



KAEDAH SPEKTROFOTOMETRIK BARU BAGI PENENTUAN NILAI
PEROKSIDA DAN KAJIAN TENTANG PENGURAIAN HABA MINYAK
MAKAN.

OLEH : OH CHENG CHEOW

KOD KURSUS : KUE 400

PENYELIA : DR. OON HIANG HOCK

PUSAT PENGAJIAN SAINS KIMIA

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

MINDEN

PULAU PINANG

APRIL 1987

PENGHARGAAN

Saya ingin menyampaikan setinggi-tinggi penghargaan kepada penyelia saya, Dr. Oon Hiang Hock atas segala bimbingan dan tunjukajar yang diberikannya dengan penuh kesabaran. Beliau telah meluangkan banyak masa berbincang serta memberi kritikan-kritikan yang membina dalam usaha untuk membiasakan saya dengan kerja penyelidikan. Galakan yang diberi oleh beliau telah memotivasikan saya untuk terus berusaha menjayakan projek KUE 400 ini.

Saya juga ingin mengambil kesempatan ini untuk mengucapkan terima kasih kepada Profesor Madya Dr. Leong Wah Hing kerana membekalkan ferron untuk projek ini.

Tidak dilupakan juga, saya ingin mengucapkan terima kasih kepada pihak pembantu makmal terutama sekali En. Abu, En. C.T. Tan, En. L.G. Oon, En. C.H. Aw Yeong, En. Mohd. Kassim, En. C.L. Yee dan semua yang turut membantu dalam menjayakan projek ini.

Kepada mereka semua, sekali lagi diucapkan ribuan terima kasih dan selamat maju jaya.

APRIL 1987

ABSTRAK

Dalam Bab 1, kajian telah dibuat untuk mencipta suatu kaedah spektrofotometrik bagi penentuan nilai peroksida. Bahagian pertama ditumpukan kepada tindakbalas antara hidroperoksida dengan natrium iodida untuk membebaskan iodin dan seterusnya memilih suatu kompleks iodin yang mematuhi Hukum Beer-Lambert. Kaedah yang berdasarkan jalur penyerapan ion triiodida pada 358nm didapati tidak sesuai. Selanjutnya, kaedah yang berasaskan tindakbalas antara hidroperoksida dengan ion ferrus dengan menggunakan sama ada kompleks ferron atau kompleks 1,10-fenantrolina dicadangkan. Keputusan menunjukkan bahawa kaedah 1,10-fenantrolina lebih peka dan tepat. Oleh itu, ia sangat sesuai untuk tujuan penentuan nilai peroksida minyak makan. Suatu keluk penentukuran telah dibina untuk tujuan tersebut. Kaedah ini melibatkan langkah-langkah yang mudah dan penggunaan reagen yang murah serta stabil.

Dalam Bab 2, kajian telah dibuat untuk mengesan pembentukan akrolein semasa pemanasan minyak makan pada suhu tinggi. Untuk tujuan ini, minyak dipanaskan di bawah keadaan tanpa oksigen. Ujian anisidina telah digunakan untuk mengesan kehadiran akrolein dalam minyak. Seterusnya, usaha telah dibuat untuk memencilkan hasil penguraian termal berkenaan di mana penghasilan akrolein telah dibuktikan secara spektroskopi. Akhir sekali, penghasilan akrolein secara termal dikaji dengan menggunakan berbagai jenis minyak makan. Keputusan menunjukkan lebih banyak akrolein terbentuk dengan minyak jagung dan minyak kacang soya berbanding dengan minyak sawit.

ABSTRACT

In Chapter 1, studies were made to devise a colorimetric method for the measurement of peroxide value. The first part focused on the reaction between hydroperoxide and sodium iodide to liberate iodine. Effort was made to choose an iodine complex which obeys Beer-Lambert Law. The method proposed was based on absorbance band of triiodide ion at 358nm but it was found to be unsuitable. Subsequently, the reaction between hydroperoxide and ferrous ion was used as basis for another method of determination. This method involves measurement of either ferron complex or 1,10-phenanthroline complex absorbance band. The 1,10-phenanthroline method was found to be reproducible and more sensitive. A calibration curve was constructed for this purpose. Besides having a simple procedure, this method involves the use of stable and inexpensive reagents.

In Chapter 2, studies were made to detect the formation of acrolein during heating of edible oil at high temperatures. Experiments were carried out by heating the oil in an inert atmosphere. Presence of acrolein in oil was detected by using anisidine test. Subsequently, the thermal decomposition product was isolated and formation of acrolein proven using spectroscopic method. Lastly, formation of acrolein through thermal process was studied with various types of edible oil. Results obtained showed that more acrolein was formed in corn oil and soya bean oil compared to palm oil.

<u>KANDUNGAN</u>	<u>m.s.</u>
Penghargaan	ii
Abstrak	iii
Abstract	iv
Senarai Jadual	vi
Senarai Rajah	viii

BAB 1

KAEDAH SPEKTROFOTOMETRIK BARU BAGI PENENTUAN NILAI PEROKSIDA	(1-47)
1.1 Pengenalan	1
1.2 Eksperimental	13
1.3 Hasil dan Perbincangan	22

BAB 2

KAJIAN TENTANG PENGURAIAN HABA MINYAK MAKAN	(49-76)
2.1 Pengenalan	49
2.2 Eksperimental	55
2.3 Hasil dan Perbincangan	60

SENARAI JADUAL

<u>BAB 1</u>		<u>m.s.</u>
JADUAL 1.1	Kedudukan dayaserap maksimum untuk sistem kompleks iodin dalam kloroform.	22
JADUAL 1.2	Kedudukan dayaserap maksimum untuk sistem kompleks iodin dalam metanol.	27
JADUAL 1.3	Kesan perubahan nisbah I_2/I^- terhadap jalur penyerapan spektrum UV.	33
JADUAL 1.4	Nilai dayaserap untuk larutan dengan kepekatan ion triiodida yang berlainan.	35
JADUAL 1.5	Nilai dayaserap untuk saiz sampel hidroperoksida yang berlainan. (Kaedah ferron)	38
JADUAL 1.6	Nilai dayaserap untuk saiz sampel hidroperoksida yang berlainan. (Kaedah 1,10-fenantrolina)	40
JADUAL 1.7	Nilai (A_0-A) untuk berbagai sampel hidroperoksida minyak sayuran.	45
 <u>BAB 2</u>		
JADUAL 2.1	Penghasilan akrolein semasa pemanasan minyak sawit.	60
JADUAL 2.2	Penghasilan akrolein semasa pemanasan minyak sawit dalam keadaan bes.	64

SENARAI JADUAL (samb')

BAB 2

m.s.

JADUAL 2.3 Penghasilan akrolein semasa pemanasan ester metil. 70

JADUAL 2.4 Penghasilan akrolein semasa pemanasan minyak kacang soya dan minyak jagung. 73

SENARAI RAJAH

<u>BAB 1</u>		<u>m.s.</u>
RAJAH 1.1	Spektrum UV-vis bagi sistem iodin dalam kloroform.	23
RAJAH 1.2	Spektrum UV-vis bagi sistem iodin dalam piridina.	25
RAJAH 1.3	Spektrum UV-vis bagi sistem piridina dan iodin dalam kloroform.	26
RAJAH 1.4	Spektrum UV-vis bagi sistem iodin dengan natrium iodida berlebihan dalam metanol.	28
RAJAH 1.5	Spektrum UV-vis bagi sistem iodin dalam metanol.	30
RAJAH 1.6	Spektrum UV-vis bagi sistem piridina dan iodin dalam metanol.	32
RAJAH 1.7	Graf dayaserap lawan kepekatan ion triiodida pada 290 dan 358nm.	36
RAJAH 1.8	Graf dayaserap lawan saiz sampel. (Kaedah ferron)	39
RAJAH 1.9	Graf ($A_0 - A$) lawan saiz sampel. (Kaedah 1,10-fenantrolina)	41
RAJAH 1.10	Keluk penentukuran bagi penentuan nilai peroksida. (Kaedah 1,10-fenantrolina)	46

SENARAI RAJAH (samb')

<u>BAB 2</u>		<u>m.s.</u>
RAJAH 2.1	Radas untuk pemanasan minyak sawit di bawah keadaan tanpa oksigen.	56
RAJAH 2.2	Keluk penghasilan akrolein bagi pemanasan minyak sawit dengan dan tanpa bes.	61
RAJAH 2.3	Spektrum NMR 60 MHz bagi hasil penguraian termal minyak sawit. (dalam CCl ₄)	68
RAJAH 2.4	Spektrum NMR 60 MHz bagi akrolein daripada botol reagen. (dalam CCl ₄)	69
RAJAH 2.5	Spektrum NMR 60 MHz bagi hasil penguraian termal gliserol. (dalam CCl ₄)	72
RAJAH 2.6	Keluk penghasilan akrolein bagi penguraian termal berbagai jenis minyak makan.	74

BAB 1

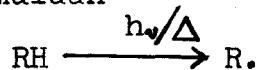
**KAEDAH SPEKTROFOTOMETRIK BARU BAGI
PENENTUAN NILAI PEROKSIDA**

1.1 PENGENALAN:

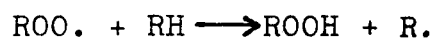
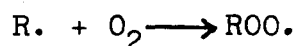
1.1.1 PENGAUTOOKSIDAAN LEMAK

Minyak boleh menjadi ransid akibat pengoksidan, di mana ini merupakan punca utama penurunan mutu makanan. Sementara tindakbalas lain seperti mikrobial atau penyerangan enzim boleh dikawal dengan menurunkan suhu, ini tidak boleh digunakan untuk mengelakkan pengoksidan kerana lintasan yang dilalui oleh tindakbalas melibatkan tenaga pengaktifan yang rendah (1). Pengoksidan lemak dalam makanan melibatkan tindakbalas pengautooksidan yang diiringi oleh berbagai tindakbalas sekunder. Secara umum, kecenderungan pengoksidan bagi asid lemak didapati bertambah dengan peningkatan darjah ketaktepuan. Pengautooksidan lemak berlaku melalui mekanisme berantai radikal bebas yang melibatkan langkah-langkah permulaan, perambatan dan penamatan seperti berikut:

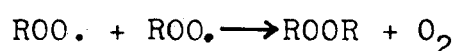
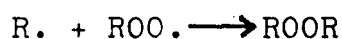
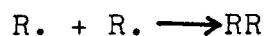
Permulaan



Perambatan



Penamatan



RH merujuk kepada asid lemak tak tepu di mana

H berada pada kedudukan alilik.

Mekanisma yang terlibat dalam peringkat awal tindakbalas tidak difahami secara keseluruhan. Menurut suatu pandangan, radikal bebas dibentuk oleh pengeluaran atom hidrogen dari suatu karbon yang berada pada kedudukan alfa secara relatif kepada ikatan dubel (2).

Hasil primer bagi pengoksidaan lipid adalah hidroperoksida. Oleh itu, adalah munasabah untuk menentukan kepekatan peroksida sebagai sukatan banyaknya pengoksidaan. Namun begitu, teori ini adalah terhad disebabkan oleh sifat sementara peroksida yang merupakan bahan perantaraan dalam pembentukan sebatian karbonil dan hidroksi yang menyebabkan lemak berbau.

Pada kebiasaannya, banyaknya pengautooksidaan dinyatakan sebagai nilai peroksida (P. V) yang bersamaan dengan bilangan miliekuivalen hidroperoksida per kg. lemak. Kaedah yang paling lazim digunakan ialah pentitratan iodometrik yang melibatkan pembebasan iodin dari larutan kalium iodida. Iodin yang dibebaskan ditentukan secara pentitratan oleh larutan natrium tiosulfat dengan menggunakan larutan kanji sebagai penunjuk. Pentitratan ini dilakukan pada suhu bilik dalam medium asid asetik/kloroform.

1.1.2 PENENTUAN NILAI PEROKSIDA SECARA IODOMETRIK

Kaedah piawai oleh Japanese Oil Chemists' Society (Kaedah JOCS) melibatkan pengaliran gas nitrogen ke dalam kelalang yang mengandungi sampel serta penyimpanan larutan dalam keadaan gelap selama 5 minit (3). Sementara itu, Kaedah Rasmi AOCS Cd 8-53 untuk penentuan nilai peroksida (4) tidak melibatkan kedua-dua langkah tersebut.

Walaupun kaedah pentitratan iodometrik merupakan kaedah yang paling luas digunakan untuk menentukan nilai peroksida, namun begitu ia didapati mempunyai beberapa had dalam penggunaannya. Menurut Mehlenbacher (5), salah satu daripada punca ralat dalam kaedah ini ialah pengoksidaan iodida oleh oksigen atmosfera yang seterusnya memberi keputusan yang tinggi (6). Satu lagi punca kesilapan dalam kaedah ini ialah penyerapan iodin pada ikatan tak tepu bahan lemak. Tambahan pula, variasi dalam keadaan tindakbalas seperti suhu dan masa, berat sampel, jenis dan gred pelarut yang digunakan serta sifat sampel (1) merupakan beberapa punca ralat dalam kaedah iodometrik. Satu lagi had dalam kaedah ini ialah kegagalan dalam penentuan PV yang sangat rendah disebabkan oleh kerumitan dalam mengesan takat akhir pentitratan (7). Selain daripada itu, kaedah ini tidak sesuai untuk sampel seperti fosfatida

yang memberi bauran bila digoncang dan dengan itu, mengakibatkan gangguan terhadap pemerhatian pada takat akhir.

Nilai peroksida yang sangat rendah boleh ditentukan oleh modifikasi⁽⁸⁾ kaedah pentitratan iodometrik yang melibatkan penggantian langkah pentitratan dengan teknik elektrokimia di mana iodin yang dibebaskan mengalami penurunan pada elektrod platinum yang ditetapkan pada suatu bezaupaya yang konstan sambil gas nitrogen dilakukan untuk dearasi.

4.1.3 KAJIAN BERHUBUNG DENGAN KAEDAH KOLORIMETRIK

Sementara itu, berbagai kaedah kolorimetrik juga telah dilaporkan. Beberapa kajian telah dijalankan untuk menentukan nilai peroksida berdasarkan pengoksidaan ion ferrus ke bentuk ferrik dan ion ferrik yang terhasil seterusnya ditentukan dengan berbagai cara⁽⁹⁾. Yule dan Wilson⁽¹⁰⁾ menentukan peroksida dalam hidrokarbon petroleum secara pentitratan ion ferrik dengan titanium klorida. Selepas itu, Young, Vogt dan Nieuwland⁽¹¹⁾ mengubahsuaikan kaedah tersebut dengan menentukan ion ferrik sebagai ferrik tiosianat. Kaedah ini telah digunakan untuk menentukan peroksida dalam getah. Bolland⁽¹²⁾ telah menerbitkan suatu kaedah kolorimetrik yang menggunakan benzene-metanol sebagai pelarut.

Chapman dan Mc Farlane⁽¹³⁾ telah mengubahsuaikan kaedah tersebut untuk penentuan peroksida dalam tepung susu. Kemudian Lips, Chapman dan Mc Farlane⁽¹⁴⁾ mengubahsuaikan proses ini untuk lemak dan minyak, di mana reagen yang digunakan terdiri daripada larutan aseton akuas 96% yang mengandungi ferrus ammonium sulfat dan ammonium tiosulfat. Larutan lemak dalam aseton ditambahkan secara terus kepada reagen ini dan keamatan warna ditentukan dengan kolorimeter fotoelektrik.

Hills dan Thiel⁽¹⁵⁾ menggunakan prinsip yang sama untuk menentukan peroksida dalam minyak tetapi mereka menggunakan benzena-mentanol sebagai pelarut untuk menggantikan aseton. Kaedah ini membenarkan penggunaan sampel sehingga 1 gram dan dengan itu, meningkatkan sensitiviti kaedah. Larutan ferrus klorida dan ammonium tiosulfat disediakan dan disimpan secara berasingan kerana mereka mendapati langkah ini akan menambahkan kestabilan reagen.

Suatu kaedah penentuan hidroperoksida lemak yang bebas daripada gangguan fosfolipid telah dicadangkan oleh Hartman⁽¹⁶⁾. Sifat yang tidak dipengaruhi oleh fosfolipid membolehkan kaedah ini diaplikasikan untuk tisu haiwan. Dalam kaedah ini, peroksida diturunkan oleh ferrus klorida dalam larutan benzena-

metanol. Seterusnya, ion ferrus berlebihan dioksidakan oleh suatu kuantiti 2,6 - diklorofenolindofenol di bawah kehadiran asid pirofosforik.

Dalam tahun 1925, Stamm⁽¹⁷⁾ melaporkan bahawa sifat ransid boleh dikesan dalam minyak melalui pembentukan warna merah bila minyak tersebut dipanaskan dengan difenilkarbohidrazida. Hartmann dan Glavind⁽¹⁸⁾ mencadangkan bahawa asas bagi ujian Stamm ialah pengoksidaan difenilkarbohidrazida kepada difenilkarbazon oleh peroksida. Seterusnya suatu kaedah kuantitatif yang sensitif untuk menentukan peroksida telah dicadangkan⁽¹⁹⁾. Mengikut kaedah ini, sekuantiti lemak ditambah ke dalam larutan 0.5% 1,5 - difenilkarbohidrazida dalam 1,1,2,2 - tetrakloroetana dan campuran itu dipanaskan dengan air mendidih. Dayaserap diambil pada 565 nm pada suhu konstan 25°C.

Eskin⁽²⁰⁾ telah melaporkan suatu kaedah kolorimetrik yang berdasarkan pembentukan kompleks berwarna antara ion titanium dan hidroperoksida. Dalam kaedah ini, sampel minyak dilarutkan dalam aseton dan ditindak dengan larutan $TiCl_4$ dalam asid hidroklorik pekat. Dayaserap diambil pada 415nm.

Dalam tahun 1977, Takagi, Mitsuno dan Masumura⁽²¹⁾ telah membentangkan suatu kaedah

kolorimetrik yang melibatkan pengoksidaan ion iodida kepada iodin oleh sampel di bawah atmosfera lengai. Seterusnya, ion iodida berlebihan diubahkan dengan serta-merta menjadi kompleks kadmium untuk melindunginya daripada oksigen atmosfera. Iodin yang dibebaskan disukat secara kolorimetrik pada 358 atau 410nm dan nilai peroksida dikirakan.

Dalam tahun 1978, Asakawa dan Matsushita⁽²²⁾ telah mencadangkan suatu kaedah penentuan nilai peroksida secara mikro. Kaedah ini berdasarkan prinsip pembebasan iodin dari tindakbalas di antara reagen kalium iodida-gel silika dengan peroksida dalam minyak. Gel silika merupakan asid Lewis, oleh itu, hidroperoksida boleh bertindakbalas dengan kalium iodida tanpa menggunakan asid untuk membebaskan iodin. Iodin yang terhasil ditindak dengan larutan kanji dalam asid hidroklorik untuk membentuk kompleks biru yang disukat secara kolorimetrik pada 560nm. Dua tahun kemudian, mereka mencadangkan suatu lagi kaedah yang melibatkan penggunaan aluminium klorida yang boleh larut dalam alkohol sebagai asid Lewis menggantikan gel silika⁽²³⁾.

Pada keseluruhannya, kaedah-kaedah kolorimetrik yang dilaporkan di atas menunjukkan beberapa ketidaksesuaian dari segi praktik

dalam industri. Dalam kaedah yang melibatkan tindakbalas di antara ion ferrik dengan ammonium tiosianat, kompleks yang terbentuk didapati tidak stabil. Kaedah-kaedah 2,6-diklorofenol indofenol dan difenilkarbazida melibatkan penggunaan reagen yang tidak stabil terhadap udara dan cahaya masing-masing. Penggunaan aluminium klorida yang dicadangkan oleh Asakawa dan Matsushita juga mendatangkan masalah kerana ia didapati sensitif kepada wap udara. Oleh itu, penggunaan reagen-reagen tersebut tidak sesuai kerana ia tidak boleh disimpan lama dan perlu diganti selalu. Kaedah yang berdasarkan pembentukan kompleks berwarna antara titanium dan hidroperoksida pula melibatkan penggunaan titanium tetraklorida yang sangat mahal dan dengan itu, tidak menguntungkan dari segi ekonomi. Penggunaan ion kadmium untuk melindungi ion iodida juga tidak sesuai kerana ia didapati mempunyai sifat toksik. Dalam kaedah penentuan kolorimetrik secara mikro dengan reagen kalium iodida-gel silika, didapati gel silika dalam bentuk pepejal boleh mengganggu bacaan dayaserap. Tambahan pula, kaedah ini melibatkan langkah-langkah yang rumit⁽²³⁾.

1.1.4 SUATU GAMBARAN RINGKAS TERHADAP KAJIAN YANG AKAN DIBUAT

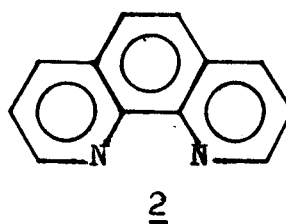
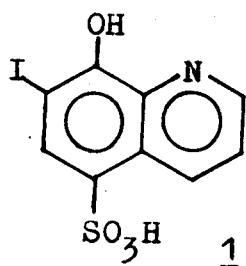
Memandangkan kelemahan-kelemahan dalam kaedah-kaedah yang telah dibincangkan, maka

adalah wajar untuk kami cuba menerbitkan suatu kaedah yang praktikal dari segi aplikasi dalam industri. Kaedah yang dimaksudkan itu mestilah sensitif, cepat dan mudah dijalankan. Reagen-reagen yang digunakan mestilah murah, stabil dan tidak toksik serta melibatkan pembentukan hasil yang stabil. Masalah kami sekarang ialah untuk menerbitkan suatu kaedah kalorimetrik yang memenuhi syarat-syarat yang dinyatakan di atas. Kaedah kolorimetrik lebih disukai memandangkan kesukaran untuk mengesan takat akhir pentitratan bagi nilai peroksida yang rendah. Dalam kajian ini, kami akan menumpukan perhatian kepada dua jenis tindakbalas iaitu tindakbalas antara hidroperoksida dengan kalium iodida untuk membebaskan iodin serta tindakan hidroperoksida dalam mengoksidakan ion ferrus menjadi ferrik. Seterusnya, perbandingan akan dibuat di antara kaedah-kaedah tersebut dari segi kebaikan dan keburukannya untuk memilih kaedah yang paling sesuai.

Seperti yang dinyatakan tadi, bahagian pertama kajian ini adalah berdasarkan pembebasan iodin dari tindakbalas di antara hidroperoksida dan kalium iodida. Masalah kami ialah untuk mencari suatu sebatian yang boleh membentuk kompleks pemindahan cas dengan iodin. Kompleks yang terbentuk mesti menunjukkan dayaserap pada suatu jalur cirian

yang mematuhi Hukum Beer-Lambert. Beberapa sebatian yang diberi pertimbangan ialah piridina serta beberapa alkohol ringkas seperti etanol, metanol dan isopropil alkohol. Suatu lagi alternatif ialah untuk menggunakan jalur penyerapan bagi kompleks triiodida. Perbandingan akan dibuat terhadap beberapa kompleks iodin bagi mencari jalur cirian yang paling sesuai untuk diaplikasikan dalam kaedah penentuan nilai peroksida.

Dalam bahagian kedua, kami akan mengkaji kaedah penentuan nilai peroksida yang berdasarkan pengoksidaan ion ferrus oleh hidroperoksida untuk membentuk ion ferrik. Di sini, nilai peroksida ditentukan berasaskan dayaserap oleh kompleks ferrus dan ferrik. Dalam kajian ini, kami memilih dua jenis agen pengkeletan iaitu asid 8-hidroksi-7-iodo-kuinolina-5-sulforik yang juga dikenali sebagai ferron 1 sebagai kompleks ferrik dan 1,10-fenantrolina 2 sebagai kompleks ferrus. Kedua-dua agen pengkeletan ini mempunyai struktur seperti berikut:



Ferron telah diperkenalkan oleh Yoe⁽²⁴⁾ sebagai reagen untuk penentuan kolorimetrik bagi ferrik. Kompleks hijau yang terbentuk didapati menunjukkan dayaserap maksimum pada 604nm⁽²⁵⁾ dan ia didapati mematuhi Hukum Beer-Lambert dengan nilai kedayaserapan molar sebanyak 4.14×10^3 . Kompleks ini terbentuk mengikut nisbah stoikiometrik 3:1. Ferron dipilih sebagai agen pengkeletan bagi kompleks ferrik berdasarkan sifat kompleks yang terbentuk (24,26) seperti kestabilan terhadap cahaya dan haba serta kebolehannya digunakan untuk penentuan ion ferrik di bawah kehadiran ion ferrus. Tambahan pula, ferron adalah reagen yang spesifik bagi ferrik di mana kehadiran ion-ion lain tidak mempengaruhi proses analisis. Kajian terhadap kesan kepekatan ion hidrogen telah dijalankan oleh Yoe di mana pH optimum bagi pembentukan kompleks ialah 2.6. Warna kompleks yang terbentuk didapati stabil selama satu hingga dua minggu.

Kegunaan 1,10 - fenantrolina sebagai reagen pembentukan kompleks untuk penentuan ferrus telah diketahui secara meluas. Spektrum U.V. bagi kompleks Fe^{2+} -1,10-fenantrolina menunjukkan maksimum di sekitar 512nm. Kompleks ini juga mematuhi Hukum Beer-Lambert dengan nilai kedayaserapan molar sebanyak 1.10×10^4 ⁽²⁶⁾.

Dalam kompleks ini, ion pusat ferrus dikelilingi oleh 3 ligan mengikut simetri oktahedral. Bentuk ini menyebabkan kompleks fenantrolina adalah sangat stabil di mana ia mempunyai rintangan terhadap pengoksidaan.

1.2 EKSPERIMENTAL

1.2.1 KAEDAH KOLORIMETRIK YANG MELIBATKAN PENGGUNAAN KOMPLEKS PEMINDAHAN CAS BAGI IODIN

Tujuan kajian ini ialah untuk mencari suatu kaedah kolorimetrik yang baru untuk menentukan nilai peroksida bagi lemak. Kaedah ini melibatkan pembentukan kompleks pemindahan cas yang sesuai bagi iodin yang dibebaskan oleh tindakbalas antara hidroperoksida dengan natrium iodida. Untuk tujuan ini, sistem Py-I₂ dikaji dalam berbagai jenis pelarut seperti metanol, isopropil alkohol, klorofom dan heksana. Spektrofotometer UV-ternampakkan Hitachi-330 telah digunakan untuk menentukan kedudukan jalur-jalur cirian bagi piridina, iodin bebas dan kompleks iodin dalam berbagai jenis pelarut. Seterusnya, sistem kompleks yang paling sesuai bagi iodin dipilih untuk kajian selanjutnya yang melibatkan aplikasi terhadap penentuan nilai peroksida lemak.

Sebelum percubaan dengan sampel minyak dilakukan, kajian dengan hidrogen peroksida untuk membebaskan iodin dijalankan. Ini dilakukan dengan menindakkan larutan hidrogen peroksida dengannatrium iodida berlebihan dalam isopropil alkohol untuk membebaskan iodin. Kedudukan jalur cirian bagi kompleks iodin yang terhasil ditentukan. Berbagai aspek seperti kesan ion iodida yang berlebihan terhadap

iodin yang dibebaskan juga dikaji. Ini dilakukan dengan menindakkan nisbah bilangan mol iodin terhadap ion iodida yang berlainan dalam isopropil alkohol. Nisbah iodin terhadap ion iodida yang dikaji ialah 5:1, 5:2, 5:3, 5:4, 1:1 dan 5:6. Keamatan jalur penyerapan pada jarak gelombang 228nm, 290nm dan 358nm ditentukan. Akhir sekali, suatu kajian dijalankan untuk mengkaji hubungan antara kepekatan kompleks triiodida dengan dayaserap dan langkah-langkah eksperimen dibincangkan secara terperinci seperti berikut:

REAGEN

- (a) Larutan stok hidrogen peroksida disediakan dengan mempipet 5ml reagen hidrogen peroksida 30% dan mencairkannya dengan air menjadi 100ml. Larutan stok hidrogen peroksida ini dititratkan dengan larutan piawai kalium permanganat untuk menentukan kepekataannya.
- (b) Larutan stok natrium iodida disediakan dengan melarutkan 0.2g NaI dalam metanol untuk membentuk 100ml larutan.
- (c) Metanol.
- (d) Asid asetik glasiar.

PROSEDEUR

Larutan stok natrium iodida dipipetkan sebanyak 10ml ke dalam enam kelalang volumetrik

50ml. Ini diikuti dengan mempipet 5ml asid aetik glasiar ke dalam setiap kelalang. Larutan stok hidrogen peroksida dipipetkan sebanyak 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 dan 0.6ml ke dalam kelalang-kelalang tersebut. Suatu larutan blank disediakan dengan cara yang serupa kecuali larutan hidrogen peroksida tidak digunakan. Seterusnya, kesemua tujuh kelalang dicairkan dengan IPA untuk membentuk 50ml larutan. Kelalang-kelalang tersebut ditinggalkan selama 10 minit untuk membolehkan iodin dibebaskan. Dayaserap bagi setiap 6 larutan dengan menggunakan larutan blank yang disediakan ditentukan pada 290 dan 356nm dengan menggunakan spektrofotometer Hitachi - 330. Daripada data-data yang dikumpulkan, suatu graf dayaserap lawan kepekatan hidrogen peroksida diplotkan untuk menentukan sama ada Hukum Beer-Lambert dipatuhi.

1.2.2 KAEDAH KOLORIMETRIK YANG MELIBATKAN TINDAKBALAS ANTARA HIDROPEROKSIDA DENGAN ION FERRUS

Dalam proses mereka suatu ujikaji yang sesuai bagi penentuan nilai peroksida, beberapa faktor perlu dipertimbangkan. Masalah yang pertama ialah sama ada hendak menggunakan suatu sistem homogeneous atau heterogeneous. Sistem homogeneous melibatkan satu fasa larutan sahaja, oleh itu, ia memerlukan suatu sistem pelarut yang dapat melarutkan kedua-dua lemak

dan larutan akuas ferrus. Dalam kes ini, aseton didapati merupakan pelarut yang sesuai. Namun begitu, kehadiran lemak boleh menimbulkan gangguan dayaserap terhadap kompleks ferrus dan ferrik. Ini menyebabkan kami memutuskan untuk menggunakan kaedah yang melibatkan sistem heterogeneous. Sistem ini terdiri daripada dua lapisan dengan pembentukan kompleks berwarna di lapisan akuas di atas sementara lemak tertinggal dalam lapisan organik di bawah. Dalam kes ini, kloroform telah dicadangkan sebagai pelarut bagi lemak.

Dalam kaedah heterogeneous yang dicadangkan, masalah yang timbul sekarang ialah bagaimana membolehkan hidroperoksida dalam lapisan kloroform bertindakbalas dengan ion ferrus dalam lapisan akuas. Suatu penyelesaian ialah dengan menggunakan natrium lauril sulfat sebagai agen pemindahan fasa. Namun begitu, kaedah ini juga mendatangkan masalah kerana ia akan menyebabkan pembentukan mendakan putih di antara lapisan akuas dan lapisan organik dan ini boleh mengganggu bacaan dayaserap kompleks berwarna.

Satu lagi alternatif ialah dengan menggoncang larutan lemak dalam kloroform dengan larutan akuas ferrus ammonium sulfat selama 5 minit. Untuk membolehkan tindakbalas ber-

laku dengan lengkap, isipadu larutan stok lemak perlu dikurangkan. Selepas campuran digoncang untuk membolehkan tindakbalas berlaku, lebih kloroform perlu ditambah untuk memastikan dua lapisan yang jelas terbentuk, iaitu tiada titisan kloroform yang terapung di atas lapisan berair. Di sini adalah penting untuk memastikan kloroform yang ditambahkan tidak terlalu banyak untuk menghalang kompleks daripada diekstrak ke dalam lapisan organik dan seterusnya menimbulkan ralat terhadap bacaan dayaserap bagi kompleks berwarna dalam lapisan akuas.

Dalam kaedah yang melibatkan pembentukan kompleks hijau di antara ion ferrik dan ferron, didapati bahawa lapisan akuas perlu diasingkan dari lapisan kloroform sebelum ferron ditambahkan. Ini adalah kerana kehadiran kloroform didapati menyebabkan keamatan warna kompleks yang terbentuk bertambah dengan cepatnya selepas seketika.

Dalam kaedah yang melibatkan pembentukan kompleks jingga di antara ion ferrus dengan 1,10-fenantrolina pula, adalah penting untuk memastikan ion ferrus yang digunakan wujud dalam kuantiti yang berlebihan sedikit sahaja. Ini ialah untuk mengelakkan kepekatan kompleks yang terbentuk daripada menjadi terlalu tinggi

sehingga memberi bacaan dayaserap yang 'over-range'. Masalah ini boleh diatasi dengan menyediakan larutan ferrus ammonium sulfat yang cair. Namun begitu, perhatian perlu diambil untuk memastikan larutan yang disediakan tidak terlalu cair hingga ion ferrus tidak mencukupi untuk bertindakbalas dengan semua hidroperoksida dalam larutan.

(A) MENGAJAI PENGGUNAAN FERRON UNTUK PEMBENTUKAN KOMPLEKS DENGAN ION FERRIK YANG TERHASIL

Sebelum eksperimen yang melibatkan hidroperoksida dijalankan, larutan ferrus ammonium sulfat berlebihan ditindak dengan kuantiti berlainan larutan stok hidrogen peroksida. Ion ferrik yang terhasil ditindak dengan larutan ferron untuk menguji sama ada kompleks yang terhasil mematuhi Hukum Beer-Lambert. Selepas itu, eksperimen yang menggunakan hidroperoksida dilakukan seperti berikut:

REAGEN

- (a) Larutan stok hidroperoksida minyak masak disediakan dengan melarutkan 1.0g hidroperoksida dengan kloroform untuk menghasilkan 10.0ml larutan. Hidroperoksida disediakan dengan melakukan foto-pengoksidaan terhadap minyak masak.
- (b) Larutan ferrus ammonium sulfat 2% yang mengandungi 2.0ml asid asetik glasiar untuk mencegah pengoksidaan ferrus dalam larutan.

- (c) Larutan tampan dengan pH 2.6 disediakan mencampurkan 35ml larutan 0.1N HCl dengan 50ml larutan 0.1N kalium hidrogen ftalat.
- (d) Larutan ferron 0.2%.
- (e) Kloroform.
- (f) Asid asetik glasiar.

PROSEDEUR

Ke dalam lima kelalang volumetrik 50ml, masukkan 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 dan 1.0ml larutan stok hidroperoksida. Tambahkan kloroform ke dalam kelalang-kelalang tersebut supaya jumlah isipadu adalah 1.0ml. Larutan blank disediakan dengan mempipet 1.0ml kloroform ke dalam satu lagi kelalang volumetrik 50ml. Ke dalam kesemua enam kelalang, masukkan 5.0ml larutan ferrus ammonium sulfat dan 1.0ml asid asetik glasiar. Setiap kelalang itu digoncang dengan 'shaker' selama 5 minit. Seterusnya, 4.0ml kloroform ditambah ke dalam setiap kelalang dan digoncang. Kelalang dibiarkan untuk membolehkan dua lapisan yang nyata terbentuk. Air ditambahkan ke dalam setiap kelalang sehingga tanda 50ml.

Seterusnya 25ml dari lapisan atas (lapisan akuas) dipipetkan dari setiap kelalang dan dimasukkan kepada suatu kelalang yang lain. 4.0 ml larutan tampan dan 10ml larutan ferron ditambahkan. Akhirnya, air ditambahkan ke dalam

setiap kelalang sehingga mencapai tanda 50ml. Dayaserap bagi setiap 5 larutan dengan menggunakan larutan blank yang disediakan ditentukan pada 600nm dengan menggunakan spektrofometer Hitachi - 330. Daripada data-data yang dikumpulkan suatu graf dayaserap lawan kepekatan hidropersida diplotkan untuk menentukan sama ada Hukum Beer-Lambert dipatuhi.

(B) MENKAJI PENGGUNAAN 1,10-FENANTROLINA UNTUK PEMBENTUKAN KOMPLEKS DENGAN ION FERRUS YANG BERLEBIHAN

REAGEN

- (a) Larutan stok hidropersida minyak masak disediakan dengan melarutkan 0.2g hidropersida dengan kloroform untuk menghasilkan 10.0ml larutan.
- (b) Larutan ferrus ammonium sulfat 0.1%.
- (c) Larutan 1,10-fenantrolina 0.15%.
- (d) Kloroform.
- (e) Asid asetik glasiar.

PROSEDEUR

Ke dalam lima kelalang volumetrik 100ml, masukkan 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 dan 1.0ml larutan stok hidropersida. Tambahkan kloroform ke dalam kelalang-kelalang tersebut supaya jumlah isipadu adalah 1.0 ml. Larutan blank disediakan dengan mempipet 1.0ml kloroform ke dalam satu lagi

kelalang volumetrik 100ml. Ke dalam ke-
semua enam kelalang, masukkan 4.0ml larutan
ferrus ammonium sulfat dan 1.0ml asid asetik
glasiar. Setiap kelalang itu digoncang
dengan 'shaker' selama 5 minit. Seterusnya
4.0ml kloroform ditambah ke dalam setiap
kelalang dan digoncang. Kelalang dibiarkan
untuk membolehkan dua lapisan yang nyata
terbentuk. Seterusnya 10ml larutan 1,10-
fenantrolina dicampurkan dan air ditambah-
kan ke dalam setiap kelalang sehingga
mencapai tanda 100ml.

Dayaserap bagi setiap 5 larutan dengan
menggunakan larutan blank yang disediakan
ditentukan pada 512nm dengan menggunakan
spektrofotometer Hitachi - 330. Daripada
data-data yang dikumpulkan, suatu graf
dayaserap lawan kepekatan hidroperoksida
diplotkan untuk menentukan sama ada Hukum
Beer-Lambert dipatuhi.

1.3 HASIL DAN PERBINCANGAN

1.3.1 KAEDAH KOLORIMETRIK YANG MELIBATKAN PENGGUNAAN KOMPLEKS PEMINDAHAN CAS BAGI IODIN

Prinsip asas bagi kaedah ini adalah sama dengan kaedah iodometrik yang bergantung kepada tindakbalas antara kalium iodida dengan hidroperoksida dalam larutan berasid untuk membebaskan iodin. Namun begitu, dalam kes ini, pentitratan telah digantikan dengan kolorimetri.

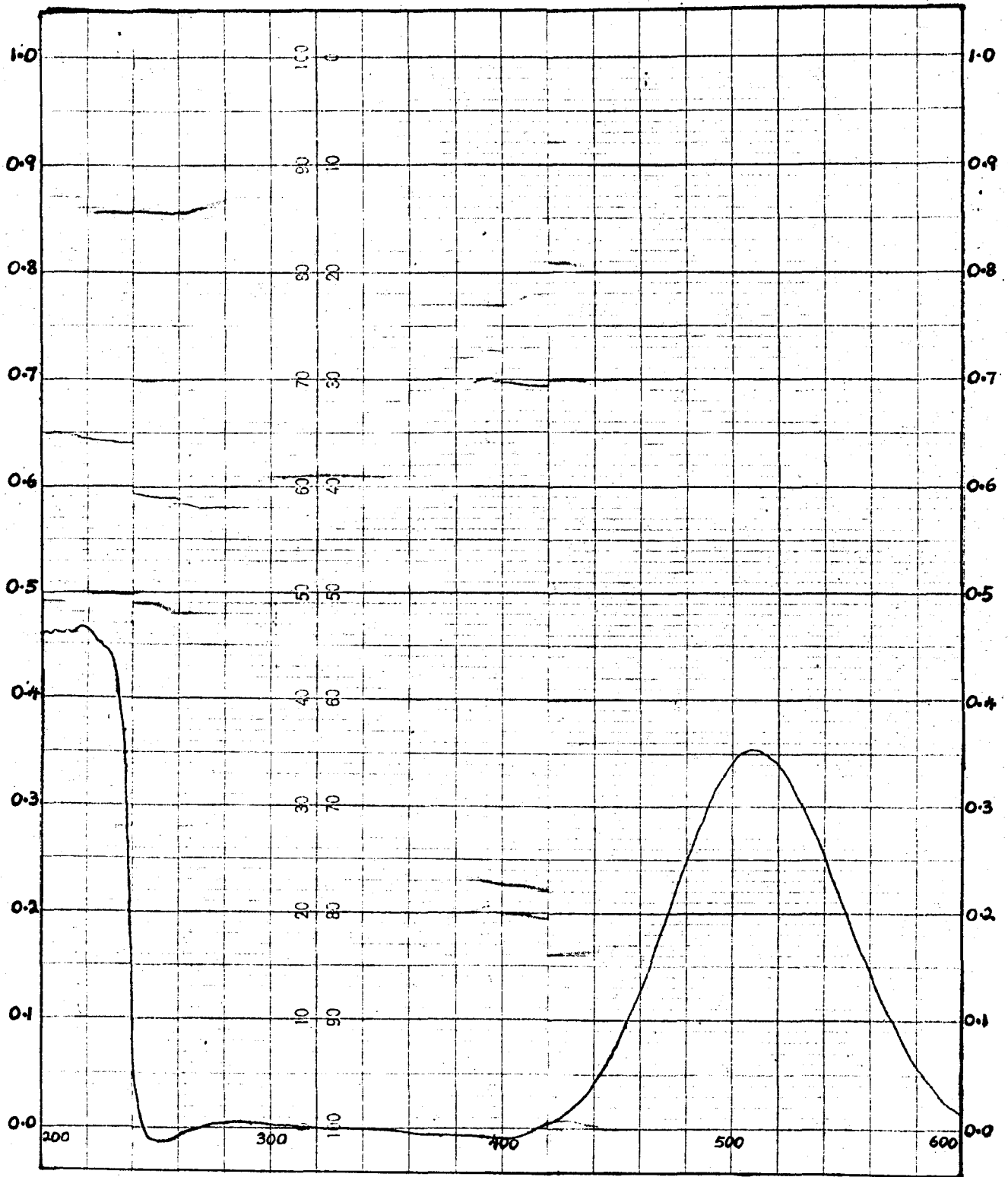
(A) KOMPLEKS IODIN DALAM KLOOROFORM

Sistem kompleks Py - I₂ dikaji dalam pelarut kloroform. Kedudukan dayaserap maksimum dicatitkan dan perbandingan dibuat untuk mengidentifikasikan jalur-jalur tersebut. Keputusan yang diperolehi diringkaskan dalam JADUAL 1.1.

Larutan	Kedudukan dayaserap maksimum/nm
Py dalam kloroform	256
Py + I ₂ dalam kloroform	256, 385, 520
I ₂ dalam CHCl ₃	510
I ₂ dalam piridina	395

JADUAL 1.1. Kedudukan dayaserap maksimum untuk sistem kompleks iodin dalam kloroform.

Keputusan yang diperolehi jelas sekali menunjukkan bahawa jalur cirian bagi piridina terletak pada 256nm. Mengikut RAJAH 1.1, sistem iodin dalam kloroform menunjukkan dayaserap maksimum pada 510nm. Ini mestilah merupakan jalur cirian bagi iodin bebas, I₂. Kesimpulan ini dibuat berdasarkan pengetahuan



RAJAH 1.1 Spektrum UV-vis bagi sistem iodin dalam CHCl_3 .

bahawa iodin tidak boleh membentuk kompleks dengan kloroform. Seperti yang diketahui iodin membentuk kompleks pemindahan cas dengan piridina, maka daya-serap maksimum pada 395nm seperti yang ditunjukkan dalam RAJAH 1.2 bagi sistem iodin dalam piridina mestilah merupakan jalur cirian bagi kompleks Py-I_2 .

Kajian terhadap sistem iodin dan piridina dalam kloroform telah memberikan keputusan yang menarik apabila perbandingan dibuat dengan sistem iodin dalam kloroform. Mengikut spektrum dalam RAJAH 1.3, jalur pada 520nm masih ada tetapi dengan keamatan yang berkurangan. Di samping itu, satu lagi jalur muncul pada 385nm dan ini mestilah merupakan jalur bagi kompleks Py-I_2 yang terbentuk. Anjakan jalur kompleks Py-I_2 ke jarak gelombang yang lebih pendek daripada 395nm adalah disebabkan oleh kesan pelarut kloroform yang lebih berkutub daripada piridina. Apabila piridina ditambah secara perlahan-lahan kepada suatu larutan iodin dalam kloroform yang berwarna ungu, larutan itu bertukar ke merah dan akhirnya menjadi perang. Keputusan yang diperolehi mengesahkan pemerhatian oleh Mullikan ⁽²⁷⁾. Menurut kajian beliau, jalur iodin bebas pada 520nm hilang dan digantikan oleh suatu puncak baru yang lebih tinggi pada 422nm.

Apabila eksperimen diulangi dalam pelarut tidak berkutub seperti heksana, keputusan yang hampir serupa diperolehi untuk kedudukan jalur-jalur cirian.