

Pendopan Filem Sol-gel dengan Fenolftalein: Potensi Penggunaan sebagai Penderia CO₂

Musa Ahmad dan Quah Ai Ling

Jabatan Kimia

Fakulti Sains Fizis dan Gunaan

Universiti Kebangsaan Malaysia

43600 Bangi, Selangor, Malaysia

Diterima 1 Ogos 1996

ABSTRAK

Filem lut sinar yang disediakan menggunakan proses sol-gel digunakan dalam kajian ini untuk pemegungan reagen fenolftalein. Dua kaedah penyalutan digunakan untuk penyediaan filem iaitu kaedah penyalutan celup dan penyalutan spin. Beberapa jenis penyokong yang digunakan adalah kertas turas, helaian asetat dan kaca slaid. Secara kualitatif, fenolftalein dalam keadaan terpegun di dapati masih mengekalkan sifat kimianya terhadap CO₂ seperti dalam keadaan bebas. Kertas turas memberikan masa rangsangan yang terlalu lama walaupun perubahan warna pada penunjuk dengan kehadiran CO₂ masih positif. Kajian morfologi menggunakan Mikroskop Imbasan Elektron juga menunjukkan filem sol-gel yang disediakan di atas kertas turas mengalami masalah keretakan yang teruk berbanding penyokong yang lain. Hasil kajian ini juga menunjukkan bahawa fenolftalin terpegun di dalam lapisan nipis sol-gel tidak terlarut resap dan memberikan rangsangan yang berbalik terhadap gas CO₂.

ABSTRACT

Transparent film prepared by using sol-gel process was used in this study for entrapment of phenolphthalein. Two coating methods were used for film preparation, i.e. dip-coating and spin-coating. The types of solid supports used in this study included filter paper, acetate sheet and slide glass. Qualitatively, phenolphthalein in the immobilised form still maintains its chemical characteristic towards CO₂ as in solution. Entrapped reagent in sol-gel film with filter paper as a supporting material was found to give the longest response time although the colour change of the reagent in the presence of CO₂ gas was still positive. A morphology study using a scanning electron microscope also indicated that sol-gel film prepared on filter paper as a support experienced more severe cracking problems than the other supports. Results obtained from this study indicate that phenolphthalein immobilised in thin film prepared via sol-gel process is non-leachable and gives reversible response towards CO₂ gas.

Kata kunci: pendopan, sol-gel, penderia CO₂, gentian optik

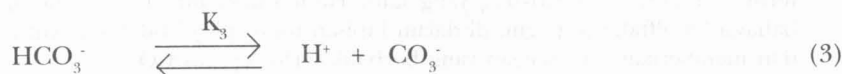
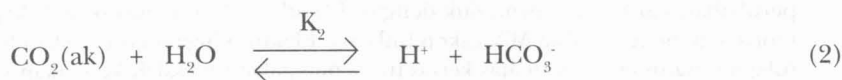
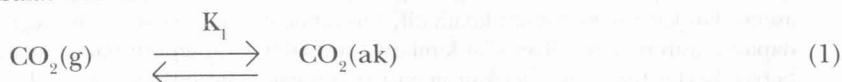
PENGENALAN

Sol-gel boleh ditakrifkan sebagai suatu proses perubahan kimia di mana larutan oksida mengalami penggelatan untuk membentuk satu rangka oksida yang koheren dan tegar (Musa 1988). Proses ini melibatkan penghasilan suatu

matriks inorganik melalui pembentukan satu ampaian koloidal (sol) dan penambahan kelikatan sol ini untuk membentuk suatu sol basah yang apabila mengalami pengeringan akan membentuk xerogel (Lev *et al.* 1995). Proses sol-gel menggunakan logam alkoksida didapati mempunyai kelebihan dari segi ketulenian yang tinggi, suhu pengoperasian yang rendah dan kehomogenan yang tinggi kerana ia berada dalam bentuk cecair (Mehrotra 1989a).

Teknik sol-gel mula dilaporkan kira-kira 150 tahun yang lalu dalam industri pengeluaran barangan seramik. Pada tahun 1846, Ebelman (Mehrotra 1989b) mendapati bahawa campuran tetraetilorthosilikat, $\text{Si}(\text{OEt})_4$ dan air akan membentuk suatu hasil monolitik yang akhirnya menjadi kaca silika jika dibiarkan beberapa lama. Walau bagaimanapun, perkembangan teknik ini pada peringkat awal hanya tertumpu kepada pengeluaran kaca pukal, kaca seramik dan campuran komposit.

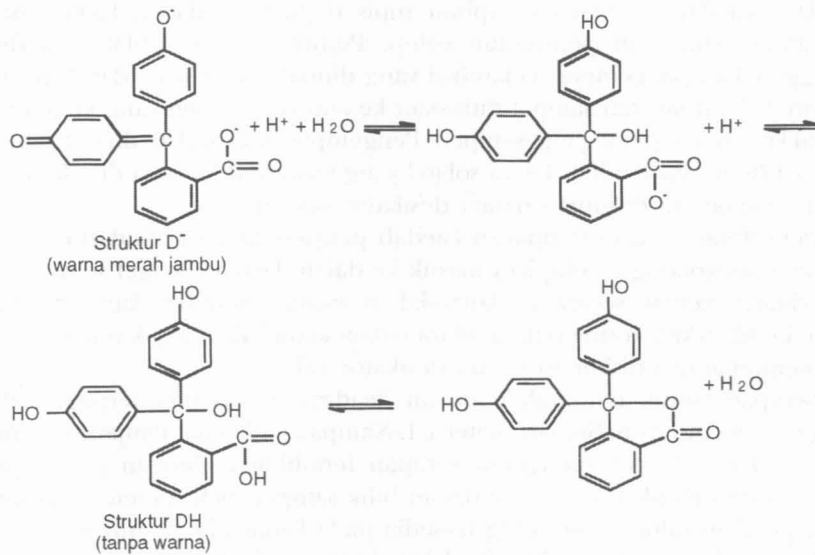
Fenolftalein bertindak balas dengan gas CO_2 melalui suatu tindak balas asid bes (Mills and Qing 1994) seperti yang digambarkan melalui langkah-langkah tindak balas berikut:



Tindak balas dalam persamaan 4 boleh ditunjukkan dengan lebih jelas oleh *Rajah 1* di mana struktur fenolftalein dalam larutan akueus berbes iaitu struktur D^- akan mengikat dengan proton yang terbebas untuk membentuk struktur DH. Keseimbangan antara gas CO_2 dengan ion H^+ merupakan asas yang digunakan dalam kajian ini untuk mengesan kehadiran gas CO_2 . Umumnya kehadiran gas CO_2 akan menyebabkan perubahan pH larutan dan perubahan ini akan dikesan oleh reagen fenolftalein terpegun. Nilai pH dan seterusnya nilai pCO_2 dapat dihubungkan melalui persamaan Henderson-Hasselbach seperti ditunjukkan dalam persamaan 5:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \{[\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2]\} \quad (5)$$

Dalam kajian ini reagen fenolftalein dipegunkan di dalam filem kaca lut sinar yang disediakan melalui proses sol-gel. Pencirian dilakukan terhadap fenolftalein terpegun ini untuk melihat kemungkinan penggunaannya sebagai fasa reagen di dalam pembinaan penderia kimia menggunakan gentian optik bagi gas CO_2 . Morfologi filem sol-gel juga dikaji menggunakan alat Mikroskop Imbasan Elektron (MIE) untuk melihat kaedah penyediaan filem yang terbaik.



Rajah 1. Perubahan keseimbangan fenolftalein dalam larutan akueus berbes dan larutan akueus berasid

EKSPERIMEN

Bahan Kimia

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penyelidikan ini digunakan secara terus tanpa melakukan sebarang proses penulenan lanjut. Air nyahion yang diperolehi daripada sistem osmosis berbalik (Elgastat Spectrum R01) digunakan dalam penyediaan semua larutan.

Kertas turas, asetat dan kaca penutup slaid yang dipotong ke saiz 1cm x 3 cm, digunakan dalam kajian ini sebagai penyokong filem sol-gel. Sebelum digunakan, semua penyokong ini direndam dalam etanol (Fluka) semalaman dan dibilas dengan air nyahion.

Peralatan

Kajian morfologi filem sol-gel dilakukan dengan menggunakan alat MIE model Phillips Siri XL30. Semua pengukuran serapan dilakukan dengan menggunakan Spektrometer Ultra Lembayung - Nampak model Shimadzu 160A.

Kaedah

Larutan sol-gel disediakan dengan mencampurkan tetraetilorthosilikat (TEOS - Aldrich), air nyahion, etanol dan mangkin dalam nisbah mol atau isipadu yang sesuai dalam bikar dan dikacau untuk menghasilkan larutan yang homogen. Untuk meminimumkan keretakan, beberapa titis surfaktan triton X-100 (Fluka) kemudiannya ditambah. Pemegunan reagen fenolftalein dilakukan dengan menambahkan sebanyak 3.49×10^{-5} mol fenolftalein (Riedel-de-Haen) kepada larutan sol-gel di atas.

Dua kaedah penyediaan lapisan nipis digunakan dalam kajian ini iaitu penyalutan spin dan penyalutan celup. Penyalutan spin dilakukan dengan menggunakan pengempar mekanikal yang diubah suai (Musa dan Ling 1996). Sebanyak 1 ml larutan sampel dititiskan ke atas penyokong yang kemudiannya diletakkan pada pemegang sampel. Pengempar mekanikal diputar pada halaju 120 putaran/minit. Filem sol-gel yang terhasil dibiarkan di udara selama 10 minit sebelum disimpan dalam desikator vakum.

Penyalutan celup merupakan kaedah penyalutan yang mudah dan murah di mana penyokong dicelupkan masuk ke dalam larutan sol-gel secara manual dan ditarik keluar secara perlahan-lahan untuk menghasilkan satu lapisan filem. Ia dibiarkan kering dalam udara dalam kedudukan tegak selama 10 minit dan kemudiannya disimpan dalam desikator vakum.

Serapan untuk fenolftalein dalam keadaan bebas dan terpegun diukur dengan menggunakan Spektrometer UL-Nampak pada julat panjang gelombang 350 - 600 nm. Untuk mengukur serapan fenolftalein dengan kehadiran gas CO₂, gas ini dilalukan masuk ke dalam bilik sampel spektrometer UL-Nampak menggunakan salur masuk yang tersedia pada kadar alir 20 ml/minit.

Kestabilan reagen fenolftalein dalam larutan sol-gel terhadap cahaya dikaji dengan mengukur serapan reagen ini secara berterusan pada panjang gelombang tunggal (555 nm) selama 17 jam pada sela masa 30 minit. Larutan sol-gel yang tidak mengandungi reagen digunakan sebagai rujukan. Kedua-dua sel rujukan dan sampel ditutup dengan ketat untuk meminimumkan kesan gangguan CO₂ daripada persekitaran.

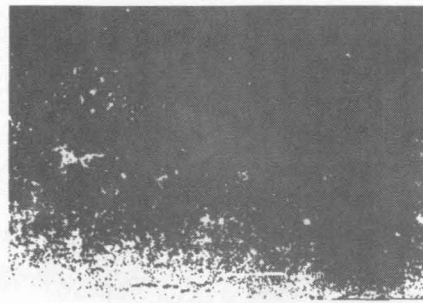
Penentuan masa rangsangan fenolftalein (bebas dan terpegun) terhadap gas CO₂ dilakukan dengan mengukur serapan fenolftalein (pada panjang gelombang 555 nm) dengan kehadiran gas CO₂ menggunakan mod kinetik pada sela 10 minit.

HASIL KAJIAN DAN PERBINCANGAN

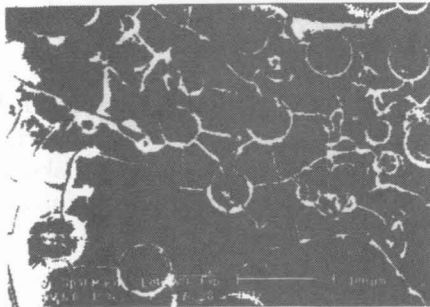
Morfologi Filem Sol-Gel: Kesan Jenis Penyokong

Perbezaan yang ketara pada morfologi filem sol-gel dapat dilihat apabila penyokong dari jenis yang berlainan digunakan. Permukaan filem sol-gel pada penyokong kaca slaid adalah paling homogen manakala filem sol-gel pada penyokong kertas turas adalah paling tidak homogen (*Plat 1*). Permukaan penyokong kaca adalah licin dan sekata, oleh itu penyebaran larutan sol-gel di atas permukaan penyokong adalah juga sekata berbanding permukaan kertas turas yang mempunyai permukaan yang tidak rata.

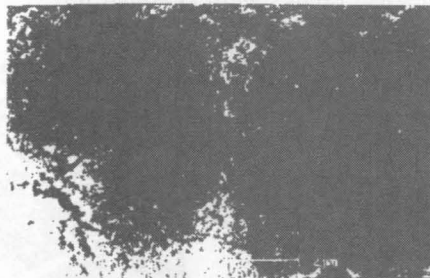
Gambar-gambar MIE juga menunjukkan bahawa filem sol-gel yang dihasilkan melalui kaedah penyalutan spin mempunyai morfologi yang lebih sekata berbanding dengan lapisan nipis sol-gel yang dihasilkan daripada penyalutan celup (*Plat 2*). Kesan ini adalah disebabkan oleh kadar rebanan larutan sol-gel pada permukaan penyokong semasa penyalutan spin adalah lebih sekata dan berlaku dalam semua arah. Penyalutan celup dipengaruhi oleh kesan tarikan graviti yang menyebabkan taburan larutan sol-gel di bahagian tengah dan



(A)



(B)



(C)

Plate 1. Morfologi film kaca sol-gel di atas penyokong kaca slaid (A) asetat (B) dan kertas turas (C) menggunakan kaedah penyalutan spin

ujung penyokong tidak sama. Walaubagaimanapun, kajian ini mendapati bahawa reagen yang dipegunkan dalam film yang dihasilkan daripada kedua-dua kaedah penyalutan ini masih dapat memberikan rangsangan yang setanding terhadap gas CO₂.

Selepas tempoh pengeringan lima minggu, film sol-gel didapati mengecut dan pengeringan yang berlaku secara tidak sekata ini telah menyebabkan berlakunya retakan di atas permukaan film sol-gel. Perbandingan untuk penyokong helaian asetat dan kertas turas (*Plat 3*) mendapati bahawa film sol-gel di atas penyokong helaian asetat menunjukkan retakan mikro paling minimum manakala film sol-gel di atas penyokong kertas turas menunjukkan

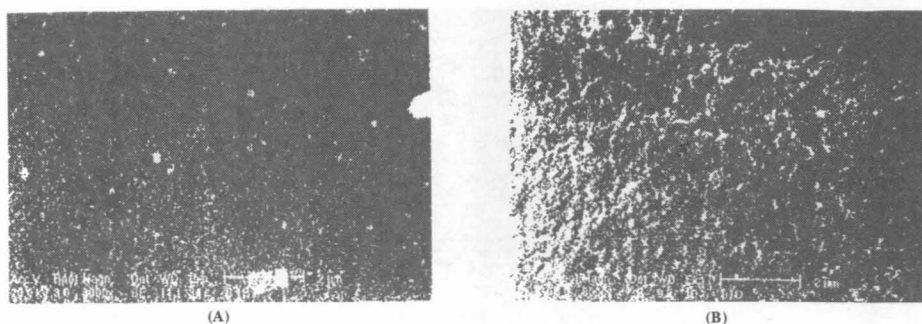


Plate 2. Morfologi filem kaca sol-gel di atas penyokong asetat apabila kaedah penyalutan spin (A) dan Kaedah penyalutan celup (B) digunakan

darjah retakan yang paling teruk. Selepas pengeringan berlaku, lapisan nipis sol-gel didapati mempunyai liang yang lebih padat serta saiz liang yang lebih kecil. Ini menunjukkan proses penuaan telah berlaku di mana cecair dalam liang antara zarah telah dikeluarkan dan zarah menjadi semakin padat.

Spektrum Serapan Fenolftalien (Bebas dan Terpegun)

Rajah 2 menunjukkan spektrum serapan untuk fenolftalein dalam keadaan larutan bebas, larutan sol-gel dan dalam keadaan terpegun dalam filem sol-gel.

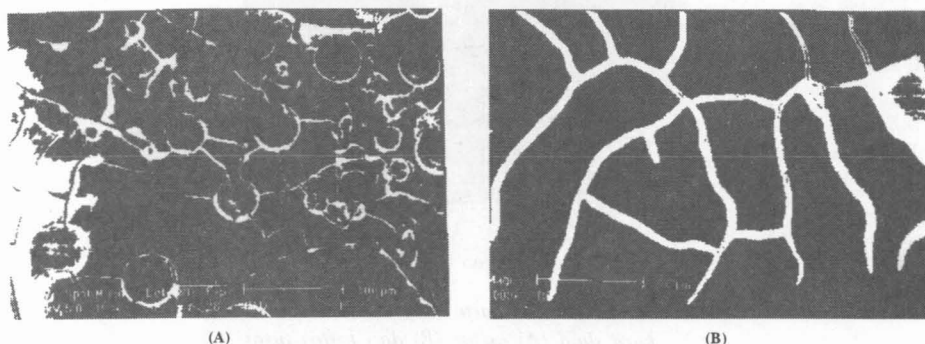
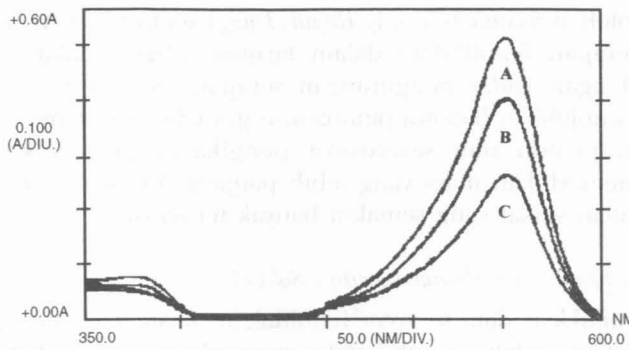


Plate 3. Gambar MEI menunjukkan kesan retakan pada filem sol-gel apabila penyokong kertas turas (A) dan helaian asetat (B) digunakan

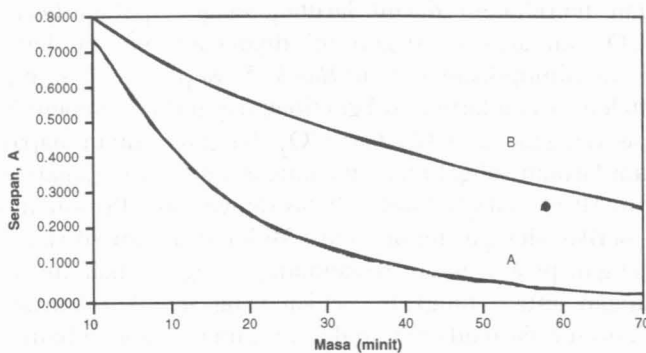
Spektrum ini menunjukkan bahawa walaupun terdapat perbezaan dari segi nilai serapan, bentuk keseluruhan spektrum masih tidak berubah. Serapan maksima setiap spektrum masih berlaku pada panjang gelombang 555 nm. Ini menunjukkan bahawa filem sol-gel bersifat lengai iaitu tidak bertindak balas dengan reagen dan berfungsi hanya untuk memerangkap reagen fenolftalein. Fenolftalein dalam keadaan bebas menunjukkan serapan yang tertinggi kerana kuantiti reagen dalam keadaan ini adalah lebih banyak berbanding dengan kuantiti reagen yang terperangkap dalam filem sol-gel. Selain dari itu, dalam keadaan larutan bebas molekul fenolftalein dikelilingi oleh molekul bes dengan



Rajah 2. Spektrum serapan fenolftalein dalam larutan bebas (A), larutan sol-gel (B) dan dalam film sol-gel menggunakan penyokong kaca slaid (C)

lebih berkesan dan oleh itu protonnya lebih mudah untuk diekstrak oleh bes tersebut. Ini menyebabkan bilangan molekul fenolftalein yang wujud dalam bentuk anionnya adalah lebih banyak berbanding dengan sistem-sistem lain. Keamatan serapan fenolftalein dalam larutan sol-gel adalah lebih rendah berbanding dalam larutan bebas walaupun kuantiti reagen yang sama digunakan. Molekul fenolftalein dalam larutan sol-gel dikelilingi oleh rangkaian silikat yang sedang terbina, oleh itu ia agak sukar didampingi oleh bes dan protonnya lebih sukar diekstrak keluar. Selain dari itu rangkaian silikat yang sedang terbina adalah bersifat asid dan akan menurunkan pH larutan lalu menyebabkan serapan fenolftalein berkurang sedikit.

Rajah 3 menunjukkan keluk rangsangan fenolftalein terhadap gas CO₂ apabila gas ini dialirkan secara berterusan ke dalam larutan fenolftalein bebas dan fenolftalein dalam larutan sol-gel. Untuk kedua-dua keadaan ini, kehadiran gas CO₂ ini didapati menyebabkan serapan fenolftalein semakin berkurangan. Ini menunjukkan bahawa gas CO₂ telah larut dalam larutan untuk bertindak balas dengan fenolftalein melalui langkah-langkah tindak balas seperti yang

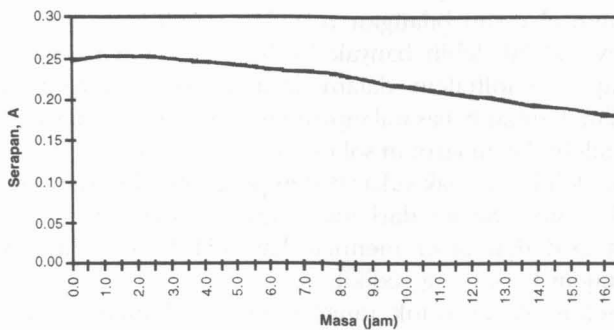


Rajah 3. Keluk rangsangan fenolftalein dalam larutan bebas (A) dan larutan sol-gel terhadap gas CO₂ (B)

ditunjukkan oleh persamaan 1 - 4. *Rajah 3* juga menunjukkan bahawa kadar penurunan serapan fenolftalein dalam larutan sol-gel adalah lebih lambat berbanding dengan kadar pengurangan serapan fenolftalein dalam larutan bebas. Ini menunjukkan bahawa pembauran gas CO_2 ke dalam larutan sol-gel, pembentukan proton dan seterusnya pengikatan proton kepada anion fenolftalein memerlukan masa yang lebih panjang disebabkan oleh halangan daripada jaringan silikat yang semakin banyak terbentuk.

Kestabilan Foto Fenolftalein dalam Larutan Sol-Gel

Rajah 4 menunjukkan data serapan fenolftalein dalam larutan sol-gel apabila didedahkan kepada cahaya untuk jangka masa selama 17 jam. Selepas tempoh ini, serapan fenolftalein didapati berkurang kira-kira 15% daripada nilai serapan asalnya. Pemerhatian ini menunjukkan bahawa fenolftalein kurang peka terhadap cahaya. Pengurangan kecil dalam nilai serapan, sebahagiannya dipercayai berpunca

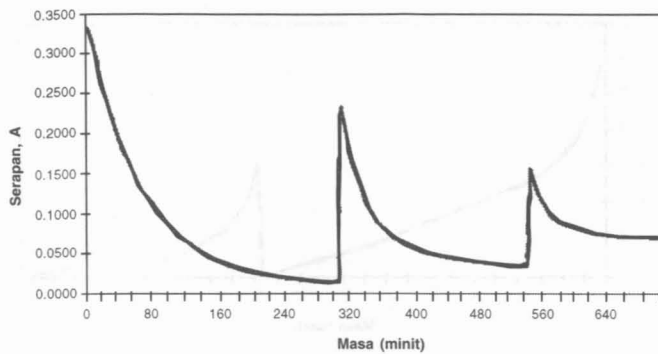


Rajah 4. Kestabilan-foto reagen fenolftalein dalam larutan sol-gel

daripada pembauran masuk gas CO_2 daripada sekitaran ke dalam sel sampel.

Kebolehulangan Fenolftalein Terpegun dalam Larutan dan Filem Sol-Gel

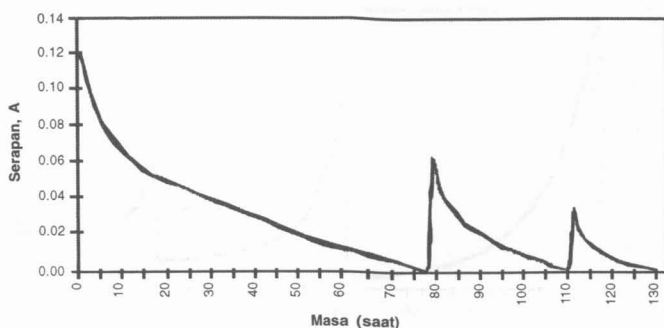
Kebolehulangan fenolftalein dalam larutan sol-gel apabila bertindak balas dengan gas CO_2 dan apabila reagen ini dijanakan semula dengan larutan penimbal pH 13 ditunjukkan dalam *Rajah 5*. Keputusan ini menunjukkan bahawa fenolftalein dalam larutan sol-gel tidak dapat dijana sepenuhnya selepas bertindak balas dengan gas CO_2 . Gas CO_2 dengan mudah dapat membaaur masuk ke dalam larutan sol-gel melalui ruangan antara rangkaian silikat untuk membentuk ion HCO_3^- bila bertindak balas dengan air. Proton yang terbebas kemudiannya berikat dengan fenolftalein. Molekul penimbal yang agak besar berbanding dengan proton walau bagaimanapun agak sukar untuk membaaur ke dalam ruangan antara rangkaian silikat yang semakin banyak terbentuk untuk menarik proton daripada fenolftalein. Ini menyebabkan hanya sebilangan kecil molekul fenolftalein sahaja yang dapat dijanakan. Masalah penjanaan semula reagen terpegun dalam filem sol-gel setelah bertindak balas dengan



Rajah 5. Keluk keboleholangan rangsangan fenolftalein dalam larutan sol-gel terhadap gas CO₂ pada panjang gelombang 555 nm

analit juga dilaporkan dalam literatur (Musa and Narayanaswamy 1995a, b; Lin and Saavedra 1995), walau bagaimanapun tiada satu penjelasan yang tepat diberikan. Musa dan Narayanaswamy (1995b) mempostulatkan bahawa kesan pengecutan filem sol-gel semasa proses pengeringan meninggikan kesan regangan pada molekul yang terpegun dalam filem sol-gel dan seterusnya meninggikan isyarat pendarflour untuk molekul tersebut. Ini menyebabkan perbezaan rangsangan pendarflour sebelum dan selepas bertindak balas dengan analit berkurang, seterusnya menyebabkan masalah keboleholangan yang tidak baik. Selain daripada itu, penambahan larutan penimbal pH 13 akan meninggikan pH larutan sol-gel dan ini akan mempercepatkan lagi proses kondensasi yang menggalakkan penghasilan lebih banyak rangkaian silikat polimerik. Nilai serapan fenolftalein walaubagaimanapun, didapati masih mengurang dalam kadar yang agak sama apabila gas CO₂ dialirkan pada kadar 20 ml/min setiap kali selepas penjanaaan. Keadaan ini mencadangkan bahawa keboleholangan yang lebih baik mungkin diperolehi jika pengukuran berdasarkan kepada mod kinetik iaitu kadar awal tindak balas dilakukan. Kaedah ini telah dicadangkan untuk mengatasi masalah masa rangsangan yang panjang bagi penderia kimia gentian optik untuk Al menggunakan reagen purpurin terpegun (Musa and Narayanaswamy 1997).

Rajah 6 menunjukkan keboleholangan fenolftalein yang dipegunkan di dalam filem sol-gel (penyokong kaca slaid) terhadap gas CO₂. Keboleholangan fenolftalein terpegun di dapati tidak begitu baik kerana rangsangan garis dasar tidak diperolehi selepas penjanaaan. Keadaan ini mungkin disebabkan oleh beberapa faktor seperti yang telah dibincangkan di atas. Selain daripada itu, molekul penimbal yang berada dalam fasa cecair akan mengambil masa untuk meresap masuk ke dalam liang antara zarah sol-gel dan bertindak balas dengan molekul fenolftalien. Kerana masa penjanaaan adalah singkat (untuk mengelakkan kesan retakan pada permukaan filem), bilangan molekul penimbal yang dapat meresap masuk ke dalam liang adalah juga terhad. Walau bagaimanapun



Rajah 6. Keluk kebolehulangan rangsangan fenolftalein dalam filem sol-gel (penyokong kaca slaid) terhadap gas CO_2 pada panjang gelombang 555 nm

seperti yang dicerap dalam larutan sol-gel, kadar tindak balas fenolftalein terhadap gas CO_2 didapati hampir sama setiap kali gas CO_2 diperkenalkan kepada fasa reagen yang telah dijanakan. Kadar pengurangan serapan fenolftalein didapati kurang dipengaruhi oleh masalah saiz liang antara zarah sol-gel kerana saiz proton yang kecil akan memudahkannya untuk memprotonkan fenolftalein terpegun. Perbandingan *Rajah 6* dengan *Rajah 5* menunjukkan bahawa masa rangsangan fenolftalein yang dipegunkan dalam filem sol-gel adalah amat singkat berbanding dengan masa rangsangan fenolftalein dalam larutan sol-gel. Ini disebabkan kuantiti fenolftalein dalam larutan sol-gel adalah jauh lebih banyak daripada dalam filem sol-gel. Kuantiti CO_2 yang lebih banyak diperlukan untuk menukarkan warna penunjuk dan oleh itu masa rangsangan yang lebih lama diperlukan. Filem sol-gel yang nipis membolehkan gas CO_2 meresap ke dalam filem pada masa yang lebih singkat untuk menukarkan warna fenolftalein.

KESIMPULAN

Hasil kajian ini menunjukkan bahawa reagen fenolftalein dapat dipegunkan dengan jayanya di dalam matrik filem kaca yang disediakan melalui proses sol-gel. Dalam keadaan terpegun, fenolftalein masih menunjukkan sifat kimia yang sama terhadap CO_2 seperti dalam keadaan bebas. Ia memberikan rangsangan yang berbalik terhadap CO_2 dan proses penjanaaan semula reagen dilakukan menggunakan larutan penimbal pH 13. Kebolehulangan reagen terhadap CO_2 walaupun bagaimanapun tidak begitu baik kerana rangsangan garis dasar tidak diperolehi disebabkan beberapa faktor seperti yang telah dibincangkan. Kajian menggunakan MIE menunjukkan bahawa filem sol-gel yang disediakan menggunakan kaedah penyalutan spin dengan kaca slaid atau helaian asetat sebagai penyokong, memberikan filem yang sekata dengan kesan retakan mikro yang minimum.

PENGHARGAAN

Rakaman terima kasih kepada Universiti Kebangsaan Malaysia yang telah membiayai projek ini dengan gran penyelidikan kod S/1/95.

RUJUKAN

- LEV, O., M. TSIONSKY, L. RABINOVICH, V. GLEZER, S. SAMPATH, I. PANKRATOV and J. GUN. 1995. Organically modified sol-gel sensors. *Anal. Chem.* **67**(1): 22A-30A.
- LIN, Y. and S.S. SAAVEDRA. 1995. Chemical sensing using sol-gel derived planar waveguides and indicator phases. *Anal. Chem.* **67**: 1307-1314.
- MEHROTRA, R.C. 1989a. Present status and future potential of the sol-gel process. In *Sol-Gel Science and Technology*, ed. M.A. Aegerter, M. Jafelicci, D.F. Souza and E.D. Zanotto, p. 421-431. Singapore: World Scientific.
- MEHROTRA, R.C. 1989b. History of precursors. In *Sol-Gel Science and Technology*, ed. M.A. Aegerter, M. Jafelicci, D.F. Souza and E.D. Zanotto, p. 1-16. Singapore: World Scientific.
- MILLS, A. and C. QING. 1994. Tuning colourimetric and fluorimetric gas sensor for CO₂. *Anal. Chim. Acta* **285**: 113-123.
- MUSA, A. 1988. Penderia kimia gentian optik. *Buletin Kimia* **4**(2): 52-60.
- MUSA, A. dan Q.A. LING. 1996. Penyediaan fasa reagen untuk penderia kimia gentian optik CO₂ menggunakan teknik sol-gel. Dalam *Prosiding Kolokium FSFG ke-9*, 189-198.
- MUSA, A. and R. NARAYANASWAMY. 1995a. The use of sol-gel film as a matrix for immobilisation of some fluorimetric reagents. In *Polymers and Other Advanced Materials: Emerging Technologies and Business Opportunities*, ed. P.N. Prasad, E. Mark and T.J. Fai, p. 727-737. New York: Plenum Press.
- MUSA, A. and R. NARAYANASWAMY. 1995b. Entrapment of some aluminium (III)-sensitive reagents in sol-gel films. *Bull. of Singapore Nat. Inst. of Technol.* **23**: 55-60.
- MUSA, A. and R. NARAYANASWAMY. 1997. Optical fibre aluminium (III) sensor based on solid surface fluorescence measurement. *Analyst* [in press].