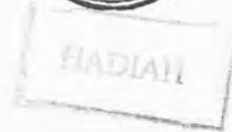


245778

400000



PERKEMBANGAN DAN PENGUJIAN
ELEKTROD PEMILIH-ION
BAGI FERUM

LERRY VINSON

PERPUSTAKAAN
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

KIMIA INDUSTRI
SEKOLAH SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

2005



UMS
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

**PERKEMBANGAN DAN PENGUJIAN
ELEKTROD PEMILIH ION
BAGI FERUM**

LERRY VINSON

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

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

MAC 2005

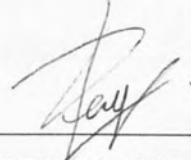


UMS
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

PENGAKUAN

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

MAC 2005



LERRY VINSON

HS2002-3739

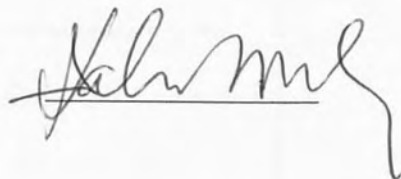


DIPERAKUKAN OLEH


Tandatangan

1. PENYELIA

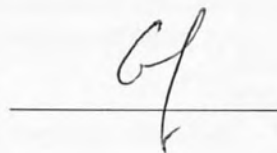
(En. Jahimin Asik)

**2. PEMERIKSA 1**

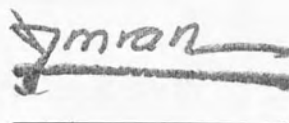
(En. Moh Pak Yan)

**3. PEMERIKSA 2**

(En. Collin Joseph)

**4. DEKAN**

(Prof. Madya Dr. Amran Ahmed)



UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

BORANG PENGESAHAN STATUS TESIS@

TITUL: PERKEMBANGAN DAN PENYUJIAN ELEKTROD PEMILIH
ION BESI FERUM

Jajazah: SARJANA MUDA

SESI PENGAJIAN: 2002 - 2003

Penyaya: LERRY VINSON

(HURUF BESAR)

Perpustakaan Universiti Malaysia Sabah dengan syarat-syarat kegunaan seperti berikut:

Tesis adalah hakmilik Universiti Malaysia Sabah.
 Perpustakaan Universiti Malaysia Sabah dibenarkan membuat salinan untuk tujuan pengajian sahaja.
 Perpustakaan dibenarkan membuat salinan tesis ini sebagai bahan pertukaran antara institusi pengajian tinggi.

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

Disahkan oleh

(TANDATANGAN PENULIS)

(TANDATANGAN PUSTAKAWAN)

Alamat Tetap: MS 256, KG. KEPAYAN
RAFU - 89657 TAMBUNAN
SABAH

EN. JAHIRIN ASIK

Nama Penyalia

Tarikh: 23-03-2005

Tarikh: _____

- PERHATIAN:
- * 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 disertasi bagi pengajian secara kerja kursus dan penyelidikan, atau Laporan Projek Sarjana Muda (LPSM).



PENGHARGAAN

Setinggi-tinggi terima kasih kepada semua yang terlibat dalam kajian ini, khususnya kepada Encik Jahimin Asik, selaku penyelia, yang telah banyak membantu dari segi bimbingan, sokongan moral, dan tenaga. Komitmen tinggi beliau, ransangan positif yang ditunjukkan, dan teguran membina yang diberikan dari semasa ke sama sepanjang tempoh saya menjayakan kajian ini, banyak memberi saya inspirasi, dan membantu saya mendalami inti kajian. Turut dihargai, pembantu-pembantu makmal; Puan Zainab, Encik Samudi, Encik Sani, dan Encik Yusri, yang juga menyumbang idea-idea tentang kaedah kerja dalam makmal serta membantu dalam penyediaan keperluan kajian. Terima kasih juga kepada pelajar-pelajar senior, khususnya kepada Saudara Floyd Raj Camar yang turut sama menyumbang bimbingan dan sumber idea. Setinggi-tinggi terima kasih juga ditujukan kepada kedua ibubapa saya yang mengambillberat dan memahami kesibukan saya serta ucapan yang sama juga kepada Saudari Evawanda Alam, kerana sokongan moral yang ditunjukkannya. Tidak dilupakan juga, kepada rakan-rakan seperjuangan yang turut sama berusaha, berkongsi pengetahuan dan maklumat, dan saling memberi inspirasi sehingga membolehkan kajian ini disiapkan. Kepada mereka yang tidak dinyatakan, sama ada terlibat secara langsung atau tidak langsung, terima kasih atas sokongan dan kerjasama anda.

“ THANKS TO YOU ALL ”

Lerry Vinson

ABSTRAK

Satu elektrod membran plastik yang menggunakan kurkumin (1,7-bis(*hydroxy-3-metoxyphenyl*)-1,6-butadiene-3,5-dione) sebagai bahan elektroaktif atau ionopor telah dibina sebagai Elektrod Pemilih-Ion (ISE) bagi ion Fe(III). Komposisi membran elektrod terdiri daripada kurkumin (1%), *diethylphthalate* (DEP) (33%), PVC (66%) dan garam lipofilik NaTPB (1%). Elektrod (Fe(III)ISE) menunjukkan respon linear pada julat kepekatan 1.0×10^{-4} hingga 3.5×10^{-6} M dengan kecerunan Nernstian $16.8 \text{ mVdekad}^{-1}$ pada 25°C . Elektrod ini menunjukkan respon yang baik pada pH 2 hingga 4 dan pH 3 diambil sebagai pH optimum untuk dalam keseluruhan kajian. Had pengesanan bagi Fe(III)ISE adalah pada 9.4×10^{-7} M dengan masa respon kurang daripada 20 saat. Beberapa kation seperti Co(II), Cu(II), Zn(II), Ca(II), Na, dan K didapati tidak mengganggu fungsi elektrod dalam penentuan ion Fe(III). Elektrod boleh digunakan secara berterusan selama 4 minggu. Hasil analisis satu sampel air dengan menggunakan Fe(III)ISE tidak selaras dengan nilai yang diperolehi menggunakan AAS. Kaedah analisis menggunakan Fe(III)ISE menunjukkan perkaitan yang baik terhadap kaedah analisis menggunakan AAS dengan peratus perkaitan 96% ($r=0.9597$). Analisis ion Fe(III) dalam sampel air menunjukkan sensitiviti Fe(III)ISE tidak setanding AAS.

ABSTRACT

A plastic membrane electrode based on Curcumin (1,7-bis(hydroxy-3-methoxyphenyl)-1,6-butadiene-3,5-dione) as the electroactive substance or ionophore was developed as a Fe(III) Ion Selective Electrode for the determination of Fe(III) ion. The composition of the membrane were curcumin (1%), diethylphthalate (DEP) (33%), PVC (66%) and a small amount of lipophilic salt NaTPB (1%). The electrode displayed linearity response beyond the concentration ranged from 1.0×10^{-4} hingga 3.5×10^{-6} M with a Nernstian slope 16.8 mV decade⁻¹ at 25°C. The electrode also exhibited a good response on pH change in the range of 2 to 4 with pH 3 taken as the optimum pH. The detection limit of the Fe(III)ISE was 9.4×10^{-7} mol liter⁻¹ within less than 20 seconds of response time. Several cations such as Co(II), Cu(II), Zn(II), Ca(II), Na, and K, observed did not interfere with the function of the electrode in determining the Fe(III) ion. Electrode can be used continuously for 4 weeks. Analysis using Fe(III)ISE showed a good relation over the analysis using AAS with percentage of relationship 96 % ($r=0.9567$). Analysis of Fe(III) ion in water sample exhibited that the sensitivity of the electrode was not comparable to AAS.

SENARAI KANDUNGAN

| | Muka Surat |
|--|------------|
| PENAKUAN | ii |
| PENGESAHAN | iii |
| PENGHARGAAN | iv |
| ABSTRAK | v |
| ABSTRACT | vi |
| SENARAI KANDUNGAN | vii |
| SENARAI JADUAL | x |
| SENARAI RAJAH | ix |
| SENARAI SIMBOL | xii |
| SENARAI SINGKATAN | xiii |
| | |
| BAB 1 PENDAHULUAN | 1 |
| 1.1 Pengenalan | 1 |
| 1.2 Potentiometri | 2 |
| 1.3 Objektif Kajian | 3 |
| | |
| BAB 2 KAJIAN LITERATUR | 4 |
| 2.1 Pengenalan Kepada Elektrod Pemilih-Ion (ISE) | 4 |
| 2.1.1 Keupayaan ISE | 4 |
| 2.1.2 Selektiviti | 6 |
| 2.1.3 Jenis-Jenis ISE | 10 |
| 2.2 Pengenalan Kepada Membran | 13 |
| 2.2.1 Polivinilklorida (PVC) | 14 |
| 2.2.2 Ionopor | 14 |
| 2.2.3 Pemplastik | 16 |
| 2.2.4 Garam Lipofilik dan Tapak Lipofilik | 16 |
| 2.3 Elektrod Rujukan | 17 |
| 2.3.1 Elektrod Rujukan Kalomel | 17 |
| 2.3.2 Elektrod Rujukan Argentum/Argentum Klorida (Ag/AgCl) | 18 |



| | |
|--|-----------|
| 2.4 Pengenalan Kepada Logam Besi (Ferum, Fe) | 18 |
| 2.4.1 Feros (Fe(II)) | 20 |
| 2.4.2 Ferik(Fe(III)) | 21 |
| 2.5 Ulasan Kajian Terdahulu (penentuan Ferum) | 21 |
| | |
| BAB 3 METODOLOGI | 25 |
| 3.1 Reagen Kimia | 25 |
| 3.2 Aparatus | 25 |
| 3.3 Kaedah | 26 |
| 3.3.1 Penyediaan Larutan Stok Piawai FeCl ₃ 0. | 26 |
| 3.3.2 Penyediaan Larutan Ion Pengganggu | 26 |
| 3.4 Penyediaan Membran | 27 |
| 3.5 Pembinaan Elektrod Pemilih-Ion bagi Ferum (Fe(III)ISE) | 27 |
| 3.5.1 Lekatan Membran | 27 |
| 3.5.2 Penyediaan Elektrod | 28 |
| 3.6 Pengoptimuman ISE | 30 |
| 3.6.1 Kepekatan Larutan yang Tetap dengan pH yang Berbeza | 30 |
| 3.7 Penentuan Ferum | 30 |
| 3.7.1 Respon Elektrod Terhadap Perubahan Kepekatan (Kalibrasi) | 30 |
| 3.7.2 Pengukuran Larutan Sampel dengan Elektrod Pemilih-Ion bagi Ferum (Fe(III)ISE) | 31 |
| 3.7.3 Perbandingan dengan AAS | 32 |
| 3.8 Kesan Gangguan | 32 |
| 3.9 Jangka Hayat Elektrod | 33 |
| | |
| BAB 4 KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN | 34 |
| 4.1 pH Berkesan | 34 |
| 4.2 Ciri Respon Elektrod | 36 |
| 4.2.1 Respon Elektrod Terhadap Perubahan Kepekatan | 36 |
| 4.2.2 Had Pengesanan | 39 |
| 4.2.3 Masa Respon | 40 |
| 4.3 Kajian Gangguan dan Pemalar Selektiviti | 41 |



| | |
|--|----|
| 4.4 Jangka Hayat | 43 |
| 4.5 Perbandingan Analisis AAS dengan Fe(III)ISE | 44 |
| 4.6 Cadangan Mekanisma Pembentukan Kompleks Kurkumin-Fe(III) | 46 |
| BAB 5 KESIMPULAN | 49 |
| 5.1 Kesimpulan | 49 |
| 5.2 Cadangan | 50 |
| RUJUKAN | 51 |
| LAMPIRAN | 55 |

SENARAI JADUAL

| No. Jadual | | Muka Surat |
|------------|---|------------|
| 2.1 | Elektrod Pemilih-Ion Membran Kaca | 11 |
| 2.2 | Elektrod Membran Pengesan Gas | 13 |
| 2.3 | Ciri-Ciri Ferum | 19 |
| 3.1 | Penyediaan 250 ml Larutan Pengganggu 0.1 M | 26 |
| 3.2 | Siri kepekatan larutan piawai untuk kalibrasi | 31 |
| 4.1 | Keputusan respon elektrod terhadap perubahan pH | 34 |
| 4.2 | Data pengukuran dengan piawai 1.0×10^{-2} hingga 1.0×10^{-8} M. | 36 |
| 4.3 | Ciri-ciri respon Fe(III)ISE yang dibina. | 40 |
| 4.4 | Keputusan respon elektrod terhadap ion-ion pengganggu pada kepekatan 1.0×10^{-3} M. | 41 |
| 4.5 | Pemalar Selektiviti bagi Fe(III)ISE. | 42 |
| 4.6 | Perubahan respon elektrod (1.0×10^{-3} M) dari minggu 1 hingga 6. | 43 |
| 4.7 | Penentuan ion Fe(III) dalam sampel air dengan teknik potentiometri dan perbandingan dengan menggunakan teknik spektrometri. | 45 |



SENARAI RAJAH

| No.Rajah | Muka Surat |
|--|------------|
| 2.1 Graf kalibrasi bagi Kaedah Larutan Terpisah (SSM) | 8 |
| 2.2 Lengkung kalibrasi bagi Kaedah Interferens Tetap (FIM) (Kaedah 1) | 9 |
| 2.3 Lengkung kalibrasi bagi Kaedah Interferens Tetap (FIM) (Kaedah 2) | 10 |
| 2.4 Struktur molekul Kurkumin (a), demetoxycurcumin (b), dan bisdemetoxycurcumin (c) | 15 |
| 3.1 Penyediaan membran | 27 |
| 3.2 Lekatan membran pada hujung tiub kaca | 28 |
| 3.3 Elektrod Pemilih-Ion bagi Ferum | 29 |
| 3.4 Susunan sel dalam pengukuran potentiometri | 29 |
| 4.1 Plot menunjukkan variasi nilai respon elektrod terhadap pH pada kepekatan 1.0×10^{-2} M larutan analit Fe(III). | 35 |
| 4.2 Plot respon Fe(III)ISE terhadap ion Fe(III) pada pH 3 pada suhu 25°C dengan julat kepekatan 1.0×10^{-2} hingga 1.0×10^{-8} M. | 37 |
| 4.3 (a)Julat respon linear Fe(III)ISE terhadap ion Fe(III). | 37 |
| 4.4 (a)Had pengesanan bagi Fe(III)ISE pada keadaan optimum. | 39 |
| 4.5 Kesan ion pengganggu (kepekatan 1.0×10^{-3} M) terhadap respon Fe(III)ISE pada pH 3 dengan menggunakan Kaedah Larutan Terpisah (SSM) | 42 |
| 4.6 Penentuan tempoh hayat elektrod dengan menggunakan piawai 1.0×10^{-3} M. | 44 |
| 4.7 Korelasi antara nilai keupayaan Fe(III)ISE dengan nilai serapan AAS bagi julat respon linear 3.5×10^{-6} hingga 1.0×10^{-4} M. | 46 |
| 4.8 Spesies kurkumin pada pH 2 hingga 8. | 46 |
| 4.9 Cadangan kompleks kurkumin-Fe(III). | 47 |
| 4.10 Aktiviti analit dalam membran. | 48 |



SENARAI SIMBOL

| | |
|----------|-----------------------------|
| E | Daya gerak elektrik (d.g.e) |
| E^0 | Keupayaan elektrod piawai |
| z | Cas ion analit |
| F | Pemalar Faraday |
| R | Pemalar gas |
| T | Suhu (Kelvin) |
| a_A | Aktiviti ion analit |
| K_{AB} | Pemalar selektiviti |
| S | Kecerunan graf kalibrasi |
| C_i | Kepekatan (M) |
| f_i | Pekali aktiviti |
| μ | Kekuatan ionic |
| M | Kemolaran / kepekatan |



SENARAI SINGKATAN

| | |
|------------|--|
| AAS | Spektrometri Serapan Atomik/ <i>Atomic Absorption Spectrometry</i> |
| CF | Aliran Berterusan/ <i>Continuous-Flow</i> |
| CSV | Voltametri Pelucutan Katodik/ <i>Cathodic Stripping Voltametry</i> |
| DEP | <i>Diethylphthalate</i> |
| DOP | <i>Dioctylphthalate</i> |
| Fe(III)ISE | Elektrod Pemilih-Ion bagi Ferum(III)/ <i>Iron(III) Ion-Selective Electrode</i> |
| FI | Suntikan Aliran/ <i>Flow-Injection</i> |
| FIM | Kaedah Interferen Tetap/ <i>Fixed Interference Method</i> |
| FISE | Elektrod Pemilih-Ion bagi Florida/ <i>Fluoride Ion-Selective Electrode</i> |
| GFAAS | Spektrometri Serapan Atomik Peleburan Grafit/ <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> |
| HPDTP | <i>2-[(2-hydroxyl -1-propenyl-buta-1,3-dienylimino)-metyl]-4-p-tolylazo-phenol</i> |
| ISE | Elektrod Pemilih-Ion/ <i>Ion-Selective Electrode</i> |
| MSM | Kaedah Larutan Tercampur/ <i>Mixed Solution Method</i> |
| NaTPB | Natrium <i>tetraphenylborate</i> |
| NPOE | <i>nitrophenyl octyl ether</i> |
| PVC | Polivinilklorida |
| SSM | Kaedah Larutan Terpisah/ <i>Separate Solution Method</i> |
| SCE | Elektrod Rujukan Kalomel/ <i>Saturated Calomel Electrode</i> |
| THF | <i>Tetrahydrofuran</i> |
| TPB | <i>Tetraphenylborate</i> |
| TPTZ | <i>2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine</i> |



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Pengenalan

Air adalah sumber penting untuk pelbagai kegunaan dalam perindustrian, pertanian dan penggunaan domestik yang lain. Kepentingan air telah memaksa pihak-pihak berkenaan mengitar semula sumber air terpakai bagi tujuan penjimatan. Bagi tujuan ini, ujian terhadap ketulenan air (sisa air) adalah perlu sebelum ia dikembalikan ke stok asal bagi memastikannya bebas daripada bahan-bahan pencemar. Ketiadaan alat untuk mengukur nilai-nilai parameter spesifik air, seperti, konduktiviti, pH dan permintaan oksigen biologi (BOD) telah menyebabkan kesukaran untuk menentukan kualiti dan bahan kimia dalam air. Namun, teknik potentiometri telah diadaptasikan bagi mengatasi keadaan ini dan satu sebabnya adalah kerana fungsinya dalam penentuan bagi julat kepekatan yang pelbagai dengan menggunakan peralatan yang sama dan variasi prosedur yang minima.

1.2 Potentiometri dan Elektrod Pemilih Ion (ISE)

Potentiometri adalah satu kaedah pengukuran kuantitatif yang amat berguna. Ia melibatkan pengukuran keupayaan bagi suatu sel elektrokimia dalam keadaan statik. Kaedah ini pertama kali diaplikasikan pada tahun 1889 yang menghubungkan

persamaan Nernst dengan keupayaan sel elektrokimia dan kepekatan spesies elektroaktif dalam sel (Harvey, 2000).

Perkembangan penggunaan kaedah potentiometri telah membawa kepada penciptaan Elektrod Pemilih Ion (ISE), iaitu, elektrod yang khususnya boleh menentukan kehadiran ion-ion dalam larutan dan menjadi salah satu teknik analitikal rutin dalam bidang potentiometri. Elektrod pemilih ion bagi hidrogen adalah elektrod pertama dicipta pada tahun 1909 yang berguna untuk pengukuran ion hidronium (H_3O^+) atau nilai pH (Sawyer, 1995).

Dalam teknik potentiometri, penggunaan ISE dan instrumentasi lain yang berkaitan menjadi keutamaan berbanding dengan teknik spektroskopi, kromatografi dan voltametri. ISE berkebolehan untuk berfungsi dalam larutan yang berwarna atau legap, likat dan kandungan pepejal organik dan ionik terlarut yang tinggi. Kebolehannya dalam mengukur suatu bentuk kimia dalam suatu unsur tanpa mengganggu keseimbangan kimia larutan menyebabkannya relevan dengan pengukuran termodinamik larutan (Midgley *et al.*, 1991). Disebabkan oleh merit-merit ini, penggunaan ISE menjadi semakin luas terutama dalam bidang perubatan, pertanian dan persekitaran.

Sejak 35 tahun yang lepas, pelbagai usaha telah dilakukan bagi membangun dan memperkembangkan ISE. Hasilnya, banyak jenis dan kelas ISE telah berjaya dicipta dan dipatenkan, khusus untuk penentuan bahan kimia tertentu yang hadir dalam larutan. Pengubahsuaian dalam pembinaan dan fungsi bagi elektrod sedia ada turut dilakukan terutamanya bagi jenis membran cecair (Midgley *et al.*, 1991).

1.3 Objektif Kajian

Objektif utama kajian ini adalah untuk membina elektrod pemilih-ion membran plastik yang mempunyai sensitiviti dan respon yang baik terhadap ion sasaran, tahan lama dan mudah, yang berasaskan kurkumin sebagai ionopor, dan *diethylphthalate* (DEP) sebagai pemplastik. Elektrod ini akan digunakan untuk menentukan ion Fe(III) dalam larutan suatu sampel bagi menentukan kepekatan ion Fe(III) dalam sampel tersebut. Respon elektrod juga akan dikaji terhadap kepelbagaian nilai pH bagi menentukan julat pH berkesan elektrod. Selain itu, julat respon linear, kecerunan, had pengesanan, masa respon, jangka hayat elektrod dan kesan gangguan daripada kation-kation terpilih akan turut dikaji.

BAB 2

KAJIAN LITERATUR

2.1 Pengenalan Kepada Elektrod Pemilih-Ion (ISE)

Elektrod pemilih-ion (ISE) adalah istilah asas yang digunakan untuk menerangkan sifat sesuatu elektrod yang bersifat selektif terhadap satu atau lebih spesies ion terpilih dengan kehadiran ion-ion lain (Koryta, 1983). Amnya, ISE terdiri daripada elektrod yang mampu mengukur amalan bagi ion pada kepekatan larutan yang kecil. Walaubagaimanapun, keselektifan elektrod ini terhadap ion sasaran yang spesifik boleh diganggu oleh kehadiran ion-ion yang lain. Oleh itu, sifat memilih elektrod ini adalah ciri utama dalam ISE (Christian, 2004).

2.1.1 Keupayaan ISE

Keupayaan ISE adalah dipengaruhi oleh aktiviti ion dalam suatu larutan (Marinah, 1997). Keupayaan membran terhadap ion A misalnya boleh ditentukan dengan menggunakan persamaan Nernst :

$$E = E^0 + (2.303/zF) RT \text{ Log } a_A \quad (2.1)$$

yang mana E adalah daya gerak elektrik (d.g.e); E^0 adalah keupayaan elektrod piawai; a adalah aktiviti ion dan z adalah cas bagi ion terpilih. R , T , dan F masing-masing adalah nilai pemalar yang tetap bagi gas, suhu (pengukuran dalam Kelvin, K) dan pemalar Faraday (Marinah, 1997). Daripada persamaan ini, satu graf nilai keupayaan melawan log aktiviti ion dapat diperolehi. $2.303RT/zF$ menggambarkan kecerunan bagi graf keupayaan melawan log aktiviti ion (Christian, 2004).

Elektrod memberi respon secara langsung terhadap aktiviti bagi spesies ionik, yang dipanggil “kepekatan berkesan” (*effective concentration*) (Bauer *et al.*, 1978). Daripada persamaan (2.1):

$$\text{Log } a_A = \sum C_i f_i \quad (2.2)$$

yang mana C adalah kepekatan dalam mol liter⁻¹ dan f , pekali aktiviti yang tidak berdimensi (berunit). Oleh itu, aktiviti mempunyai dimensi unit yang sama seperti kepekatan (Christian, 2004). Pekali aktiviti boleh ditentukan melalui persamaan Debye-Huckel:

$$-\text{Log } f_i = (0.51 z_i^2 \sqrt{\mu_i}) / (1 + \sqrt{\mu_i}) \quad (2.3)$$

μ ditakrifkan sebagai kekuatan ionik:

$$\mu = \frac{1}{2} (\sum C_i z_i^2) \quad (2.4)$$

Walaupun bagaimanapun, persamaan (2.1) tidak boleh digunakan apabila ion sekunder hadir dalam larutan. Penggunaan persamaan ini dengan kehadiran ion sekunder menghasilkan garis bukan Nernstian pada graf keupayaan melawan aktiviti ion (Christian, 2004). Elektrod penerima yang direndamkan dalam larutan dengan campuran pelbagai kation akan bertindakbalas dengan kation lain selain kation terpilih. Sebagai contoh, dalam larutan dengan campuran ion A dan B, elektrod penerima memberikan respon kepada kedua-dua ion tersebut.

Oleh itu, persamaan yang sesuai untuk keadaan ini adalah persamaan Nicolsky yang telah diubahsuai daripada persamaan Nernst untuk campuran dua ion dengan cas yang berbeza (Hibbert, 1993):

$$E_{AB} = E_A + S/z_A \cdot \log (a_A + K_{AB} a_B^{z_A/z_B}) \quad (2.5)$$

a_A adalah aktiviti ion primer, A, dan a_B adalah aktiviti bagi ion sekunder, B. z_A mewakili cas untuk ion A, z_B mewakili cas bagi ion B dan S mewakili kecerunan graf kalibrasi. K_{AB} adalah pemalar selektiviti dan boleh ditentukan melalui eksperimen (Hibbert, 1993). $K_{AB} < 1$ menunjukkan respon elektrod adalah lebih kepada ion primer, dan $K_{AB} > 1$ menunjukkan respon elektrod yang lebih kepada ion sekunder, B (Marinah, 1997).

2.1.2 Selektiviti

Interaksi antara analit dengan tapak aktif pada permukaan membran menghasilkan keupayaan membran yang berkadar dengan kepekatan spesies yang berinteraksi dengan tapak aktif membran (Bauer *et al.*, 1978). Kebanyakan membran tidak hanya selektif

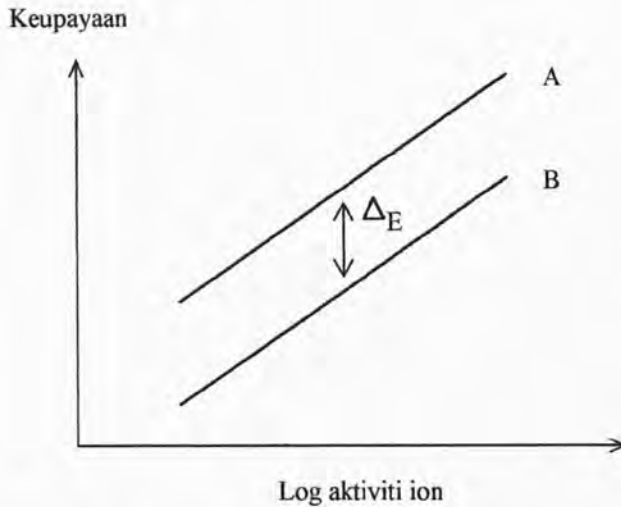
terhadap satu spesies analit sahaja, dan mungkin juga selektif terhadap spesies-spesies lain. Persamaan (2.5) menjelaskan perkaitan ini yang melibatkan kehadiran spesies sekunder dalam larutan.

Pemalar selektiviti tidak semestinya malar, dan penentuan nilainya bergantung kepada kaedah pengiraan pemalar tersebut. Pemalar selektiviti boleh ditentukan sama ada dengan menggunakan Kaedah Larutan Terpisah (SSM) atau Kaedah Larutan Tercampur (MSM) (Midgley *et al.*, 1991).

Dalam kaedah SSM lengkung kalibrasi disediakan bagi setiap ion yang diuji dalam dua larutan yang berbeza dan garis selari akan diperolehi, yang boleh diterangkan melalui persamaan (2.6) berikut (Marinah, 1997):

$$- \text{Log } K_{AB} = E_A - E_B / S \quad (2.6)$$

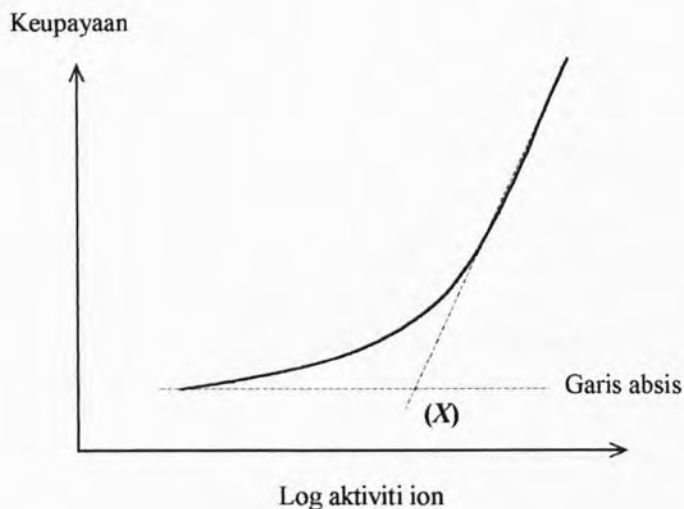
yang mana E_A dan E_B adalah sejajar dengan keupayaan pada suatu kepekatan tetap bagi dua ion (primer dan sekunder masing-masing) dan merupakan perbezaan keupayaan yang unggul bagi kedua-dua lengkung selari. Semakin selektif elektrod pemilih-ion terhadap ion sasaran A , semakin besar perbezaan keupayaan (Christian, 2004).



Rajah 2.1 Graf Kalibrasi bagi Kaedah Larutan Terpisah(SSM)

Kebiasaannya, kaedah MSM adalah berasaskan kepada pengukuran keupayaan elektrik dalam suatu siri kepekatan yang mengandungi pelbagai aktiviti bagi ion primer *A* dan aktiviti yang tetap bagi ion sekunder *B*. Terdapat pelbagai kaedah pengukuran yang menggunakan kaedah MSM dan Kaedah Interferen Tetap (FIM) adalah yang biasa digunakan (Christian, 2004).

Dua kaedah boleh digunakan untuk menganggarkan nisbah selektif berdasarkan kepada lengkung ini. Kaedah yang pertama adalah berdasarkan kepada suatu titik pada ketika elektrod penerima memberikan respon keupayaan yang sama rata terhadap kedua-dua ion primer dan ion sekunder. Ini serupa dengan aktiviti ion *A* daripada bahagian linear yang diekstrapolasi pada lengkung yang mana keupayaannya adalah sama dengan keupayaan yang disebabkan oleh ion *B* (Christian, 2004). Lengkung pada bahagian bawah adalah selari dengan garis linear absis mendatar (Marinah, 1997) (Rajah 2.2):



Rajah 2.2 Lengkung kalibrasi bagi Kaedah Interferen Tetap (FIM) (Kaedah 1)

Oleh kerana pada titik (x), ion-ion primer dan sekunder akan menyumbangkan nilai keupayaan yang sama, persamaan berikut adalah di patuhi:

$$a_A = K_{AB} a_B^{Z_A/Z_B} \quad (2.7)$$

Kaedah kedua digunakan apabila lengkung bawah tidak selari dengan garis absis. Nilai a_A boleh ditentukan pada titik tersebut yang mana perbezaan lengkung secara eksperimen dengan lengkung ekstrapolasi Nernstian adalah sama dengan $18/z$ mV (Marinah, 1997).

RUJUKAN

- Ammann, D., Pretsch, E., Simon, W., Borowitz, I.J., dan Weiss, L., 1975. Preparation of Neutral Ionophores for Alkali and Alkaline Earth Metal Cations and Their Application in Ion-Selective Membrane Electrodes. *Helv. Chim. Acta* **58**, 1535-1548.
- Aboul-Enein, H. Y., Sun, X. X., dan Sun, C. J., 2002. Ion Selective PVC Membrane Electrode for Determination of Methacyline Hydrochloride in Phamarceutical Formulation. *Sensors* **2**, 424-431.
- Bauer, H. H., Christian, G. D., dan O'Reilly, J. E. (penyt.), 1978. *Instrumental Analysis*. Allyn and Bacon, Inc., Boston.
- Buck, R.P., Lindner, E., 1994. *Pure Appl.Chem* **66**, 2527-2536.
- Christian, G. D., 2004. *Analytical Chemistry*. Ed. ke-6. John Wiley and Sons, U.S.
- Dybko, A., 2001. Errors in Chemical Sensor Measurements. *Sensors* **1**, 29-37.
- Eichenberger, B. E. dan Chan, K. Y., 1982. Origin and nature of Selected Inorganic Constituents in Natural Waters. Dlm: Roger A. Minear dan Lawrence H. Keith(pnyt.), *Water Analysis Vol. 1 Inorganic Species Part 1*. Academic Press, Florida.
- Greenwood, N.N, Earnshaw, A., 1984. *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press, Oxford.
- Harvey, D., 2000. *Modern Analytical Chemistry*. McGraw Hill, U.S.
- Hibbert, D. B., 1993. *INTRODUCTION ELECTROCHEMISTRY*. MACMILLAN, Britain.

- Hill, G., 1993. *Science Matters Series : Materials*. Hodder and Stoughton, London.
- Housecroft, C.E., dan Sharpe, A.G., 2001. *Inorganic Chemistry*. Prentice Hall, England.
- Huang, M. T., Lou, Y. R., Ma, W., Newmark, H. L., Reuhl, K. R. Dan Conney, A. H. Co, 1994. *Cancer. Res.* **54**, 5841.
- Jahimin Asik, 1999. *Perkembangan Kaedah Analisis Voltametri Pelucutan Denyut Pembezaan Bagi Kurkumin*. Disertasi Sarjana Sains, Universiti Sains Malaysia (tidak diterbitkan).
- Koryta, J., 1983. *Ion, Membranes and Electrodes*. Ed. ke-2. John Wiley and Sons, England.
- Kumar, A., and Mittal, S. K., 2004. PVC based dibenzo-18-crown-6 electrode for Ca(II) ions. *Sensors and Actuators B* **9**, 340-343.
- Kuruoglu, D., Canel, E., Memon, S., Yilmaz, M., dan Kilic, E., 2003. Hydrogen Ion-Selective Poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on a Calix[4]arene. *Analytical Sciences* **19**, 217-221.
- Mahmoud, W. H., 2001. Iron Ion-Selective Electrode for Direct Potentiometry and Potentiometric Titrimetry in Pharmaceuticals. *Analytica Chimica Acta* **436**, 199-206.
- Marco, R. De., dan Mackey, D. J., 2000. Calibration of a Chalgonide Glass Membrane Ion-selective Electrode for the Determination of Free Fe³⁺ in Seawater I: Measurement in UV Photooxidized Seawater. *Marine Chemistry* **68**, 283-294.
- Marinah Mohd. Ariffin., 1997. *Development of Paraquat Sensor for Determination of Real Sample*. Disertasi Sarjana Sains, Universiti Sains Malaysia (tidak diterbitkan).

- Marmion, D. M., 1984. *Handbook of U.S. Colorant for Foods, Drugs and Cosmetics*. Ed. ke-2. John Wiley and Son, New York.
- Mashhadizadeh M. H., Shoa'ei, I. S., Monadi, N., 2004.. A Novel Ion-Selective Membrane Potentiometric Sensor for Direct Determination of Fe(III) in the Presence of Fe(II). *Talanta*
- Measures, C. I., Yuan, J., Resing, J. A., 1995. Determination of Iron in Seawater By Flow-Injection Analysis using In-line Preconcentration and Spectrophotometric detection. *Marine Chemistry* **50**, 3-12.
- Midgley, D. dan Torrance, K., 1991. *Potentiometric Water Analysis*. John Wiley and Sons, Chichester, England.
- Moody, G. J., Oke, R., dan Thomas, J. D., 1970. *Analyst*.
- Morf, W. E., 1981. *The Principles of Ion-Selective Electrode and of Membrane Transport*, Elsevier, Amsterdam.
- Muslinkina, L., 2004. Molecular Recognition Studies With Ion-Selective Membranes: Complexation in The Bulk and Molecular Recognition on The Surface. *Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich*.
- Obata, H., Karatan, H., Matsui, M., dan Nakayama, E., 1997. Fundamental Studies for Chemical of Iron in Seawater With Analytical Method. *Marine Chemistry* **56**, 97-106.
- Pungor, E. dan Toth, K., 1970. Ion-Selective Membrane Electrodes. *Analyst* **95**, 625.
- Pungor, E., 2001. The New Theory of Ion-Selective Electrodes. *Sensors* **1**, 1-12.
- Rondinini, S., Mussini, P.R., Vertora, A., Bortoluzzi, A., Bono, L., dan Longhi, P., 1995. A New, Long-lived Ca-Selective Electrode. *Sensors And Actuators*. **23**, 27-33.

- Russell, J. B., 1992. *General Chemistry*. McGraw Hill Inc., New York.
- Sawyer, D. T., Sobowiak, A. dan Roberts Jr., J. L., 1995. *Electrochemistry for Chemists*. Ed. ke-2. John Wiley and Sons, New York.
- Silver, J. (penyt.), 1993. *Chemistry of Iron*. Blackie Academic and Professional, UK.
- Singh, L. P. dan Bhatnagar, J. M., 2003. PVC Based Selective Sensors for Ni⁺ Ions using Carboxylated and Methylated Porphine. *Sensors* **3**, 393-403.
- Soni, K. B., Lahiri, M., Cakredo, P., Bhide, S. V. dan Kuttan, R. K., 1997. *Cancer Letters* **103**, 129.
- Teixeira, M. F., Aniceto, C., Fatibello-Filho, O., 1998. Ion-Selective Electrode for the Determination of Fe(III) in Vitamin Formulations. *J. Braz. Chem. Soc.* **9**, 506-510.
- Toennesen, H. H., Karlsen, J., 1985. *Z. Lebensm-Unter Forch.* **180**, 402.
- Vesely, J., Weiss, D. dan Stulik, K., 1978. *Analysis With Ion-Selective Electrode*. John Wiley and Sons, New York.
- Wakida, S., Masadome, T., Imato, T., Shibutani, Y., Yakabe, K., Shono, T. dan Asano, Y., 1999. Additive-Salt Effect on Low Detection Limit and Slope Sensitivity in Response of Pottasium- and Sodium- Selective Neutral Carrier Ion-Selective Field-Effect Transistor. *Analytical Sciences* **15**, 47-51.