

## Peningkatan Kesensitifan Sensor Al(III) Optik dengan Menggunakan Manik Terkandung Polimer (Enhancing the Sensitivity of Al(III) Optical Sensor by Utilizing Polymer Inclusion Beads)

FAIZ BUKHARI MOHD SUAH\*, MUSA AHMAD & LEE YOKE HENG

### ABSTRAK

*Sensor Al(III) optik berasaskan prinsip pengukuran pantulan dengan menggunakan manik polimer terkandung polimer (PIMs) terpegun telah dibangunkan. Manik PIMs terpegun yang disediakan dalam kajian ini mengandungi manik poli(vinil klorida) (PVC), Aliquat 336, diositol pthalat (DOP) dan reagen eriokrom sianin R (ESR). Sensor yang menggunakan manik PIMs terpegun ini menunjukkan rangsangan yang lebih tinggi berbanding dengan sensor yang tidak menggunakan manik PIMs. Masa rangsangan sensor pula ditetapkan selepas 3 min dengan nilai pH optimum 6.0. Sensor Al(III) optik ini memberikan rangsangan linear pada julat  $5.56 \times 10^{-5}$  -  $3.52 \times 10^{-4}$  molL<sup>-1</sup>, dengan nilai had pengesanan terendah (LOD) yang dikira ialah  $3.41 \times 10^{-5}$  molL<sup>-1</sup>. Kajian validasi nilai ion Al(III) bagi beberapa sampel air semula jadi yang ditambah dengan ion Al(III) menggunakan sensor Al(III) optik yang dibangunkan dalam kajian ini, menunjukkan tiada perbezaan secara signifikan pada nilai ion Al(III) yang diperolehi apabila dibandingkan dengan keputusan yang diperolehi menggunakan spektrofotometer serapan atom konvensional.*

*Kata kunci: Aliquat 336; eriokrom sianin R; manik terkandung polimer; penentuan Al(III); sensor Al(III) optik*

### ABSTRACT

*An optical Al(III) sensor base on reflectance principle has been developed using polymer inclusion membranes (PIMs) beads. The immobilized PIMs beads are consists of poly(vinyl chloride) (PVC), Aliquat 336, dioctyl phthalate (DOP) and eriochrome cyanine R (ECR) reagent. The sensor which was based on immobilized PIMs beads produced higher response compared to sensor based on non-immobilized PIMs beads. The response time of the sensor was 3 min with an optimum pH value of 6.0. This optical Al(III) sensor gave a linear response at the range of  $5.56 \times 10^{-5}$  -  $3.52 \times 10^{-4}$  molL<sup>-1</sup>, with the limit of detection value  $3.41 \times 10^{-5}$  molL<sup>-1</sup>. Validation of Al(III) value in spiked natural water samples by using Al(III) sensor developed in this study showed no significance differences compared with results obtained by using conventional atomic absorption spectrophotometer.*

*Keywords: Aliquat 336; Al(III) determination; eriochrome cyanine R; optical Al(III) sensor; polymer inclusion beads*

### PENDAHULUAN

Aluminium, Al(III) merupakan unsur ketiga yang paling banyak ditemui di bumi dan memainkan peranan penting dalam kehidupan manusia. Walaupun sebelum ini Al(III) telah dikategorikan sebagai logam yang tidak toksik kepada kesihatan manusia, namun beberapa kajian yang dijalankan sejak dekad 1970-an telah menunjukkan bahawa Al(III) berpotensi meningkatkan risiko penyakit kepada manusia. Pencemaran Al(III) dalam sumber air semula jadi dan air minuman telah mendapat perhatian daripada banyak pihak kerana kesan toksik dan biologinya bukan sahaja kepada manusia, malah juga kepada haiwan, tumbuhan dan alam sekitar. Sehubungan itu, banyak teknik bagi penentuan Al(III) telah dibangunkan termasuklah penggunaan sensor kimia gentian optik (Wauer et al. 2004).

Kajian literatur menunjukkan antara sensor Al(III) optik yang pernah dilaporkan ialah sensor yang menggunakan manik sebagai bahan sensornya (Musa & Narayanaswamy 2002, 1995). Kedua-dua sensor tersebut

menunjukkan ciri kimia, fizikal dan pengoperasian yang memuaskan. Didorong oleh kejayaan tersebut, satu lagi pendekatan dalam penyediaan bahan sensor bagi pengesanan Al(III) akan dilakukan. Dalam kajian ini, bahan sensor yang berasaskan kepada penggunaan manik membran terkandung polimer (PIMs) terpegun akan disediakan. Menurut Seitz (1988) serta Wolfbeis (2005), penggunaan bahan sensor berbentuk manik dijangka boleh meningkatkan lagi prestasi pengoperasian sensor kimia optik daripada segi kepekaan, kepilihan dan masa rangsangan mantap, disumbang kelebihan yang dimiliki oleh manik iaitu bersaiz kecil serta mempunyai luas permukaan yang tinggi.

Sebelum ini, beberapa jenis membran cecair telah diperkenal dan diaplikasikan dalam proses penurasan dan elektrodialisis. Membran tersebut adalah seperti membran emulsi cecair (ELMs) dan membran tersokong cecair (SLMs) (Fontas et al. 2005). Namun begitu, membran tersebut menghadapi masalah yang kritikal seperti memiliki kadar

peralihan jisim dan kestabilan membran yang sangat rendah. Didorong untuk memahami dan mengatasi permasalahan tersebut, para saintis telah menjalankan penyelidikan lanjutan dan berjaya menghasilkan sejenis membran cecair yang baru iaitu PIMS, walaupun ia turut dikenali sebagai membran cecair polimer, membran cecair bergel, membran cecair berplastik atau membran polimer berplastik (Ngheim et al. 2006).

Secara amnya, PIMS dihasilkan oleh campuran bahan yang terdiri daripada penyokong polimer, ekstrak dan pemplastik. Penyokong polimer berperanan untuk menyediakan penyokong dan tapak kepada pembentukan membran. Ekstrak berfungsi untuk membantu pergerakan ion-ion di dalam membran manakala pemplastik pula berperanan mengurangkan daya intramolekul antara kumpulan polar yang hadir di dalam membran selain daripada turut memberikan kekuatan fizikal kepada PIMS. Membran yang terhasil daripada percampuran penyokong polimer, ekstrak dan pemplastik pada kebiasaannya akan menghasilkan membran yang nipis, fleksibel dan stabil. PIMS mempunyai kelebihan berbanding membran cecair yang lain kerana proses penyediaannya yang mudah, penggunaan bahan kimia merbahaya yang minimum, pengawalan komposisi membran yang fleksibel serta mempunyai selektifan dan kestabilan membran yang tinggi. Membran ini berpotensi untuk digunakan dalam aplikasi sensor kimia optik didorong oleh potensi yang dimiliki olehnya seperti selektifan yang tinggi dan penghasilan membran yang nipis dan stabil.

Dalam kajian ini, dua pendekatan baru akan digunakan. Tujuannya adalah untuk menghasilkan satu sistem sensor Al(III) berdasarkan kaedah optik yang belum pernah dibina sebelum ini. Pendekatan pertama adalah daripada segi penyediaan bahan sensor. Secara amnya, sensor kimia optik hanya mengandungi penyokong polimer dan reagen sebagai bahan sensornya. Tetapi dalam kajian ini suatu komponen baru akan turut dipegunkan ke dalam bahan sensor tersebut iaitu ekstrak. Bahan sensor yang disediakan ini dijangka dapat meningkatkan kepekaan sensor dan mengatasi masalah larut resap reagen dalam matriks pemegungan.

Pendekatan kedua pula berkaitan dengan teknik penderiaan. Teknik penderiaan yang akan digunakan adalah berasaskan teknik pertukaran ion yang menggunakan PIMS sebagai bahan sensor. Penggunaan PIMS dalam pengesanan logam berat menggunakan sensor berasaskan prinsip gentian optik adalah masih baru. Manakala penggunaan PIMS bagi pengesanan Al(III) pula masih belum pernah dilaporkan sehingga kini.

#### EKSPERIMEN

##### BAHAN KIMIA

Bahan kimia yang digunakan dalam eksperimen ini ialah aluminium kalium sulfat dodekahidrat (Merck), eriokrom sianin R (ESR) (BDH), Aliquat 336 (Aldrich), manik poli (vinil klorida) (PVC) (Aldrich), diositol

pthalat (DOP) (Fluka), etanol 95% (Hmbg. Chem.), asid asetik ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (BDH), asid nitrik ( $\text{HNO}_3$ ) (BDH), natrium asetat (Analar) dan tetrahidrofuran (THF) (BDH). Manakala reagen lain seperti natrium klorida, asid etilenadiaminatetraasetik (EDTA), berilium klorida, barium nitrat, kadmium sulfat, kobalt klorida, ferum(II) klorida, ferum(III) sulfat, magnesium sulfat, merkuri klorida, plumbum klorida dan zink sulfat diperoleh dari Merck. Semua bahan kimia ini digunakan terus tanpa penulenan lanjut. Air yang digunakan dalam eksperimen ini adalah air ternyahion yang diperoleh daripada alat penyahion air (Barnstead Pure Water).

#### ALAT RADAS DAN PERALATAN

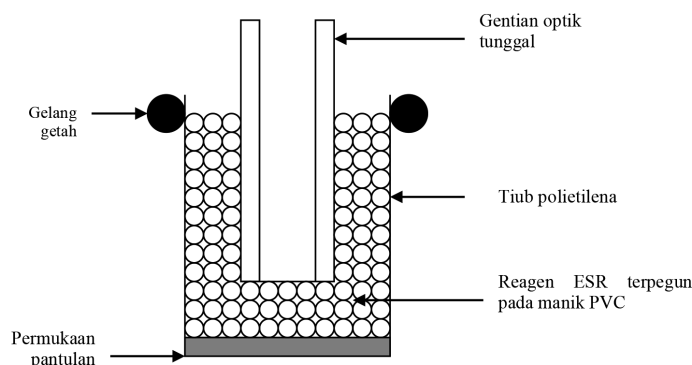
Spektrofotometer gentian optik berasaskan pantulan model SD 2000 (Ocean Optic) digunakan dalam kajian ini. Ia dikalibrasi terlebih dahulu sebelum uji kaji dijalankan. Alatan tambahan yang digunakan dalam eksperimen ini ialah tiub polietilena berdiameter 1.5 cm, gentian optik (Polymicro Technology) dan desikator.

#### PENYEDIAAN MANIK PIMS TERPEGUN

Walaupun terdapat banyak teknik penyediaan manik PVC yang boleh disediakan di dalam makmal, namun hampir semua teknik tersebut adalah rumit dan memakan masa yang agak lama (Levin & Bromberg 1993). Oleh itu, untuk mengurangkan kerumitan semasa proses penyediaan bahan sensor berasaskan kepada penggunaan manik, suatu pendekatan baru telah diambil iaitu menggunakan manik PVC yang diperoleh secara terus daripada pasaran. Dalam kajian ini, ESR dan ekstrak akan dipegunkan kepada manik PVC dengan menggunakan pemplastik. Pada mulanya, sebanyak 1.0 g manik PVC ditimbang di atas neraca penimbang elektronik. Ia kemudiannya dibasuh dengan air nyahion untuk memastikan ia benar-benar bersih daripada bendasing. Selepas itu, manik PVC dicampurkan dengan 120 mg Aliquat 336, 240 mg DOP dan 20 mL ESR yang berkepekatan  $8.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  dan campuran tersebut dikacau selama 5 jam dengan pengacau magnet. Selepas proses pengacauan, manik PVC yang mengandungi ESR terpegun dibasuh sekali lagi dengan air nyahion bagi memastikan penunjuk yang tidak terpegun dengan kuat akan tertanggal daripada penyokong tersebut. Akhir sekali, manik PVC yang berwarna merah tersebut dikeringkan di dalam desikator untuk memastikan ia benar-benar kering sebelum ia boleh digunakan.

#### REKA BENTUK PROB

Dalam kajian ini, satu cubaan telah dilakukan untuk menggandingkan bahan sensor ini dengan gentian optik untuk tujuan pembinaan sensor Al(III) optik. Reka bentuk prob yang dibina adalah hampir sama dengan prob yang pernah dihasilkan oleh Faiz Bukhari et al. (2003). Prob sensor ini digambarkan dengan lebih jelas daripada pandangan hadapan seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1.



RAJAH 1. Reka bentuk prob sensor Al(III) optik yang dibina

Prob yang dibina terdiri daripada tiub polietilena yang mempunyai permukaan pantulan di bahagian bawah tiub tersebut. Reagen terpegun pada penyokong PVC dimasukkan ke dalam tiub polietilena tersebut. Prob ini digandingkan dengan gentian optik dengan cara memasukkan hujung gentian optik jenis tunggal ke dalam prob sehingga menyentuh manik-manik yang berada dalam tiub tersebut. Prob dan gentian optik ini kemudiannya diikat bersama dengan menggunakan gelang getah. Prob yang dibina didapati memberikan rangsangan yang baik dan cepat terhadap perubahan kepekatan analit yang dikaji.

#### PENCIRIAN TINDAK BALAS MANIK PIMS TERPEGUN DENGAN AL(III)

**Spektrum pantulan** Spektrum pantulan reagen ESR terpegun dalam manik PIMS pada pH6.0 direkodkan selepas bahan sensor tersebut dicelupkan ke dalam 25 mL larutan Al(III) selama 3 min. Spektrum pantulan bagi sensor tersebut sebelum dan selepas bertindak balas dengan Al(III) direkodkan untuk mendapatkan perbezaan pantulan. Rangsangan bagi sensor dikaji pada panjang gelombang 676 nm untuk setiap pencirian yang dilakukan.

**Komposisi manik PIMS terpegun yang dipegunkan di atas manik PVC** Kesan komposisi bahan bagi penyediaan manik PIMS terpegun turut dikaji. Pelbagai komposisi telah disediakan dengan jisim manik PVC ditetapkan pada 1.0 g. Komposisi manik PIMS terpegun yang optimum dipilih berdasarkan kepada keadaan fizikal dan rangsangan sensor tersebut terhadap Al(III).

**Kesan pH** Kesan pH ke atas rangsangan sensor untuk pengesanan Al(III) dijalankan dalam julat pH3.0-8.0. Rangsangan sensor terhadap Al(III) direkod selepas 3 min dalam setiap siri larutan penimbal yang disediakan.

**Masa rangsangan keadaan mantap** Masa rangsangan keadaan mantap bagi sensor optik yang telah dibangunkan dikaji dengan menggunakan kepekatan Al(III) yang berbeza iaitu  $7.41 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  serta  $1.85 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ . Isi padu Al(III) yang digunakan ialah 25 mL dan ditimbal

pada pH6.0. Bacaan keamatan pantulan sensor direkod pada sela masa 1 min selama 8 min.

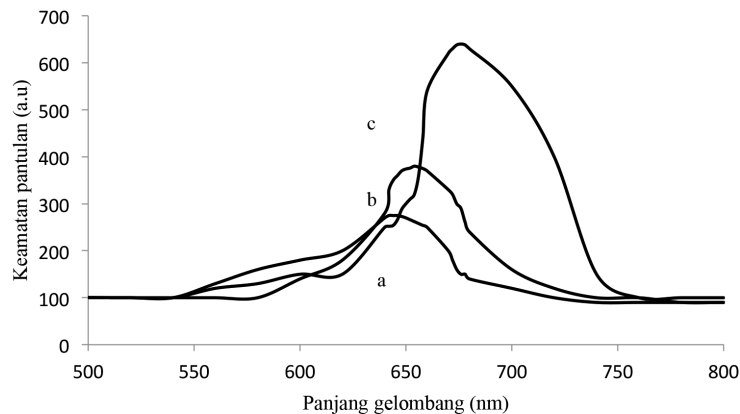
**Aplikasi sensor untuk validasi Al(III) dalam sampel air semula jadi** Bagi menentukan prestasi sensor Al(III) optik yang dibangunkan, larutan sampel air semula jadi iaitu sampel air Tasik Presint 2 Putrajaya, Tasik Presint 18 Putrajaya dan Sungai Semenyih ditambah dengan kepekatan Al(III) 2.0, 5.0 dan  $10.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Perolehan semula nilai kepekatan Al(III) menggunakan sensor yang dibangunkan dalam sampel air semula jadi dibandingkan dengan nilai kepekatan sebenar Al(III) yang ditambah untuk mendapatkan peratus perolehan semula.

#### KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

##### SPEKTRUM PANTULAN

Sensor kimia optik yang dibangunkan dalam kajian ini adalah berasaskan tindak balas pembentukan kompleks ternari antara ESR-Aliquat 336 terpegun dengan Al(III) menerusi proses pertukaran ion. Rajah 2 menunjukkan spektrum pantulan sensor kawalan menggunakan PIMS yang dipegunkan di atas manik PVC (mengandungi PVC: Aliquat 336: DOP: ESR) tanpa kehadiran Al(III), sensor bukan PIMS (mengandungi PVC: DOP: ESR) tanpa kehadiran Al(III) dan sensor menggunakan PIMS yang dipegunkan di atas manik PVC (mengandungi PVC: Aliquat 336: DOP: ESR) dengan kehadiran Al(III). Pantulan maksimum sensor kawalan, sensor bukan PIMS dan sensor menggunakan PIMS dengan kehadiran Al(III) masing-masing pada 642, 654 dan 676 nm. Keputusan ini membuktikan bahawa sensor ini sangat peka terhadap kehadiran Al(III). Selain daripada itu, perbezaan keamatan pantulan bagi sensor menggunakan manik PIMS terpegun ini didapati berkadar langsung dengan kepekatan Al(III) yang ditambah.

Suatu perubahan batokromik dalam spektrum pantulan sensor kawalan dan sensor menggunakan manik PIMS terpegun yang bertindak balas dengan Al(III) juga dicerap. Perubahan panjang gelombang tindak balas yang melebihi 20 nm ini, membuktikan bahawa satu kompleks



RAJAH 2. Spektrum pantulan (a) sensor kawalan menggunakan PIMs yang dipegunkan di atas manik PVC (mengandungi PVC: Aliquat 336: DOP: ESR) tanpa kehadiran Al(III) (b) sensor bukan PIMs (mengandungi PVC: DOP: ESR) dengan kehadiran Al(III) dan (c) sensor menggunakan PIMs yang dipegunkan di atas manik PVC (mengandungi PVC: Aliquat 336: DOP: ESR) dengan kehadiran Al(III). Keadaan eksperimen:  $[Al(III)] = 1.85 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ ,  $[ESR] = 8.00 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ ,  $pH = 6.0$

ternari di antara ESR-Al(III)-Aliquat 336 telah terbentuk (Rosen 2004). Dapat diperhatikan juga bahawa rangsangan sensor menggunakan manik PIMs terpegun ini adalah lebih tinggi berbanding dengan sensor kawalan. Keamatan pantulan sensor menggunakan manik PIMs terpegun yang bertindak balas dengan Al(III) adalah hampir dua kali lebih tinggi berbanding keamatan pantulan sensor kawalan. Peningkatan kepekaan ini sebenarnya disumbang oleh kehadiran Aliquat 336 yang turut hadir di dalam sensor menggunakan manik PIMs terpegun ini. Aliquat 336 ini membantu meningkatkan lagi proses pertukaran ion Al(III) ke dalam manik PIMs terpegun dan seterusnya menambahkan lagi nilai keamatan pantulan sensor ini. Penggunaan Aliquat 336 untuk meningkatkan kepekaan sensor pernah juga dilaporkan oleh Sodaye et al. (2007) dalam kajian pembinaan sensor kimia bagi pengesanan radionuklid.

#### KOMPOSISI MANIK PIMs TERPEGUN

Dalam kajian ini, semua manik PIMs terpegun yang disediakan telah ditetapkan komposisi jisimnya kepada Aliquat 336 sebanyak 33.3 % bt. (m/m): DOP 66.7 % bt. (m/m), kecuali bagi manik PIMs terpegun I dan VII (Jadual 1). Penetapan komposisi jisim manik PIMs terpegun ini dibuat berdasarkan kepada pemerhatian yang telah dilaporkan oleh Perez et al. (2003) serta Preininger dan Mohr (1997). Menurut kedua-dua kumpulan penyelidik ini, komposisi jisim yang optimum bagi pemplastik untuk memerangkap bahan penyokong serta bahan sensor ialah sekitar 60-67 % bt. (m/m) daripada jisim keseluruhan sensor. Keputusan daripada Jadual 1 menunjukkan bahawa manik PIMs terpegun IV menghasilkan keamatan pantulan tertinggi berbanding dengan manik PIMs terpegun lain. Manik PIMs terpegun IV yang mengandungi Aliquat 336 sebanyak 120 mg merupakan komposisi yang optimum bagi menghasilkan sensor yang peka terhadap perubahan

Al(III). Kandungan Aliquat 336 ini sebenarnya mencukupi untuk mendorong ion Al(III) daripada larutan akueus diserap ke dalam manik PIMs terpegun berlaku pada tahap maksimum menerusi proses pertukaran ion. Dapat diperhatikan juga penambahan jisim Aliquat 336 melebihi 120 mg tidak menghasilkan sebarang perubahan yang signifikan kepada kepekaan sensor. Oleh itu, manik PIMs terpegun yang mengandungi jisim Aliquat 336 sebanyak 120 mg dan DOP 240 mg digunakan bagi kajian seterusnya kerana menghasilkan bacaan pantulan tertinggi.

Selain daripada itu, diperhatikan juga bahawa manik PIMs terpegun yang disediakan dalam kajian ini juga boleh disediakan tanpa menggunakan pemplastik (PIMs I). Walaupun keamatan pantulan yang dihasilkan sedikit rendah berbanding dengan manik PIMs terpegun yang mengandungi pemplastik, keputusan ini sekali lagi membuktikan bahawa Aliquat 336 mampu berfungsi sebagai pemplastik.

Manik-manik PIMs terpegun yang disediakan dalam kajian ini mempunyai purata ketebalan  $50 \pm 5 \mu\text{m}$ . Menurut Bakker et al. (1997), sensor kimia yang menggunakan prinsip pertukaran ion sebagai prinsip pengesanan kebiasaannya mempunyai ketebalan membran kurang daripada  $100 \mu\text{m}$ . Maka manik PIMs terpegun yang dihasilkan ini juga boleh digunakan sebagai sensor kimia yang menggunakan prinsip pertukaran ion kerana ketebalannya kurang daripada  $100 \mu\text{m}$ . Sebagai tambahan manik PIMs terpegun ini turut memiliki permukaan manik yang sekata dan lutsinar.

#### KESAN KEPEKATAN ALIQUAT 336 DAN KEPEKATAN ESR

Jadual 1 turut menunjukkan bahawa jisim Aliquat 336 di dalam manik PIMs terpegun amat mempengaruhi bacaan pantulan sensor. Dapat diperhatikan apabila jisim Aliquat 336 bertambah sehingga kepada 120 mg, bacaan pantulan sensor turut bertambah. Jisim Aliquat 336 yang melebihi

JADUAL 1. Komposisi manik PIMs terpegun yang disediakan dalam kajian ini

| Manik             | Manik PVC (g) | Aliquat 336 (mg) | DOP (mg) | Pantulan maksimum <sup>a</sup> |
|-------------------|---------------|------------------|----------|--------------------------------|
| I                 | 1.0           | 60               | -        | 422.50                         |
| II                | 1.0           | 60               | 120      | 450.22                         |
| III               | 1.0           | 100              | 200      | 562.45                         |
| IV                | 1.0           | 120              | 240      | 640.05                         |
| V                 | 1.0           | 150              | 300      | 630.02                         |
| VI                | 1.0           | 200              | 400      | 632.75                         |
| VII               | 1.0           | 240              | 480      | 638.40                         |
| VIII <sup>b</sup> | 1.0           | -                | 160      | 380.65 <sup>c</sup>            |

<sup>a</sup>Pantulan diukur pada 676 nm, [Al(III)] =  $1.85 \times 10^{-4}$  molL<sup>-1</sup>, pH = 6.0

<sup>b</sup>Sensor bukan PIMs (mengandungi PVC: DOP: ESR)

<sup>c</sup>Pantulan diukur pada 654 nm, [Al(III)] =  $1.85 \times 10^{-4}$  molL<sup>-1</sup>, pH = 6.0

120 mg pula tidak menyumbang kepada peningkatan bacaan pantulan kerana kuantiti Aliquat 336 yang terdapat di dalam manik PIMs terpegun adalah berlebihan daripada yang diperlukan bagi proses pertukaran ion berlaku pada tahap optimum.

Seperti yang diketahui, kuantiti reagen terpegun di dalam sensor kimia optik amat mempengaruhi prestasi sensor tersebut. Menurut McDonagh et al. (2008), kuantiti reagen terpegun dan teknik pemegunannya ke dalam sensor kimia optik amat mempengaruhi kepekaan dan kepilihan sensor kimia optik, terutama biosensor optik. Dalam kajian ini, keputusan yang sama telah dicerap. Didapati kuantiti awal ESR bagi tujuan pemegunan amat mempengaruhi rangsangan sensor Al(III) optik yang dibina. Rajah 3 menunjukkan rangsangan sensor terhadap Al(III) meningkat sehingga kepekatan awal ESR mencapai  $8.00 \times 10^{-4}$  molL<sup>-1</sup>. Apabila kepekatan ESR ditingkatkan lagi, diperhatikan rangsangan sensor tidak mengalami sebarang perubahan. Oleh itu, kepekatan ESR  $8.00 \times 10^{-4}$  molL<sup>-1</sup> telah dipilih bagi proses pemegunan reagen di dalam manik PIMs terpegun.

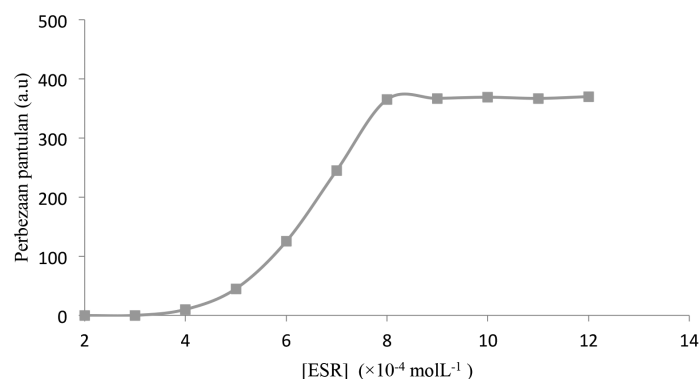
#### KESAN pH

Perubahan pantulan sensor menggunakan manik PIMs terpegun terhadap perubahan nilai pH pada panjang

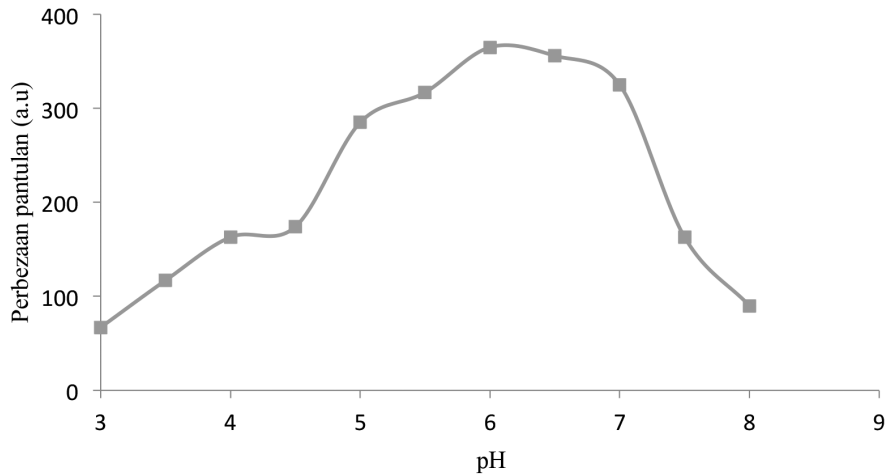
gelombang 676 nm turut dikaji. Kesan perubahan nilai pH terhadap rangsangan sensor pada kepekatan Al(III)  $1.85 \times 10^{-4}$  molL<sup>-1</sup> dijalankan dengan mengukur pantulan sensor pada julat pH3.0-8.0. Keputusan kajian menunjukkan bahawa pantulan maksimum sensor berlaku pada nilai pH6.0 (Rajah 4). Diperhatikan nilai pH berlakunya pantulan maksimum sensor Al(III) optik ini adalah sama seperti nilai pH berlakunya pantulan maksimum sensor Al(III) optik yang telah dibina Musa dan Narayanaswamy (1995). Pemerhatian ini membuktikan bahawa teknik pemegunan reagen dan prinsip pengesanan yang digunakan tidak memberi sebarang kesan terhadap julat pH berlakunya tindak balas antara ion Al(III) dengan ESR. Perkara ini berlaku kerana ion Al(III) di dalam larutan masih boleh menembusi fasa manik (mengandungi ESR terpegun) untuk membentuk kompleks ligan-logam sama seperti di dalam keadaan membran. Oleh itu, pH6.0 telah dipilih sebagai nilai pH tindak balas bagi kajian seterusnya.

#### MASA RANGSANGAN KEADAAN MANTAP

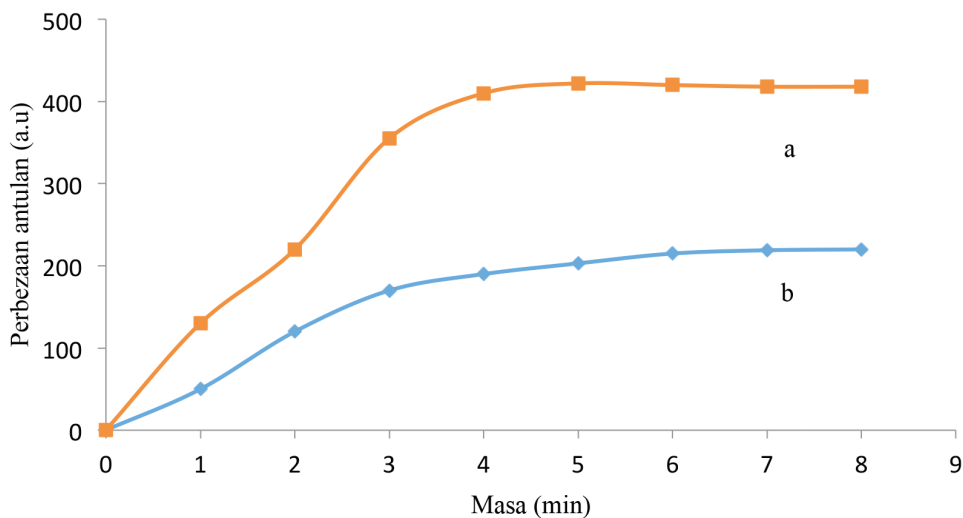
Keputusan uji kaji menunjukkan bahawa masa rangsangan keadaan mantap bagi Al(III) berkepekatan rendah adalah lebih lama berbanding kepekatan yang tinggi (Rajah 5). Bagi Al(III) berkepekatan  $1.85 \times 10^{-4}$  molL<sup>-1</sup>, masa rangsangan



RAJAH 3. Kesan kepekatan awal ESR semasa proses pemegunan di atas manik PVC terhadap rangsangan sensor apabila ditindak balas dengan Al(III). Keadaan eksperimen: [Al(III)] =  $1.85 \times 10^{-4}$  molL<sup>-1</sup>, pH6.0



RAJAH 4. Kesan pH terhadap rangsangan sensor apabila ditindak balas dengan Al(III). Keadaan eksperimen:  $[Al(III)] = 1.85 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$



RAJAH 5. Masa rangsangan keadaan mantap untuk sensor terhadap kepekatan Al(III) yang berbeza iaitu (a)  $1.85 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  dan (b)  $7.41 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$

mantap yang diperoleh adalah selepas 4 min tindak balas manakala bagi Al(III) berkepekatan  $7.41 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ , masa rangsangan mantap yang dicerap adalah selepas 6 min tindak balas. Oleh kerana masa rangsangan keadaan mantap bagi tindak balas sensor ini agak lama, penentuan masa rangsangan berasaskan kaedah kinetik telah digunakan. Berdasarkan keputusan yang diperoleh, masa pengukuran pantulan sensor yang dipilih adalah selepas 3 min masa rangsangan tindak balas. Pemilihan masa selepas 3 min ini dibuat kerana keamatan pantulan pada ketika ini sudah cukup untuk memberi perbezaan yang ketara pada kepekatan analit yang dikaji.

#### KESTABILAN FOTO REAGEN ESR TERPEGUN DALAM PIMs

Janata et al. (1998) di dalam ulasannya menyatakan bahawa sifat kestabilan foto sesuatu reagen terpegun bagi aplikasi sensor kimia penting kerana ia turut mempengaruhi

kepekakan sensor, terutamanya jika sensor tersebut ingin digunakan berulang kali. Oleh itu, kajian kesan kestabilan foto manik PIMs terpegun dilakukan dengan merekodkan bacaan pantulan PIMs yang ditindak balas dengan Al(III) berkepekatan  $1.85 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  untuk tempoh 14 hari. Keputusan yang diperoleh menunjukkan manik PIMs terpegun yang digunakan dalam kajian ini adalah stabil secara foto kerana tiada penurunan nilai pantulan yang ketara diperhatikan dengan nilai RSD yang diperoleh ialah 2.10%.

Kestabilan foto manik PIMs terpegun yang digunakan dalam kajian ini disumbang oleh penggunaan pemplastik untuk memerangkap reagen ESR. Didapati pemplastik yang digunakan iaitu DOP berupaya untuk memerangkap ESR dan seterusnya menjadikan manik PIMs terpegun mempunyai ketahanan fizikal yang memuaskan. Selain daripada itu, penggunaan DOP turut berupaya mengubah sifat kimia penyokong PVC. Menurut Gibbons dan Kusy

(1996), penggunaan pemplastik terhadap penyokong PVC akan menyebabkan sifat dielektrik PVC tersebut berubah dan ia berfungsi mengurangkan rintangan cas elektrik yang ada pada PVC. Pengurangan cas rintangan elektrik ini seterusnya akan memudahkan reagen untuk terpegun dengan lebih kuat dan seterusnya akan menghasilkan sensor yang mempunyai kestabilan foto yang tinggi.

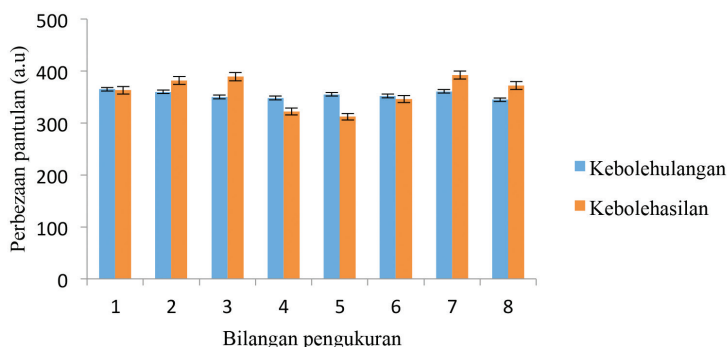
#### KEBOLEHULANGAN DAN KEBOLEHASILAN

Rajah 6 menunjukkan keputusan kajian kebolehulangan dan kebolehasilan sensor. Nilai sisihan piawai relatif (RSD) yang dikira bagi ujian kebolehulangan dan kebolehasilan sensor ini masing-masing ialah 1.97 dan 8.44%. Nilai RSD yang rendah bagi kebolehulangan membuktikan bahawa sensor yang dibina ini boleh memberikan bacaan yang konsisten (Wolfbeis 1991). Namun begitu, nilai RSD bagi ujian kebolehasilan sensor menggunakan manik PIMs terpegun ini sedikit tinggi. Nilai kebolehasilan yang sedikit tinggi bagi sensor ini sebenarnya disumbang oleh struktur sensor itu sendiri. Pemerhatian ini turut disokong oleh Alabbas et al. (1996) dalam kajiannya berkaitan faktor yang mempengaruhi prestasi sensor pH optik. Menurut beliau, sensor kimia optik yang menggunakan

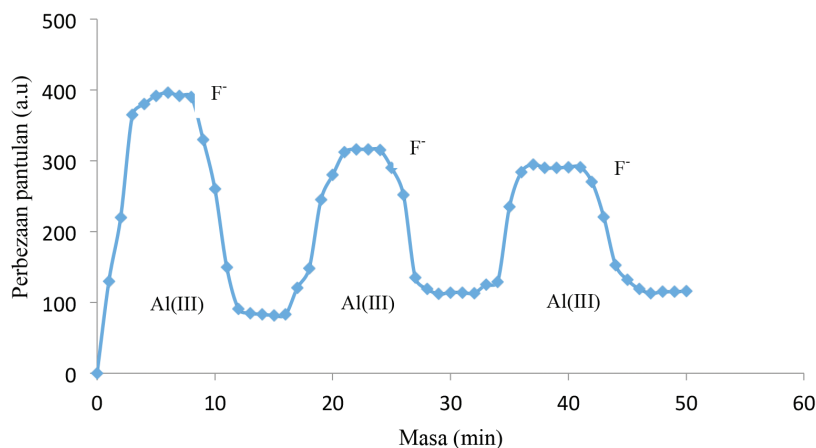
manik sebagai bahan sensor akan menghasilkan variasi kebolehulangan dan kebolehasilan yang lebih tinggi berbanding dengan sensor yang menggunakan membran. Ini kerana, posisi manik-manik tersebut boleh berubah-ubah kedudukannya apabila uji kaji dijalankan. Manakala bagi membran, posisi sensor tidak banyak berubah.

#### PENJANAAN SEMULA

Ujian penjanaan semula rangsangan sensor Al(III) optik menggunakan manik PIMs terpegun dijalankan dengan mendedahkan sensor kepada larutan larutan  $F^-$  berkepekatan  $0.5 \text{ molL}^{-1}$ . Keputusan yang diperoleh dalam kajian ini menunjukkan larutan  $F^-$  tidak berupaya untuk menjana semula sensor Al(III), iaitu dengan mendorong sensor mencapai kembali rangsangan garis dasarnya (Rajah 7). Selain daripada itu, sedikit pelunturan reagen ESR turut dicerap selepas sensor dijana sebanyak tiga kali. Didapati larutan sampel berubah warna daripada larutan tidak berwarna bertukar menjadi sedikit kebiruan. Perkara ini berlaku mungkin disebabkan oleh teknik pemegungan yang digunakan dalam kajian ini. Dalam kajian ini, reagen ESR dipegunkan terus kepada manik PVC dengan menggunakan pemplastik DOP untuk menghasilkan manik PIMs terpegun.



RAJAH 6. Kajian kebolehulangan dan kebolehasilan sensor terhadap Al(III) berkepekatan  $1.85 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$



RAJAH 7. Rangsangan pantulan sensor pada panjang gelombang 676 nm apabila dijana semula dengan larutan  $F^- 0.5 \text{ molL}^{-1}$

Oleh kerana ESR hanya dipegunkan kepada manik PVC dan bukannya di dalam PVC, berkemungkinan DOP tidak berupaya untuk memerangkap ESR dengan kuat kerana tiada sokongan tambahan daripada jalinan polimer PVC (Gruenwald 1993). Namun, sensor Al(III) optik ini masih boleh digunakan sebagai sensor pakai buang.

#### KESAN GANGGUAN ION

Bagi mengkaji sifat kepilihan sensor, beberapa jenis ion pengganggu telah ditambah kepada larutan Al(III) berkepekatan  $1.85 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  bagi mengkaji kesan gangguan ion terhadap prestasi sensor. Keputusan kajian membuktikan masih terdapat beberapa ligan dan ion yang boleh menghasilkan gangguan kepada sensor tersebut (Jadual 2). Didapati EDTA dan  $\text{PO}_4^{2-}$  memberikan sedikit gangguan kepada sifat kepilihan sensor. Namun gangguan ini boleh diatasi dengan menggunakan agen penopeng Be(II) (Kara et al. 2007) atau melakukan proses pemisahan dan pra-kepekatan terhadap sampel air seperti yang dicadangkan oleh Luo dan Bi (2003) serta Tabrizi (2007) sebelum uji kaji dijalankan.

Gangguan daripada kation pula hanya disumbang melalui kehadiran ion Cu(II), Fe(III) dan Zn(II). Kesan gangguan ini sememangnya sudah dijangkakan kerana ESR berupaya membentuk kompleks yang stabil dengan semua kation tersebut (Marczenko 1986). Namun, gangguan daripada semua ion pengganggu ini boleh diatasi dengan menggunakan 2-metil-8-hidroksikuinolin (kuinaldin) untuk merawat sampel air sebelum uji kaji dijalankan (Kazi et al. 2009). Semua kation ini akan membentuk kompleks dengan kuinaldin kecuali ion Al(III). Menurut Kazi et al. (2009) lagi, kuinaldin tidak berupaya untuk membentuk kompleks dengan ion Al(III) disebabkan oleh kesan sterik yang dihasilkan oleh kumpulan metil yang hadir pada gegelang aromatiknya. Kumpulan metil pada gegelang aromatik kuinaldin lebih cenderung untuk membentuk kompleks dengan ion dwivalen berbanding dengan ion trivalen. Manakala gangguan daripada kation lain adalah rendah dan tidak menghasilkan gangguan yang ketara walaupun hadir pada nisbah kepekatan yang lebih tinggi daripada ion Al(III).

JADUAL 2. Kesan gangguan ion terhadap prestasi rangsangan pantulan sensor

| Ion                | Nisbah mol<br>(Al(III):ion) | Pantulan     | Ralat relatif (%) |
|--------------------|-----------------------------|--------------|-------------------|
| EDTA               | 1:1                         | $\pm 442.56$ | - 30.85           |
|                    | 1:5                         | $\pm 421.12$ | - 34.20           |
| F                  | 1:1                         | $\pm 513.28$ | - 19.80           |
|                    | 1:5                         | $\pm 483.20$ | - 24.50           |
| $\text{PO}_4^{2-}$ | 1:1                         | $\pm 452.80$ | - 29.25           |
|                    | 1:5                         | $\pm 383.23$ | - 40.12           |
| Be(II)             | 1:1                         | $\pm 660.15$ | + 3.15            |
|                    | 1:5                         | $\pm 692.48$ | + 8.20            |
| Ca(II)             | 1:1                         | $\pm 662.53$ | + 3.52            |
|                    | 1:5                         | $\pm 677.12$ | + 5.80            |
| Cd(II)             | 1:1                         | $\pm 666.88$ | + 1.42            |
|                    | 1:5                         | $\pm 659.84$ | + 3.10            |
| Co(III)            | 1:1                         | $\pm 657.92$ | + 2.80            |
|                    | 1:5                         | $\pm 664.96$ | + 3.90            |
| Cu(II)             | 1:1                         | $\pm 720.77$ | + 12.62           |
|                    | 1:5                         | $\pm 813.44$ | + 27.10           |
| Fe(II)             | 1:1                         | $\pm 667.52$ | + 4.30            |
|                    | 1:5                         | $\pm 679.36$ | + 6.15            |
| Fe(III)            | 1:1                         | $\pm 735.36$ | + 14.90           |
|                    | 1:5                         | $\pm 826.88$ | + 29.20           |
| Hg(II)             | 1:1                         | $\pm 655.87$ | + 2.48            |
|                    | 1:5                         | $\pm 668.16$ | + 4.40            |
| Mg(II)             | 1:1                         | $\pm 655.36$ | + 2.40            |
|                    | 1:5                         | $\pm 658.88$ | + 2.95            |
| Pb(II)             | 1:1                         | $\pm 675.07$ | + 5.48            |
|                    | 1:5                         | $\pm 679.68$ | + 6.20            |
| Zn(II)             | 1:1                         | $\pm 710.72$ | + 11.05           |
|                    | 1:5                         | $\pm 723.52$ | + 13.05           |



## JULAT DINAMIK SENSOR

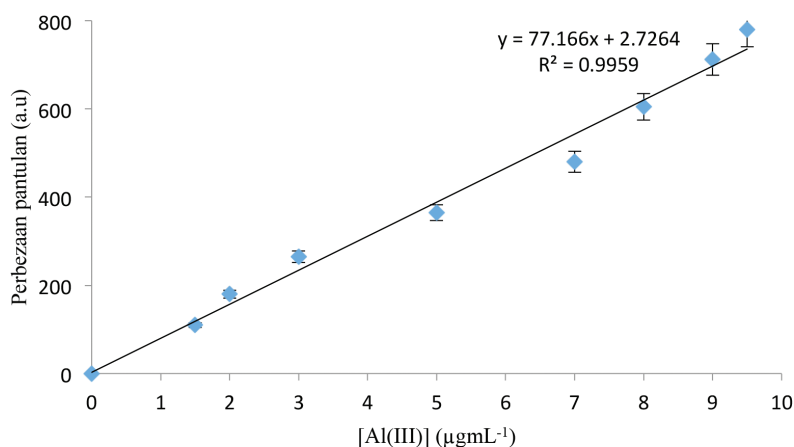
Rajah 8 menunjukkan julat dinamik sensor adalah linear dalam julat kepekatan Al(III)  $5.56 \times 10^{-5}$  -  $3.52 \times 10^{-4}$  molL<sup>-1</sup>. Manakala nilai had pengesanan terendah (LOD) yang dikira berdasarkan kepekatan yang diberikan oleh purata isyarat pengukuran keamatan pantulan reagen tanpa analit dan dicampurkan dengan tiga kali sisihan piawai bagi isyarat tersebut ialah  $3.41 \times 10^{-5}$  molL<sup>-1</sup>. Keputusan yang diperolehi menunjukkan bahawa sensor menggunakan manik PIMS terpegun yang dibina ini mempunyai julat dinamik linear yang lebih besar berbanding dengan sensor yang pernah dibangunkan oleh Musa dan Narayanaswamy (1995). Sensor Al(III) optik yang dibangunkan oleh mereka turut menggunakan ESR sebagai reagen penunjuk dan dipegun kepada penyokong kopolimer XAD-2 secara penjerapan fizikal.

Penambahan julat dinamik linear ini sebenarnya disumbang oleh penggunaan teknik pemegunan secara pemerangkapan reagen. Menurut Oehme et al. (1998), penggunaan teknik pemegunan secara pemerangkapan akan menambahkan lagi kepekaan sensor kimia optik berbanding teknik penjerapan. Ini kerana teknik pemegunan ini berupaya untuk menampung kuantiti reagen dengan lebih banyak berbanding dengan teknik pemegunan secara

penjerapan. Penambahan kuantiti reagen ESR ini seterusnya menambahkan lagi kuantiti pembentukan kompleks ligan-logam yang akhirnya akan meningkatkan kepekaan sensor Al(III) optik ini. Sebagai tambahan, Buhlmann et al. (1998) turut menyatakan bahawa kepekaan sebuah sensor elektrokimia atau optik sedikit sebanyak turut dipengaruhi oleh pemplastik yang digunakan. Menurut mereka, pemplastik bukan sahaja memberikan kekuatan mekanik kepada bahan penyokong, malah ia turut berfungsi membantu pergerakan ion logam daripada fasa akueus ke fasa membran. Jadi boleh dinyatakan bahawa kepekaan sensor Al(III) optik ini turut dibantu oleh pemplastik yang digunakan iaitu DOP.

## APLIKASI SENSOR UNTUK VALIDASI AL(III) DALAM SAMPEL AIR SEMULA JADI

Sensor Al(III) optik yang dibina akhir sekali diuji prestasinya dengan menggunakannya dalam penentuan Al(III) dalam sampel air semula jadi. Keputusan ujian perolehan semula Al(III) oleh sensor optik yang dibina ditunjukkan dalam Jadual 3. Bagi sampel air tasik Presint 18 dan tasik Presint 2 Putrajaya serta air Sungai Semenyih, purata peratus perolehan semula masing-masing adalah 96.25%, 107.38% dan 102.40%. Keputusan daripada



RAJAH 8. Julat dinamik Al(III) yang memberikan rangsangan sensor yang linear pada panjang gelombang 676 nm dan pH6.0

JADUAL 3. Prestasi rangsangan sensor terhadap sampel air semula jadi yang ditambah dengan Al(III)

| Sampel                      | Al(III) ditambah (µgmL <sup>-1</sup> ) | Al(III) yang diperolehi AAS (µgmL <sup>-1</sup> ) (n= 3) | Al(III) yang diperolehi sensor (µgmL <sup>-1</sup> ) (n= 3) | Perolehan semula (%) (n= 3) |
|-----------------------------|--|--|---|-----------------------------|
| Tasik Presint 18, Putrajaya | -<br>2.0                               | 0.24 ± 0.03<br>-   | -<br>2.16 ± 0.21  | -<br>96.25                  |
| Tasik Presint 2, Putrajaya  | -<br>5.0                               | 0.29 ± 0.05<br>-   | -<br>5.68 ± 0.49  | -<br>107.38                 |
| Sungai Semenyih             | -<br>10.0                              | 0.45 ± 0.03<br>-   | -<br>10.70 ± 0.75   | -<br>102.40                 |

jadual tersebut turut menunjukkan peratus perolehan semula bagi semua sampel berada dalam julat 96-108% dalam penentuan sampel air semula jadi. Keputusan yang diperoleh membuktikan bahawa sensor berupaya untuk digunakan bagi penentuan Al(III) dalam sampel sebenar.

#### KESIMPULAN

Dapat dirumuskan bahawa sensor Al(III) optik berasaskan prinsip pengukuran pantulan boleh dibina dengan menggunakan manik PIMs terpegun. Jisim optimum manik PIMs terpegun yang dibina ialah pada jisim PVC 1000 mg, Aliquat 336 sebanyak 120 mg dan DOP 240 mg. Manakala kepekatan optimum ESR yang diperoleh ialah pada nilai  $8.00 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ . Masa rangsangan sensor yang ditetapkan selepas 3 min dengan nilai pH optimum diperoleh pada nilai pH 6.0. Sensor yang menggunakan manik PIMs terpegun ini menunjukkan rangsangan yang lebih tinggi berbanding dengan sensor yang tidak menggunakan PIMs. Sensor ini berjaya menghasilkan rangsangan linear terhadap kepekatan Al(III) dalam julat  $5.56 \times 10^{-5} - 3.52 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  dengan nilai LOD yang dikira ialah  $3.41 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ . Rangsangan sensor terhadap ion Al(III) hanya diganggu oleh kehadiran EDTA, Cu(II) dan Fe(III) pada nisbah molar yang tinggi sahaja. Kajian validasi prestasi sensor menunjukkan peratus perolehan semula sensor adalah dalam julat 96-107% dalam penentuan sampel air semula jadi dan ia membuktikan sensor ini sesuai digunakan bagi aplikasi penentuan ion Al(III) di dalam sampel sebenar.

#### PENGHARGAAN

Penyelidik ingin mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Pengajian Tinggi Malaysia (FRGS 1/2011/ST/USIM/01/1) dan Universiti Sains Islam Malaysia (PPP/FST-05-12711) atas bantuan kewangan dan fasiliti yang disediakan.

#### RUJUKAN

- Alabbas, S.H., Ashworth, D.C., Bezzaa, B., Momin, S.A. & Narayanaswamy, R. 1996. Factors affecting the response time of an optical-fibre reflectance pH sensor. *Sens. Actuators A* 51: 129-134.
- Bakker, E., Buhlmann, P. & Pretsch, I. 1997. Carrier based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1: General characteristics. *Chem. Rev.* 97: 3083-3132.
- Buhlmann, P., Pretsch, E. & Bakker, E. 1998. Carrier-based ion selective electrodes and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors. *Chem. Rev.* 98: 1593-1687.
- Faiz Bukhari Mohd Suah, Musa Ahmad & Mohd Nasir Taib. 2003. Optimisation of the range of an optical fibre pH sensor using feed-forward artificial neural network. *Sens. Actuators B* 90: 175-181.
- Fontas, C., Tayeb, R., Tingry, S., Hidalgo, M. & Seta, P. 2005. Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM). *J. Membr. Sci.* 263: 96-102.
- Gibbons, W.S. & Kusy, R.P. 1996. Effects of plasticization on the dielectric properties of poly(vinyl chloride) membranes. *Thermochim. Acta* 284: 21-45.
- Gruenwald, G. 1993. *Plastics. How Structure Determines Properties*. Berlin: Hanser Publishers.
- Janata, J., Josowicz, M., Vanysek, P. & DeVaney, D.M. 1998. Chemical sensors. *Anal. Chem.* 70: 179R-208R.
- Kara, D., Fisher, A. & Hill, S.J. 2007. The sensitive and selective determination of aluminium by spectrofluorimetric detection after complexation with N-o-vanillidine-2-amino-p-cresol. *J. Environ. Monit.* 9: 994-1000.
- Kazi, T.G., Khan, S.B., Baig, J.A., Kolachi, N.F., Afridi, H.I., Kandhro, G.A., Kumar, S. & Shah, A.Q. 2009. Separation and preconcentration of aluminum in parenteral solutions and bottled mineral water using different analytical techniques. *J. Hazard. Mater.* 172: 780-785.
- Levin, G. & Bromberg, L. 1993. Gelled membrane composed of dioctyldithiocarbamate substituted on poly(vinylchloride) and di (2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid. *J. Appl. Polym. Sci.* 48: 335-341.
- Luo, M.B. & Bi, S.P. 2003. Solid phase extraction-spectrophotometric determination of dissolved aluminum in soil extracts and ground waters. *J. Inorg. Biochem.* 97: 173-178.
- Marczenko, Z. 1986. *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*. Chichester: Ellis Horwood Limited.
- McDonagh, C., Burke, C.S. & MacCraith, B.D. 2008. Optical chemical sensors. *Chem. Rev.* 108: 400-422.
- Musa Ahmad & Narayanaswamy, R. 2002. Optical fibre Al(III) sensor based on solid surface fluorescence measurement. *Sens. Actuators B* 81: 259-266.
- Musa Ahmad & Narayanaswamy, R. 1995. A flow-cell optosensor for monitoring aluminium(III) based on immobilised eriochrome cyanine R (ECR) and reflectance spectrophotometry. *Sci. Tot. Environ.* 163: 221-227.
- Oehme, I., Prattes, S., Wolfbeis, O.S. & Mohr, G.J. 1998. The effect of polymeric supports and methods of immobilization on the performance of an optical copper(II)-sensitive membrane based on colourimetric reagent Zincon. *Talanta* 47: 595-604.
- Perez, M.D.L.A., Marin, L.P., Quintana, J.C. & Yazdani-Pedram, M. 2003. Influence of different plasticizers on the response of chemical sensors based on polymeric membranes for nitrate ion determination. *Sens. Actuators B* 89: 262-268.
- Preininger, C. & Mohr, G.J. 1997. Fluorosensors for ammonia using rhodamines immobilized in plasticized poly(vinyl chloride) and in sol-gel; a comparative study. *Anal. Chim. Acta* 342: 207-213.
- Rosen, M.J. 2004. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Edisi ke-3. Hoboken: Wiley.
- Seitz, W.R. 1988. Chemical sensors based on immobilized indicators and fiber optics. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 19: 135-153.
- Sodaye, S., Scindia, Y.M., Pandey, A.K. & Reddy, A.V.R. 2007a. Studies on the optimisation of optical response of scintillating optodes. *Sens. Actuators B* 123: 50-58.
- Tabrizi, A.B. 2007. Cloud point extraction and spectrofluorimetric determination of aluminium and zinc in foodstuffs and water samples. *Food Chem.* 100: 1698-1703.
- Wauer, G., Heckemann, H.J. & Koschel, R. 2004. Analysis of toxic aluminium species in natural waters. *Microchim. Acta* 146: 149-154.

Wolfbeis, O.S. 2005. Materials for fluorescence-based optical chemical sensors. *J. Mater. Chem.* 15: 2657-2669.

Wolfbeis, O.S. 1991. *Fiber Optic Chemical Sensor and Biosensor*. Jil. 1 & 2. Boca Raton: CRC Press.

Faiz Bukhari Mohd Suah\*  
Pusat Pengajian Sains Kimia  
Universiti Sains Malaysia  
11800 Minden, Pulau Pinang  
Malaysia

Faiz Bukhari Mohd Suah\*, Musa Ahmad & Lee Yoke Heng  
Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan  
Fakulti Sains dan Teknologi  
Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600 Bangi, Selangor Darul Ehsan  
Malaysia

Musa Ahmad  
Fakulti Sains dan Teknologi  
Universiti Sains Islam Malaysia  
Bandar Baru Nilai,  
71800 Nilai, Negeri Sembilan Darul Khusus  
Malaysia

\*Pengarang untuk surat-menyurat; email: fsuah@usm.my

Diserahkan: 1 Februari 2014

Diterima: 5 April 2016