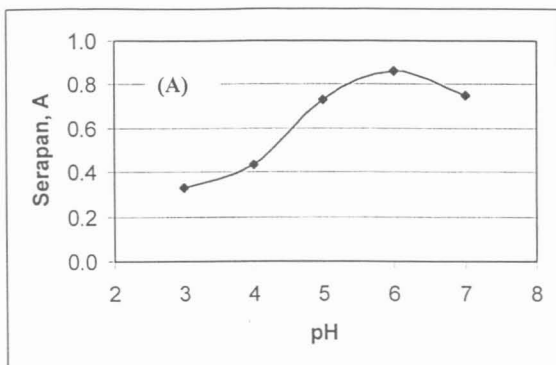
Rajah 1 menunjukkan spektrum serapan untuk reagen ECR dan CAS serta kompleks yang terbentuk apabila reagen ini bertindak balas dengan ion Al^{3+} dalam larutan bebas. Reagen ECR dan kompleks ECR-Al didapati menyerap pada panjang gelombang sekitar 538 nm dan 536 nm. Untuk CAS pula, reagen ini didapati mempunyai serapan maksima pada panjang gelombang 426.6nm manakala kompleks Al-CAS menghasilkan serapan maksima pada panjang gelombang 546.4nm. Nilai ini hampir menyamai nilai panjang gelombang maksima yang dilaporkan dalam literatur iaitu 535nm (Ariza & Gonzalez 1984; Corbett & Guerin 1966), dan 536nm (Sampson & Fleck 1984) untuk kompleks ECR-Al serta 546nm (Kennedy & Powell 1986) dan 567nm (Pakalns 1965) untuk kompleks CAS-Al.

Rajah 2 menunjukkan kesan pH terhadap pembentukan kompleks aluminium dengan reagen ECR dan CAS. Seperti yang ditunjukkan, medium pH yang paling sesuai untuk pembentukan kompleks ECR-Al dan CAS-Al adalah pH 6.0. Pada pH yang terlalu asid, ion-ion Al^{3+} cenderung berada dalam keadaan ion manakala pada pH yang terlalu bes, ion-ion Al^{3+} akan membentuk kompleks hidroksida. Corbett dan Guerin (1966) melaporkan bahawa nilai pH optimum untuk tindak balas pembentukan kompleks ECR-Al adalah pada pH 6.1 manakala untuk pembentukan kompleks CAS-Al pula, Pakalns (1965) melaporkan bahawa pH optimum yang diperlukan adalah 5.8.



Rajah 1: Spektrum serapan untuk reagen ECR (A) dan CAS (B) dalam larutan bebas (b) dan kompleks Al (b) dalam medium yang sama. Kepekatan reagen dan Al adalah masing-masingnya 6.4×10^{-4} M dan 1.6×10^{-4}

Spektrum serapan untuk reagen ECR dan CAS serta kompleksnya dengan Al^{3+} dalam larutan sol-gel ditunjukkan dalam *Rajah 3*. Membandingkan spektrum serapan untuk reagen dan kompleks reagen-Al dalam larutan bebas dan dalam larutan sol-gel, kedua-dua reagen dan kompleks reagen-Al didapati menyerap pada panjang gelombang yang sama dalam larutan sol-gel. Reagen ECR dan kompleks ECR-Al didapati menyerap pada panjang gelombang 470.0nm manakala reagen CAS dan kompleks CAS-Al didapati menyerap pada panjang gelombang 460.0nm. Selain itu, perbezaan keamatan serapan antara reagen dan kompleks reagen-Al didapati terlalu rendah. Keadaan ini berlaku disebabkan oleh pH medium larutan sol gel yang tinggi iaitu 1.5. Nilai pH larutan yang terlalu berasid didapati tidak sesuai bagi pembentukan kompleks aluminium

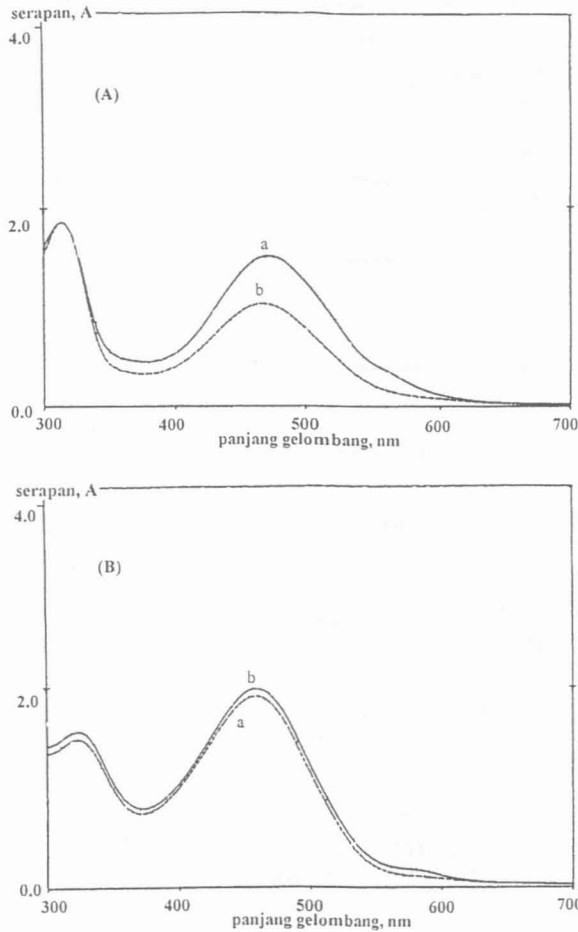


Rajah 2: Kesan pH terhadap serapan kompleks Al-ECR (A) dan kompleks Al-CAS (B) dalam larutan bebas

dan ini menyebabkan nilai keamatan serapan untuk kompleks aluminium terlalu kecil. Seperti ditunjukkan dalam *Rajah 2*, medium pH yang paling sesuai untuk pembentukan kompleks ECR-Al dan CAS-Al adalah pH 6.0.

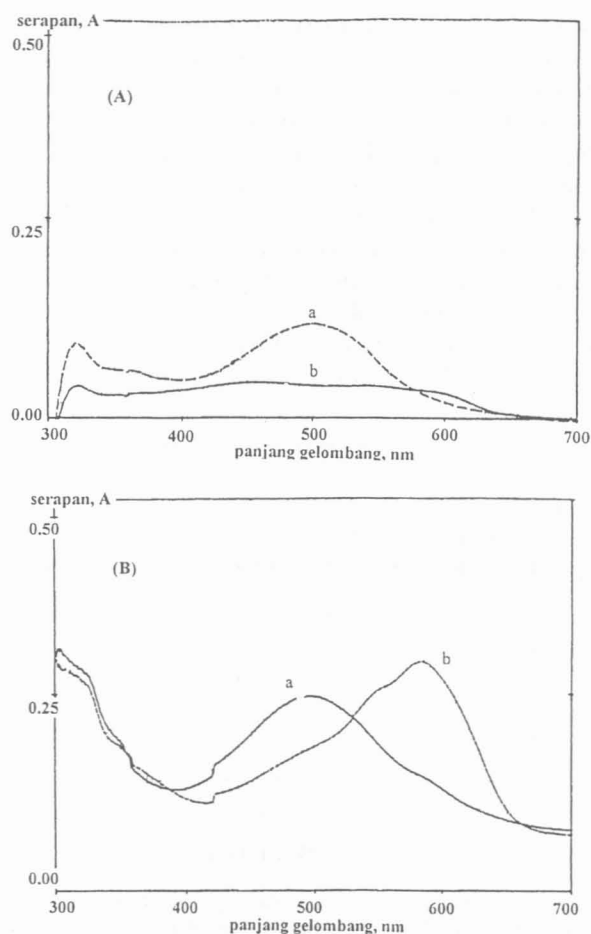
Bagi filem nipis sol gel terdop, warna reagen dan kompleks Al^{3+} yang terpegun adalah sama seperti yang didapati dalam larutan bebas. Walau bagaimanapun dengan menggunakan kepekatan reagen dan Al^{3+} yang sama seperti yang digunakan dalam larutan bebas dan larutan sol gel, serapan untuk reagen dan kompleks reagen-Al dalam filem nipis sol-gel tidak dapat dicerap kerana serapan yang diperolehi adalah amat rendah. Ini disebabkan oleh kuantiti reagen yang terperangkap dalam jaringan liang-liang dalam filem nipis sol-gel adalah kecil. Oleh itu kompleks Al^{3+} yang terbentuk juga sedikit. Faktor yang menyebabkan serapan reagen terdop yang rendah bagi filem nipis ini dinamakan kesan pemerangkapan. Kesan ini menyebabkan interaksi antara analit dengan molekul terdop rendah kerana molekul terdop tidak bebas bergerak.

Untuk membolehkan spektrum serapan untuk reagen dan kompleksnya dengan Al^{3+} diperolehi, kepekatan reagen dan Al^{3+} yang lebih pekat telah



Rajah 3: Spektrum serapan untuk reagen ECR (A) dan CAS (B) dalam larutan sol-gel (a) dan kompleks Al dalam medium yang sama (b). Kepekatan reagen dan Al adalah masing-masing $6.4 \times 10^{-4} M$ dan $1.6 \times 10^{-4} M$

digunakan dalam kajian ini. *Rajah 4* menunjukkan spektrum serapan filem nipis sol-gel yang telah didopkan masing-masing dengan reagen ECR dan CAS serta kompleks Al^{3+} . Spektrum tersebut menunjukkan bahawa serapan untuk reagen dan kompleks reagen-Al dalam filem nipis sol-gel berlaku pada panjang gelombang yang lebih tinggi daripada panjang gelombang serapan reagen dan kompleks Al^{3+} masing-masing dalam larutan bebas. Untuk surfaktan ionik, kesan anjakan ini telah diterangkan dalam literatur disebabkan oleh interaksi spesifik antara reagen terpegun dan agen aktif-permukaan yang digunakan. Oleh kerana surfaktan yang digunakan dalam kajian ini adalah jenis non-ionik, anjakan pada panjang gelombang serapan maksima reagen terpegun dijangka

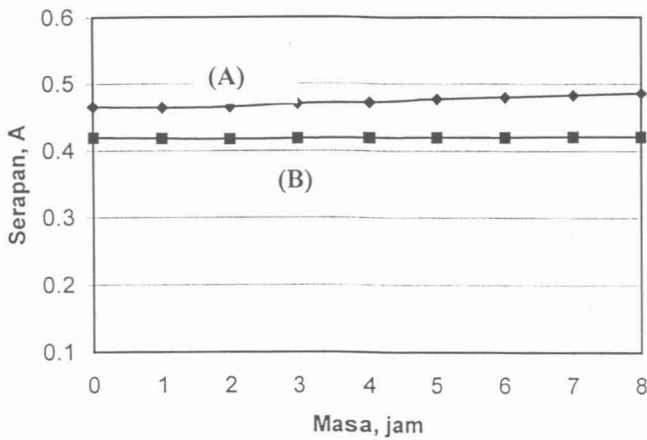


Rajah 4: Spektrum serapan untuk reagen ECR (A) dan CAS (B) dalam filem sol-gel (a) dan kompleks Al dalam medium yang sama (b)

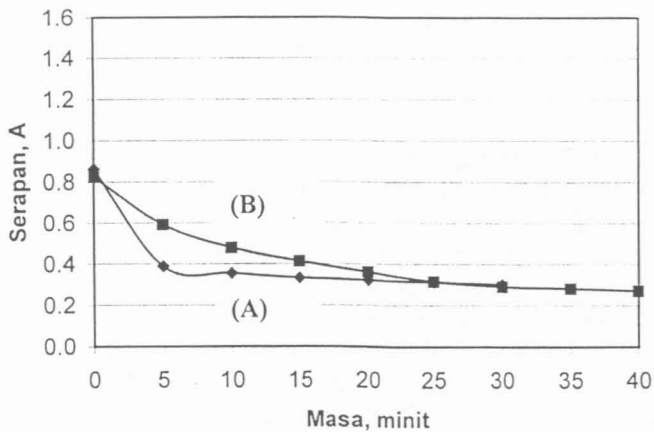
disebabkan oleh kehadiran kumpulan silanol yang bersifat asid pada permukaan silika yang digunakan sebagai matrik dalam kajian ini.

Analisis kestabilan foto dilakukan untuk melihat kestabilan reagen terdop apabila didedahkan dalam persekitaran yang bercahaya dalam suatu tempoh yang lama. Kajian ini perlu dilakukan kerana sebahagian reagen akan mengalami penguraian-foto apabila terdedah kepada cahaya. Bahan penderia yang baik mestilah mempunyai kestabilan-foto yang tinggi dan tidak terurai apabila didedahkan secara berterusan kepada cahaya. Seperti ditunjukkan dalam *Rajah 5*, kedua-dua filem nipis sol-gel terdop dengan reagen ECR dan CAS didapati mempunyai kestabilan-foto yang baik dan tidak mengalami sebarang penguraian-foto yang nyata, sekurang-kurangnya untuk tempoh 8 jam kajian dilakukan.

Analisis kelunturan reagen daripada filem nipis sol-gel terdop juga telah dilakukan dalam kajian ini. *Rajah 6* menunjukkan bahawa kadar awal kelunturan reagen ECR dan CAS daripada filem nipis sol gel yang disediakan menggunakan kaedah celupan adalah 0.0146 unit/minit dan 0.0199 unit/munit, masing-masingnya. Selepas beberapa kali basuhan bacaan serapan didapati menjadi hampir tetap. Dalam kajian bandingan penyediaan bahan penderia untuk pH dalam filem sol-gel dan membran kitosan, Musa *et al.* (2001) melaporkan bahawa kesan pembasuhan menyebabkan pelunturan reagen daripada filem sol-gel untuk suatu tempoh tertentu. Selepas tempoh berkenaan, tiada lagi kesan pelunturan yang diperhatikan dan ini disebabkan kesan pelunturan semasa proses pembasuhan hanya melibatkan reagen yang terpegun di permukaan luar filem sol-gel dan membran kitosan sahaja. Reagen yang



Rajah 5: Graf kestabilan foto untuk filem nipis sol-gel yang terdop dengan ECR (A) dan CAS (B) dalam tempoh 8 jam



Rajah 6: Graf kelunturan reagen (A) ECR dan (B) CAS yang didopkan dalam filem nipis sol-gel yang disediakan menggunakan kaedah celupan

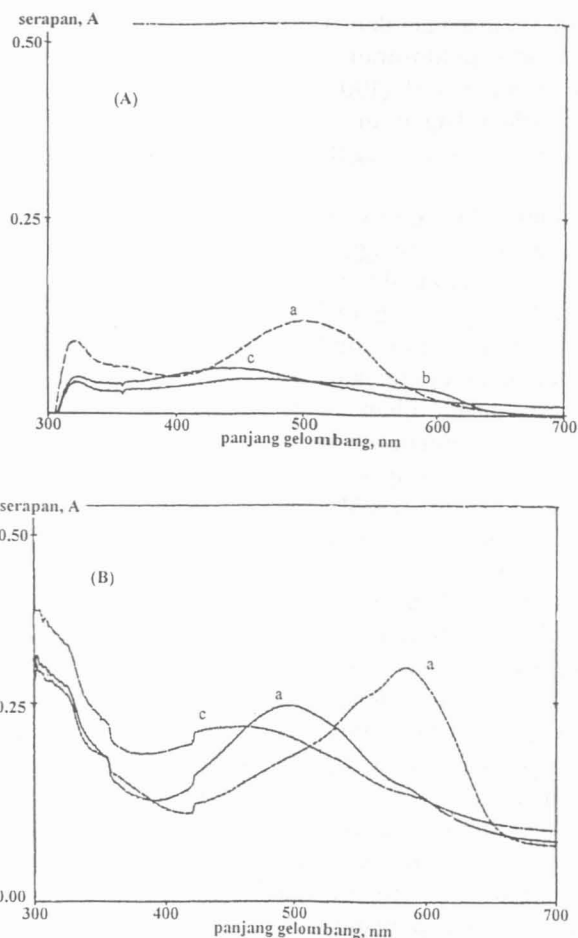
terpegun di dalam filem sol-gel dan membran kitosan tidak mengalami masalah kelunturan ini. Corak pelunturan reagen daripada filem sol-gel juga telah dilaporkan oleh Rottman *et al.* (1992). Daripada pemerhatian ini, filem sol-gel yang digunakan dalam kajian ini akan dibasuh dengan air suling dahulu sebelum digunakan untuk menanggalkan reagen yang terjerap di atas permukaan filem sol-gel.

Setelah bertindak balas dengan analit, reagen terdop dalam filem nipis sol-gel boleh dijanakan semula menggunakan larutan NaF. Larutan ini berfungsi untuk mengeluarkan ion-ion Al^{3+} dari kompleks reagen-Al kerana ion florida mempunyai kecenderungan yang lebih tinggi berbanding reagen ECR dan CAS untuk bertindak balas dengan ion-ion Al^{3+} bagi membentuk kompleks aluminium florida, AlF_3 . Dengan menggunakan larutan penjana ini, spektrum serapan kompleks reagen-Al dalam filem nipis sol-gel dijangkakan akan menyamai spektrum serapan reagen asal dalam filem sol-gel setelah filem terdop berkenaan dicelupkan dalam larutan penjana. Larutan NaF telah digunakan oleh Musa dan Narayanaswamy (1995a, 1995b, 1994) untuk menjanakan semula prob gention optik aluminium setelah ia digunakan dalam pengesanan ion-ion Al^{3+} .

Bagi filem nipis sol-gel yang didopkan dengan reagen ECR, *Rajah 7A* menunjukkan bahawa terdapat penurunan intensiti yang tinggi bagi serapan filem nipis sol-gel yang didopkan dengan kompleks ECR-Al, setelah filem berkenaan dicelupkan dalam larutan penjana, NaF. Selepas penjanaan, panjang gelombang serapan maksimum didapati teranjak dari 502.4nm kepada 440.0nm. Panjang gelombang ini adalah menyamai panjang gelombang untuk filem sol-gel yang telah didopkan dengan reagen ECR dan kompleks ECR-Al seperti yang ditunjukkan dalam *Rajah 4A*. Filem nipis sol-gel yang telah didopkan dengan reagen CAS (*Rajah 7B*) menunjukkan keadaan yang sama, apabila filem nipis sol-gel terdop yang telah dijanakan dengan larutan penjana menunjukkan anjakan panjang gelombang serapan maksima daripada 580.6 nm kepada 460.0 nm iaitu hampir menyamai panjang gelombang serapan maksima untuk filem sol-gel yang telah didopkan dengan reagen CAS dan kompleks CAS-Al seperti ditunjukkan dalam *Rajah 4B*. Keadaan ini berlaku kerana setelah penjanaan dilakukan, ion-ion Al^{3+} akan dikeluarkan dan apa yang tinggal dalam filem sol-gel hanyalah reagen yang sedia untuk digunakan semula dalam pengesanan ion-ion Al^{3+} yang seterusnya.

KESIMPULAN

Hasil penyelidikan ini menunjukkan bahawa filem nipis sol-gel merupakan suatu matrik yang baik untuk penyediaan bahan penderia bagi pengesanan Al menggunakan reagen ECR dan CAS. Serapan filem nipis sol-gel bagi reagen dan kompleks Al^{3+} yang diperolehi, berlaku pada panjang gelombang yang hampir sama seperti dalam larutan bebas. Ini menunjukkan bahawa filem nipis sol-gel terdop merupakan suatu substrat yang baik bagi tindak balas dengan Al^{3+} dan ia dapat digunakan sebagai fasa reagen dalam pembinaan penderia kimia aluminium berasaskan gention optik. Filem nipis sol-gel terdop juga menunjukkan kestabilan foto yang agak baik apabila didedahkan dalam



Rajah 7: Spektrum serapan filem nipis sol-gel terdop dengan ECR (A) dan CAS (B) sebelum (a) dan selepas bertindak balas dengan aluminium (b) dan setelah dijanakan semula dengan larutan natrium florida (a)

persekitaran yang bercahaya dalam tempoh yang lama dan mempunyai kadar pelunturan yang rendah. Bahan penerima yang disediakan dalam kajian ini didapati boleh dijanakan semula menggunakan larutan penjana NaF. Serapan filem nipis sol gel yang dijanakan semula berlaku pada panjang gelombang yang hampir dengan panjang gelombang filem nipis yang terdop dengan reagen asal.

PENGHARGAAN

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

RUJUKAN

- ARIZA J.L.G. dan M.L.M. GONZALEZ. 1984. N,N'-Oxalylbis(salicylaldehydehydrazone) as an Analytical Spectrophotometric and Fluorimetric Reagent: Part 1 – Study of the metal reactivity and application to the determination of aluminium. *Analyst* 198-885.
- AVNIR, D. 1994. Organic chemistry within ceramic matrices: doped sol gel materials. *Acc. Chem. Res.* 28: 328-334.
- BRINKER, C.J. dan G.W. SCHERER. 1990. *Sol Gel Science: The Physics & Chemistry of Sol Gel Processing*. Boston: Academic Press Inc.
- CORBETT J.A. dan B.D. GUERIN. 1966. The determination of aluminium in iron and steel. *Analyst* 9: 490.
- KENNEDY J.A. dan H.K.J. POWELL. 1986. Colorimetric determination of aluminium (III) with chrome azurol S and the reactivity of hydrolysed aluminium species. *Anal. Chim. Acta*: 184-329.
- MUSA AHMAD, NOREZUNY MOHAMAD dan JARIAH ABDULLAH. 2001. Sensing material for oxygen gas prepared by doping sol-gel film with Tris(2,2-bipyridyl)dichlororuthenium complex. *J. Non-Crystalline Solids* 290: 86-91.
- MUSA AHMAD dan RAMAIER NARAYANASWAMY. 1995a. A flow-cell optosensor for monitoring aluminium (III) based on immobilised eriochrome cyanine R and reflectance spectrophotometry. *The Science of the Total Environment* 163: 221-227 .
- MUSA AHMAD dan RAMAIER NARAYANASWAMY. 1995b. Development of optical fibre Al(III) sensor based on immobilised chrome azurol S. *Talanta* 42:1337- 1344.
- MUSA AHMAD dan RAMAIER NARAYANASWAMY 1994, Fibre optic reflectance sensor for the determination of aluminium (III) in aqueous environment. *Anal. Chim. Acta* 291:255 - 260.
- PAKALNS P. 1965. Spectrophotometric determination of aluminium with chrome azurol S. *Anal. Chim. Acta* 32: 57.
- ROTTMAN C., M. OTTOLENGHI, R.ZUSMAN, O.LEV, M. SMITH, G. GONG, M.L. KAGAN dan D. AVNIR. 1992. *Material Letters* 13: 293.
- SAMPSON B. dan A. FLECK. 1984. Measurement of aluminium in dialysis fluid and water by spectrophotometric procedure. *Analyst* 109: 369.