

NILAI NISBAH KLORIDA/BROMIN DAN ETIL DALAM MINYAK PETROL TEMPATAN

M. RASHID

Jabatan Kejuruteraan Kimia
Universiti Teknologi Malaysia
54100 Kuala Lumpur

A. RAHMALAN

Jabatan Kimia
Universiti Teknologi Malaysia
80990 Johor Bahru

A. KHALIK

Unit Tenaga Nuklear
Pusat Tenaga Atom Tun Dr. Ismail
43000 Bangi

Abstrak. Unsur Bromida (Br) dan Klorida (Cl) sering dikaitkan dengan logam Plumbum (Pb) sebagai bahan pencemaran dari ekzos automobil. Sehubungan dengan ini kajian telah dijalankan bagi menganalisis unsur Br dan Cl dalam sampel minyak petrol daripada enam buah syarikat minyak tempatan di negara ini.

Nilai nisbah Cl/Br yang diperoleh-keseluruhannya adalah di antara 0.017 - 0.514 manakala nisbah puratanya ialah 0.322 ± 0.200 . Anggaran nisbah etil purata Br/Pb dan Cl/Pb masing-masingnya ialah 0.862 dan 0.195. Keputusan kajian menunjukkan bahawa nilai nisbah antara unsur-unsur tersebut adalah berbeza-beza dengan yang terdapat di negara-negara lain. Suhu iklim ialah faktor utama yang diambil kira dalam menentukan tahap pencampuran sebatian unsur-unsur tersebut dalam penghasilan mutu minyak yang dikehendaki sesuai dengan keperluan tempatan.

1 PENGENALAN

Unsur Br dan juga Cl di udara merupakan unsur surihan yang sering kali dikaitkan dengan pencemaran logam Pb daripada sumber ekzos automobil [1-3]. Kewujudan Br dan Cl dalam sumber tersebut ialah hasil daripada pembakaran etilena dihalida (sama ada dalam bentuk $C_2H_4Br_2$ atau $C_2H_4Cl_2$ atau kedua-duanya) yang dicampurkan ke dalam minyak petrol bersama agen antiketukan tetraakil plumbum. Pencampuran etilena dihalida ke dalam minyak petrol sebagai agen "pembersihan" ini adalah penting untuk mengelakkan berlakunya pengekapan sebatian Pb di dalam enjin automobil. Hasilnya kebanyakan daripada sebatian Pb ini akan keluar melalui ekzos kenderaan tersebut dalam bentuk tak organik, misalnya $PbBrCl$ [4-5]. Melalui pertalian yang rapat antara unsur Br, Cl dan Pb ini, maka dengan sendirinya unsur-unsur tersebut boleh dikaitkan sebagai unsur surih bagi pencemaran automobil kerana Cl juga terbit daripada sumber-sumber lain misalnya, daripada aerosol marin dan industri kimia. Oleh itu, unsur Br sering digunakan bagi tujuan

tersebut kerana tiada sumber lain daripada automobol yang banyak melepaskan unsur Br ke udara.

Kandungan sebatian plumbum yang dicampurkan ke dalam petrol ini berbeza-beza antara sesebuah negara dengan sesebuah negara yang lain. Rata-rata bahan tambah Pb yang digunakan di seluruh dunia yang dinyatakan oleh O'Connor et al. [5] ialah TEP-B, TEP-CB dan TMP-CB. Peratus kandungan bahan tambahan ini diberi dalam Jadual 1.

Jadual 1 Komposisi dan nisbah etil dalam petrol [6]

Bahan Tambah	$(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	Cl/Pb	Br/Pb
TEP-B	—	61.5%	—	35.7%	—	0.772
TEP-CB	—	61.5%	18.8%	17.9%	0.342	0.386
TMP-CB	50.8%	—	18.8%	17.9%	0.342	0.386

TEP=tetraetilplumbum TMP=tetrametilplumbum
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ =etilena dibromida $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ =etilena diklorida

Bahan tambah TEP-CB kebanyakannya digunakan di Amerika Syarikat dan juga negara-negara lain. Kandungan berat nilai nisbah Cl/Pb dan Br/Pb dalam bahan tambah tersebut masing-masing ialah 0.342 dan 0.386. Nilai ini juga dikenali sebagai 'nisbah etil'. Di Australia campuran kedua-dua TEP-B dan TMP-CB digunakan [6]. Oleh itu, nilai Cl/Pb yang didapati ialah di sekitar 0.00–0.342 dan nilai Br/Pb pula ialah antara 0.386–0.772.

Sehubungan dengan itu, satu kajian menganalisis unsur Br dan Cl dalam minyak petrol tempatan telah dilakukan. Anggaran nilai etil Br/Pb dan Cl/Pb juga telah dikaji dengan menganggap kepekatan Pb sebanyak 0.40 g/L dalam semua sampel minyak petrol tersebut.

2 METODOLOGI

2.1 Sampel Minyak

Contoh-contoh sampel minyak petrol jenis premium daripada enam buah syarikat minyak petrol tempatan telah diambil terus dari stesen-stesen minyak berkenaan di sekitar kawasan Kuala Lumpur. Jenama-jenama minyak ini termasuk British Petroleum (BP), Caltex, ESSO, Mobil, Petronas dan Shell. Sampel-sampel minyak tersebut diisikan ke dalam botol kaca kecil (20 ml) yang ditutup rapat bagi mengelakkan peruapan dan dihantar terus ke Unit Tenaga Nuklear untuk dianalisis.

2.2 Penyediaan Sampel

Sebanyak 0.5 ml daripada sampel tersebut dipindahkan dengan menggunakan mikropipet ke dalam tiub polietelina (yang telah ditimbang) dan ditutup rapi. Seterusnya tiub polietelina ini ditimbang sekali lagi bagi menentukan berat sampel dan kemudian disimpan di dalam nitrogen cecair untuk mengelakkan berlakunya peruapan sampel sebelum analisis.

2.3 Penyediaan Piawai dan Analisis Unsur

Larutan mengandungi 1000 ppm unsur Br^- dan Cl^- disediakan dengan melarutkan garam

dengan piawai KBr (Merck) dan NH_4Cl (Ueb), masing-masing ke dalam satu liter kelalang isipadu. Sebanyak 0.3 ml daripada larutan tadi dimasukkan ke dalam tiub polietelina (yang diketahui beratnya) dan ditimbang sekali lagi bagi menentukan berat larutan tersebut. Kepekatan unsur Br dan Cl ditentukan melalui berat larutan-larutan tersebut. Isipadu larutan di dalam tiub tersebut dijadikan 0.5 ml dengan air suling bagi menyamakan geometri sampel dan piawai.

Analisis unsur Br dan Cl dalam sampel telah dilakukan dengan teknik Analisis Pengaktifan Neutron (APN). Sampel dan piawai disinarkan di dalam reaktor Triga Mark II yang mempunyai fluks neutron $3 \times 10^{12} \text{ ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Sampel dan piawai (dalam bentuk pepejal) disinari selama satu minit dan dibiarkan menyejuk setelah diaktifkan selama 20 minit. Klorida dikesan melalui isotop ^{38}mCl yang memancarkan sinar gamma pada tenaga 1642 KeV dan 2167 KeV. Sementara bromida dikesan melalui isotop ^{80}Br pada tenaga 618 KeV. Sinar gamma yang dipancarkan oleh radionucleid tersebut dikesan oleh pengesan semikonduktor HPGe yang mempunyai resolusi 1.90 KeV 60 Co. Analisis spektrum tersebut dibuat melalui sistem penganalisis multichannel berkomputer ND6600.

Kepekatan Br dan Cl dalam sampel ditentukan melalui perbandingan antara jumlah aktiviti puncak-puncak fotoisotop sampel dan piawai, setelah pembetulan masa menyusut dilakukan. Bagi mengelakkan kesan masa mati alat, sampel dan piawai dibilang pada jarak tertentu sehingga kesibukan alat yang dicatat kurang daripada 10 peratus.

3 KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Jadual 2 menunjukkan kepekatan unsur Br dan Cl beserta dengan nisbah Cl/Br. Anggaran nilai purata Br/Pb dan Cl/Pb juga diberi dalam jadual yang sama. Walaupun analisis kepekatan Pb dalam sampel minyak petrol tidak dilakukan dalam kajian ini, anggapan kandungan had maksimum Pb = 0.40 g/L petrol yang dibenarkan oleh kerajaan (ketika kajian ini dilakukan) adalah memadai untuk memperlihatkan perbezaan nilai nisbah etil tersebut secara kasar.

Seperti dalam Jadual 2 kepekatan purata Br yang diperoleh ialah $345 \pm 215 \text{ mg/L}$ manakala kepekatan purata Cl ialah $77.9 \pm 36.2 \text{ mg/L}$. Sampel minyak BP mencatatkan kepekatan Br yang paling tinggi, iaitu 760 mg/L. Manakala kepekatan Cl dalam sampel tersebut adalah yang paling rendah jika dibandingkan dengan sampel-sampel lain. Suatu ciri nyata yang telah ditemui melalui kajian ini ialah bahawa kandungan Cl rendah apabila kandungan Br tinggi. Demikian pula sebaliknya, kandungan Br dikurangkan apabila kandungan Cl ditinggikan dalam sampel minyak tersebut. Koefisien korelasi yang tinggi ($r = -0.93$) antara kepekatan unsur Br dan Cl dalam kajian ini menjelaskan kenyataan di atas. Pertalian kandungan Br dan Cl ini adalah penting untuk memastikan kepekatan unsur-unsur tersebut adalah mencukupi untuk bertindak balas dengan sebatian plumbum ketika berlakunya proses pembakaran dalam enjin kenderaan. Perbandingan perbezaan kandungan Br dan Cl bagi setiap sampel ini juga dapat dilihat daripada nilai nisbah etil Cl/Br yang diperoleh. Antara syarikat-syarikat hak milik Amerika Syarikat, Mobil menunjukkan nilai Cl/Br yang rendah (0.169) manakala Caltex dan ESSO mempunyai nilai Cl/Br yang sama. Syarikat minyak hak milik dari United Kingdom iaitu BP mempunyai nilai nisbah Cl/Br yang paling rendah iaitu 0.017 jika dibandingkan dengan sampel minyak lain. Shell iaitu dari negara Belanda pula mempunyai nilai Cl/Br = 0.514 iaitu nilai yang paling tinggi manakala Petronas mempunyai nilai Cl/Br = 0.286, perantaraan antara semua syarikat minyak tersebut. Jelasnya perbezaan nilai Cl/Br ini mengikut asal usul hak milik syarikat-syarikat minyak tersebut. Perbezaan ini adalah bergantung kepada banyak faktor seperti penjagaan kua-

liti minyak, agen pengadunan, agen tahan peruapan dan lain-lain selain daripada faktor ekonomi yang diambil kira dalam penghasilan minyak tersebut. Walau bagaimanapun, nilai purata Cl/Br untuk semua sampel-sampel minyak yang diperolehi dalam kajian ini ialah 0.322 ± 0.200 .

Jadual 2 Kandungan Br, Cl dan nilai etil di dalam minyak petrol tempatan

Jenama	Br(mg/L)	Cl(mg/L)	Cl/Br	Br/Pb*	Cl/Pb*
BP	760±3.4	12.6±1.5	0.017	1.900	0.032
Caltex	227±3.0	106±8.0	0.471	0.567	0.267
ESSO	223±3.4	106±3.4	0.475	0.557	0.265
Mobil	355±2.0	59.7±7.4	0.169	0.887	0.150
Petronas	335±3.2	94.1±9.5	0.286	0.830	0.237
Shell	173±0.2	89.3±2.3	0.514	0.432	0.222
Purata	345	77.9	0.322	0.862	0.195
Sisihan piawai	215	36.2	0.200	0.537	0.09

* Anggaran kepekatan Pb = 0.40 g/L dalam petrol mengikut had maksimum yang dibenarkan oleh kerajaan.

Anggaran nisbah etil juga telah ditinjau dalam kajian ini. Walaupun unsur Pb tidak dianalisis di dalam sampel minyak yang dikaji, anggaran kandungan Pb sebanyak 0.40 g/L di dalam setiap sampel minyak petrol tersebut ialah wajar mengikut had kepekatan maksimum logam Pb yang dibenarkan oleh kerajaan negara ini.

Anggaran purata nilai etil Br/Pb ialah 0.862 dan nilai ini ialah berbeza dengan nilai nisbah etil yang terdapat di Amerika dan Eropah. Demikian juga dengan nilai anggaran Cl/Pb tempatan, iaitu 0.195 berbeza dengan nilai nisbah etil 0.336 yang terdapat di negara yang dinyatakan di atas. Tetapi nilai etil dalam minyak petrol tempatan ini agak hampir dengan yang terdapat di Australia, iaitu 0.60. Ini menunjukkan bahawa nilai Br/Pb di dalam minyak petrol adalah berlainan dari satu tempat dengan satu tempat yang lain sesuai dengan kehendak cuaca tempatan. Kemungkinan faktor iklim juga mempengaruhi nilai Br/Pb dan Cl/Pb ini seperti yang dinyatakan oleh O'Connor et al., [7]. Bagi negara beriklim panas nilai Br/Pb adalah tinggi manakala nilai Cl/Pb adalah rendah jika dibandingkan dengan negara beriklim sejuk seperti Amerika di mana faktor kadar peruapan minyak juga perlu diambil kira dalam penghasilan minyak.

Rashid et al., [8] mendapati purata nilai etil Br/Pb dalam sampel zarah terampai di udara Kuala Lumpur ialah 0.096, iaitu lebih rendah daripada nilai etil yang terdapat di negara lain. Kesan peruapan unsur Br yang lebih tinggi di negara ini adalah sebab utama yang diberikan dalam hasil penemuan mereka. Oleh itu, perbezaan nilai etil minyak tempatan ini mungkin mengambil kira kesan iklim terhadap keberkesanan minyak sebagai bahan api demi menjaga kualiti minyak yang hendak dihasilkan.

4 KESIMPULAN

Hasil kajian menganalisis kandungan Br dan Cl dalam sampel minyak petrol tempatan telah menunjukkan kepekatan unsur Br dan Cl serta nisbah masing-masing terhadap unsur Pb ialah berlainan sama sekali dengan yang terdapat di negara lain. Kemungkinan faktor iklim juga mempengaruhi tahap pengadunan kandungan sebatian unsur-unsur di atas dalam penghasilan minyak petrol yang bermutu mengikut keadaan cuaca tempatan. Walau bagaimanapun, nilai anggapan purata Br/Pb yang diperoleh dalam kajian ini boleh dijadikan asas untuk menentukan pencemaran logam Pb dari ekzos automobil melalui kepekatan unsur Br di dalam atmosfera tempatan.

RUJUKAN

- [1] J. W. Winchester, W. H. Zoller, R. A. Duce & C. S. Benson, *Lead and halogens in pollutions aerosols and source from Fairbanks, Alaska* (1967), *Atmospheric Environment*, 1:105-119.
- [2] H. R. Bowman, J. G. Conway & F. Asaro, *Atmospheric lead and bromine concentration in Berkeley, California (1963-1970)* (1972), *Environ Sci. Technol*, 6:558-560.
- [3] J. J. Paciga, T. M. Roberts & R. E. Jervis, *Particle size distribution of lead, bromine and chlorine in urban industrial aerosols*, *Environ Sci Technol* (1975), 9:1141-1144.
- [4] D. A. Hirschler, L. F. Gilbert, F. W. Lamb & L. M. Niebylski, *Particulate lead compounds in automobile exhaust gas* (1957), *Ind. Engng. Chem*, 49:1131-1142.
- [5] K. Habibi, *Characteristics of particulate matter in vehicle exhaust* (1973), *Environ Sci Technol*, 7:223-234.
- [6] B. H. O'Connor, G. C. Kerrigan, W. W. Thomas & A. T. Pearce, *Use of bromine levels in airborne particulate samples to infer vehicular lead concentrations in the atmosphere* (1977), *Atmospheric Environment*, 11:635-638.
- [7] B. H. O'Connor, G. C. Kerrigan & C. R. Nouwland, *Temporal variation in atmospheric particulate lead and bromine levels for Perth, Western Australia (1971-1976)* (1978), *Atmospheric Environment*, 12:1907-1916.
- [8] M. Rashid, A. Rahmalan & A. Khalik, *Elemental composition of total suspended particulate matter in Kuala Lumpur-Preliminary survey* (1986), *Proceed. Symposium of Chemical Engineers Malaysia. Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi*, 15-16.

1 INTRODUCTION

Software prototyping is receiving recognition as a viable alternative systems development paradigm in which users participate heavily in the development process. In prototyping, users are not considered as passive observers (Yonk, [23]). Instead they play more active roles than is possible in traditional development methods (Neumann and Jenkins, [19]). Their participation provides a definition of the delivered system (Schwartz, [18]) and makes commitments to the system (Alavi, [1]). As such, enthusiastic user involvement is critical for the success of a prototype project. However, despite its significance, relatively little attention has been paid regarding the management of user involvement in prototyping. The listing literature shows that most of the efforts have been directed to device development methodologies of prototyping such as rapid prototyping (Boar, [4]), ADISSA based Prototyping (Shovel and Pilsnik, [22]), structured rapid prototyping (Cormel and Blazer, [6]) and operational prototyping (Davis, [7]). The majority of the proponents of prototyping merely express a need for active user involvement in the prototype development process. They fail to offer any useful guidelines to manage, organize and control user involvement in a prototype project. Furthermore, (Kiehlack et al [12]), while assessing several industrial prototyping projects, observed that misconceptions exist relating to the question of how and to what extent users should be involved in a prototype development process. In many