

KOMPOSISI AEROSOL HALUS DAN KASAR DI CHICAGO
DENGAN PENDAFLUOR SINAR-X

Mohd. Rashid Mohd. Yusoff
Jabatan Kejuruteraan Kimia
Universiti Teknologi Malaysia

dibentangkan di:

Simposium Kimia Analisis
Kebangsaan Pertama
U.K.M.

SEPTEMBER 1987

KOMPOSISI AEROSOL HALUS & KASAR DI CHICAGO
DENGAN PENDAFLUOR SINAR-X

Mohd. Rashid Mohd. Yusoff
Jabatan Kejuruteraan Kimia
Universiti Teknologi Malaysia

ABSTRAK

Kepekatan 19 unsur telah dikesan di dalam tujuh belas sampel aerosol boleh sedut (IP) yang berlainan saiz; halus, FP (saiz zarah $\leq 2.5 \mu\text{m}$) dan kasar, CP (saiz zarah $2.5 - 15 \mu\text{m}$) di bandaraya Chicago dengan menggunakan spektrometer pendafluor sinar-x. Unsur-unsur ini termasuklah Al, Br, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Se, Si, Ti, V dan Zn. Hasil menunjukkan unsur-unsur yang terbabit daripada proses pembakaran (Br, Ni, Pb, S, Zn) mempunyai kepekatan yang tinggi di dalam sampel aerosol halus manakala unsur-unsur yang terbabit dengan deburan tanah (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Si, Ti) mempunyai kepekatan yang tinggi di dalam sampel aerosol kasar. Pendekatan mencari komposisi unsur-unsur di dalam saiz aerosol yang berlainan sebegini dapat menentukan asal-usul unsur-unsur tersebut.

PENGENALAN

Kehadiran aerosol di udara boleh mendatangkan kesan yang ketara kepada alam sekitar. Ini termasuklah kesannya terhadap kebolehlihatan, perubahan cuaca setempat dan kerosakan kepada harta-benda. Tetapi yang paling mustahaknya, ialah zarahhan terampai ini sering dikaitkan dengan kesannya terhadap kesihatan manusia.¹

Kesan zarahhan terampai ini bukan sahaja dikaitkan dengan keadaan fizikalnya tetapi juga kesan daripada unsur-unsur logam berat yang terkandung di dalamnya. Pencirian zarahhan ambient melalui saiz dan unsur-unsur logam berat sudah banyak diberi perhatian.²⁻⁴ Melalui pencirian saiz dan sifat kimia ini dapat menolong di dalam usaha mencari asal-usul unsur-unsur tersebut. Sebagai contoh kehadiran Br dan Pb sering kali dikaitkan dengan kenderaan berjentera.⁵ Unsur S pula merupakan unsur dominan hasil daripada pembakaran arang-batu.⁶

Kajian yang sama juga telah dijalankan di sini. Kajian ini melibatkan penggunaan spektrometer pendafluor sinar-x untuk menganalisa unsur-unsur yang ada di dalam sampel zarahhan boleh sedut, iaitu sampel halus dan kasar. Untuk tujuan ini, kaedah mencari nisbah zarahhan halus/kasar, faktor pengkayaan, dan pekali sekaitan bagi dua pasangan unsur dibincangkan.

METODOLOGI

Persampelan. Data zarah terampai untuk ujikaji ini (disampel selama sehari pada setiap 6 hari) diperolehi dari bulan Mei - Ogos 1984. Sampel diambil di atas sebuah bangunan (setinggi 13 meter) di Illinois Institute of Technology terletak 2 batu ke selatan pusat bandar Chicago. Sampel zarah halus, FP (saiz zarah $\leq 2.5 \mu\text{m}$) dan kasar, CP (saiz zarah $2.5 - 15 \mu\text{m}$) di sampel dengan menggunakan Sierra Dichotomous Sampler (Model 244) beroperasi dan ditentukur pada kadar alir isipadu 16.7 liter/min. Kertas turas polivinil klorida (garis pusat 37 mm) dengan liang saiznya $0.8 \mu\text{m}$ digunakan untuk mengambil sampel. Kertas-kertas turas ini disimpan di dalam bilik yang terkawal suhu dan kelembapan relatif sekurang-kurangnya 24 jam sebelum dan selepas ditimbang bersama 3 kertas turas yang lain sebagai kawalan mutu.⁷ Kepekatan zarah terampai ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) didapati dengan membahagikan jisim zarah yang terkumpul di atas kertas turas dengan isipadu udara yang disedut.

Analisis. Komposisi logam di dalam sampel FP dan CP dianalisa dengan pendafluor sinar-x (PSX) penyebaran panjang gelombang (Rigaku 3064) yang terdapat di Illinois Institute of Technology Research Institute. Alat ini dilengkapi dengan vakum automatik dan merupakan alat terkawal-pemikroproses yang moden. Segala analisis dan hasilnya dilakukan secara automatik. Rajah 1 menunjukkan blok komponen utama bagi alat tersebut. Penentukuran PSX dilakukan dengan menyediakan standard 'filem-nipis' bagi setiap unsur yang kehendaki.⁸ Perihal detil mengenai prosidur persampelan, analisis dan teknik tentukur telah dinyatakan di tempat lain.⁹

HASIL & PERBINCANGAN

Purata kepekatan unsur dan sisihan piawainya di dalam FP, CP dan zarahannya boleh sedut, ($IP = FP + CP$) diberi di dalam Jadual 1. Sebanyak 19 unsur telah dikenalpasti di dalam sampel-sampel ini. Kepekatan unsur ini adalah kepekatan setelah ditolak unsur latar belakang daripada kertas turas. Jadual 1 jelas menunjukkan unsur-unsur yang dikenali terhasil daripada proses pembakaran seperti Br, Ni, Pb, S dan Zn mempunyai kepekatan dua kali ganda lebih tinggi didalam FP daripada CP. Bromin dan Pb merupakan unsur utama dari pembakaran minyak kereta. Manakala pembakaran arang-batu dan bahanapi minyak masing-masing menghasilkan S dan Ni. Zink pula dipercayai terhasil daripada pembakaran sampah sarap di dalam penunu. Walaupun Co, Se dan V merupakan unsur berpunca daripada proses yang sama di atas, tetapi di sini unsur-unsur ini tidak menunjukkan ciri-ciri yang sama seperti unsur-unsur di atas. Penyediaan standard bagi unsur-unsur ini adalah sukar dan ini mungkin menyebabkan kesilapan dalam pengukuran bagi unsur-unsur tersebut. Manakala, K dan Na juga menunjukkan kepekatan yang tinggi di dalam sampel FP. Unsur Na berpunca daripada garam yang diguna dengan meluasnya untuk mencair salji ketika musim sejuk. Kepekatan K dan Na di dalam saiz zarahannya halus ini perlu diberi perhatian lanjut dan penjelasannya tidak dapat diberikan di sini.

Satu situasi yang berlainan pula dapat dilihat bagi unsur-unsur punca pencemaran hasil daripada proses 'mekanikal' ataupun deburan tanah hasil daripada tiupan angin. Aluminium, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Si dan Ti semuanya menunjukkan kepekatan yang tinggi di dalam CP. Unsur Al dan Si merupakan unsur utama di dalam tanah disamping unsur-unsur Ca, Fe, Mg, Mn dan Ti. Tiupan angin adalah faktor utama yang menyebabkan kehadiran unsur-unsur ini di udara.

Faktor Pengkayaan

Satu cara untuk memperlihatkan asal-usul sesuatu unsur itu, sama ada ianya berpunca daripada aktiviti-aktiviti manusia ataupun tanah ialah dengan mencari Faktor Pengkayaan.¹⁰ Faktor ini dihitung dengan mengambil nisbah kepekatan bagi sesuatu unsur itu terhadap Si yang terdapat di udara dibahagikan dengan nisbah kepekatan unsur itu terhadap Si yang terdapat di dalam kerak bumi seperti berikut:-

$$F_p = \frac{[X/Si] \text{ udara}}{[X/Si] \text{ kerak bumi}}$$

Jadi, apabila F_p jauh melebihi 1 maka kepekatan sesuatu unsur itu adalah tinggi di udara jika dibandingkan dengan kepekatan asal semulajadinya di tanah. Bagi tujuan ini kepekatan unsur-unsur di dalam kerak bumi diambil daripada Mason¹¹ dan Si dipilih sebagai unsur rujukan memandangkan unsur ini yang paling dominan sekali di dalam kerak bumi.

Jadual 2 ialah hasil pengiraan faktor pengkayaan setiap unsur di dalam zarahana boleh sedut. Di sini Br, Cu, Pb, S, Se dan Zn jelas menunjukkan bahawa unsur-unsur ini 'kaya' di udara dibandingkan di dalam tanah. Sememangnya kehadiran unsur-unsur ini di udara adalah hasil daripada aktiviti-aktiviti manusia. Selenium dan S umpamanya adalah hasil daripada pembakaran arang batu yang menjadi sumber bahan api utama di sini. Manakala Al, Ca, Co, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Si, Ti dan V mempunyai faktor pengkayaan yang kecil. Walaupun faktor pengkayaan unsur-unsur ini agak kecil tetapi sumbangan daripada industri-industri tertentu terhadap setengah-tengah unsur ini juga tidak dapat dinafikan.

Dalam usaha untuk mencari asal-usul sesuatu unsur yang mungkin terhasil daripada punca yang sama, kaedah mencari pekali sekaitan dilakukan. Jadual 3, menunjukkan pekali sekaitan untuk beberapa unsur yang dipilih iaitu Al, Ca, Fe dan Si. Seperti yang dinyatakan di atas Al & Si merupakan unsur yang dominan di dalam tanah dan ini dibuktikan dengan pekali sekaitan yang tinggi ($r = 0.95$) bagi pasangan unsur ini. Kedua-duanya juga menunjukkan pekali sekaitan yang tinggi dengan unsur-unsur yang sama terdapat di dalam tanah. Kenyataan ini jelas untuk memberi sokongan bahawa Al, Ca, Fe dan Si terhasil daripada satu punca iaitu tanah. Pendekatan untuk mencari asal-usul unsur-unsur sebegini memang mudah, tetapi perlu diingatkan di sini bahawa interprestasinya mungkin tidak setepat yang dijangkakan.

JADUAL 3 : Pekali Sekaitan Unsur (x100)

	Al	Ca	Fe	Si
Al	100	88	86	95
Ca	88	100	92	89
Fe	86	92	100	87
Si	95	89	87	100

pendekatan →

Sebanyak 19 zarah udara halus. Kepekatan unsur Br, sebagai unsur hasil tinggi di dalam sampel hasil proses 'mekanika (Ti) mempunyai kepekatan zarah kasar. Kaedah Pb, S, Se dan Zn adalah tanah. Manakala sebaliknya.

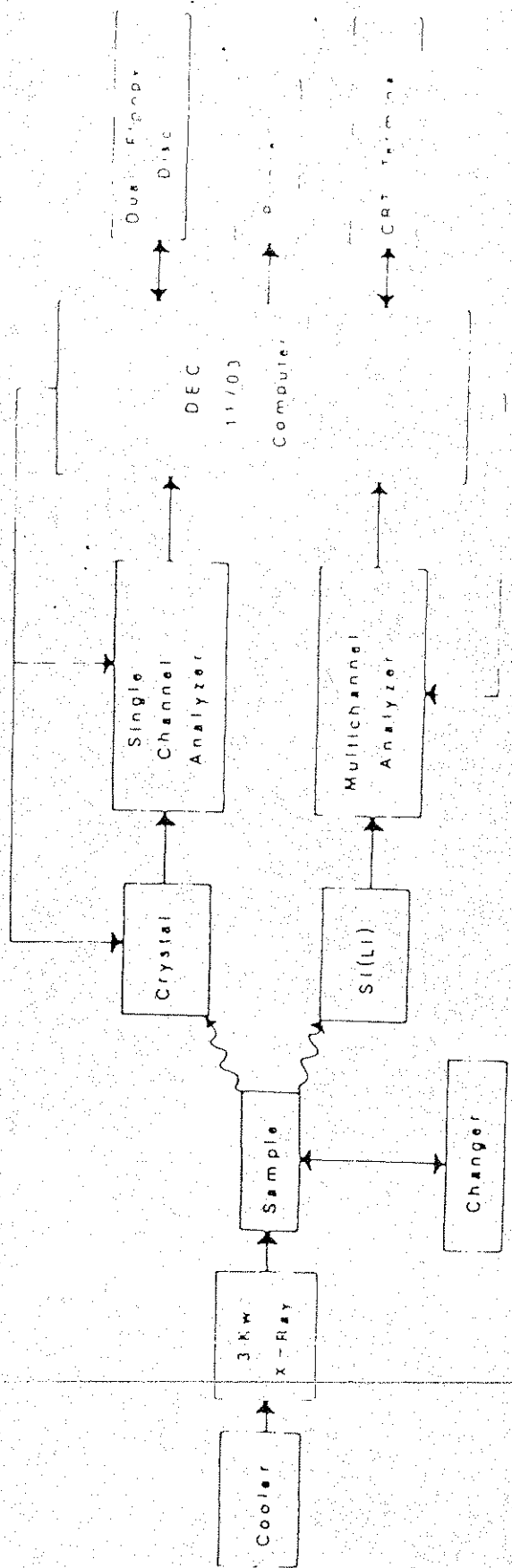
Pendekatan melalui kaedah-kaedah untuk pengawasan pencemaran ini akan menjadi satu perkara lazim jika terdapat analisis seperti PSX yang mampu menganalisa unsur-unsur ini dengan secara tepat dan mudah.

RUJUKAN

1. Airborne Particulate; Committee on Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants, National Research Council, University Park Press, Baltimore, MD 1979.
2. Whitby, K.T., et. al; The Aerosol Size Distribution of Los Angeles Smog. J. of colloid and Interface Sci. 39 : 77. 1972.
3. John W. et. al.; Trace Element Concentrations in Aerosol from the San Francisco Bay Area. Atmos. Environ. 7 : 107, 1973.
4. Lee, R.E. Jr. and Von Lehmden, D.J.; Trace Metal Pollution in the Environment. J. Air Pollut. Contr. Assoc. 23 : 853, 1973.
5. Bowman H.R., Conway J.G., and Asaro F.; Atmospheric Lead and Bromine Concentration in Berkeley, California. Environ. Sci. Technol. 6 : 558, 1972.
6. Friedlander S.K.; Chemical Element Balances and Identification of Air Pollution Sources. Environ. Sci. Technol. 7 : 235, 1973.
7. Neustadler, H.E., Sidek, S.M., King, R.B., Fordyce, J.S. dan Burr, J.C.; The Use of Whatman-41 Filters for High Volume Air Sampling. Atmos. Environ. 9 : 101, 1975.
8. Giauque, R.D., Goulding, F.S., Jaklevic, J.M. dan Pehl, R.H.; Trace Element Determination with Semiconductor Detector X-Ray Spectrometers. Anal. Chem. 45 : 671, 1973.
9. Mohd. Rashid. M.Y.; Elemental Composition and Sources of Aerosol in Chicago by X-Ray Fluorescence and Chemical Element Balances. Masters Thesis. Illinois Institute of Technology Chicago, 1984.

10. Gordon, G.E, Zoller, W.H., Gladney, E.S; Abnormally Enriched Trace Elements in the Atmosphere. 7th. Annual Conference on Trace Substances in Environmental Health, University of Missouri, Columbia, Mo. 1973.

11. Mason, B.; Principles of A Geochemistry. 3rd. ed. New York, John Wiley & Sons, 1966.



RAJAH 1 : Blok Komponen Utama PSX

JADUAL 1 : Kepekatan Unsur Di Dalam
FP, CP dan IP*

Unsur	Purata	$\pm\sigma$	FP/CP
Al (FP)	89.6	128.6	
(CP)	594.9	627.7	0.15
(IP)	684.5	691.5	
Br (FP)	293.5	59.9	
(CP)	199.7	46.3	1.57
(IP)	493.2	79.5	
Ca (FP)	77.7	43.8	
(CP)	1929.1	1611.6	0.04
(IP)	2006.8	1647.0	
Co (FP)	0.2	0.9	
(CP)	1.2	4.2	0.17
(IP)	1.4	4.2	
Cr (FP)	1.2	2.8	
(CP)	5.4	4.5	0.22
(IP)	6.6	5.6	
Cu (FP)	32.7	55.5	
(CP)	36.1	43.3	0.91
(IP)	68.8	64.4	
Fe (FP)	86.6	79.2	
(CP)	712.5	554.6	0.12
(IP)	799.1	585.4	
K (FP)	335.4	975.8	
(CP)	284.5	297.7	1.18
(IP)	619.9	1025.8	
Mg (FP)	100.0	164.8	
(CP)	655.5	494.7	0.15
(IP)	755.5	537.6	
Mn (FP)	23.2	13.8	
(CP)	81.8	158.6	0.28
(IP)	105.0	166.2	

Unsur	Purata	\pm G	FP/CP
Na (FP)	705.5	143.2	2.07
(CP)	340.1	137.4	
(IP)	1045.6	136.8	
Ni (FP)	5.2	9.3	17.3
(CP)	0.3	0.8	
(IP)	5.5	9.1	
Pb (FP)	201.7	251.2	13.8
(CP)	14.6	41.3	
(IP)	216.3	285.8	
S (FP)	3748.6	1949.6	3.89
(CP)	962.3	185.9	
(IP)	4710.9	2012.2	
Se (FP)	5.3	10.3	0.73
(CP)	7.3	8.1	
(IP)	12.6	9.9	
Si (FP)	309.1	206.1	0.09
(CP)	3204.7	3424.9	
(IP)	3513.8	3614.5	
Ti (FP)	5.7	11.9	0.05
(CP)	104.1	172.1	
(IP)	109.8	176.5	
V (FP)	1.2	2.4	0.21
(CP)	5.6	5.5	
(IP)	6.8	6.6	
Zn (FP)	282.0	184.0	1.61
(CP)	175.4	137.3	
(IP)	457.4	291.2	

* Kepekatan dalam ng/m^3

JADUAL 2 : Faktor Pengkayaan Unsur

UNSUR	KEPEKATAN (ppm)	KERAK BUMI (ppm)	F _p
Al	1.38%	8.13%	0.7
Br	9974	2.5	1.5x10 ⁴
Ca	4.06%	3.63%	4.4
Co	28	25	4.3
Cr	133	100	5.2
Cu	1391	55	99
Fe	1.62%	5.0%	1.3
K	1.25%	2.59%	1.9
Mg	1.53%	2.10%	2.8
Mn	2123	950	8.7
Na	2.11%	2.83%	2.9
Ni	111	75	5.8
Pb	4368	13	1.3x10 ³
S	9.53%	260	1.4x10 ³
Se	255	0.05	1.9x10 ⁴
Si	7.10%	27.7%	1.0
Ti	2220	4400	2.0
V	137	135	3.9
Zn	9242	70	515