

Pemegungan Fluoresein dalam Lapisan Filem Sol-Gel dan Potensinya untuk Pengesanan Gas CO₂

Musa Ahmad, Norezuny Mohamad & Jariah Abdullah

Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan

Fakulti Sains dan Teknologi

Universiti Kebangsaan Malaysia

43600 Bangi, Selangor, Malaysia

Diterima: 12 Jun 2002

ABSTRAK

Penghasilan lapisan filem sol-gel terdop yang boleh digunakan sebagai fasa reagen dalam pembinaan penerima kimia gentian optik dibincangkan dalam kertas kerja ini. Reagen fluoresein yang sensitif terhadap gas CO₂ didopkan di dalam larutan sol-gel dan lapisan filem sol-gel disediakan menggunakan kaedah celup dengan kaca slaid digunakan sebagai penyokong. Filem sol-gel yang didopkan dengan reagen fluoresein didapati membebaskan cahaya pendarflour pada panjang gelombang $\lambda_{em} = 520$ nm apabila diuja pada panjang gelombang $\lambda_{ex} = 490$ nm. Kehadiran gas CO₂ akan merendahkan keamatan cahaya pendarflour yang dihasilkan dan rangsangan ini dapat dijanakan semula dengan mengalirkan gas N₂ ke dalam bilik sampel.

ABSTRACT

The preparation of a doped sol-gel film which could be used as a reagent phase in the development of optical fibre chemical sensor is discussed in this paper. Fluorescein which is sensitive towards CO₂ gas was doped in the sol-gel solution and the sol-gel film was prepared by using a dip-coating method with slide glass used as a support. The sol-gel film doped with fluorescein was found to fluoresces at $\lambda_{em} = 520$ nm when excited at $\lambda_{ex} = 490$ nm. The presence of CO₂ will reduce the fluorescence intensity of the entrapped fluorescein and the response could be regenerated by flowing N₂ gas to the sample compartment.

Kata kunci: Reagen fluoresein, penerima kimia gentian optik, filem sol-gel, cahaya pendarflour

PENGENALAN

Proses sol-gel merupakan satu fenomena kimia dan melibatkan larutan oksida logam satu komponen atau pelbagai komponen yang mengalami pengelatan untuk membentuk rangkaian koheren yang tegar. Perubahan larutan kepada gel menghasilkan istilah 'sol-gel'. Proses sol-gel bermula apabila Ebelmen buat pertama kalinya mensintesis Si(OEt)₄ pada tahun 1846 dan ia menjadi gel apabila terdedah kepada lembapan udara (Dislich 1971). Proses ini mula menjadi terkenal pada 1942 setelah Geffcken dan Berger berjaya menyediakan lapisan oksida tunggal (Brinker dan Scherer 1990).

Dalam kajian ini, proses sol-gel digunakan untuk menyediakan suatu lapisan filem lutsinar yang didopkan dengan reagen kimia. Pada amnya, pendopan

kimia ialah pemegunan bahan terubahsuai organik ke dalam polimer organik semasa proses pemolimeran sedang berlaku. Pelbagai reagen fotometrik yang boleh digunakan untuk mengesan kation, anion, spesies redoks dan zarah terampai udara telah berjaya dipegunkan dalam kumpulan sol-gel iaitu silika, titanium dan xerogel yang lain (Lev *et al.* 1995). Avnir *et al.* (1992) pula telah berjaya memegunkan beberapa bahan bioaktif seperti enzim di dalam filem sol-gel. Dalam kajian ini, reagen fluoresein yang sensitif terhadap kehadiran gas CO₂ akan didopkan di dalam filem sol-gel. Dalam kajian kami terdahulu, penunjuk fenoltalein telah berjaya dipegunkan dalam filem sol-gel dan potensinya untuk pengesanan gas CO₂ telah dibincangkan (Musa dan Ling 1997).

EKSPERIMEN

Bahan-bahan Kimia

Bahan-bahan kimia yang digunakan ialah tetraetilortosilikat, TEOS (Aldrich, 99.0 %); triton X-100 (BDH); etanol (BDH, 99.7%); ammonia (Aldrich, 25.0%); asid hidroklorik, HCl (BDH); N,N-dimetilformamida, DMF (BDH, 99.0%); tetrabutylammonium hidroksida dalam metanol, TBuAOH (Sigma, 12.5%); kalium hidroksida, KOH (Aldrich); fluoresein, FL (Sigma) dan karbon dioksida, CO₂.

Peralatan

Spektrum pendarfluor untuk larutan reagen dan larutan sol-gel diperolehi menggunakan alat Spektrometer SLM Aminco Luminesen Siri II. Spektrum pendarfluor untuk filem sol-gel terdop diperolehi daripada alat yang sama dengan menggunakan aksesori permukaan pepejal.

Cara Kerja

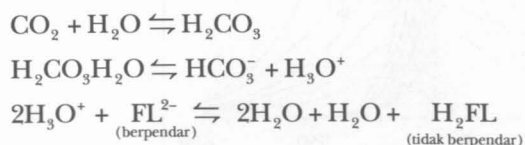
(i) Reagen – Larutan stok FL disediakan dengan melarutkan 200 mg FL ke dalam 1L 0.1 M KOH. Larutan 10.6mM FL disediakan dengan mencampurkan 8.33 mL larutan stok FL dengan 0.21 mL larutan TBuAOH ke dalam kelalang isi padu dan menjadikannya ke isi padu 50.00 mL dengan pelarut DMF. Larutan sol-gel disediakan dengan mencampurkan 2 mL TEOS dan 1 mL 0.1M HCl dalam suatu bikar kecil. Sebanyak 4 mL etanol kemudiannya dimasukkan ke dalam bikar ini dengan perlahan-lahan, diikuti dengan 7 titis triton-X 100 dan campuran larutan dikacau selama 5 jam. Pemegunan reagen dilakukan dengan mencampurkan 2 mL larutan stok sol-gel dengan 2 mL larutan FL dan campuran dikacau selama 1 jam. Semua cara kerja ini dilakukan pada suhu bilik.

(ii) Penyediaan lapisan filem nipis – Kaedah penyalutan celup digunakan dalam kajian ini untuk penyediaan filem sol-gel dan kaca slaid digunakan sebagai penyokong. Penyokong dibersihkan terlebih dahulu dengan etanol dan dipastikan dalam keadaan kering sebelum digunakan. Penyalutan celup

dilakukan dengan mencelup penyokong kaca slaid ke dalam larutan sol-gel dan ditarik dengan perlahan bagi memperoleh lapisan yang nipis. Penyokong ini kemudiannya dibiarkan kering dalam desikator dalam keadaan menegak.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Reagen FL yang digunakan dalam kajian ini sensitif terhadap kehadiran gas CO₂ dan warnanya akan berubah apabila terdedah kepada gas tersebut (Richard dan James 1972). Gerak balas FL terhadap gas CO₂ adalah berdasarkan kepada persamaan berikut:

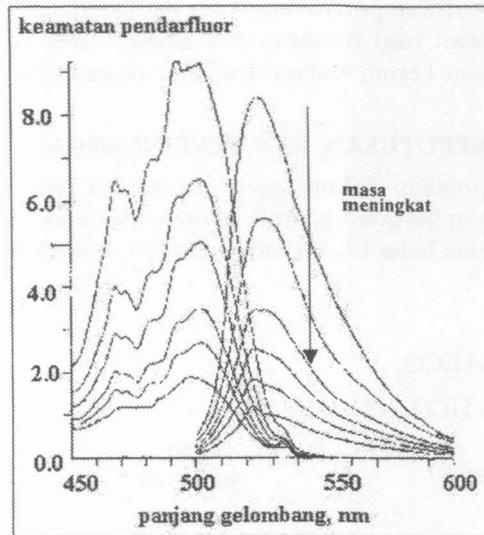


Bagi reagen FL, ion FL²⁻ merupakan spesies yang berpendarfluor dan ion ini dominan dalam pelarut yang beralkali tinggi. Dengan kehadiran gas CO₂, perubahan warna anion FL²⁻ akan dicerap iaitu dari oren kepada tidak berwarna. Bahan yang tidak berwarna ini merupakan laktonik neutral, H₂FL yang tidak berpendar.

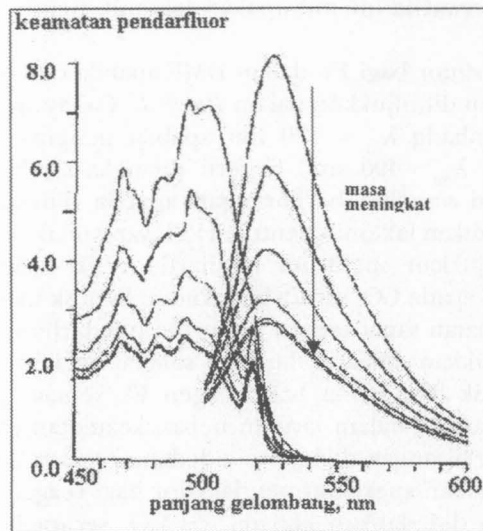
Spektrum pendarfluor bagi FL dalam DMF apabila didedahkan kepada gas CO₂ secara berterusan ditunjukkan dalam *Rajah 1*. Cahaya pendarfluor dicerap pada panjang gelombang $\lambda_{em} = 520$ nm apabila pengujian dilakukan pada panjang gelombang $\lambda_{em} = 490$ nm. Seperti dijangkakan keamatan spektrum pendarfluor didapati semakin berkurangan apabila didedahkan kepada gas CO₂ kerana pembentukan laktonik neutral, H₂FL yang tidak bersifat pendarfluor.

Rajah 2 menunjukkan spektrum pendarfluor FL dalam larutan sol-gel apabila didedahkan kepada CO₂ secara berterusan. Bentuk spektrum pendarfluor yang diperoleh kelihatan sama seperti spektrum pendarfluor FL dalam larutan bebas. Ini menunjukkan bahawa larutan sol-gel bersifat lengai dan tidak mengubah sifat optik dan kimia bagi reagen FL semasa proses pendopan. Seperti yang diperhatikan dalam larutan bebas, keamatan cahaya pendarfluor didapati semakin berkurangan dengan pendedahan secara berterusan gas CO₂.

Rajah 3 menunjukkan spektrum pendarfluor bagi reagen FL dalam lapisan filem sol-gel apabila didedahkan kepada gas CO₂ secara berterusan. Bentuk spektrum pendarfluor yang diperoleh adalah sama seperti yang diperoleh apabila FL berada dalam larutan bebas dan larutan sol-gel. Panjang gelombang pengujian dan pancaran juga didapati masih kekal pada 490 nm dan 520 nm, masing-masingnya. Namun, jika spektrum pendarfluor FL dalam larutan bebas, larutan sol-gel dan filem sol-gel dibandingkan, dapat dilihat bahawa pengurangan keamatan pendarfluor adalah paling kecil dalam lapisan sol-gel diikuti dengan larutan sol-gel dan larutan bebas apabila didedahkan kepada gas CO₂ secara berterusan. Keadaan ini dijangkakan disebabkan pembentukan rangkaian antara



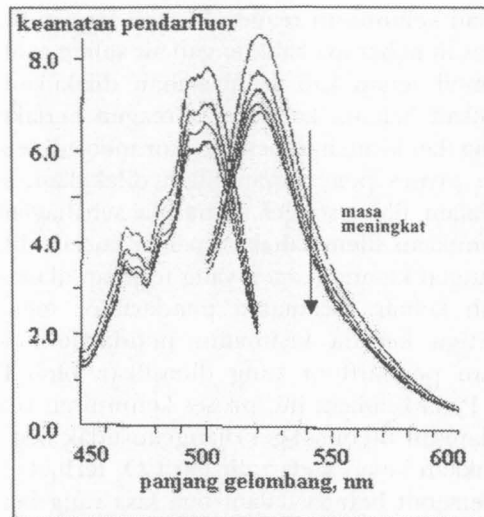
Rajah 1: Spektrum pendarfluor bagi FL dalam larutan bebas dengan kehadiran gas CO_2 apabila $\lambda_{ex} = 490 \text{ nm}$ dan $\lambda_{em} = 520 \text{ nm}$



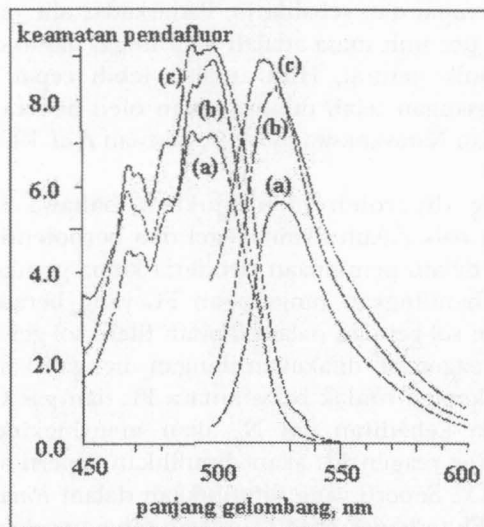
Rajah 2: Spektrum pendarfluor bagi FL dalam larutan sol-gel dengan kehadiran gas CO_2 apabila $\lambda_{ex} = 490 \text{ nm}$ dan $\lambda_{em} = 520 \text{ nm}$

molekul sol-gel yang terbentuk semasa proses sol-gel yang menghalang pergerakan molekul gas CO_2 dan oleh itu mengehadkan tindak balas antara gas ini dengan ion FL^{2-} .

Rajah 4 menunjukkan spektrum pendarfluor untuk FL dalam larutan bebas, larutan sol-gel dan filem sol-gel. Seperti yang telah dibincangkan, pemegunan



Rajah 3: Spektrum pendarfluor bagi FL dalam filem nipis sol-gel dengan kehadiran gas CO₂ apabila $\lambda_{ex} = 490 \text{ nm}$ dan $\lambda_{em} = 520 \text{ nm}$



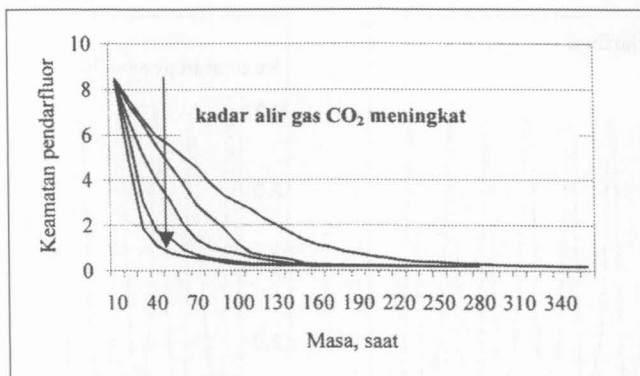
Rajah 4: Bandingan spektrum pendarfluor bagi FL dalam larutan bebas (c), Larutan sol-gel (b) dan filem nipis sol-gel (a), ($\lambda_{ex} = 490 \text{ nm}$ dan $\lambda_{em} = 520 \text{ nm}$).

FL dalam larutan dan filem sol-gel masih mengekalkan sifat kimia dan sifat optik bagi reagen kerana sol-gel yang bersifat lengai. Keamatan pendarfluor untuk FL dalam filem sol-gel walau bagaimanapun memberikan bacaan terendah kerana kuantiti reagen FL yang dapat dipergunakan dalam filem sol-gel semasa penyediaan filem menggunakan kaedah celup adalah lebih rendah berbanding kepekatan FL dalam larutan bebas dan larutan sol-gel.

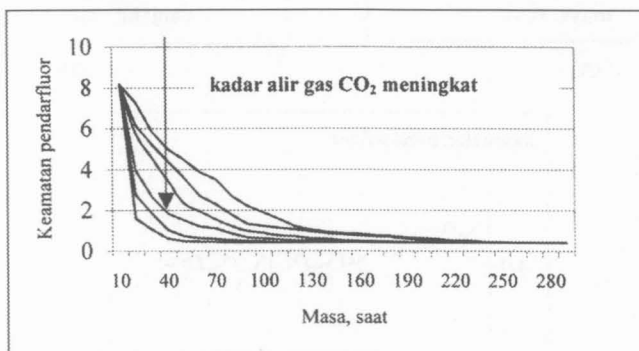
Bagi menguji kesan kelunturan reagen FL dari lapisan filem sol-gel, lapisan filem berkenaan dibasuh beberapa kali dengan air suling nyahion dan spektrum pendarfluornya diambil setiap kali pembasuhan dilakukan. Keputusan yang diperoleh menunjukkan bahawa kelunturan reagen berlaku hanya pada dua basuhan yang pertama dan keamatan pendarfluor menjadi tetap selepas basuhan yang ketiga. Semasa proses pencelupan filem dilakukan, sebahagian reagen akan terpegun di dalam filem sol-gel manakala sebahagian yang lain hanya terjepap di atas permukaan filem sahaja. Apabila cucian dilakukan, keamatan pendarfluor berkurangan kerana reagen yang terjepap di atas permukaan filem sol-gel akan dibasuh keluar. Keamatan pendarfluor menjadi tetap selepas proses basuhan ketiga kerana keamatan pendarfluor yang ditunjukkan merupakan keamatan pendarfluor yang dihasilkan oleh FL yang terpegun dalam filem sol-gel. Pada keadaan ini, proses kelunturan reagen yang terjepap di atas permukaan lapisan filem sol-gel dianggap tidak begitu penting.

Rajah 5 menunjukkan kesan kadar alir gas CO₂ terhadap masa rangsangan FL apabila reagen tersebut berada dalam tiga fasa yang berbeza iaitu larutan bebas, larutan sol-gel dan lapisan filem sol-gel. Secara umum dapat diperhatikan bahawa kadar alir mempengaruhi masa yang diambil untuk rangsangan keadaan mantap dicapai. Kadar alir yang tinggi akan mempercepat masa rangsangan keadaan mantap tercapai dan sebaliknya. Pada kadar alir yang tinggi, kuantiti gas CO₂ yang hadir per unit masa adalah juga tinggi dan oleh itu tindak balas pembentukan laktonik neutral, H₂FL adalah lebih cepat. Kesan kadar alir terhadap masa rangsangan telah dibincangkan oleh beberapa penyelidik lain sebelum ini (Musa dan Narayanaswamy 1997; Berman *et al.* 1990; Narayanaswamy dan Sevilla 1988).

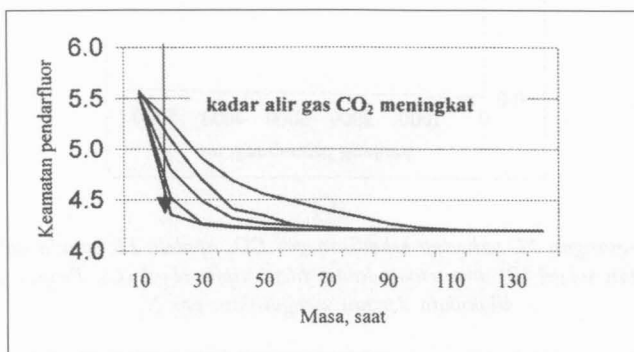
Keputusan yang diperoleh menunjukkan bahawa reagen FL dapat dipegunkan dengan baik dalam filem sol-gel dan berpotensi untuk digunakan sebagai fasa reagen dalam pembinaan penderia kimia gentian optik untuk gas CO₂. *Rajah 6* membandingkan rangsangan FL yang berada dalam keadaan bebas, dalam larutan sol-gel dan dalam lapisan filem sol-gel terhadap gas CO₂. Penjanaan semula reagen FL dilakukan dengan mengalirkan gas N₂ ke dalam bilik sampel. Oleh kerana tindak balas antara FL dan gas CO₂ adalah tindak balas jenis berbalik, kehadiran gas N₂ akan menyingkirkan gas CO₂ dan keamatan pendarfluor reagen FL akan dipulihkan seperti sebelum bertindak balas dengan gas CO₂. Seperti yang ditunjukkan dalam *Rajah 6*, secara umum bentuk rangsangan FL terhadap gas CO₂ adalah sama untuk ketiga-tiga keadaan FL iaitu sama ada dalam larutan bebas, larutan sol-gel atau dalam filem nipis sol-gel. Perbezaan keamatan pendarfluor yang diperoleh untuk FL yang terdop dalam filem sol-gel walau bagaimanapun adalah jauh lebih rendah berbanding dalam larutan bebas dan larutan sol-gel. Ini adalah disebabkan kuantiti FL yang terdop dalam filem sol-gel adalah jauh lebih rendah daripada kuantiti FL dalam larutan bebas dan larutan sol-gel. Seperti yang telah dibincangkan sebelum ini, perubahan keamatan yang kecil ini adalah juga disebabkan oleh kewujudan rangkaian dalam filem sol-gel yang menyukarkan pergerakan molekul CO₂ untuk bertindak balas dengan FL. Dalam larutan bebas dan larutan sol-gel,



(A)

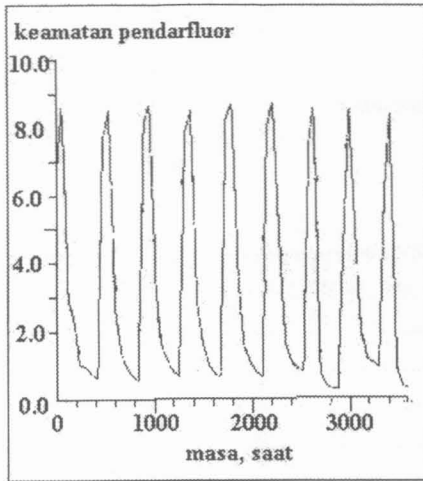


(B)

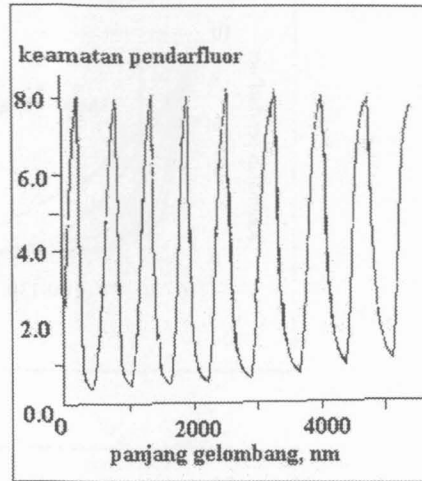


(C)

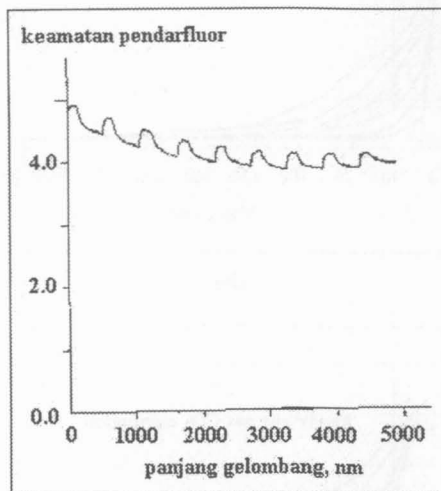
Rajah 5: Kesan kadar alir terhadap masa rangsangan FL terhadap kehadiran gas CO₂ apabila FL berada dalam larutan bebas (A), larutan sol-gel (B) dan terdop dalam filem nipis sol-gel (C). Keamatan pendarfluor diukur pada panjang gelombang λ_{em} = 520 nm apabila pengujian dilakukan pada panjang λ_{ex} = 490 nm.



(A)



(B)



(C)

Rajah 6: Rangsangan FL terhadap kehadiran gas CO_2 apabila FL berada dalam larutan bebas (A), larutan sol-gel (B) dan terdop dalam filem nipis sol-gel (C). Penjanaaan semula FL dilakukan dengan mengalirkan gas N_2

kedua-dua molekul CO_2 dan FL bebas bergerak dan tindak balas dapat berlaku dengan lebih sempurna. Daripada *Rajah 6 (C)*, dapat diperhatikan bahawa rangsangan garis dasar tidak diperoleh untuk FL yang terdop dalam lapisan filem sol-gel. Setiap kali penjanaaan dilakukan dengan gas N_2 , keamatan pendarfluor tidak dapat dipulihkan sepenuhnya. Perbezaan keamatan yang dihasilkan apabila FL didedahkan kepada gas CO_2 walau bagaimanapun sama. Perbezaan keamatan pendarfluor yang kecil dan masalah rangsangan garis

Pemegunan Fluoresein dalam Lapisan Filem Sol-Gel dan Potensinya untuk Pengesanan Gas CO₂

dasar dapat diatasi secara elektronik apabila lapisan filem sol-gel terdop ini digunakan sebagai fasa reagen dalam pembinaan penderia kimia gentian optik untuk pengesanan gas CO₂.

KESIMPULAN

Hasil yang diperoleh daripada kajian ini menunjukkan bahawa reagen FL yang sensitif terhadap kehadiran gas CO₂ dapat dipegunkan dengan baik dalam filem sol-gel. Reagen FL yang terpegun masih dapat mengekalkan sifat kimia dan sifat optiknya terhadap gas CO₂ dan ini menunjukkan bahawa sol-gel bersifat lengai dan berfungsi hanya untuk memegang reagen FL. Reagen yang terpegun menunjukkan rangsangan yang baik terhadap gas CO₂ dan reagen FL dapat dijanakan semula dengan mengalirkan gas N₂. Kajian ini akan diteruskan dengan menggunakan filem sol-gel terdop dengan FL ini sebagai fasa reagen dalam pembinaan penderia kimia gentian optik untuk pengesanan gas CO₂.

PENGHARGAAN

Penyelidik ingin merakamkan penghargaan kepada Kementerian Sains, Teknologi & Alam Sekitar dan UKM kerana sumbangan geran penyelidikan IRPA 09-02-02-0012 dan S/9/97.

RUJUKAN

- AVNIR D., S. BRAUN and M. OTTOLENGHI. 1992. Encapsulation of organic molecules and enzymes in sol-gel glasses. *ACS Symposium Series* **4999**: 384-404.
- BERMAN C. J, G. D. CHRISTIAN and L. W. BURGESS. 1990. *Anal. Chem.* **62**: 2006.
- BRINKLER C. J. and G. W. SCHERER. 1990. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Boston: Academic Press Inc.
- DISLICH, H. 1971. New routes to multicomponent oxide glasses. *Angew. Chem. Int. Ed.* **10(6)**: 363-434.
- LEV, O., M. TRIONSKY, L. RABINOVICH, V. GLEZER, S. SAMPATH, I. PANKRATOV dan J. GUN. 1995. Organically modified sol-gel sensors. *Anal. Chem.* **67(1)**: 22A-30A.
- MUSA A. dan Q. A. LING. 1997. Pendopan filem sol-gel dengan fenoltalien: Potensi penggunaan sebagai penderia CO₂. *Pertanika J. Sci. & Technol.* **5(2)**: 155-167.
- MUSA A. and R. NARAYANASWAMY. 1997. A flow-cell optical fibre sensor based on immobilised chrome azurol S for aqueous Al(III) monitoring. *ASEAN J. Sci. Technology Development* **14(1)**: 61-73.
- NARAYANASWAMY R. and F. SEVILLA III. 1988. Optosensing of hydrogen sulphide through paper impregnated with lead acetate. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **329**, 789.
- RICHARD, M. G. and C. G. W. JAMES. 1972. *Atmospheres*. p. 126-141. Prentice Hall, Inc.