การศึกษาเชิงเคมีวิเคราะห์ของไฮดรอกซีเอโซเมตัลโลโครมิครีเอเจนต์บางตัว

นางสาววราภรณ์ เนตรอ่อน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2526

ISBN 974-562-810-7

007804

I 17222680

ANALYTICAL CHEMISTRY STUDY OF SOME HYDROXYAZO-METALLOCHROMIC REAGENTS

Miss Varaporn Nateoon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Department of Chemistry
Graduate School
Chulalongkorn University
1983

Thesis Title Analytical Chemistry Study of Some Hydroxy-azo-metallochromic Reagents.

By Miss Varaporn Nateoon

Department Chemistry

Thesis Advisor Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

S. Bunnag .....Dean of Graduate School

(Associate Professor Supradit Bunnag, Ph.D.)

Thesis Committee

Maen Amorasit .....Chairman

(Associate Professor Maen Amorasit)

Praphan Kusakul .....Member

(Assistant Professor Praphan Kusakul, Ph.D.)

Pipat Karntiang .....Member

(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.)

Siri Varothai .....Member

(Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.)

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาเชิงเคมีวิเคราะห์ของไฮดรอกซีเอโซเมตัลโลโครมิครีเอเจนต์บางตัว
ชื่อนิสิต	นางสาววราภรณ์ เนตรอ่อน
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร. ศิริ วโรทัย
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2526

บทคัดย่อ

ในการศึกษานี้ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบที่มีโครงสร้างเป็นไฮดรอกซีเอโซขึ้นในห้องปฏิบัติการ 2 ชนิด คือ 1,3-bis(1,8-dihydroxy-3,6-disulfo-2-naphthylazo)benzene (m-X Dye) และ 1,4-bis(1,8-dihydroxy-3,6-disulfo-2-naphthylazo)benzene (p-X Dye) ทำการแยกให้ได้สารที่บริสุทธิ์ และทดสอบโดยใช้เทคนิคทางเปเปอร์ โครมาโตกราฟฟี ด้วยระบบตัวทำละลาย 19 ชนิด พบว่าระบบที่ใช้ได้ดีและเหมาะสมที่สุด คือ น้ำ : สารละลายแอมโมเนีย : 1-บิวทานอล ในอัตราส่วน 25 : 2 : 2 โดยปริมาตร และไอโซบิวทานอล : เอทานอล : น้ำ ในอัตราส่วน 5 : 3 : 2 โดยปริมาตร สำหรับ m-X Dye และ p-X Dye ตามลำดับ นอกจากนี้ยังได้ใช้เทคนิคทาง Infrared Absorption Spectrometry และ Proton and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy เข้าร่วมในการพิจารณาโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ขึ้นนี้ด้วย

ทำการศึกษาคุณสมบัติทาง Metallochromic Properties ของสารทั้งสอง โดยพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของสารในสภาวะที่เป็นกรดและด่างต่างๆ กัน, ศึกษาถึงผลของ ethylenediaminetetra-acetic acid ในการใช้เป็น mass masking agent ของสารทั้งสองนี้ และเมื่อให้เข้าทำปฏิกิริยากับโลหะชนิดต่างๆ พบว่า ในสภาวะที่เป็นกรดจะทำปฏิกิริยากับธอเรียม(IV)เกิดการเปลี่ยนแปลงสีอย่างเด่นชัด ส่วนในสภาวะที่เป็นกลางหรือด่างอ่อนๆ สามารถทำปฏิกิริยากับทองแดง(II) โครเมียม(III), โคบอลท์, นิเกิล และตะกั่วได้ด้วย

เมื่อทำการศึกษาสารนี้อย่างเป็นขั้นตอนโดยใช้เทคนิคทาง Visible Spectrophotometry เพื่อพิจารณาการนำสารสังเคราะห์ทั้งสองนี้มาใช้เป็น Metallochromic reagent สำหรับการวิเคราะห์ธาตุซอเรียม จากการทดลองพบว่า m-X Dye สามารถใช้เป็น spectrophotometric reagent ได้ดีกว่า p-X Dye และผลที่ได้เมื่อใช้ m-X Dye ทำปฏิกิริยากับซอเรียม พบว่าจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนในอัตราส่วน 1 โมลของซอเรียม ต่อ 1 โมลของ m-X Dye ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นทันที และให้สีที่คงที่เป็นเวลานานไม่น้อยกว่า 48 ชั่วโมง

ค่า Apparent Stability Constant ของสารประกอบเชิงซ้อนมีค่า 4.1×10^7 (หรือคิดเป็น pK = 7.61) ที่ความยาวคลื่น 610 นาโนเมตร ค่า absorbance ของสารประกอบเชิงซ้อนจะเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มข้น (ตามกฎของแลมเบริ์ต-เบียร์) เมื่อความเข้มข้นของซอเรียมอยู่ระหว่าง 46-2320 ส่วนในหนึ่งล้านส่วน ค่า Molar absorptivity มีค่า 1.31×10^4 ลิตร/โมล. ซม. หรือเท่ากับค่า Specific absorptivity 0.06 มิลลิลิตร/กรัม. ซม. และ Sandell Sensitivity 0.0177 ไมโครกรัม/ ซม.^{2} นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการใช้สารนี้หาปริมาณของซอเรียม เมื่อมีสารตัวอื่นเจือปนอยู่ โดยได้ทดลองใช้แคทอิออน 21 อิออน และแอนอิออน 9 อิออน เพื่อดูค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงไป จากผลสรุปที่ได้ สามารถชี้ให้เห็นได้ว่าสาร m-X Dye ที่สังเคราะห์ขึ้นนี้ มีค่า selectivity ดีพอควร และมีแนวโน้มในการเป็น Spectrophotometric reagent ที่ดีในการหาปริมาณซอเรียมได้

Thesis Title Analytical Chemistry Study of Some Hydroxyazo-metallochromic Reagents

Name Miss Varaporn Nateoon

Thesis Advisor Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.

Department Chemistry

Academic Year 1983

ABSTRACT

In this research work, two hydroxyazo compounds namely 1,3-bis(1,8-dihydroxy-3,6-disulfo-2-naphthylazo)-benzene (m-X dye) and 1,4-bis(1,8-dihydroxy-3,6-disulfo-2-naphthylazo)benzene (p-X dye) were synthesised by the author in the laboratory. Both m-X dye and p-X dye were then isolated and purified. Paper chromatographic studies of these compounds using nineteen solvent systems were carried out. Among those, the systems of water : ammonia : n-butanol with the ratio 25 : 2 : 2 by volume and of isobutanol : ethanol : water with the ratio of 5 : 3 : 2 by volume were found to be mostly suitable and practical for the characterization of m-X dye and p-X dye respectively. Additionally, some structural elucidation of these two synthesised dyes were also studied by infrared absorption spectrometry and proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy.

Metallochromic properties of the two synthesised dyes were primarily investigated at various pH and the

effect of ethylenediaminetetra-acetic acid as a mass masking agent was also observed. Among the metal ions investigated, thorium(IV) in acidic media showed quite intensive colour reactions with the two synthesised dyes whereas in neutral and moderate alkaline solutions, copper(II), chromium(III), cobalt, nickel, and lead gave slightly visual colour reactions.

By the use of conventional approaches, visible spectrophotometric methods for the determination of thorium usingthe two synthesised dyes as metallochromic reagents were systematically developed during the course of this research work. Experimentally, it was ironically found that the performance of the m-X dye as being a spectrophotometric reagent was far better than of the p-X dye.

Considering the results obtained from the developed spectrophotometric method for the determination of thorium using m-X dye, it was found that, at pH 4, the blue colour 1 : 1 mole ratio thorium-mX dye complex was developed simultaneously and stable for at least forty eight hours. The apparent stability constant of the complex determined by Job's plot was found to be 4.1×10^7 (equivalent to pK = 7.61). The conformity to Beer's law was in the range of 46-2320 ppm of thorium. At 610 nm, the molar absorptivity was 1.31×10^4 l $mol^{-1} cm^{-1}$, the specific absorptivity was 0.06 ml $g^{-1} cm^{-1}$ and Sandell sensitivity was 0.0177 $\mu g\ cm^{-2}$. The effect of twenty-one cations and nine anions on the thorium determination using m-X dye were also

reported. It may be concluded that the m-X dye which was synthesised in this work can be used as a potential spectrophotometric reagent for thorium.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work recorded in this thesis was carried out in the Department of Chemistry, Chulalongkorn University, Bangkok during the period of March, 1982 to September, 1983. It is entirely original except where due reference is made, and no part of the work has previously been submitted for any other degree.

The author wishes to express her deepest gratitude to her advisor, Dr.Siri Varothai, for his generous guidance, understanding, valuable suggestions, supervision and continuous encouragements throughout the course of this research. Greatful acknowledgement is also accorded to Dr.Pipat Karntiang for his advising and assistance in the Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Financial support from the Graduate School for teaching assistantships was greatly appreciated. Finally, she wishes to thank thesis committee for their comments.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN THAI)..... iv

ABSTRACT..... vi

ACKNOWLEDGEMENTS..... ix

LIST OF TABLES..... xii

LIST OF FIGURES..... xiv

CHAPTER I : GENERAL INTRODUCTION..... 1

CHAPTER II : PRINCIPLE, THEORETICAL AND PRACTICAL BACKGROUND INFORMATION..... 5

2.1 Metallochromic Reagent..... 5

2.2 General Method for Preparation of Azo Dyes..... 10

2.3 Visible Spectrophotometry..... 15

CHAPTER III: EXPERIMENTALS, RESULTS AND DISCUSSION 22

3.1 Preparation, Isolation, and Purification of the Dyes..... 22

3.2 Infrared Spectroscopy of Synthetic Dyes..... 28

3.3 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Synthetic Dyes..... 31

3.4 Preliminary Studies of Metallochromic Property of m-X Dye and p-X Dye 36

3.5 Analytical Visible Spectrophotometric Studied of 1,3-bis(1,8-dihydroxy-3,6-disulfo-2-naphthylazo)-

PAGE

benzene (m-X Dye)..... 40

3.6 Analytical Visible Spectrophotometric Studied of 1,4-bis(1,8-dihydroxy-3,6-disulfo-2-naphthylazo)-benzene (p-X Dye)..... 71

CHAPTER IV : CONCLUSION AND SUGGESTION FOR FUTURE WORK..... 83

REFERENCES..... 88

VITA..... 92

TABLE PAGE

3.18 Optimal pH study of thorium - pX dye complex. 79

3.19 Calibration curve of thorium - pX dye complex 81

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Fast Sulphon Black F.....	4
1.2	Acid Alizarin Black SN (AABSN) and Acid Alizarin Black SE.....	4
1.3	Calcichrome.....	4
1.4	HR 7.....	4
2.1	Few well-known coupling components.....	14
2.2	Continuous variation plot for the complex ML_2	18
2.3	Molar-ratio method, showing different curves.	20
2.4	Slope-ratio method for the complex ML_2.....	20
3.1	Infrared spectra of m-X dye.....	30
3.2	Infrared spectra of p-X dye.....	30
3.3	^1H NMR spectra of m-X dye.....	33
3.4	^1H NMR spectra of p-X dye.....	33
3.5	^1H NMR spectra of Chromotrope 2R.....	33
3.6	^{13}C NMR spectra of m-X dye.....	34
3.7	^{13}C NMR spectra of p-X dye.....	34
3.8	^{13}C NMR spectra of Chromotrope 2R.....	34
3.9	Absorption spectra of the dye at various pH (1-12).....	43
3.10	Absorption spectra of thorium-dye complex at various pH (2.0-5.0) Reference : Water.....	45
3.11	Absorption spectra of thorium-dye complex at various pH (2.0-5.0) Reference : Reagent Blank.....	46

FIGURE PAGE

3.12 Optimal wavelength of the dye and its thorium complex at pH 4.0..... 49

3.13 Effect of pH on absorbance of thorium-mX dye complex measured against a reagent blank at 610 nm..... 51

3.14 Effect of reagent concentration..... 54

3.15 The influence of time on the absorbance of the thorium - mX dye complex..... 55

3.16 Calibration curve of thorium - mX dye complex 58

3.17 Continuous variation method of thorium - mX dye complex..... 65

3.18 Mole ratio method of thorium - mX dye complex 66

3.19 Slope ratio method of thorium - mX dye complex 68

3.20 Absorption spectra of various thorium - mX dye ratios at pH 4.0..... 70

3.21 Absorption spectra of p-X dye at various pH (2-12)..... 73

3.22 Absorption spectra of thorium - pX dye complex at various pH (2.0-6.0) Reference : Water... 75

3.23 Absorption spectra of thorium - pX dye complex at various pH (2.0-6.0) Reference : Reagent blank..... 76

3.24 Optimal wavelength of the p-X dye and its thorium complex at pH 4.0..... 78

3.25 Effect of pH on absorbance of thorium - pX dye complex measured against a reagent blank at 600 nm..... 79

FIGURE PAGE

3.26 Calibration curve of thorium - pX dye complex 81

4.1 Proposed structural formula of m-X dye species in aqueous solutions at various pH..... 83