

Kesan Penambahan Surfaktan Tak-Ionik kepada Kompleks Al(III)-Morin dalam Penentuan Aluminium (III) Akues secara Spektrofotometri

(Effect of Addition of Non-Ionic Surfactant to the Al(III)-Morin Complex in Spectrophotometry Determination of Aqueous Aluminium(III))

FAIZ BUKHARI MOHD SUAH*, MUSA AHMAD & LEE YOON HENG

ABSTRAK

Dalam kajian ini, kesan surfaktan tak-ionik terhadap kompleks Al(III)-morin telah dijalankan. Surfaktan tak-ionik didapati telah meningkatkan bacaan serapan kompleks Al(III)-morin. Penambahan triton X-100 kepada kompleks Al(III)-morin telah membolehkan penentuan ion Al(III) dalam kuantiti submikrogram pada pH4.00 dijalankan. Bacaan serapan maksimum adalah pada 425 nm dengan serapan molar, ϵ , $9.31 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Grafkalibrasi bagi penentuan ion Al(III) adalah linear daripada 0.03 hingga 2.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ dengan had pengesanan 0.015 $\mu\text{g mL}^{-1}$ telah diperolehi dalam kajian ini. Sisihan ralat relatif (r.s.d) ialah 2.2% bagi kepekatan Al(III) 1.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Kesan penambahan ion lain terhadap kompleks Al(III)-morin turut dijalankan dan didapati ion Cu(II), Zn(II) dan Pb(II) memberi gangguan yang lebih berbanding ion-ion lain.

Kata kunci: Interaksi kompleks logam-surfaktan; morin; penentuan aluminium; surfaktan tak-ionik; Triton X-100

ABSTRACT

The effect of surfactants on the Al(III)-morin complex have been studied. It was found that non-ionic surfactant noticeably enhances the absorbance of the Al(III)-morin complex. Determination of submicrogram quantities of Al(III) ion at pH4.00 was made possible by the addition of triton X-100. Maximum absorption was obtained at wavelength of 425 nm, with the calculated molar absorptivity, ϵ , of $9.31 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. A linear calibration curve of 0.03 to 2.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ with the detection limit of 0.015 $\mu\text{g mL}^{-1}$ was attained for determination of Al(III) ion. The calculated relative standard deviation (r.s.d) was 2.2% for Al(III) ion quantified at 1.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$. The influence of foreign ions towards the Al(III)-morin complex responses have been carried out too, with Cu(II), Zn(II) and Pb(III) were found to be the main interferences.

Keywords: Determination of aluminium; metal complex-surfactant interaction; morin; non-ionic surfactant; Triton X-100

PENGENALAN

Kebelakangan ini minat terhadap penghasilan teknik pengesanan yang sensitif, memilih, pantas dan mempunyai kebolehpercayaan yang tinggi bagi pengesanan ion Al(III) telah mendapat banyak perhatian daripada para penyelidik. Ini berpunca daripada keperluan untuk mengesan kandungan Al(III) yang sangat rendah terutama bagi tujuan klinikal dan kesihatan, biologi, keselamatan dan pemantauan alam sekitar. Antara teknik pengesanan Al(III) yang sering digunakan ialah spektrofotometri (Ahmed & Hossan 1995), spektroskopi pantulan (Ershova & Ivanov 2000), spektroskopi serapan atom dengan pengatoman elektrotermal (ETA-AAS) (Wolfson & Gracey 1987), nyalaan AAS (Sarzani et al. 1987), plasma berpasangan induktif (ICP) (Pereiro et al. 1990), ketuhar grafit dengan pengatoman elektrotermal (GF-AAS) (Narin et al. 2004) dan spektrofotometri (Carillo et al. 1991).

Walaupun pengesanan logam menggunakan teknik spektrofotometri sering menjadi pilihan para penyelidik (Rao et al. 1998), namun beberapa kekurangan masih dihadapi oleh teknik ini. Kekurangan seperti penggunaan reagen spektrofotometri bagi logam yang tidak spesifik

(mudah diganggu oleh kehadiran ion logam lain), kompleks logam yang terbentuk tidak mudah larut di dalam air (terpaksa menggunakan pelarut yang khusus) dan dalam kes-kes tertentu, Hukum Beer tidak dipatuhi walaupun nilai pH dan parameter lain dikawal dengan teliti (Goto et al. 1974). Permasalahan ini telah mendorong para penyelidik untuk mengatasinya dengan perbagai kaedah diperkenalkan seperti pensintesisan reagen yang baru (Lobinski & Marczenko 1992), percampuran dua atau lebih bagi reagen pengesanan logam (Warner & McGown 1992) dan penambahan surfaktan kepada kompleks logam-reagen (Alarfaj & El-Tohamy 2015; Diaz Garcia & Sanz-Medel 1986; Piñeiro et al. 2015).

Kaedah penambahan surfaktan kepada kompleks logam-reagen untuk membentuk kompleks ternari logam-reagen-surfaktan telah berjaya merubah sifat kimia kompleks ternari tersebut. Shokrollahi et al. (2008) melaporkan kaedah ini melibatkan proses penyatuan surfaktan kepada kompleks binari logam-reagen. Antara kelebihan kaedah ini ialah: Menghapuskan keperluan untuk menggunakan teknik ekstraksi tak akues di dalam analisis penentuan ion logam menggunakan kaedah

konvensional (Safavi et al. 2003); surfaktan mempunyai kapasitas yang tinggi untuk melarutkan kompleks logam-reagen atau reagen yang hidrofobik (Simoncic & Kert 2008); mendorong pembentukan kompleks ternari yang turut mengandung monomer surfaktan (Oter & Aydogdu 2011); meningkatkan kesensitifan pengesanan melalui penambahan serapan molar (molar absorptivity) (Azimi et al. 2016); dan berlakunya perubahan panjang gelombang bagi kompleks logam-reagen (Pramauro & Pelizzetti 1996).

Beberapa jenis surfaktan yang sering digunakan dalam penentuan logam secara spektrofotometri ialah sodium dodesilsulfat (SDS), (Fletcher & Robinson 1984) bagi logam nikel(II) dan kobalt(III), heksadesiltrimetilammonium bromida (HTAB) (Jarosz & Malat 1988) dan heksadesiltrimetilammonium klorida (HTAC) (Miyawaki & Uesugi 1985), masing-masing bagi logam ferum(III), polioksietilene(10)-nonil-fenil-eter, (PONPE 10), (Miura 1989) bagi logam Fe(II) dan polioksietilene(9.5)-t-oksitil-fenol (triton X-100), (Fu-Sheng & Fang 1983) bagi logam argentum(I).

Bagi penentuan Al(III) secara spektrofotometri pula, penggunaan beberapa reagen seperti oksin, eriokrom sianin R (ECR), krom azurol S (CAS), arsenazo I, alizarin merah S (ARS), aluminon, ferron, morin, pirokatekol jingga (PCV), timol biru, silenol oren, stilbazo, kromoksen jingga R (CVR) dan pirogallol merah (PR) telah banyak digunakan dan dilaporkan (Marczenko 1986). Menurut beliau reagen yang paling kerap digunakan bagi penentuan Al(III) ialah oksin, ECR dan CAS.

Kajian ini akan membawa kepada suatu pendekatan baru bagi pengesanan ion Al(III) secara spektrofotometri, iaitu dengan penambahan surfaktan tak-ionik kepada kompleks logam yang terbentuk. Setakat ini, penambahan surfaktan tak-ionik, triton X-100 kepada kompleks Al(III)-morin bagi tujuan penentuan ion Al(III) secara terus masih belum pernah dilaporkan.

EKSPERIMEN

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam kajian ini ialah aluminium sulfat dodekahidrat, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Merck); morin, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Fluka); polioksietilene(9.5)-t-oksitifenol (triton X-100), $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$ (Fluka); polioksietilene(20)sorbitol monolaurat (Tween 20); polioksietilene(20)sorbitol mono-oliat (Tween 80); polioksietilene(23)dodekanol (Brij 35); etanol 95% (Hmbg. Chemical). Larutan penimbal (asid asetik-sodium asetat) dari pH3.0 sehingga 7.0 disediakan berdasarkan kaedah dalam buku 'Chemist Ready Reference Handbook' (Dean 1989). Semua larutan penimbal ini disediakan pada suhu bilik iaitu 25°C. Air suling ternyahion digunakan untuk semua penyediaan larutan.

Larutan stok ion Al(III) berkepekatan 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ disediakan dengan melarutkan 0.0176 g garam $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dengan air ternyahion dalam kelalang 100 mL ditambah dengan 1.0 mL H_2SO_4 pekat dan

larutan dipenuhi ke isi padu. Larutan kerja ion Al(III) disediakan dengan melarutkan larutan stok Al(III) dengan air ternyahion kepada kepekatan yang diperlukan.

Larutan stok morin ($5.0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$) disediakan dengan melarutkan 0.1691 g $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ke dalam 85 mL 95% etanol dan larutan dilarutkan di dalam kelalang 100 mL dengan air ternyahion. Larutan kerja reagen morin disediakan dengan melarutkan larutan stok reagen morin dengan air ternyahion kepada kepekatan yang diperlukan. Manakala larutan triton X-100 dalam kajian ini disediakan dengan melarutkan triton X-100 secara terus kepada peratus kepekatan yang diperlukan.

Spektrum serapan kompleks Al(III)-morin dan Al(III)-morin-triton X-100 yang terbentuk diukur menggunakan Spektrofotometer UL-Nampak model Cary-100 (Varian) pada julat panjang gelombang 300-700 nm. Meter pH model W-500 pula digunakan untuk pengukuran pH.

Untuk mendapatkan spektra hasil tindak balas pembentukan kompleks binari antara Al(III)-morin, prosedur penyediaan larutan seperti berikut digunakan. Sampel larutan kajian yang mengandungi Al(III) sebanyak 1.0 mL dicampurkan dengan 2.0 mL larutan penimbal dan 0.5 mL morin yang berkepekatan $1.30 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$. Campuran dilarutkan dengan air ternyahion di dalam kelalang 25 mL. Nilai pH dikawal dengan penambahan larutan penimbal yang sesuai kepada campuran tersebut. Bacaan serapan bagi larutan binari ini dilakukan pada panjang gelombang 410 nm.

Bagi mendapatkan spektra hasil tindak balas pembentukan kompleks ternari antara Al(III)-morin-triton X-100, prosedur penyediaan larutan seperti berikut pula digunakan. Sampel larutan kajian yang mengandungi Al(III) sebanyak 1.0 mL dicampurkan dengan 2.0 mL larutan penimbal dan 0.5 mL morin yang berkepekatan $1.30 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ dan 3.0 mL triton X-100. Campuran disediakan di dalam kelalang 25 mL dan bacaan serapan dijalankan pada panjang gelombang 425 nm.

Kesan pH terhadap pembentukan kompleks Al(III)-morin-triton X-100 dikaji dengan mempelbagaikan pH larutan dari pH3.00-7.00. Penentuan kepekatan surfaktan yang optimum terhadap pembentukan kompleks Al(III)-morin-triton X-100 dilakukan dengan mempelbagaikan kepekatan surfaktan untuk ditindak balas dengan kompleks Al(III)-morin. Bagi kesan kepekatan reagen morin, larutan reagen morin pada julat kepekatan 1.0×10^{-6} - $1.7 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ disediakan dan ditindak balas dengan larutan ion Al(III) 1.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Kajian masa rangsangan dilakukan pada kepekatan reagen optimum dan keadaan pH optimum untuk bertindak balas dengan larutan ion Al(III) pada kepekatan 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ selama 10 min. Bagi penentuan julat kepekatan dinamik pula, satu siri kepekatan larutan Al(III) dari 0.01 - 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ disediakan dan ditindak balas dengan larutan reagen morin dan triton X-100 pada kepekatan optimum. Bagi setiap kepekatan ion Al(III) yang berada dalam julat rangsangan linear, uji kaji diulangi sebanyak tiga kali. Kajian kebolehulangan dilakukan dengan mengulangi kaedah analisis sebanyak lapan kali bagi larutan ion Al(III) pada kepekatan 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

HASIL DAN PERBINCANGAN

CIRI SPEKTRUM

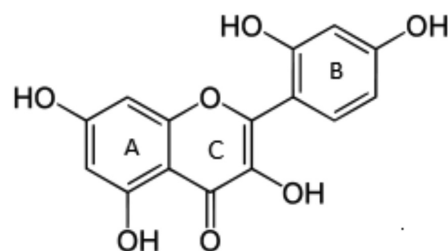
Rajah 1 menunjukkan spektrum serapan larutan ion Al(III), larutan morin, larutan kompleks Al(III)-morin dan kompleks Al(III)-morin-triton X-100 pada pH4.00 dan suhu bilik 25°C. Ion Al(III) tidak memberikan sebarang puncak serapan pada panjang gelombang 350-500 nm, manakala morin menunjukkan serapan maksimum pada panjang gelombang 390 nm, kompleks Al(III)-morin pada panjang gelombang 410 nm dan kompleks Al(III)-morin-triton X-100 pada panjang gelombang 425 nm.

Didapati dengan penambahan Al(III) kepada larutan morin, berlaku perubahan bagi spektrum serapan kompleks Al(III)-morin. Serapan larutan morin pada panjang gelombang 390 nm berubah daripada serapan merah kepada panjang gelombang 410 nm. Ini menunjukkan morin telah membentuk satu kompleks binari dengan Al(III).

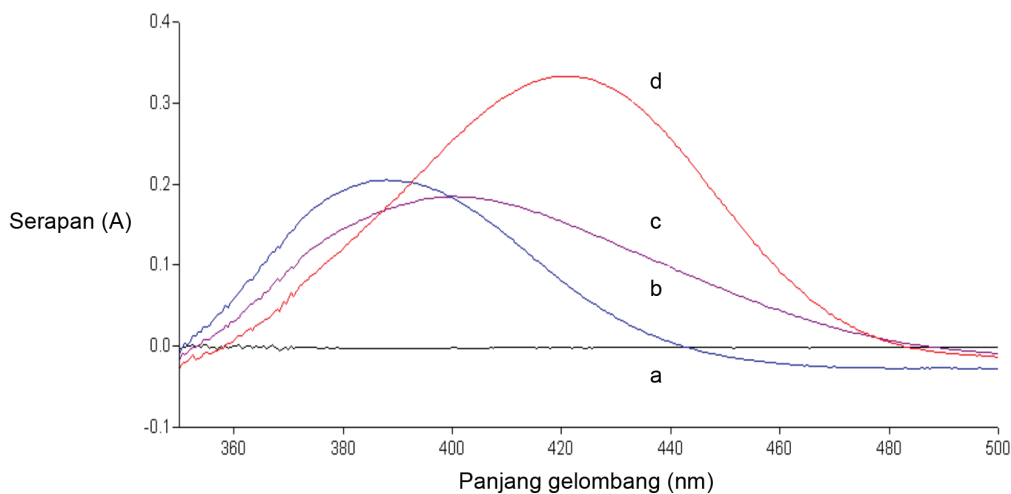
Tindak balas pembentukan kompleks ternari Al(III)-morin-triton X-100 mengambil masa selama 2 min untuk mencapai rangsangan keadaan mantap dan kompleks ini didapati stabil untuk tempoh 48 jam. Maka, bacaan serapan dilakukan selepas 2 min percampuran kompleks ternari dilakukan.

Seperti yang diketahui, morin yang mempunyai lima kumpulan hidroksil pada 2', 4', 3, 5 dan 7 (Rajah 2) tergolong daripada kumpulan flavonoid, yang mempunyai bahan polifenolik. Panhwar et al. (2010) melaporkan bahawa struktur morin (Rajah 2) terdiri daripada kumpulan benzoil dan cinnamoil, dengan A adalah gelang benzoil dan B adalah gelang cinnamoil. Spektrum serapan kumpulan flavonoid terdiri daripada dua kumpulan serapan iaitu, serapan I (pada panjang gelombang 300-400 nm) dan serapan II (biasanya pada 230-290 nm) dengan serapan I merujuk kepada cinnamoil dan serapan II merujuk kepada benzoil. Perubahan gelombang serapan kumpulan

flavonoid ini berkaitan dengan peralihan $\pi - \pi^*$ dalam gelang masing-masing (benzoil dan cinnamoil). Daripada Rajah 1, serapan maksimum diperoleh pada panjang gelombang 410 nm dan ini membuktikan bahawa tindak balas antara morin dengan Al(III) berlaku pada gelang cinnamoil. Dapat diperhatikan juga pembentukan kompleks binari telah menyebabkan berlakunya anjakan batokromik dalam gelombang serapan. Perubahan serapan merah ini adalah berpunca daripada peningkatan kesan konjugatif, kesan daripada penghasilan kompleks binari (berlakunya pembentukan ikatan kimia yang baru). Ia dapat dijelaskan bahawa interaksi antara Al(III) dan morin telah mendorong kepada pengujaan keadaan tunggal ligan untuk berubah membentuk kompleks binari yang baru. Perubahan panjang gelombang bagi serapan maksimum ini turut mengesahkan bahawa kompleks ini telah dilindungi oleh satu persekitaran mikro yang baru, bukan daripada peningkatan radiasi ultra lembayung yang diserap oleh kompleks binari tersebut (Marczenko 1986). Secara amnya, kebolehan morin untuk membentuk kompleks baharu dengan ion logam berpunca daripada kehadiran kumpulan 3-hidroksil dan 4-karbonil di dalam gegelang C (Rajah 2). Kebolehan morin ini dibuktikan dalam Rajah 1 dengan berlakunya perubahan panjang gelombang (390 nm) bagi serapan morin



RAJAH 2. Struktur morin. A dan C ialah gelang benzoil manakala B adalah gelang cinnamoil



RAJAH 1. Spektrum serapan (a) ion Al(III), (b) larutan morin, (c) larutan kompleks Al(III)-morin dan (d) kompleks Al(III)-morin-triton X-100. Uji kaji dilakukan pada pH4.00 dengan kepekatan ion Al(III) $1 \mu\text{g mL}^{-1}$, morin $1.30 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ dan triton X-100 0.5% v/v dan suhu bilik, 25°C

kepada panjang gelombang (410 nm) bagi kompleks Al(III)-morin. Keputusan ini membuktikan morin telah membentuk kompleks dengan Al(III) pada 3-hidroksil, bukan pada 5-hidroksil. Oleh itu kajian ini mencadangkan tindak balas pembentukan kompleks Al(III)-morin adalah seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 3.

Apabila triton X-100 ditambahkan kepada kompleks Al(III)-morin, suatu kompleks ternari yang baharu telah terbentuk yang mengandungi ion logam, ligan dan molekul surfaktan (kompleks Al(III)-morin-triton X-100). Pembentukan kompleks ternari ini dibuktikan dengan berlakunya perubahan panjang gelombang (perubahan serapan merah) bagi serapan maksimum iaitu daripada 410 nm kepada 425 nm. Fenomena ini berlaku kerana penambahan surfaktan tak-ionik (triton X-100) kepada kompleks binari ion logam-ligan telah menyebabkan berlakunya pelarutan tambahan di dalam atau di antara permukaan kompleks binari dengan surfaktan. Kesan pelarutan tambahan ini mendorong tindak balas antara kompleks Al(III)-morin dengan triton X-100 berlaku dengan lebih pantas dan tanpa banyak gangguan daripada persekitaran luar kompleks tersebut seperti kehadiran bendasing dan ion lain.

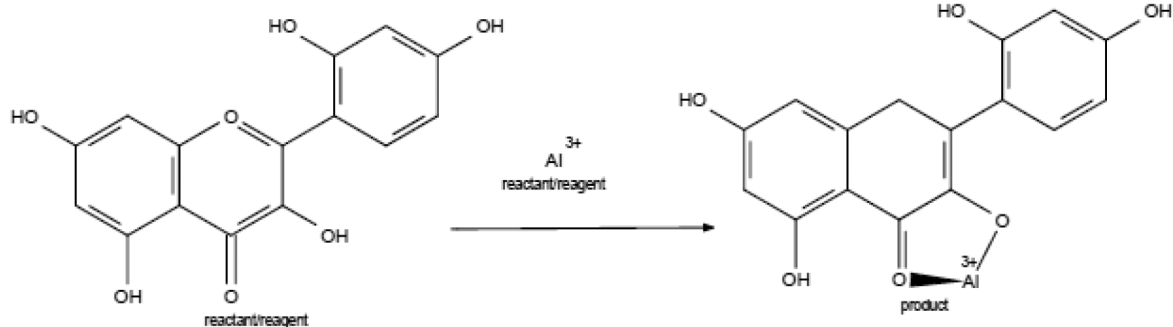
Penambahan triton X-100 ini sebenarnya turut menghasilkan suatu persekitaran mikro bagi kompleks Al(III)-morin yang melindunginya daripada persekitaran luar. Dengan adanya persekitaran mikro ini, akan berlaku pengujian keadaan tunggal yang lebih tinggi bagi kompleks tersebut yang seterusnya mendorong kepada perubahan serapan merah. Triton X-100 berupaya untuk menyediakan suatu persekitaran mikro yang hidrofobik di antara morin dan Al(III) yang seterusnya meningkatkan sifat keterlarutan kompleks morin-Al(III) yang terbentuk. Persekitaran mikro bagi kompleks morin-Al(III) terbentuk apabila gegelang cinnamoil morin bertindak balas dengan polioksietilen fenil eter triton X-100 (Petcu et al. 2016). Bahagian morin yang tidak berkutub terletak di dalam kawasan hidrofobik misel, manakala bahagian berkutub terletak di dalam kawasan hidrofilik (bahagian kepala

misel). Triton X-100 berupaya mengubah persekitaran mikro kompleks morin-Al(III) daripada segi keterlarutan dan kutuban mikro kompleks tersebut. Persekitaran mikro ini akan membolehkan tindak balas antara morin dan Al(III) berlaku tanpa gangguan ion luar. Kesan daripada tindak balas yang berterusan di antara morin dan Al(III) ini menyebabkan penyahprotonan kumpulan OH daripada morin berlaku dengan pantas dan seterusnya menyumbang kepada berlakunya perubahan serapan merah dalam kajian ini.

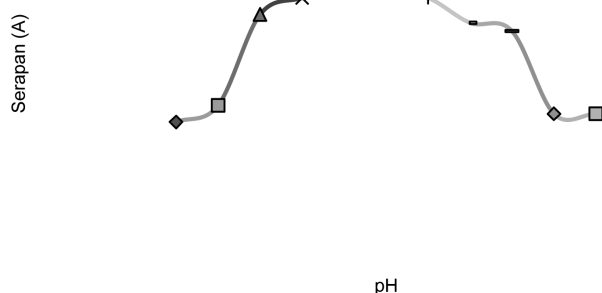
Peningkatan bacaan serapan sebanyak dua kali ganda telah diperoleh kesan daripada tindak balas kompleks ternari tersebut. Hal ini dibuktikan dengan berlakunya penambahan serapan molar, ϵ , $4.73 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ bagi kompleks binari Al(III)-morin kepada $9.31 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ bagi kompleks ternari Al(III)-morin-triton X-100. Maka dapat dilihat bahawa kepekaan bagi penentuan ion Al(III) menggunakan reagen morin dapat ditingkatkan lagi dengan penambahan surfaktan tak-ionik, triton X-100.

KESAN pH

Kesan pH terhadap perubahan serapan maksimum kompleks Al(III)-morin-triton X-100 turut dikaji. Rajah 4 menunjukkan tiada perubahan ketara diperhatikan bagi serapan kompleks ternari dalam julat pH 3.5-5.5, dengan pH 4.0 memberikan bacaan serapan maksimum. Pada nilai pH berasid kuat (≤ 3.0), bacaan serapan yang diperoleh adalah rendah disebabkan oleh kinetik tindak balas yang sangat perlahan. Manakala pada nilai pH beralkali (≥ 6.0), bacaan serapan yang didapati turut rendah. Ini kerana tindak balas hidrolisis antara ion Al(III) dengan ion hidroksida yang hadir di dalam medium beralkali mengurangkan tindak balas antara ion Al(III) dengan morin. Keputusan yang diperoleh adalah hampir sama dengan keputusan yang dilaporkan oleh Esriche et al. (1983) dan Tan dan Musa (2008). Oleh itu pH 4.0 yang disediakan daripada larutan penimbal asid asetik-sodium asetat telah dipilih sebagai nilai pH optimum bagi tujuan mencapai darjah kepekaan atau kesensitifan yang lebih tinggi.



RAJAH 3. Proses tindak balas pembentukan kompleks di antara Al(III) dengan morin



RAJAH 4. Kesan pH terhadap bacaan serapan $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ Al(III) pada keadaan optimum; morin $1.30 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$, triton X-100 0.5% v/v dan 25°C

KESAN KEKUATAN IONIK

Larutan penimbal pH4.0 (sistem penimbal asid asetik-sodium asetat) dengan pelbagai kekuatan ionik ($0.01 - 0.3 \text{ mol.L}^{-1}$) telah digunakan untuk menguji sejauh mana kekuatan ionik mempengaruhi nilai serapan kompleks ternari. Hasil menunjukkan serapan kompleks ternari tidak begitu dipengaruhi oleh kekuatan ionik di dalam julat yang dikaji. Bagi memudahkan penyediaan kajian terutamanya dalam penyediaan larutan penimbal, kekuatan ionik 0.1 mol.L^{-1} telah digunakan untuk kajian seterusnya.

KESAN TRITON X-100

Daripada kajian ini, didapati penggunaan surfaktan tak-ionik telah membolehkan berlakunya pelarutan tambahan kepada kompleks binari Al(III)-morin, seperti yang telah dibincangkan sebelum ini. Kebolehan triton X-100 melarutkan kompleks Al(III)-morin di dalam larutan akues akan turut menghapuskan keperluan untuk menggunakan teknik ekstraksi tak akues dalam analisis penentuan ion logam menggunakan kaedah konvensional (Alonso et al. 2001; Marczenko 1986). Sebagai tambahan, penjimatan masa penyediaan sampel dan penggunaan bahan kimia dapat juga dicapai dengan menggunakan surfaktan tak-ionik dalam penentuan ion Al(III) secara spektrofotometri.

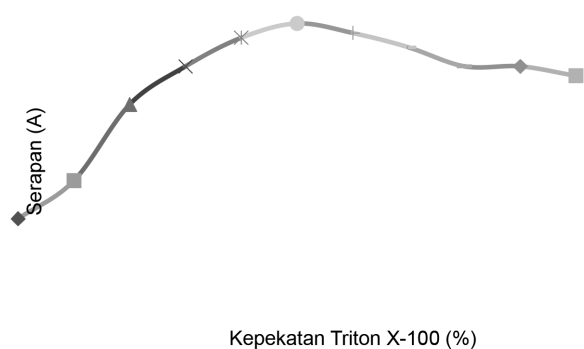
Penambahan surfaktan tak-ionik yang berbeza didapati akan menghasilkan nilai serapan yang berbeza bagi kompleks Al(III)-morin. Apabila bacaan serapan diambil pada panjang gelombang 425 nm, triton X-100 telah memberikan bacaan serapan yang tertinggi diikuti oleh Tween 20, Tween 80 dan Brij 35 (Jadual 1). Keputusan yang diperoleh adalah menarik kerana didapati jenis surfaktan tak-ionik amat mempengaruhi bacaan serapan kompleks ternari Al(III)-morin-triton X-100. Surfaktan tak-ionik yang digunakan terdiri daripada jenis yang berlainan, seperti tert-ositifenol etilen oksida (triton X-100), sorbitan ester asid lemak (Tween 20 dan Tween 80) dan etilen oksida glikol (Brij 35). Ketiga-tiga jenis surfaktan ini mempunyai struktur dan darjah hidrofobik yang berbeza (Diaz Garcia & Sanz-Medel 1986). Triton X-100 yang mempunyai ekor hidrofobik yang jauh

JADUAL 1. Perbandingan bacaan serapan maksimum kompleks Al(III)-morin dengan beberapa surfaktan tak-ionik. Eksperimen dilakukan pada pH4.00 dengan kepekatan ion Al(III) $1 \mu\text{g mL}^{-1}$, surfaktan 0.5% v/v, morin $1.30 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ dan suhu bilik, 25°C

Surfaktan	Serapan (A)
-	0.170
Tween 20	0.282
Tween 80	0.268
Brij 35	0.229
Triton X-100	0.345

lebih pendek berbanding dengan surfaktan lain dalam kajian ini, berupaya meningkatkan keupayaan hidrofobik kompleks Al(III)-morin dengan lebih tinggi. Keadaan hidrofobik yang tinggi ini membolehkan tindak balas antara Al(III) dan morin berlaku dengan lebih pantas dan tanpa gangguan luar dan seterusnya meningkatkan bacaan serapan kompleks ternari tersebut. Selain itu, peningkatan bacaan serapan kompleks turut berpunca daripada tindak balas antara gelang aromatik yang hadir di dalam kompleks Al(III)-morin dan triton X-100 (Carrion Dominguez & Cirugeda 1987). Tindak balas ini membolehkan daya tarikan van der Waals di antara cabang hidrokarbon meningkat dan turut menyumbang kepada peningkatan bacaan serapan kompleks. Oleh itu, boleh dinyatakan bahawa jenis surfaktan tak-ionik yang digunakan amat mempengaruhi bacaan serapan yang akan diperolehi.

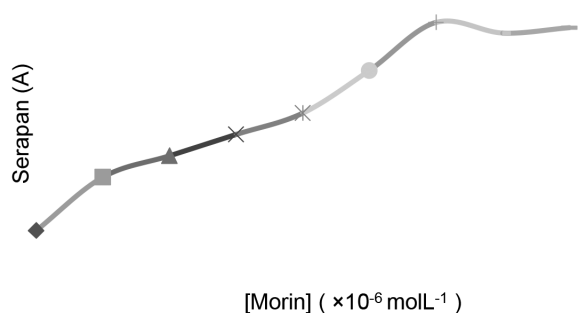
Sehubungan itu, kesan kepekatan triton X-100 terhadap penambahan nilai serapan kompleks Al(III)-morin turut dikaji. Penyelidikan dijalankan dengan menetapkan kepekatan kompleks Al(III)-morin bagi ditindakbalaskan dengan kepekatan triton X-100 yang berbeza, iaitu antara 0 dan 1.0% v/v. Didapati apabila kepekatan triton X-100 meningkat, bacaan serapan turut meningkat sehingga ia mencecah 0.5% v/v kepekatan triton X-100 (Rajah 5). Peningkatan bacaan serapan daripada 0-0.5% didorong oleh peningkatan kelikatan surfaktan yang terhasil kesan peningkatan kepekatan triton X-100 yang akhirnya maksimum pada 0.5% triton X-100. Sebenarnya, ligan dan kompleks logam saling bersaing untuk bertindak balas dengan surfaktan. Ligan biasanya hanya memerlukan kepekatan surfaktan yang rendah untuk meningkatkan bacaan serapan manakala kompleks logam memerlukan kepekatan surfaktan yang lebih tinggi. Peningkatan bacaan serapan sesuatu ligan atau kompleks hanya berlaku apabila kepekatan surfaktan yang digunakan lebih tinggi daripada nilai kepekatan misel kritikal (c.m.c) surfaktan, iaitu nilai kepekatan molekul surfaktan bergabung secara dinamik untuk membentuk agregat koloid yang dinamakan misel (Ghaedi 2007). Apabila misel telah terhasil, ia akan mendorong kepada kesan pelarutan tambahan seperti yang telah dibincangkan sebelum ini. Dapat disimpulkan bahawa triton X-100 di dalam kompleks ternari Al(III)-morin-triton X-100 berubah menjadi misel dan meningkatkan bacaan serapan kompleks pada kepekatan 0.5% triton X-100.



RAJAH 5. Kesan kepekatan surfaktan tak-ionik (triton X-100) kepada kompleks Al(III)-morin. Kepekatan Al(III) $1 \mu\text{g mL}^{-1}$, morin $1.30 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$, pH4.00 dan 25°C

KESAN KEPEKATAN MORIN

Kajian pengoptimuman terhadap kepekatan morin turut dijalankan dalam penyelidikan ini. Seperti ditunjukkan dalam Rajah 6, kepekatan morin optimum yang memberikan keamatan serapan maksimum adalah $1.30 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$. Nilai kepekatan yang diperoleh ini merupakan kepekatan morin yang mencukupi untuk membentuk kompleks dengan kehadiran triton X-100. Selain daripada itu, tidak berlaku penambahan kepada bacaan serapan kompleks ternari walaupun kepekatan morin bertambah.



RAJAH 6. Kesan kepekatan reagen morin terhadap serapan kompleks Al(III)-morin-triton X-100 pada panjang gelombang 425 nm. Kepekatan ion Al(III) ialah $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ Al(III), triton X-100 0.5% v/v dan 25°C

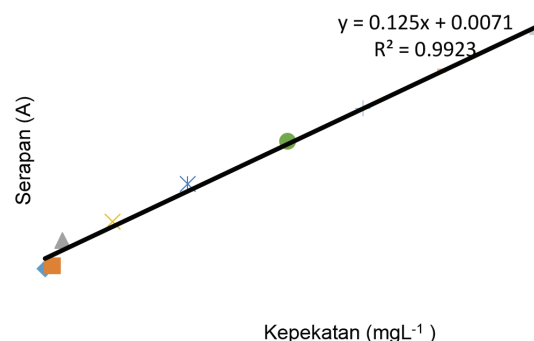
PENENTUAN STOIKIOMETRI KOMPLEKS TERNARI

Untuk menentukan stoikiometri tindak balas pembentukan kompleks ternari Al(III)-morin-triton-X 100 ini, kaedah penentuan nisbah mol digunakan dalam kajian ini. Keadaan uji kaji ditetapkan pada keadaan yang optimum (pH4.0 dan 0.5% v/v triton X-100). Manakala kepekatan morin ditetapkan pada $1.30 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$. Dalam kajian ini, hanya isi padu triton X-100 sahaja yang diubah. Keputusan menunjukkan pembentukan kompleks Al(III) dengan morin dan kehadiran triton X-100 adalah 1:3:3.

JULAT DINAMIK, HAD PENGESANAN DAN KEBOLEHULANGAN

Graf kalibrasi ditentukan dengan mempelbagaikan kepekatan Al(III) dan menetapkan parameter lain pada keadaan optimum. Hasil kajian menunjukkan graf kalibrasi (Rajah 7) memberikan rangsangan linear untuk kepekatan Al(III) pada julat kepekatan $0.03 - 2.0 \mu\text{g mL}^{-1}$, dengan had pengesanan $0.015 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Sebagai usaha untuk menentukan kebolehulangan kaedah ini untuk penentuan Al(III), sebanyak lapan ulangan kajian untuk penentuan kepekatan Al(III) $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ telah dijalankan pada keadaan optimum. Nilai sisihan ralat relatif yang diperoleh adalah 2.2%. Keputusan ini membuktikan teknik ini mempunyai kebolehulangan yang tinggi dan sesuai digunakan bagi penentuan ion Al(III).



RAJAH 7. Graf kalibrasi serapan melawan kepekatan kompleks Al(III)-morin-triton X-100 pada panjang gelombang 425 nm

KESAN GANGGUAN ION LAIN

Kesan gangguan ion pengganggu terhadap bacaan serapan kompleks ternari semasa penentuan Al(III) dilakukan dengan menambahkan ion pengganggu tersebut dengan kepekatan yang berbeza kepada $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ Al(III). Dalam kajian ini, had penerimaan bacaan serapan ditakrifkan sebagai kebolehan teknik ini untuk menghasilkan keputusan dengan ralat relatif sebanyak lima peratus apabila kepekatan ion pengganggu ditambah kepada larutan Al(III). Antara ion pengganggu yang dikaji ialah Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} dan Hg^{2+} , dengan ion ini didapati tidak memberikan gangguan bacaan serapan Al(III) walaupun ditambahkan kekekatannya sehingga $100 \mu\text{g mL}^{-1}$. Ion seperti F^- , Mg^{2+} dan Cr^{3+} didapati tidak mengganggu bacaan serapan Al(III) sehingga pada kepekatan $20 \mu\text{g mL}^{-1}$. Walau bagaimanapun, ion seperti Cu^{2+} , Pb^{2+} dan Zn^{2+} didapati mengganggu bacaan serapan Al(III) pada kepekatan $10 \mu\text{g mL}^{-1}$, sama ada meningkatkan atau menurunkan nilai bacaan serapan kompleks ternari. Namun, gangguan ion ini boleh diatasi dengan menambahkan 0.01 mol L^{-1} l-histidin bagi larutan Cu^{2+} , 0.02 mol L^{-1} tiourea bagi larutan Pb^{2+} dan 0.02 mol L^{-1} asid askorbik bagi larutan Fe^{3+} (Rao et al. 1998).

KESIMPULAN

Kesimpulannya, kebolehan surfaktan tak-ionik (triton X-100) untuk meningkatkan serapan kompleks Al(III)-morin merupakan aspek terpenting dalam kajian ini. Bacaan serapan sebanyak dua kali ganda telah diperolehi hasil pembentukan kompleks ternari yang baru. Bacaan serapan maksimum adalah pada panjang gelombang 425 nm dan pH4.00. Graf kalibrasi adalah linear daripada 0.03 hingga 2.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ dengan had pengesanan 0.015 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Sisihan ralat relatif ialah 2.2% bagi penentuan kepekatan Al(III) 1.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Kajian lanjut akan dilakukan untuk menentukan ion Al(III) dalam sampel sebenar berasaskan kaedah spektrofotometri yang dihasilkan ini.

PENGHARGAAN

Penulis ingin merakamkan setinggi-tinggi penghargaan kepada Kementerian Pengajian Tinggi Malaysia (Geran FRGS 1/2011/ST/USIM/01/1), Universiti Sains Islam Malaysia dan Universiti Sains Malaysia kerana menyumbangkan bantuan kewangan untuk menjalankan kajian ini.

RUJUKAN

- Ahmed, M.J. & Hossan, J. 1995. Spectrophotometric determination of aluminium by morin. *Talanta* 42: 1135-1142.
- Alarfaj, N.A. & El-Tohamy, F. 2015. Applications of micelle enhancement in luminescent-based analysis. *Luminescence* 30: 3-11.
- Alonso, A., Almendral, M.J., Porras, M.J., Curto, Y. & De Maria, G.C. 2001. Flow-injection solvent extraction with and without phase separation: Fluorimetric determination of aluminium in water. *Anal. Chim. Acta* 447: 211-217.
- Azimi, M., Nafissi-Varcheh, N., Mogharabi, M., Faramarzi, M.A. & Aboofazeli, R. 2016. Study of laccase activity and stability in the presence of ionic and non-ionic surfactants and the bioconversion of indole in laccase-Tx-100 system. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* 126: 69-75.
- Carillo, F., Perez, C. & Camara, C. 1991. Sensitive spectrofluorimetric determination of aluminium(III) with Eriochrome Red B. *Anal. Chim. Acta* 243: 121-125.
- Carrión Domínguez, J.L. & Cirugeda, M.D.L.G. 1987. Spectroscopic study of the aluminium/lumogallion system in the presence of non-ionic surfactants. *Anal. Chim. Acta* 198: 53-61.
- Dean, J.A. 1989. *Chemist Ready Reference Handbook*. New York: McGraw-Hill.
- Diaz Garcia, M.E. & Sanz-Medel, A. 1986. Dye-surfactant interactions: A review. *Talanta* 33: 255-264.
- Ershova, N.I. & Ivanov, V.M. 2000. Application of chromaticity characteristics for direct determination of trace aluminum with Eriochrome cyanine R by diffuse reflection spectroscopy. *Anal. Chim. Acta* 408: 145-151.
- Fletcher, P.D.I. & Robinson, B.H. 1984. The effect of organised surfactant systems on the kinetics of metal-ligand complex formation and dissociation. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 80: 2417-2437.
- Fu-Sheng, W. & Fang, Y. 1983. Spectrophotometric determination of silver with cadion 2B and triton X-100. *Talanta* 30: 190-192.
- Ghaedi, M. 2007. Elective and sensitized spectrophotometric determination of trace amounts of Ni(II) ion using α -benzyl dioxime in surfactant media. *Spectrochim. Acta A* 66: 295-301.
- Goto, K., Tamura, H., Onodera, M. & Nagayama, M. 1974. Spectrophotometric determination of aluminium with ferron and a quaternary ammonium salt. *Talanta* 21: 183-190.
- Jarosz, M. & Malat, M. 1988. Spectrophotometric study of the formation of ternary complexes of iron(III) with some triphenylmethane dyes and cationic surfactants. *Microchem. J.* 37: 268-274.
- Lobinski, R. & Marczenko, Z. 1992. Recent advances in ultraviolet-visible spectrophotometry. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 23: 55-111.
- Marczenko, Z. 1986. *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*. Chichester: Ellis Horwood Limited.
- Miura, J. 1989. Masking agents in the spectrophotometric determination of metal ions with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol and non-ionic surfactant. *Analyst* 114: 1323-1329.
- Miyawaki, M. & Uesugi, K. 1985. Highly sensitive spectrophotometric determination of micro amounts of iron with chromai blue G and cetyltrimethylammonium chloride. *Microchim. Acta I*: 135-141.
- Narin, I., Tuzen, M. & Soylak, M. 2004. Aluminium determination in environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on Amberlite XAD-1180/pyrocatechol violet chelating resin. *Talanta* 63: 411-418.
- Oter, O. & Aydogdu, S. 2011. Determination of aluminum ion with morin in a medium comprised by ionic liquid-water mixtures. *J. Fluoresc.* 21: 43-50.
- Panhwar, Q.K., Memon, S. & Bhangar, M.I. 2010. Synthesis, characterization, spectroscopic and antioxidant studies of Cu(II)-morin complex. *J. Mol. Struct.* 967: 47-53.
- Pereiro, M.R., Lopez, Diaz Garcia, M.E. & Sanz Medel, A. 1990. On-line aluminium pre-concentration and its application to the determination of the metal in dialysis concentrates by atomic spectrometric methods. *J. Anal. At. Spectrom.* 5: 15-19.
- Petcu, A.R., Rogoza, E.A., Lazar, C.A., Olteanu, N.L., Meghea, A. & Mihaly, M. 2016. Specific interactions within micelle microenvironment in different charged dye/surfactant systems. *Arab J. Chem.* 9: 9-17.
- Piñeiro, L., Mercedes, N. & Al-Soufi, W. 2015. Fluorescence emission of pyrene in surfactant solutions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 215: 1-12.
- Pramauro, E. & Pelizzetti, E. 1996. *Surfactants in Analytical Chemistry: Applications of Organized Amphiphilic Media*. New York: Elsevier.
- Rao, T.P., Reddy, M.L.P. & Pillai, A.R. 1998. Application of ternary and multicomponent complexes to spectrophotometric and spectrofluorimetric analysis of inorganics. *Talanta* 46: 765-813.
- Safavi, A., Mirzaee, M. & Abdollahi, H. 2003. Simultaneous spectrophotometric determination of iron, titanium, and aluminum by partial least-squares calibration method in micellar medium. *Anal. Lett.* 36: 699-712.
- Sarzani, C., Mentarti, E., Porta, V. & Gennro, M.C. 1987. Comparison of anion-exchange methods for preconcentration of trace aluminum. *Anal. Chem.* 59: 484-486.
- Shokrollahi, A., Ghaedi, M., Niband, M.S. & Rajabi, H.R. 2008. Selective and sensitive spectrophotometric method for determination of sub-micro-molar amounts of aluminium ion. *J. Hazard. Mater.* 151: 642-648.
- Simoncic, B. & Kert, M. 2008. Influence of the chemical structure of dyes and surfactants on their interactions in binary and ternary mixture. *Dyes & Pigments* 76: 104-112.

- Tan Ling Ling & Musa Ahmad. 2008. Penggunaan jaringan neural tiruan untuk analisis kuantitatif ion Al(III) berasaskan pengecaman corak spektrum serapan. *Sains Malaysiana* 37(1): 51-57.
- Warner, I.M. & McGown, L.B. 1992. Molecular fluorescence, phosphorescence, and chemiluminescence spectrometry. *Anal. Chem.* 64: 343R-352R.
- Wolfson, A.D. & Gracey, G.M. 1987. Matrix effects in the determination of aluminium in dialysis fluids by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analyst* 112: 1387-1389.

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

Faiz Bukhari Mohd Suah*, Musa Ahmad & Lee Yook 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: 8 April 2016