

KEUPAYAAN MEMBRAN FERUM(III)-KITOSAN SEBAGAI ELEKTROD PEMILIH ION FERUM(III) *

Zalena Abu Hasan, Wan Saime Wan Ngah, Sulaiman Ab Ghani**

*Pusat Pengajian Sains Kimia, Universiti Sains Malaysia, 11800 USM, P. Pinang
Malaysia*

Kata kunci: Kitosan, membran Fe(III)-kitosan, elektrod pemilih ion ferum(III)

Abstract

The heterogenous Fe(III)-chitosan membranes have shown linear Nernst response towards soluble Fe^{3+} in the concentration range of 5×10^{-6} to 1×10^{-3} M. The optimum pH 5 was needed to obtain a reasonable Nernst slope of 38.2 mV per decade. The detection limit was found at 3.4×10^{-6} M and response time of at least 180 s. The membrane was only sensitive in the temperature range of 30 ± 3 °C. Alkali metal ions, including NH_4^+ , commonly available in the aqueous system did not interfere. However, Co^{2+} , Ni^{2+} and Mn^{2+} did interfere seriously. Common anions such as Cl^- and SO_4^{2-} did interfere at a very low concentration of Fe^{3+} . There was a systematic error in the measurement of Fe^{3+} using the Fe(III) ion selective electrode method as indicated by the correlation coefficient obtained, when it was compared with the standard method.

Abstrak

Membran heterogen Fe(III)-kitosan telah menunjukkan gerakbalas linear secara Nernst terhadap Fe^{3+} terlarut pada julat 5×10^{-6} sehingga 1×10^{-3} M. pH 5 adalah pH optimum yang diperlukan untuk menghasilkan cerun Nernst terbaik, 38.2 mV per dekad. Had pengesanan yang diperolehi ialah 3.4×10^{-6} M dengan masa gerakbalas sekurang-kurangnya 180 s. Membran hanya peka pada julat suhu 30 ± 3 °C. Ion-ion logam alkali, termasuk NH_4^+ , yang biasa dalam sistem akueus tidak mengganggu. Manakala, Co^{2+} , Ni^{2+} dan Mn^{2+} sangat mengganggu. Anion yang biasa seperti Cl^- dan SO_4^{2-} mengganggu pada kepekatan Fe^{3+} yang sangat rendah. Nilai pekali korelasi yang diperolehi menunjukkan wujud ralat bersistem dalam penentuan Fe^{3+} menggunakan kaedah elektrod pemilih ion Fe(III) ini bila dibandingkan dengan kaedah piawai.

Pengenalan

Kitosan, suatu poliglukosamina yang diperolehi menerusi pengolahan kitin, telah diketahui berupaya mengambil logam-logam berat daripada air laut [1-2] dan juga air buangan industri [3]. Logam berkenaan membentuk kompleks yang agak stabil dengan kitosan menerusi ikatan kovalen datif dengan kumpulan amina [4-5]. Walaupun dalam keadaan tulen kitosan tidak bersifat pengalir arus letrik, tetapi apabila berkompleks dengan logam, contohnya argentum, polimer asli ini bersifat sebaliknya [6]. Hal ini memungkinkan penyukatan jumlah logam tertentu dalam suatu larutan akueus dilakukan menggunakan teknik potensiometri, berasaskan membran kompleks logam-kitosan. Umumnya suatu elektrod pemilih ion multivalen sukar diperolehi dipasaran. Ini kerana gerakbalas kebanyakan elektrod berkenaan

* Kertas dibentang pada SKAM 8, UPM Serdang 22-24 Ogos 1995

**Kepada siapa surat perlu dialamatkan

kurang bersifat Nernst. Penyukatan ion ferum dengan teknik. Penyukatan ion ferum dengan teknik potensiometri, bagaimanapun pernah dilakukan secara tidak langsung menggunakan elektrod pemilih ion kuprum [7]. Dalam penyelidikan ini elektrod yang dibina daripada membran heterogen Fe(III)-kitosan akan dikaji sifat Nernst dan keupayaannya dalam penentuan Fe^{3+} terlarut dalam air.

Eksperimen

Bahan

Kitosan daripada Makmal Kitin-Kitosan, UKM dihancurkan kepada saiz $21 \mu\text{m}$ dan digunakan tanpa penulenan. Bahan-bahan ferum(III) klorida dan asid hidroklorik (BDH, England), larutan ammonia (R & M, England) adalah gred analitis dan larutan piawai Fe spectrosol[®] (BDH, England) digunakan terus daripada botol. Polivinilklorida (Sigma, USA), tetrahydrofuran (Merck, Germany), deoktil fenil fosfonat (Sigma, USA), metil isobutil keton (BDH, England), ammonium pirolidin ditiokarbamat (Fluka, Switzerland) digunakan terus daripada botol reagen. Garam untuk kajian gangguan kation dan anion adalah samada garam klorida atau nitrat terlarut daripada gred analisis. Resin epoksi araldite (Ciba Geigy, Switzerland) telah digunakan terus daripada pembekal. Batang karbon, g. p. 5 mm, 99.9% (Ultra Carbon, USA) dan dawai platinum, g. p. 1 mm, 99.9% (Alfa, Singapore) digunakan terus sebagaimana diterima daripada pembekal.

Alatan

Gerakbalas elektrod yang dibina disukat menggunakan meter pH model 520A (Orion, USA) dan melawan elektrod rujukan Ag/AgCl (Orion, USA). Bacaan keserapan ion ferum terlarut keseluruhan dalam air persekitaran ditentukan menggunakan spektrometer penyerapan atom model 357 (IL, USA). Penambahan isipadu mikro dilakukan menggunakan pipet mikro (Witopet, Germany). Membran penuras ampaian dan koloid, sellulosa nitrat, $0.45 \mu\text{m}$, (Whatman, England).

Prosedur

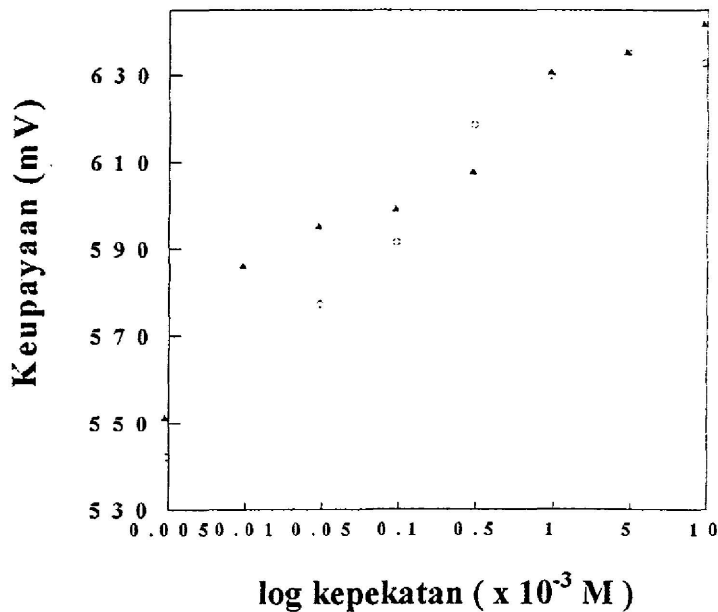
Campuran kitosan : polivinilklorida : dioktil fenil fosfonat masing-masing 52.7 : 31.4 : 15.9% (w/w) ditambahkan tetrahydrofuran (1 mL bagi setiap 14 mg kitosan) dan dikacau sehingga mesra. Campuran heterogen ini kemudiannya dituang ke dalam gelang kaca bergarispusat dan tinggi, masing-masing 30 mm. Setelah ditutup dengan kertas turas, campuran dibiarkan kering dalam udara, semalaman. Suatu keratan bulatan membran kitosan diatas dengan g. p. 5 mm dilekatkan dihujung suatu salur kaca, g. p. 5 mm dan tinggi 50 mm, menggunakan resin epoksi dan dikeringkan menggunakan udara panas daripada pengering rambut. 'Set up' ini direndamkan dalam larutan Fe^{3+} tepu semalaman sambil dikacau pada suhu bilik. Membran kemudiannya dibilas dengan air suling beberapa kali sehingga warna tidak berubah. Binaan elektrod pemilih ion ferum(III) disempurnakan dengan menambahkan larutan 1.0 M asid hidroklorik, dengan ketinggian kira-kira 30 mm, kedalam salur kaca dan dawai platinum direndamkan kedalamnya.

Suatu siri larutan piawai Fe^{3+} berkepekatan diantara 1×10^{-6} dan 1×10^{-3} M disediakan untuk menghasilkan keluk tentukan. Keupayaan (mV) elektrod membran Fe(III)-kitosan bagi

setiap larutan piawai dirakam terhadap elektrod rujukan Ag/AgCl. Kepekatan larutan piawai dalam julat linear keluk tentukan digunakan untuk menyukat masa gerakbalas elektrod pada setiap setengah minit sehingga nilai keupayaan malar diperolehi. Kajian kesan keasidan, suhu dan gangguan ion lain telah dilakukan dengan merakam gerakbalas elektrod terhadap larutan piawai Fe^{3+} dalam julat linear pada keadaan tersebut. Pada kajian kesan gangguan anion dan kation teknik larutan berasingan telah digunakan, yang mana suatu siri kepekatan larutan ion pengganggu dengan kepekatan serupa seperti larutan piawai Fe^{3+} disediakan; seterusnya keupayaan elektrod dirakam untuk masing-masing larutan ion pengganggu. Elektrod yang dibina juga diuji bagi penentuan kandungan Fe^{3+} terlarut dalam air permukaan tasik USM dan membandingkannya dengan nilai yang diperolehi menerusi kaedah spektrometri atom. Penyukat kepekatan larutan Fe^{3+} menggunakan kaedah elektrod telah dibandingkan secara plot regresi dengan kaedah spektroskopi penyerapan atom. Suatu nilai 'tempoh guna' elektrod telah disukat dengan merakamkan keupayaan satu elektrod 'kawalan' terhadap larutan piawai Fe^{3+} segar pada pH dan suhu optimum, setiap hari mulai hari pertama elektrod tersebut digunakan.

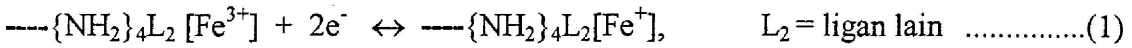
Keputusan dan Perbincangan

Membran heterogen Fe(III)-kitosan yang berwarna kuning, tebal 0.5 mm, dengan elektrod dalaman platinum telah menunjukkan gerakbalas Nernst pada kepekatan larutan piawai Fe^{3+} diantara 5×10^{-6} dan 1×10^{-3} M, had pengesanan pada 3.4×10^{-6} M dan kecerunan julat linear, faktor Nernst 38.2 mV per dekad (Rajah 1). Percubaan menggunakan karbon sebagai elektrod dalaman menghasilkan faktor Nernst 26.0 mV per dekad. Oleh itu elektrod Pt telah

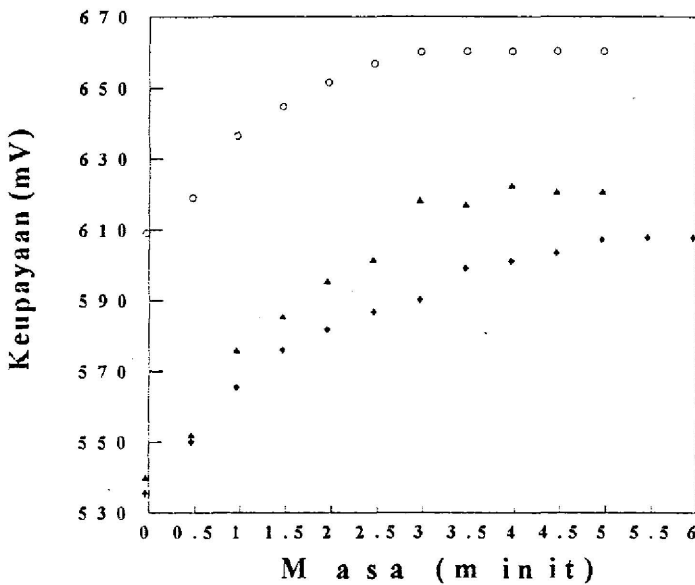


Rajah 1. Keluk Nernst bagi larutan piawai Fe^{3+} (○) dan Fe^{2+} (▲) menggunakan elektrod dalaman Pt.

digunakan sebagai elektrod dalaman untuk eksperimen seterusnya. Nilai faktor Nernst ini menunjukkan sekurang-kurangnya dua elektron terlibat dalam proses redoks Fe^{3+} pada membran. Persamaan tindakbalas yang mungkin terlibat,

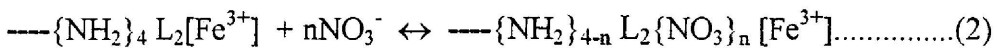


Eksperimen terhadap larutan piawai Fe^{2+} menunjukkan membran Fe(III)-kitosan juga boleh digunakan untuk menyukat Fe^{2+} terlarut. Perbandingan kecerunan julat linear kelok diantara kedua-dua spesis, Fe^{3+} dan Fe^{2+} menunjukkan bahawa elektrod membran ini lebih peka kepada Fe^{3+} . Penyukatan Fe^{2+} adalah sukar kerana spesis ini mudah teroksida dalam udara. Dalam eksperimen ini hidrosilamina telah digunakan untuk mengekalkan keadaan pengoksidaan Fe^{2+} dalam larutan. Gerakbalas elektrod terhadap Fe^{2+} adalah mungkin setelah terjadi pengoksidaan dipermukaan membran dan pasangan redoks seperti persamaan (1) dihasilkan. Keadaan mantap elektrod hanya didapati selepas 3 minit gerakbalas elektrod dirakamkan seperti yang ditunjukkan dalam rajah 2.



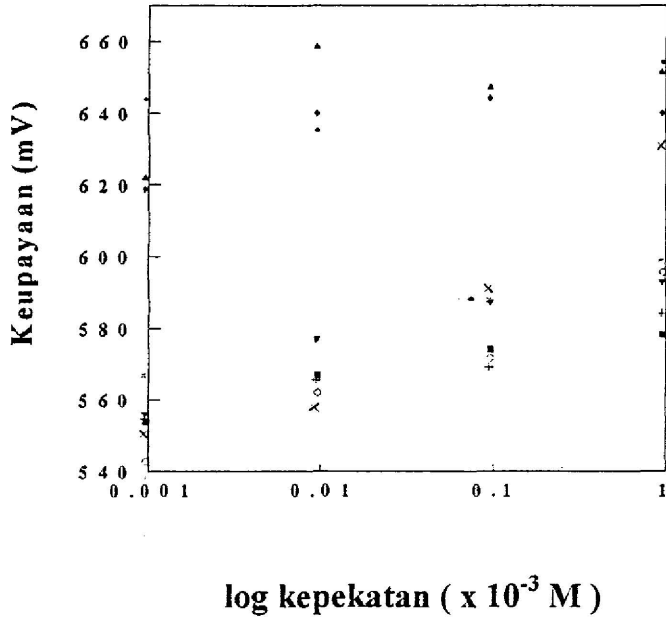
Rajah 2. Kelok masa melawan keupayaan membran Fe(III)-kitosan bagi beberapa kepekatan larutan piawai Fe^{3+} 0.001 M (○), 0.0001 M (▲) dan 0.00001 M (◆)

Dalam rajah 3 penyukatan keupayaan bagi siri larutan piawai Fe^{3+} pada beberapa pH larutan tidak menghasilkan kelok Nernst yang bererti kecuali pada sekitar pH 5. Ini menunjukkan kehadiran ion OH^- , H^+ , NH_4^+ dan NO_3^- yang tinggi dalam larutan bagi melaras pH, mungkin mengganggu kekisi oktahedral kompleks ferum(III)-kitosan. Ion OH^- dan NO_3^- , ligan monodentat, mungkin telah mengambil tempat kumpulan $-NH_2$ yang berikat secara ikatan kovalen datif dengan ferum(III), seperti dalam persamaan (2).

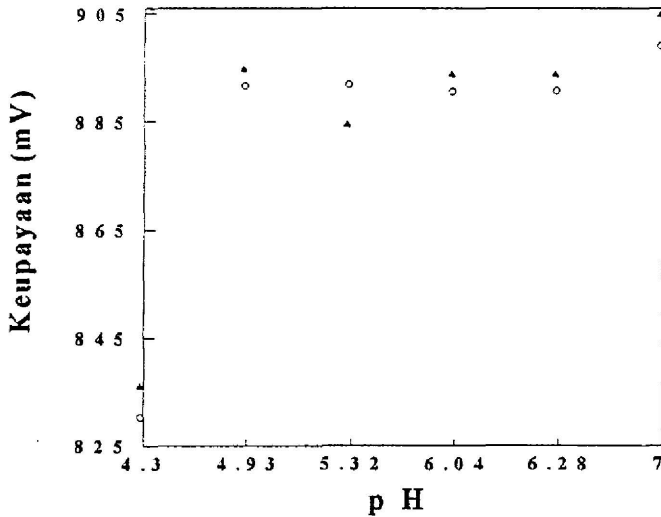


Hal yang serupa berlaku terhadap kation, di mana kecenderungan H^+ dan NH_4^+ terhadap kitosan mungkin lebih tinggi daripada Fe^{3+} , dengan itu ferum(III) dalam kompleks akan lebih cenderung larut kedalam larutan, dan membran bukan lagi sepenuhnya berbentuk ferum(III)-

kitosan. Fe^{3+} lebih stabil dalam bentuk hidroksidanya, $Fe(OH)_3$ atau $FeO.OH$; dan jika terdapat OH^- berlebihan kemungkinan suatu larutan kompleks anion, $Fe(OH)_4^-$ terlarut terbentuk. Penambahan bacaan yang tidak berbentuk Nernst pada keadaan berbes ini mungkin disebabkan keseimbangan diantara ketiga spesis Fe^{3+} , $FeO.OH$ dan $Fe(OH)_4^-$ ini lebih ke arah pembentukan kompleks anion. Rajah 4 yang menunjukkan profil pH terhadap dua larutan piawai Fe^{3+} membuktikan bahawa pH larutan yang sesuai digunakan adalah sekitar pH 5.



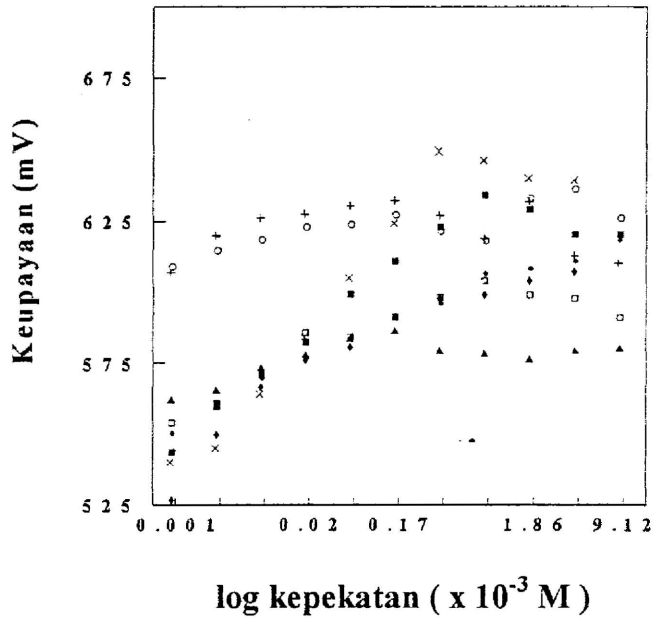
Rajah 3. Gerakbalas elektrod bagi larutan piawai Fe^{3+} pada pH 2(■), pH 3(+), pH 4(*), pH 5(x), pH 6(▼), pH 7(○), pH 8(●), pH 9(▲) dan pH 10(◆).



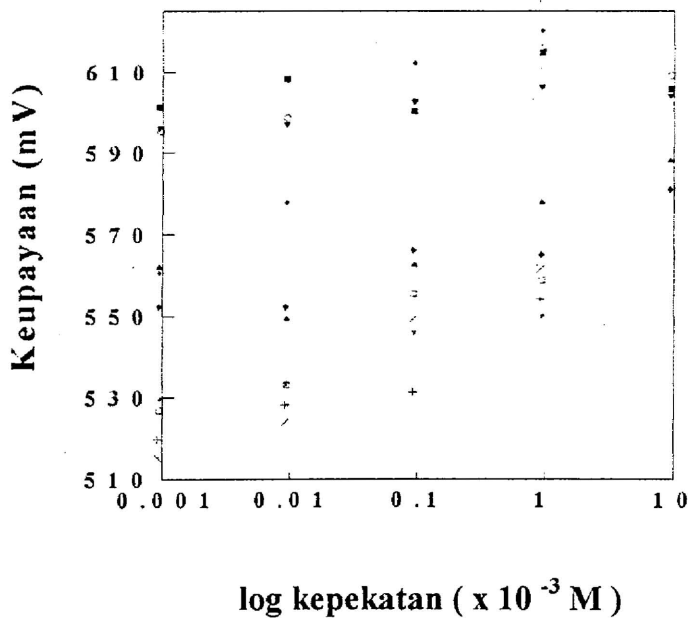
Rajah 4. Profil gerakbalas elektrod terhadap larutan piawai Fe^{3+} 0.0005 M (○) dan 0.001 M (▲) pada beberapa pH.

Suhu yang sesuai bagi penyukatan kepekatan larutan Fe^{3+} ialah 30 ± 3 °C. Keluk Nernst yang bererti tidak diperoleh diluar julat suhu ini, (Rajah 5). Ini menunjukkan pasangan redoks dalam persamaan (1) dipengaruhi oleh suhu. Suhu sekitar suhu bilik sahaja berupaya

menghasilkan keseimbangan berkenaan; suhu lebih tinggi atau rendah mungkin menyebabkan salah satu spesies redoks lebih dominan daripada yang lainnya, seterusnya persamaan Nernst tidak dipenuhi.



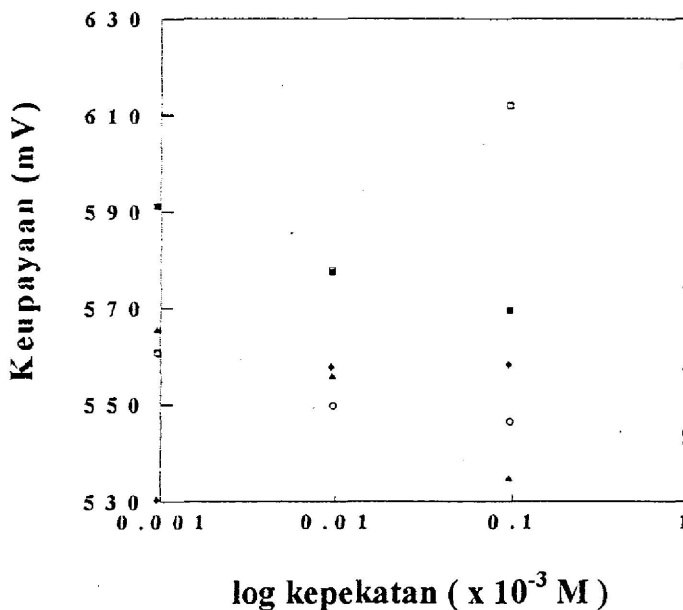
Rajah 5. Gerakbalas elektrod terhadap larutan piawai Fe³⁺ pada suhu 5.3 °C (▲), 10.2 °C (◆), 25.0 °C (◻), 27.4 °C (●), 30.3 °C (×), 33.0 °C (■), 37.9 °C (○) dan 49.0 °C (+).



Rajah 6. Gerakbalas elektrod terhadap larutan Fe³⁺ (●), Ca²⁺ (+), Cu²⁺ (▲), Ni²⁺ (○), Mn²⁺ (■), Zn²⁺ (◆), Co²⁺ (▼), NH₄⁺ (×), Na⁺ (#) dan K⁺ (◻).

Rajah 6 menunjukkan tiada gangguan yang ketara daripada ion-ion logam alkali, Ca²⁺, Na⁺, NH₄⁺ dan K⁺ begitu juga Zn²⁺ dan Cu²⁺ jika ianya wujud pada kepekatan yang sama seperti larutan Fe³⁺. Sebaliknya kehadiran ion Ni²⁺, Mn²⁺ dan Co²⁺ didapati mengganggu dengan

serius pada setiap kepekatan Fe^{3+} . Ini menunjukkan bahawa penyukatan Fe^{3+} tidak boleh dilakukan jika sampel air mengandungi unsur-unsur tersebut, paling tidak dengan kepekatan yang sama seperti Fe^{3+} . Kemungkinan kompleks kitosan logam-logam berkenaan dalam membran lebih stabil berbanding Fe(III)-kitosan. Kation-kation pengganggu bervalensi 2 ini mempunyai sifat kimia yang hampir sama dengan ferum dan juga membentuk kompleks koordinatan oktahedral. Gangguan Cl^- dilihat pada kepekatan Fe^{3+} kurang daripada 10^{-5} M (Rajah 7). Ada dua kemungkinan bagaimana gangguan ini terjadi, (i) ligan monodentat Cl^- berkecenderungan untuk menggantikan NH_2 dalam Fe(III)-kitosan; ditambah dengan ion klorida yang sedia ada semasa pengkompleksan FeCl_3 dengan kitosan, Cl^- dalam larutan akan berkeeseimbangan dengan klorida dalam membran dan menghasilkan gerakbalas Nernst dan (ii) larutan dalaman terdapat ion klorida daripada larutan 0.1 M asid hidroklorik yang memudahkan terjadinya keupayaan membran Donnan di kedua permukaan membran Fe(III)-kitosan iaitu satu daripadanya yang bersentuh dengan larutan dalaman dan yang satu lagi dengan larutan sampel. Larutan asid digunakan sebagai larutan dalaman dan tidak larutan Fe^{3+} ialah bagi memudahkan penghantaran cas elektrik daripada membran kepada Pt. Juga asid mineral yang digunakan didapati tidak melarutkan kitosan dan kompleksnya. Fenomena gangguan ion klorida mungkin boleh dimanfaatkan untuk menyukat Cl^- secara tidak langsung dengan kaedah potensiometri menggunakan membran heterogen Fe(III)-kitosan. Ini mungkin sekiranya Fe^{3+} dalam larutan sampel kurang daripada 10^{-5} M. Gangguan SO_4^{2-} pula mungkin berlaku jika kepekatan Fe^{3+} yang akan ditentukan kurang daripada 10^{-6} M. Nilai-nilai pekali kepilihan, K^{Pot} bagi masing-masing ion yang diuji ditunjukkan dalam jadual 1.



Rajah 7. Gerakbalas elektrod terhadap larutan Cl^- (■), NO_3^- (○), SO_4^{2-} (▲), OH^- (◆) dan Fe^{3+} (□).

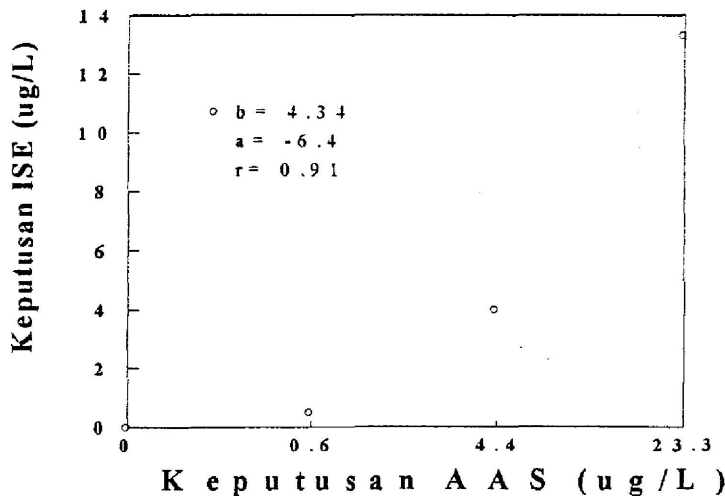
Kandungan Fe^{3+} terlarut dalam air permukaan tasik USM yang melepasi saiz liang $0.45 \mu\text{m}$ kertas Whatman, yang diukur dengan elektrod pemilih ion Fe(III) ialah $2.2 \pm 0.5 \mu\text{g/L}$. Manakala penyukatan sampel yang sama dengan spektrometri penyerapan atom, menggunakan reagen pengekstrak ammonium pirolidin ditiokarbamat dalam metil isobutil keton memberikan bacaan kepekatan Fe^{3+} , bernilai $2.80 \pm 0.06 \mu\text{g/L}$. Ini menunjukkan bahawa elektrod yang dibina setanding kalau tidak lebih baik daripada kaedah spektrometri atom.

Oleh kerana kaedah potesiometri adalah lebih sederhana dan alatannya mudah dibawa kelapangan, keupayaan yang dipamirkan oleh elektrod adalah menarik perhatian.

Jadual 1. Nilai pekali kepilhan, K_{ij}^{pot} bagi membran Fe(III)-kitosan terhadap masing-masing ion gangguan.

Ion	K^{pot}
NH_4^+	4.3×10^{-3}
Ca^{2+}	2.8×10^{-3}
Na^+	2.2×10^{-3}
K^+	3.6×10^{-3}
Mn^{2+}	4.17
Co^{2+}	1.48
Cu^{2+}	0.07
Zn^{2+}	0.037
Ni^{2+}	4.67
Cl^-	1.5×10^{-3}
NO_3^-	1.3×10^{-3}
SO_4^{2-}	2.2×10^{-4}
OH^-	3.4×10^{-3}

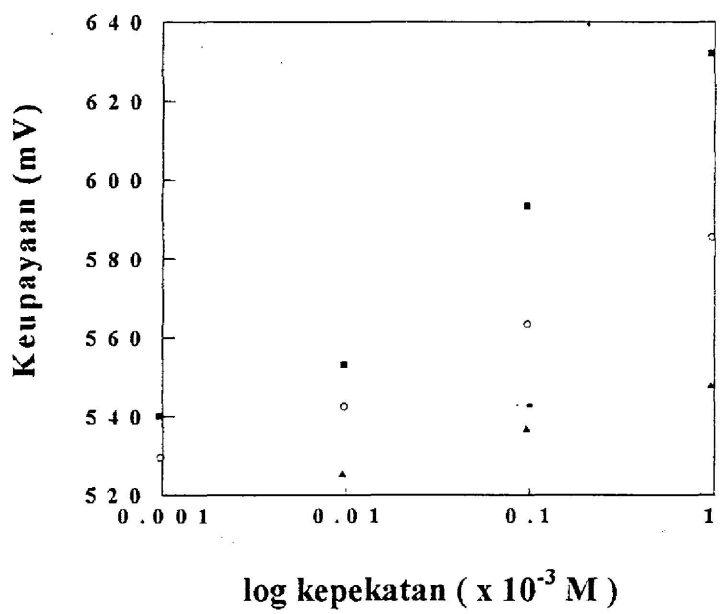
[yang mana $\log K_{ij}^{pot} = (E_i - E_j / m)$; E_i , keupayaan elektrod ion pengganggu i ; E_j , keupayaan elektrod Fe^{3+} , pada kepekatan X ; m , kecerunan keluk tentukan Fe^{3+}]



Rajah 8. Plot regresi penyukatan Fe^{3+} dengan elektrod pemilih ion Fe^{3+} (ISE) dan spektroskopi penyerapan atom (AAS)

Plot graf regresi dalam rajah 8 bagi menunjukkan perbandingan kaedah yang dikaji dengan kaedah spektrometri atom dalam penentuan Fe^{3+} , menghasilkan suatu kelok dengan nilai pekali korelasi 0.91. Keputusan eksperimen menunjukkan terdapat ralat bersistem dalam

penyukatan yang mungkin disebabkan antaranya ralat dalam menyediakan plot tentukan dan pengoptimuman alatan yang kurang baik [8]. Elektrod kawalan didapati hanya beroperasi dalam masa kurang daripada dua minggu. Masa hayat elektrod kawalan ditunjukkan dalam rajah 9.



Rajah 9. Gerak balas elektrod kawalan terhadap larutan piawai Fe³⁺ pada hari pertama (■), ketujuh (○) dan keempat belas (▲).

Kesimpulan

Elektrod pemilih ion ferum(III) daripada kulit udang terproses ini telah menunjukkan keupayaan menyukat Fe³⁺ pada julat kepekatan diantara 5 x 10⁻⁶ M - 1 x 10⁻³M. Oleh kerana penentuan Fe²⁺ tidak boleh dilakukan secara berasingan daripada Fe³⁺, penspesiesan ion ferum tidak boleh dilakukan dengan kaedah ini. Ion-ion logam alkali dan anion utama dalam sistem akueus tidak mengganggu. Penentuan Fe³⁺ terlarut boleh dilakukan sekiranya kehadiran Co²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Cl⁻ dan SO₄²⁻ dalam larutan adalah minimum. Hasil penyelidikan menunjukkan bahawa elektrod yang dibina adalah setanding dengan kaedah spektroskopi penyerapan atom. Usaha sedang dilakukan untuk memperbaiki lagi prestasi elektrod yang sedia ada.

Penghargaan

Pengarang ingin merakamkan terima kasih atas bantuan kewangan pihak Universiti Sains Malaysia, P. Pinang melalui Geran Jangka Pendek USM no:131/0250/0410 dan juga kepada Pusat Penyelidikan Kitin-Kitosan Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi yang telah membekalkan sampel kitosan bagi penyelidikan ini.

Rujukan

1. R.A.A. Muzzarelli, O. Tubertini, 1969. Chitin and chitosan as chromatographic supports and adsorbents for collection of metal ions from organics and aqueous solutions and seawater. *Talanta* 16:1571-1577
2. R.A.A. Muzzarelli, L. Sipos, 1971. Chitosan for the collection from seawater of naturally occurring zinc, cadmium, lead and copper. *Talanta* 18:853-858
3. M.S. Masri, V.G. Randall, 1978. Chitosan and chitosan derivatives for removal of toxic metallic ions from manufacturing plant waste streams. *Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan, Massachusetts*, p 277-287
4. R.A.A. Muzzarelli, 1973. *Natural Chelating Polymers*, Pergamon Press, Oxford
5. F. Yaku, T. Koshijima, 1978. Chitosan-metal complexes and their functions. *Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan, Massachusetts*, p-277-287
6. A.H. Yahaya, A.K. Arof, K.C. Seman, 1995. Fractals in Ag-doped Chitosan acetate. *Malays. J. Anal. Sci.* 1(2): 271-277
7. R.W. Catrall, P.C. Poh, 1975. Coated wire ISE for determination of Iron (III). *Anal. Chem.* 47: 93-95
8. J.C. Miller, J.N. Miller, 1993. *Statistics for Analytical Chemistry*, 3rd edition, Ellis Horwood Ltd, England, p 120-124