

**PEMBINAAN DAN PENCIRIAN ELEKTROD PEMILIH ION FERUM(III)
BERASAKAN POLI (ASID HIDROKSAMIK) SEBAGAI IONOPOR**

HAFIZA QARIAH BINTI ARIFIN

**PERPUSTAKAAN
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH**

**DISERTASI INI DIKEMUKAKAN UNTUK MEMENUHI SEBAHAGIAN
DARIPADA SYARAT MEMPEROLEHI IJAZAH SARJANA MUDA SAINS
DENGAN KEPUJIAN**

**PROGRAM KIMIA INDUSTRI
SEKOLAH SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH**

MEI, 2008



UMS
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

BORANG PENGESAHAN STATUS TESIS@

JUDUL: PEMBINAN DAN PENCIRIAN ELEKTRON PEMILIH IONFECHI) BERASASKAN POLI(ASID HIDROKSAMIK) SEBAGAI IONOFORIJAZAH: SARJANA MUDA SAINS DENGAN KEPUJIANSAYA HAFIZA QARIAH ARIFIN
(HURUF BESAR)SESI PENGAJIAN: 2004 / 2005

mengaku membenarkan tesis (LPSM/Sarjana/Doktor Falsafah) ini disimpan di Perpustakaan Universiti Malaysia Sabah dengan syarat-syarat kegunaan seperti berikut:-

1. Tesis adalah hak milik Universiti Malaysia Sabah.
2. Perpustakaan Universiti Malaysia Sabah dibenarkan membuat salinan untuk tujuan pengajian sahaja.
3. Perpustakaan dibenarkan membuat salinan tesis ini sebagai bahan pertukaran antara institusi pengajian tinggi.
4. Sila tandakan (/)

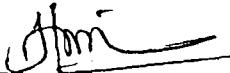
SULIT

(Mengandungi maklumat yang berdarjah keselamatan atau Kepentingan Malaysia seperti yang termaktub di dalam AKTA RAHSIA RASMI 1972)

TERHAD

(Mengandungi maklumat TERHAD yang telah ditentukan oleh organisasi/badan di mana penyelidikan dijalankan)

TIDAK TERHAD



(TANDATANGAN PENULIS)

Alamat Tetap: LOT 766,
KG. PANGGONG, 16500
JASIR PUTIH, KELANTANTarikh: 8/5/08Disahkan Oleh NURULAIN BINTI ISMAIL

LIBRARIAN

UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

(TANDATANGAN PUSTAKAWAN)

ENCIK JAHIMIN ASIK

Nama Penyelia

Tarikh: 8/5/08

CATATAN:- *Potong yang tidak berkenaan.

**Jika tesis ini SULIT atau TERHAD, sila lampirkan surat daripada pihak berkuasa /organisasi berkenaan dengan menyatakan sekali sebab dan tempoh tesis ini perlu dikelaskan sebagai SULIT dan TERHAD.

@Tesis dimaksudkan sebagai tesis bagi Ijazah Doktor Falsafah dan Sarjana secara penyelidikan atau disertai bagi pengajian secara kerja kursus dan Laporan Projek Sarjana Muda (LPSM).



PENGAKUAN

Saya akui karya ini adalah hasil kerja saya sendiri kecuali nukilan dan ringkasan yang setiap satunya telah dinyatakan sumbernya.

8 MEI 2008



HAFIZA QARIAH BINTI ARIFIN
HS2004-1440



UMS
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

PENGESAHAN

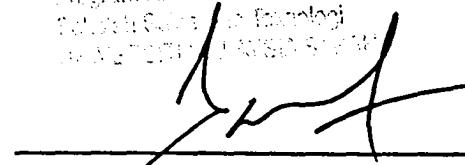
Nama : Hafiza Qariah Binti Arifin

Tajuk : Pembinaan dan Pencirian Elektrod Pemilih Ion-Fe(III) Berasaskan Poli
(Asid Hidroksamik) Sebagai Ionopor.

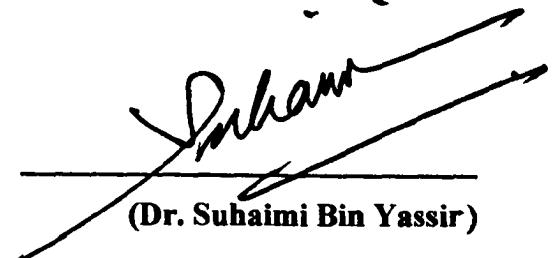


(En. Jahimin Asik @ Abd. Rashid)

Penyayang / Penasihat Akademik
Program Minik Injeksi
Fakultas Sains dan Teknologi
Universiti Malaysia Sabah



(Dr. Sazmal Effendy Arshad)



(Dr. Suhaimi Bin Yassir)



Supt.(K). Prof. Madya Dr. Sharif A. K. Omang

8 Mei 2008



UMS
UNIVERSITI MALAYSIA
SABAH

PENGHARGAAN

Alhamdulillah, syukur ke Hadrat Allah S.W.T kerana dengan izin dan rahmat-Nya, penulisan disertasi ini akhirnya berjaya disiapkan mengikut tempoh yang ditetapkan. Setinggi-tinggi penghargaan dan ucapan terima kasih yang tidak terhingga saya ucapkan kepada En. Jahimin Asik yang telah banyak memberi bimbingan, cadangan serta kritikan yang membina kerana tanpa perhatian yang telah beliau berikan, disertasi ini mungkin tidak dapat disiapkan dengan baik. Sekalung penghargaan dan ucapan terima kasih juga saya tujukan kepada semua pensyarah Program Kimia Industri yang telah banyak berkongsi pengetahuan dan pendapat yang amat berguna kepada saya. Tidak dilupakan juga, penghargaan tidak terhingga saya ucapkan kepada pembantu makmal Program Kimia Industri En. Sani Bin Gorudin dan En. Samudi Bin Surang yang telah berusaha menyediakan keperluan-keperluan makmal untuk kajian ini dilaksanakan dengan sempurna. Terima kasih juga kepada kedua ibu bapa dan keluarga yang sentiasa mendoakan kejayaan saya serta tidak lupa juga kepada sahabat-sahabat seperjuangan yang banyak membantu serta berkongsi pendapat dan pandangan. Jutaan terima kasih saya tujukan kepada semua warga UMS terutamanya warga SST serta kepada mereka yang sentiasa memberi dorongan dan menjayakan disertasi ini. Semoga kalian dicucuri rahmat.

HAFIZA QARIAH BINTI ARIFIN

ABSTRAK

Poli (asid hidroksamik) telah digunakan sebagai ionopor dalam membran Fe(III)-ISE yang dibina dengan komposisi 62% DEP, 30% PVC, 5% ionopor (PHA) dan 3% garam lipofilik (NaTPB). Fe(III)-ISE menunjukkan respon keupayaan linear untuk pengukuran aktiviti ion pada julat kepekatan 1.0×10^{-1} M hingga 1.0×10^{-5} M dengan kecerunan Nernstian $15.83 \text{ mV dekad}^{-1}$ dan anggaran had pengesanan adalah 1.78×10^{-6} M. Elektrod pemilih ion Fe(III) yang dicadangkan mempunyai masa respon antara 5-16 saat pada julat pH berkesan iaitu pH 3 hingga 6 dengan jangka hayat elektrod sehingga 7 minggu tanpa perubahan keupayaan yang signifikan. Pemalar selektiviti menunjukkan sifat keselektifan yang baik terhadap ion Fe^{3+} berbanding beberapa ion-ion pengganggu kation seperti ion Na, K, Ca(II), Zn(II), Mn(II), Pb(II) dan Cu(II). Penggunaan Fe(III)-ISE telah diuji dengan menentukan kepekatan ion Fe^{3+} yang hadir dalam sampel air dari bukit Kolej E, UMS dan dibandingkan dengan penentuan kepekatan menggunakan AAS.

ABSTRACT

Poly (hydroxamic acid) was used as ionophore in constructing Fe(III)-ISE which is consist of 62% DEP, 30% PVC, 5% ionophore (PHA) and 3% anion excluder (NaTPB). The constructed Fe(III)-ISE showed linear effort respond for ion activity measurement by using the electrode was linear at range of 1.0×10^{-1} M to 1.0×10^{-5} M with Nernstian slope of $15.83 \text{ mVdecade}^{-1}$ and the estimated detection limits is 1.78×10^{-6} M. The proposed Fe^{3+} ion selective electrode has response time between 5-16 s which can be used in a pH range between 3 to 6, with lifetime 7 weeks without significant effort changing. The potentiometric selectivity coefficient indicated excellent selectivity towards Fe^{3+} ion over interfering cations such as Na, K, Ca(II), Zn(II), Mn(II), Pb(II) and Cu(II). The Fe(III)-ISE has been utilized for determining Fe^{3+} ions in water sample taken from a hill in Kolej E, UMS and exhibits goods correlation with AAS.

KANDUNGAN

Muka Surat

PENGAKUAN	ii
PENGESAHAN	iii
PENGHARGAAN	iv
ABSTRAK	v
SENARAI KANDUNGAN	vii
SENARAI JADUAL	xi
SENARAI RAJAH	xii
SENARAI SIMBOL	xiv
SENARAI SINGKATAN	xv
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 PENGENALAN	1
1.2 OBJEKTIF KAJIAN	4
1.3 SKOP KAJIAN	4
BAB 2 KAJIAN LITERATUR	5
2.1 Elektrod Pemilih Ion	5
2.1.1 Elektrod Membran Kaca	6
2.1.2 Elektrod Fasa pepejal	7
2.1.3 Elektrod Penukargantian Ion-Cecair	8
(a) Komponen Elektrod Membran Polimer	9
i. Pemplastik	9
ii. Polivinilklorida (PVC)	9
iii. Garam Lipofilik	10

iv. Ionopor	10
(b) Larutan Pengisi	11
(c) Wayar Ag/AgCl	11
2.1.4 Elektrod Pengesan Gas	11
2.2 Elektrod Rujukan	12
2.2.1 Elektrod Rujukan Kalomel (SCE)	13
2.2.2 Elektrod Rujukan Ag/AgCl	14
2.3 Keupayaan Elektrod Pemilih Ion (ISE)	16
2.3.1 Keselektifan (<i>Selectivity</i>)	18
(a) Kaedah Larutan Terpisah (SSM)	18
(b) Kaedah Larutan Tercampur (MSM)	20
2.4 Ferum	22
2.4.1 Sifat Fizik Ferum	22
2.4.2 Sifat Kimia Ferum	23
2.4.3 Kesan Kehadiran Ferum Dalam Air	24
2.5 Poli (Asid hidroksamik)	25
2.6 Ulasan Kajian Terdahulu	26
BAB 3 BAHAN DAN KAEDEAH	30
3.1 Bahan Kimia	30
3.2 Alat Radas	31
3.3 Kaedah Penyediaan Larutan	31
3.3.1 Penyediaan Larutan Stok Piawai FeCl_3 0.1M	31
3.3.2 Penyediaan Larutan Ion-ion Pengganggu	32
3.4 Penyediaan membran	32

3.5	Pembinaan Elektrod Pemilih Ion Ferum(III) (Fe(III)ISE)	34
3.5.1	Penyaduran Wayar Ag/AgCl	34
3.5.2	Penyediaan Elektrod	35
3.5.3	Pembinaan Elektrod Kerja Bagi Fe(III)-ISE	36
3.6	Penentuan Keupayaan Fe(III)-ISE	37
3.7	Pencirian Fe(III)-ISE	38
3.7.1	Kesan Perubahan pH dan pH berkesan	38
3.7.2	Kesan Perubahan Kepekatan	39
3.7.3	Had Pengesanan	39
3.7.4	Masa Respon	40
3.7.5	Pemalar Selektiviti dan Kesan Gangguan	40
3.7.6	Jangka Hayat Elektrod	40
3.8	Aplikasi Fe(III)-ISE Terhadap Sampel Sebenar	41
3.8.1	Kalibrasi	41
3.8.2	Penentuan Ion Fe ³⁺	42
3.9	Perbandingan Dengan AAS	43
BAB 4	KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN	44
4.1	Respon Elektrod	44
4.2	Pencirian Elektrod	45
4.2.1	Kesan Perubahan pH dan pH Berkesan	45
4.2.2	Kesan Perubahan Kepekatan	49
4.2.3	Had Pengesanan	51
4.2.4	Masa Respon	52
4.2.5	Pemalar Selektiviti dan Kesan Gangguan	54
4.2.6	Jangka Hayat Elektrod	57

4.3	Aplikasi Fe(III)-ISE Terhadap Sampel Sebenar	59
4.3.1	Kalibrasi Fe(III)-ISE	59
4.3.1	Sampel Air	59
4.3.2	Penentuan Ion Fe³⁺	59
4.4	Perbandingan Dengan AAS	60
4.5	Cadangan Mekanisma Pembentukan Kompleks Poli (Asid Hidroksamik) dengan Fe³⁺	61
BAB 5	KESIMPULAN	63
5.1	Kesimpulan	63
RUJUKAN		64
LAMPIRAN		70



SENARAI JADUAL

No. Jadual	Muka surat
2.1 Komposisi komponen membran kaca	7
2.2 Sifat fizik ferum	22
2.3 Ujian kualitatif bagi Fe^{2+} _(ak) dan Fe^{3+} _(ak)	24
3.1 Senarai bahan kimia yang digunakan, jenama serta negara pengeluar	30
3.2 Senarai alat radas yang digunakan, jenama dan negara pengeluar	31
3.3 Jisim setiap garam dalam penyediaan 250 ml larutan ion pengganggu 0.01 M	32
3.4 Siri kepekatan larutan piawai untuk kalibrasi	42
4.1 Pengukuran respon keupayaan Fe(III)-ISE terhadap perubahan pH	46
4.2 Pengukuran respon keupayaan Elektrod terhadap perubahan kepekatan	49
4.3 Respon Fe(III)ISE terhadap ion-ion pengganggu pada kepekatan 1×10^{-2} M	55
4.4 Perubahan Keupayaan Fe(III)-ISE dari minggu 1 hingga minggu ke 10	57
4.5 Penentuan ion Fe^{3+} dalam sampel air menggunakan Fe(III)-ISE	60
4.6 Perbandingan analisis sampel air menggunakan Fe(III)-ISE dan AAS	60

SENARAI RAJAH

No. Rajah	Muka Surat
2.1 Susunan sel dalam Elektrod Pemilih Ion	5
2.2 Elektrod membran kaca	6
2.3 Elektrod membran polimer	8
2.4 Kedudukan elektrod rujukan dalam susunan sel pengukuran potensiometri	12
2.5 Elektrod Rujukan Kalomel (SCE)	13
2.6 Elektrod Rujukan Ag/AgCl	15
2.7 Graf kalibrasi bagi Kaedah Larutan Terpisah	19
2.8 Lengkung Kalibrasi Kaedah Larutan Tercampur (MSM)	21
2.9 Struktur molekul poli (asid hidroksamik)	26
3.1 Penyediaan membran	33
3.2 Carta alir proses penyediaan membran	33
3.3 Susunan radas semasa proses penyaduran wayar Ag	34
3.4 Carta alir proses penyaduran wayar Ag	35
3.5 Lekatan membran pada hujung tiub kaca	36
3.6 Elektrod Pemilih Ion-Fe(III)	37
3.7 Susunan sel dalam pengukuran potensiometri	38
4.1 Graf Respon elektrad terhadap perubahan pH pada kepekatan 1.0×10^{-2} M dan 1×10^{-3} M FeCl ₃	47
4.2 Graf perubahan keupayaan Fe(III)-ISE melawan kepekatan larutan FeCl ₃ dari julat 1×10^{-1} hingga 1×10^{-8} M pada pH 3.	50



4.3	Had pengesan bagi Fe(III)-ISE	51
4.4	Graf masa respon dinamik Fe(III)-ISE bagi setiap perubahan kepekatan Fe^{3+} : (A) $1 \times 10^{-1} \text{ M}$, (B) $1 \times 10^{-2} \text{ M}$, (C) $1 \times 10^{-3} \text{ M}$, (D) $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, (E) $1 \times 10^{-5} \text{ M}$, (F) $1 \times 10^{-6} \text{ M}$, (G) $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ dan (H) $1 \times 10^{-8} \text{ M}$	53
4.5	Kesan ion pengganggu pada kepekatan $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ dan pH 3 terhadap respon Fe(III)-ISE dengan menggunakan Kaedah larutan Terpisah (SSM)	56
4.6	Penentuan jangka hayat elektrod menggunakan larutan piawai $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ pada pH 3	58
4.7	Cadangan Kompleks yang terbentuk antara poli (asid hidroksamik) dengan Fe^{3+}	61
4.8	Cadangan pergerakan Fe^{3+} di dalam membran yang dibantu oleh poli (asid hidroksamik)	62

SENARAI SIMBOL

mgL^{-1}	miligram per liter
gmol^{-1}	gram per mol
mV	milivolt
α_i	aktiviti ion i
$[\text{X}]$	kepekatan ion X
γ_i	pekali aktiviti ion i
$K_{i,j}$	pekali selektiviti
z	cas ion sasaran
z_i	cas bagi ion i
z_j	cas bagi ion j
M	Molar (mol liter^{-1})
$^{\circ}\text{C}$	darjah Celcius
E°	Keupayaan elektrod piawai ion sasaran
E°'	Keupayaan piawai elektrod
E_{kerja}	Keupayaan elektrod kerja
E_{rujukan}	Keupayaan elektrod rujukan
E_{sel}	Keupayaan sel



SENARAI SINGKATAN

AAS	Spektroskopi Serapan Atom (Atomic Absorption Spectroscopy)
CN	<i>1-chloronaphthalene</i>
DBBP	<i>dibutyl(butyl)phosphonate</i>
DBP	<i>dibutylphthalate</i>
DEP	<i>diethylphthalate</i>
DOP	<i>diocetylphthalate</i>
Fe(III)-ISE	Elektrod Pemilih Ion-Fe(III)
FIM	Kaedah Gangguan Tetap
ICP-MS	Spektrometri Pancaran-Jisim Atom Plasma Berkembar Teraruh (Inductive Calorimetric Plasma Mass Spectroscopy)
ISE	Elektrod pemilih ion
KTCpB	Kalium tetrakis (4-chlorophenyl)borat
MSM	Kaedah Larutan Tercampur
NaPTB	<i>sodium tetraphenyl borate</i>
PHA	Poli (asid hidroksamik)
PVC	polivinilklorida
SCE	Elektrod rujukan kalomel
SSM	Kaedah Larutan Terpisah
THF	Tetrahidrofuran



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Pengenalan

Perkembangan teknologi pada hari ini telah membawa banyak pembaharuan serta kemajuan dalam bidang kimia terutamanya dalam bidang analisis elektrokimia (El-Saharty *et al.*, (2007)). Analisis elektrokimia adalah kaedah analisis berdasarkan kepada hubungan antara keupayaan atau arus dengan kepekatan. Kaedah analisis elektrokimia boleh dikategori berdasarkan tiga teknik pengukuran iaitu potensiometri, amperometri dan konduktometri.

Potensiometri adalah satu kaedah pengukuran kuantitatif yang amat berguna bagi mengukur keupayaan sel elektrokimia dalam keadaan statik. Keselektifan potensiometri boleh didefinisikan sebagai kebolehan sebuah elektrod untuk memberi tindak balas terhadap satu spesis ion sasaran, walaupun dengan kehadiran spesis ion yang lain sebagai ion pengganggu.

Perkembangan penggunaan kaedah potensiometri telah membawa kepada penemuan penderia kimia. Penggunaan penderia kimia untuk menganalisis spesis ion dalam pelbagai jenis sampel seperti air, tanah, efluen industri, sebatian farmaseutikal

dan klinikal telah lama dikenal pasti (Ertürün *et al.*, 2007). Antara penderia kimia yang mengalami proses pembangunan yang pesat serta berterusan ialah Elektrod Pemilih Ion (Ion Selective Electrode, ISE) (Mohamed *et al.*, 2006).

Elektrod Pemilih Ion (ISE) adalah alat yang dicirikan dengan kehadiran membran yang mengandungi bahan pengalir ion telap memilih yang memisahkan sampel dengan ruang dalaman elektrod berkenaan (Wang, 1994). Kebolehannya untuk mencirikan sifat kimia sesuatu unsur tanpa mengganggu keseimbangan asal larutan kimia tersebut menjadikannya sebagai suatu kaedah yang sesuai untuk pengukuran termodinamik larutan (Midgley *et al.*, 1991). Oleh itu, penghasilan ISE yang mempunyai keselektifan dan sensitiviti yang tinggi, julat kerja dinamik yang luas serta jangka hayat yang lebih lama adalah amat dititik beratkan (Su *et al.*, 2001).

Terdapat beberapa kaedah lain yang juga sering digunakan oleh penyelidik untuk menentukan logam berat dalam air. Kaedah tersebut ialah Spektrometer Serapan Atom (AAS), Spektrometri pancaran-jisim Atom Plasma Berkembar Teraruh (ICP-MS), gas kromatografi (GC), Spektrometri Serapan Atom Elektrotermal (EAAS) dan Spektrometri Pancaran Atom Plasma Berkembar (ICP-AES) (Jain *et al.*, 2006). Terdapat juga dikalangan penyelidik mengaplikasikan kaedah lain bagi membuat perbandingan dengan kaedah Elektrod Pemilih Ion (ISE) seperti yang dilakukan oleh Priscila *et al.* (2006) yang menggunakan kaedah Spektroskopi Penolakan Elektrokimia (EIS), manakala Pungor *et al.* (1979) menggunakan teknik Analisis Suntikan Aliran (FIA) dalam penentuan logam dalam air.

Sungguhpun teknik analisis potentiometri ini semakin mendapat tempat dalam pelbagai bidang seperti klinikal, analisis kimia, analisis alam sekitar, industri pembuatan dan industri berat (Jeong *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2007), namun penghasilan ISE bagi pengesanan logam berat dalam konteks komersil masih lagi kurang dan terhad (Singh *et al.*, 2003). Pelbagai usaha giat dilakukan untuk menerapkan penggunaan ISE dalam industri yang berdasarkan komersil dan ini termasuklah pengubahsuaihan dalam binaan dan fungsi bagi elektrod sedia ada.

Teknik analisis ISE lebih menjadi tumpuan berbanding teknik-teknik analisis yang lain kerana kaedah ini adalah pantas, tepat, berkos rendah, sampel yang digunakan adalah kecil dan tidak musnah, dan ia juga bersifat mudah alih (Gupta *et al.*, 2003; Mohamed *et al.*, 2006). Usaha yang berterusan oleh penyelidik dalam mengkomersilkan penggunaan ISE di dalam segenap sektor mendatangkan hasil di mana kelebihan ISE terbukti dengan terciptanya komponen-komponen elektrokimia yang lebih efisien seperti ultramikroelektrod serta penderia berongga bersaiz molekul (Kryota *et al.*, 1990).

Keselektifan sesuatu elektrod adalah dinilai berdasarkan julat kerja yang dihasilkan, had pengesanan dan tempoh hayat elektrod. Ciri-ciri elektrod yang baik mampu menghasilkan julat kerja yang luas dengan had pegesanan yang rendah dan tahan lebih lama (Gupta *et al.*, 2006; Jain *et al.*, 2005). Oleh sebab yang demikian, maka kajian ini dijalankan dalam usaha menghasilkan Elektrod Pemilih Ion (ISE) bagi Ferum(III) dengan ciri-ciri yang lebih baik dan menggunakan poli (asid hidroksamik) sebagai bahan aktif atau ionopor bagi Fe(III)-ISE yang akan dibina.

1.2 OBJEKTIF KAJIAN

1. Menyediakan membran bagi elektrod pemilih ion-Fe(III) (Fe(III)-ISE) berasaskan poli (asid hidroksamik) sebagai ionopor.
2. Membina elektrod pemilih ion-Fe(III).
3. Membuat pencirian terhadap elektrod pemilih ion-Fe(III).
4. Menguji keberkesanan Fe(III)-ISE dengan membandingkan keputusan analisis yang diperolehi melalui kaedah Fe(III)-ISE dan kaedah Spektroskopi Serapan Atom (AAS), terhadap sampel air.

1.3 SKOP KAJIAN

Dalam pembinaan Fe(III)-ISE ini, resin poli (asid hidroksamik) akan digunakan sebagai ionopor dalam penyediaan membran elektrod Fe(III)-ISE. Membran ini turut terdiri daripada dietilpentatalat (DEP), polivinilklorida (PVC), dan natrium tetraphenylborate (NaTPB). Setelah Fe(III)-ISE siap dibina, Fe(III)-ISE akan diuji untuk memastikan keberkesanan dan kebolehgunaannya dalam mengesan ion Fe^{3+} . Pencirian terhadap Fe(III)-ISE dibuat berdasarkan parameter-parameter seperti kesan perubahan pH terhadap respon, kesan perubahan kepekatan analit terhadap respon, had pengesanan, kesan ion pengganggu terhadap elektrod, masa respon elektrod dan jangka hayat elektrod Fe(III)-ISE. Setelah pencirian dibuat, keberkesanan Fe(III)-ISE diuji dengan membandingkan keputusan analisis yang diperolehi melalui kaedah Fe(III)-ISE dan kaedah Spektroskopi Serapan Atom (AAS), terhadap sampel air yang sama.

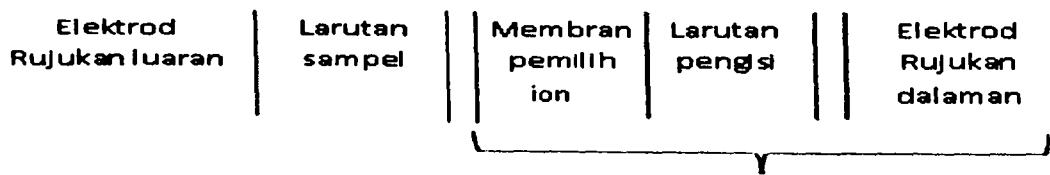
BAB 2

KAJIAN LITERATUR

2.1 Elektrod Pemilih Ion

Elektrod Pemilih Ion (ISE) merupakan elektrod kerja yang mempunyai takat sensitiviti yang tinggi bagi mengesan kehadiran ion-ion tertentu (Vassilev *et al.*, 2007). Elektrod ini berupaya mengukur keupayaan aktiviti spesies ion selektif (Stradiotto *et al.*, 2003) dan sangat praktikal kerana ia mampu mengukur amaun ion walaupun pada kepekatan larutan yang sangat kecil.

ISE adalah setengah sel elektrokimia (*electrochemical half-cells*) yang mengandungi membran pemilih ion, larutan pengisi dalam dan elektrod rujukan dalaman (Izutsu, 2002). Susunan sel dalam Elektrod Pemilih Ion yang dicadangkan oleh Izutsu (2002) adalah yang seperti berikut (Rajah 2.1):

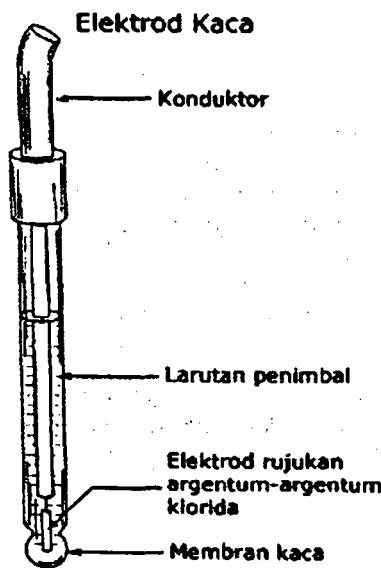


Rajah 2.1 Susunan sel dalam Elektrod Pemilih Ion

Elektrod Pemilih Ion boleh dikelaskan kepada beberapa jenis iaitu elektrod membran kaca, elektrod membran pepejal, elektrod membran penderia gas, elektrod membran penggantian-ion cecair (Izutsu, 2002).

2.1.1 Elektrod Membran Kaca

Elektrod membran kaca merupakan Elektrod Pemilih Ion yang mula diperkenalkan pada tahun 1909. Namun begitu, penggunaannya adalah terhad sehingga tahun 1930-an di mana amplifier telah mula diperkenalkan (Sawyer *et al.*, 1995). Elektrod membran kaca, seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2.2, adalah elektrod yang paling asas dan digunakan secara meluas.



Rajah 2.2 Elektrod membran kaca (Sumber daripada Sawyer *et al.*, 1995)

Menurut Sawyer *et al.* (1995), elektrod ini berupaya mengukur keupayaan aktiviti ion H_3O^+ dan biasanya digunakan sebagai elektrod pH. Keupayaan aktiviti ion H_3O^+ diukur berdasarkan konsep pertukaran ion pada permukaan membran elektrod. Elektrod membran kaca juga turut digunakan untuk menguji kehadiran ion Na^+ , Li^+ dan K^+ , mengikut komposisi komponen membran. Komposisi asas membran kaca yang dibina untuk menguji ion-ion ini adalah seperti dalam Jadual 2.1.

Jadual 2.1 Komposisi komponen membran kaca

Analit	Komposisi komponen membran
Li^+	15% Li_2O , 25% Al_2O_3 , 60% SiO_2
Na^+	11% Na_2O , 18% Al_2O_3 , 71% SiO_2
K^+	27% K_2O , 5% Al_2O_3 , 68% SiO_2

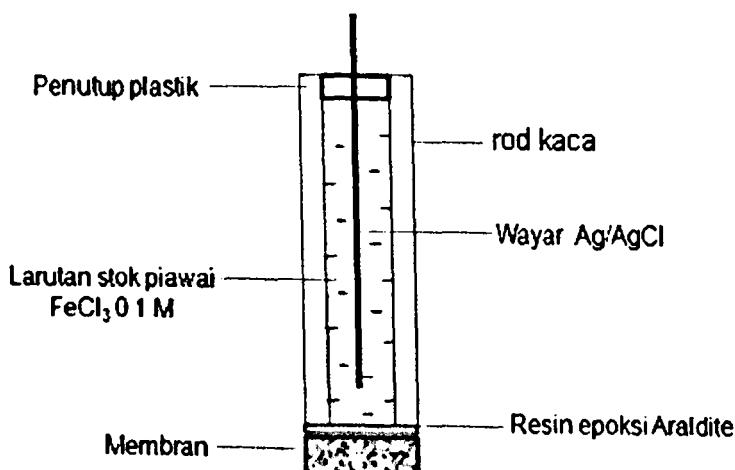
2.1.2 Elektrod Fasa pepejal

Elektrod fasa pepejal merupakan Elektrod Pemilih Ion yang berdasarkan garam inorganik monokristal atau polikristal seperti Ag_2S , AgI dan CdS . Garam ini merupakan komponen membran yang akan berfungsi sebagai konduktor ionik terhadap spesies ion yang akan dikaji. Elektrod jenis ini mempunyai keselektifan yang tinggi terhadap ion yang hadir di mana hanya ion yang boleh memberikan ciri tertentu yang diperlukan oleh membran kristal ini sahaja yang akan dipilih. Menurut Sawyer *et al.* (1995), keselektifannya adalah baik terhadap kation mahupun anion.

2.1.3 Elektrod Penukargantian-Ion Cecair

Elektrod penukargantian-ion cecair atau dikenali juga sebagai elektrod membran polimer merupakan Elektrod Pemilih Ion berdasarkan ion penukarganti organik. Elektrod ini terdiri daripada komponen ion-penukarganti yang digabungkan bersama komponen matrik dalaman seperti poli (vinil klorida) (PVC), *Polyethylene* dan getah silikon, membran, ionopor, garam lipofilik dan larutan dalaman yang mengandungi ion penukarganti spesifik.

Menurut Ali dan Mohammad (2007), asas penting elektrod membran polimer ini ialah jenis membran yang dibina, di mana membran ini akan menentukan keupayaan elektrod pemilih ion tersebut. Membran adalah satu lapisan nipis yang bertindak sebagai pemisah antara dua fasa dan mempunyai keselektifan pengangkutan ion terpilih yang tinggi. Komponen utama membran ini ialah bahan peplastik, PVC, garam lipofilik dan ionopor (Ertürün *et al.*, 2007). Pembinaan elektrod membran polimer adalah seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2.3.



Rajah 2.3 Elektrod membran polimer (Sumber daripada Sawyer *et al.*, 1995)

RUJUKAN

- Ali, R. Z., dan Mohammad, K. A., 2007. A potentiometric and voltammetric sensor based on polypyrrole film with electrochemically induced recognition sites for detection of silver ion. *Electrochimica Acta* **52**, 3822-3830.
- Anuar, K., dan Hamdan, S., 1992. A lead(II) Ion-Selective Electrode via a metal complex of poly(hydroxamic acid). *Talanta* **39**, 1653-1656.
- Ardakani, M. M., Kashani, M. K., Niasari, M. S., dan Ensafi, A. A., 2005. Lead Ion-Selective Electrode prepared by sol-gel and PVC membrane techniques. *Sensor and Actuators B* **107**, 438-445.
- Azizul, I., Nor, A. Y., Musa, A., Dedy, S., Wan, Md. Z., Wan, Y., dan zulkarnain, Z., 2006. A chemical sensor for trace V(V) ion determination based on fatty hydroxamic acid immobilized in polyethylmethacrylate. *Sensors and Actuators* **114**, 344-349.
- Bailey, P. L., 1976. *Analysis with Ion Selective Electrodes*. Heyden and Son Ltd., London
- Bauer, H. H., Christian, G. D., dan O'Reilly, J. E. (penyt.), 1978. *Instrumental Analysis*. Alyn and Bacon, Inc., Boston.
- Chen, L., Zhang, J., Zhao, W., He, X., dan Liu, Y., 2006. Double-armed calix[4] arene amide derivatives as ionophores for lead ion-selective electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **589**, 106-111.
- Christian, G. D., 2004. *Analytical Chemistry*. Ed ke-6. John Wiley and Sons, U.S.
- Dean, J.A., 1995. *Analytical Chemistry Handbook*. McGrawHill, USA.
- El-Saharty, Y. S., Metwaly, F. H., Refaat, M., dan El-Khateeb, S. Z., 2007. Development of membrane electrodes for selective determination of hyoscine butylbromide. *Talanta* **72**, 675-681.
- Ertürün, H. E. K., Yılmaz, M., dan Kılıç, E., 2007. Construction of anion-selective electrode: Dichromate-selective electrode. *Sensor and Actuators B* **xxx**, xxx-xxx.
- Fang, G., Liu, Y., Meng, S., dan Guo, Y., 2002. Spectrophotometric determination of lead ion in vegetables with dibromo-p-methyl-carboxylsulfonazo. *Talanta* **57**, 1155-1160.
- Gupta, K. C., dan Mujawamaria, J. D., 2001. Lead (II) Ion Selective Electrodes Based on Diphenylmethyl-N-Phenylhydroxamic Acid Ionophore in Cyanocopolymer Matrix. *Sensors* **1**, 275-282.

- Gupta, V. K., Jain, A. K., dan Kumar, P., 2006. PVC-based membrane of *N,N'*-dibenzyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane as Pb(II)-selective sensor. *Sensor and Actuators B* **127**, 358-367.
- Gupta, V. K., Chauhan, D. K., Saini, V. K., Agarwal, S., Antonijevic, M. M., dan Lang, H., 2003. A Porphyrin Based Potentiometric Sensors for Zn²⁺ Determination *Sensors* **3**, 223-235.
- Harvey, D., 2000. *Modern Analytical Chemistry International Edition 2000*. McGraw Hill, US
- Heitzmann, M., Bucher, C., Moutet, J. C., Pereira, E., Rivas, B. L., Royal, G., dan Saint-Aman, E., 2007. Complexion of poly(pyrrole-EDTA like) film modified electrodes: Application to metal cations electroanalysis. *Electrochimica Acta* **52**, 3082-3087.
- Hibbert, D. B., 1993. *Introduction to Electrochemistry*. McMillan, Britain.
- Ibrahim, I., 2000. All Solid-State Contact Lead(II) Ion-Selective PVC Membrane Electrode Using Dimethylene Bis(4-methylpiperidinedithiocarbamate) Neutral Ionophore *Turk. J. Chem* **24**, 389-394.
- Isaac Asimov, 1969. *Unsur-unsur yang membina alam*. Terjemahan. Dewan Bahasa dan Pustaka, K.P.M, Kuala Lumpur.
- Izutsu, K., 2003. *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*. Wiley-VCH, Jerman.
- Jain, A. K., Gupta, V. K., Singh, L .P., dan Raisoni, J. R., 2005. Chelating ionophore based membrane sensors for copper(II) ions. *Talanta* **66**, 1355-1361.
- Jain, A. K., Gupta, V. K., Singh, L .P., dan Raisoni, J. R., 2006. A comparative study of Pb²⁺ selective sensors based on derivative tetrapyrazole and calyx [4] arene receptors. *Electrochimica Acta* **51**, 2547-2553.
- Jeong, T., Lee, H. K., Jeong, D. C., dan Jeon, S., 2005. A lead(II)-selective PVC membrane based on a Schiff base complex of *N,N'*-bis(salicylidene)-2,6-pyridinediamine. *Talanta* **65**, 543-548.
- Kikuchi, T., Itoh, F., Toyota, M., Suzuki, H., Yamamoto, H., Fujita, M., Hosokawa, M., dan Imai, K., 2002. *Int. J. Cancer* **97**, 272-277.
- Kılıç, Z., Acar, O., Ulaşan, M., dan ilim, M., 2002. Determination of lead, copper, zinc, magnesium, calcium and iron in fresh eggs by atomic absorption spectroscopy. *Food Chemistry* **76**, 107-116.
- Kim, D. W., Park, K. W., Yang, M. H., Kim, T. H., Mahajan, R. K., dan Kim, J. S., 2007. Selective uranyl ion detection by polimeric ion-selective electrodes based on salphenH₂ derivatives. *Talanta* **xxx**, xxx-xxx.

- Komatsu, Y., Tomizaki, K. Y., Tsukamoto, M., Kato, T., Nishinu, N., Sato, S., Yamori, T., Tsuruo, T., Furumai, R., Yoshida, M., Horinouchi, S., dan Hayashi, H., 2001. *Cancer Res.* **61**, 4459-4466.
- Kryota, J., 1990. Theory and application of ion-selective electrode. *Analytica Chimica Acta* **233**, 30-46.
- Lemos, V. A., Miguel, G., dan Sergio, L. C. F., 2002. An on-line system for preconcentration and determination of lead in wine samples by FAAS. *Talanta* **58**, 475-480.
- Lu, J., Chen, R., dan He, X., 2002. A lead ion-selective electrode based on calixarene carboxyphenyl azo derivatives. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **528**, 33-38.
- Lutfor, M. R., Sidik, S., Wan Yunus, W. M. Z., Ab.Rahman, M.Z., Mansor, A. dan Haron, M. J., 2000. Synthesis and characterization of poly(hydroxamic acid) chelating resin from poly(methyl acrylate)-grafted sago starch. *Journal of Applied Polymer Science* **79**, 1256-1264.
- Macro, R. D., dan Mackey, D. J., 2000. Calibration of a Chalcogenide Glass Membrane Ion Selective Electrode for the determination of Free Fe³⁺ in seawater I: Measurement in UV Photooxidized Seawater. *Marine Chemistry* **68**, 283-294.
- Mahmoud, W. H., 2001. Iron Selective Electrode for Direct Potentiometry and Potentiotitrimetry in Pharmaceuticals. *Analytical Chimica Acta* **436**, 199-206.
- Marinah, M. A., 1997. *Development of Paraquat Sensor for Determination of Real Sample*. Disertasi Sarjana Sains, Universiti Sains Malaysia (tidak diterbitkan).
- Martin, S., Karmali, A., dan Serralheiro, M. L., 2006. Kinetic properties of wild-type and altered recombinant amidases by the use of ion-selective electrode assay method. *Analytical Biochemistry* **355**, 232-239.
- Matzakaria., 2007. Kuliah 38: Sel Elektrokimia.
<http://www.matzakaria.com/kuliah/stkk1113/kuliah38/kuliah38.html>
- Midgley, D., dan Torrance, K., 1991. *Potentiometric Water Analysis*. John Wiley and Sons, Chichester, England.
- Mohamed, B. S., Ahmed, A. A. G., Mustafa, M. R. K., dan Ahmed, M. T., 2006. A new ion-selective electrode for potentiometric determination of Ce(III) ions. *Sensor and Actuators B* **119**, 275-281.
- Mostafa, G. A. E., 2007. Development and characterization of ion selective electrode for assay of antimony. *Talanta* **71**, 1449-1454.

- Mousavi, M. F., Alizadeh, N., Shamsipur, M., dan Zohari, N., 2001. A New PVC-based 1,10-dibenzyl-1,10-diaza-18-crown-6- Selective Electrode for Detecting nickel(II) Ion. *Sensor and Actuators B* **66**, 98-100.
- Mousavi, M. F., Barzegar, M. B., dan Sahari, S., 2002. A PVC-based capric acid membrane potentiometric sensor for lead(II) ions. *Sensor and Actuators B* **73**, 199-204.
- Nägele, M., Mi, Y., Bakker, E., dan Pretsch, E., 1998. Influence of Lipophilic Inert Electrolyte on the Selectivity of Polymer Membrane Electrodes. *Anal. Chem.* **70**, 1686-1691.
- Neilands, J. B., 1967. *Science* **156**, 1443–1447.
- O'Brian, E.C., Farkas, E., Gil, M.J., Fitzgerald, D., Castineras, A., dan Nolan, K.B., 2000. Metal complexes of salicylhydroxamic acid (H_2sha), anthranilic hydroxamic acid and benzohydroxamic acid, crystal and molecular structure of $[Cu(phen)_2(Cl)]_xH_2Sha$, a model for a peroxidase-inhibitor complex. *Inorganic Biochem* **79**, 47-51.
- Onishi, H. R., Pelak, B. A., Gerckens, L. S., Silver, L. L., Kahan, F. M., Chen, M. H., Patchett, A. A., Galloway, S. M., Hyland, S. A., Anderson, M. S., dan Raetz, C. R. H., 1996. *Science* **274**, 980-982.
- Oxtoby, D. W., Gillis, H. P., dan Nachtrieb, N. H., 2004. *Principles of Modern Chemistry*. Ed. ke-4. Thomson Learning, U.S.A.
- Patko, Thomas A.D., 2003. Ion Selective Sensors and Electrodes: Technologies for Industrially, Environmentally, and Biologically Significant Ions Measurement. Advanced Sensors Technologies, Inc., California. <http://www.astisensor.com./>
- Petrucci R. H., Harwood, W. S., dan Herring, F. G., 2002. *General Chemical, Principles and Modern Applications*. Ed. ke-8. Prentice Hall, New Jersey.
- Pretsch, E., 2007. The new wave of ion-selective electrodes. *Trends in Analytical Chemistry*, **26**(1), 46-50
- Priscila, T. M., Javier, C., Célia, R. S., Oswaldo, E. B., dan Oscar, R. M., 2006. Electrochemical Impedance Spectroscopy of lead(II) ion-solution solid state. *Electrochimica Acta*. **51**(15), 3022-3028.
- Pungor, E., 2001. The New Theory of Ion Selective Electrodes. *Sensors* **1**, 1-12.
- Pungor, E., Feher, Z., Wasy, G., Toth, K., Horvai, G., dan Gratzl, M., 1979. *Analytical Chimica Acta*. **109**(1).
- Rao, G. N., Srivastava S., dan Singh, M., 1996. Chelating resin membrane sensor for Nickel(II) ions. *Talanta* **43**, 1821-1825.

- Reimann, C., dan Caritat, P., 1998. *Chemical Elements in the Environment, Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist.* ke-3. McGrawHill, U.S.A.
- Rieger, P. H., 1993. *Electrochemistry.* Ed. ke-2. Chapman & Hall, U.S.A.
- Sadgehi, S., Dashti, G. R., dan Shamsipur, M., 2001. Lead-selective poly(vinyl chloride) membrane electrode based on piroxicam as a neutral carrier. *Sensors and Actuators B* **81**, 223-228.
- Sawyer, D. T., Sobowiak, A., dan Robert Jr, J. L., 1995. *Electrochemistry for Chemist.* Ed. ke-2. John Wiley and Sons, New York.
- Silberberg, M. S., 2003. *Chemistry, The molecular nature of Matter and charge.* Ed. ke-3. McGrawHill, U.S.A.
- Singh, L. P., dan Bhatnagar, J. M., 2003. PVC Based Selective Sensor for Ni^{2+} Ions using Carboxylated and Methylated Porphine. *Sensors* **3**, 393-403.
- Skoog, D. A., dan Leary A., 1992. *Principal of instrumental analysis.* Ed. ke-4. Sounders College Publishing, U.S.A.
- Skoog, D. A., West, D. M., dan Holler, F.J., 2004. *Fundamentals of Analytical Chemistry.* Ed. ke-7. Sanders College Publishing. New York.
- Stradiotto, N. R., Yamanaka, H., dan B. Zanoni, M. V., 2003. Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry. *J. Braz. Chem. Soc.* **14**(2), 159-173.
- Štulík J. V. dan Veslý, J., 1978. *Analysis with ion selective electrodes.* John Wiley & sons U.S.A.
- Su, C. C., Chang, M. C., dan Liu, L. K., 2001. New Ag^+ and Pb^{2+} -selective electrodes with lariat crown ethers as ionophores. *Analytica Chimica Acta* **432**, 261-267.
- Tan, K. J., Huang, C. Z., dan Huang, Y. M., 2006. Determination of lead in environmental water by a backward light scattering technique. *Talanta* **70**, 116-121.
- Tan, Y. T., 1999. *Kimia Fizik STPM.* Ed. ke-2. Fajar Bakti, Selangor.
- Teixera, M. F., Aniceto, C., dan Fatibello-Filho, O., 1998. Ion Selective Electrode for the determination of Fe(III) in Vitamin Formulation. *J. Braz. Chem. Soc.* **9**, 506-510.
- Vaishali, T., dan Rama, P., 2006. Volumetric studies and thermodynamics of viscous flow of hydroxamic acids in acetone + water solvent at temperatures 303.15 and 313.15 K. *Thermochimica Acta* **443**, 206-211.

- Vassilev, V., Tomova, K., dan Boycheva, S., 2007. Pb(II)-ion-selective electrodes based on chalcogenic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 2779-2784.
- Vesely, J., Weiss, D. Dan Stulik, K., 1978. *Analysis With Ion-Selective Electrode*. John Wiley and Sons, New York.
- Wang, J., 1994. *Analytical Electrochemistry*. VCH Publisher. Inc. New York.
- Wang, J., Wang, L., Han, Y., Jia, J., Jiang, L., Yang, W., Sun, Q., dan Lv, H., 2007. PVC membrane electrode based on triheptyl dodecyl ammonium iodide for the selective determination of molybdate(VI). *Anayitica Chimica Acta* **589**, 33-38.
- Wang, T, Y., Shih, J, S., 1988. Iron(III) ion-selective electrode based on dithia-12-crown-4. *J. Chin. Chemical Society* **35**, 405-411.