29

การศึกษาสารประกอบออร์โธไฮดรอกซีเอโซเพื่อใช้เป็นสารทำให้เกิดสีกับธาตุเบอร์ริลเลียม

นางสาว ตริตาภรณ์ ชูศรี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
แผนกวิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2516

000852

I15606612

A STUDY OF THE ORTHOHYDROXYAZO COMPOUND AS A METALLOCHROMIC REAGENT FOR BERYLLIUM

Miss Tritaporn Choosri

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Department of Chemistry
Graduate School
Chulalongkorn University
1973

Accepted by Graduate School, Chulalongkorn University in partial fulfillment of the requirements for Degree of Master of Science

B. Tamthai

.....

Dean of the Graduate School

Thesis Committee

.....Chairman

.....

.....

.....

Thesis Supervisor : Dr. Siri Varothai

Siri Varothai

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาสารประกอบออร์โธไฮดรอกซีเอโซเพื่อใช้เป็นสารทำให้เกิดสีกับธาตุเบอร์ริลเลียม

ชื่อ นางสาว ตริตาภรณ์ ชูศรี

แผนกวิชา เคมี

ปีการศึกษา 2516

บทคัดย่อ

ในการศึกษาสารประกอบพวก azo compound เพื่อใช้เป็นสารที่จะทำให้เกิด complex กับธาตุ beryllium สำหรับใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ beryllium ในทาง spectrophotometry ผู้ศึกษาได้สังเคราะห์สาร 1,8-dihydroxy-2,7-bis (3,6-disulfo-8-hydroxy-1-napthylazo)-napthalene-3,6-disulfonic acid ขึ้น แล้วได้ศึกษาคุณสมบัติของสารนี้ โดยดูการเปลี่ยนสีในสารละลายที่เป็นกรดและด่างต่าง ๆ กัน ตลอดจนดูการ absorb ของแสงในช่วง visible เมื่อเกิด complex กับธาตุ beryllium พบว่า complex compound ที่เกิดขึ้นให้ค่า maximum absorbance ที่ wavelength ยาวกว่าเดิม คือที่ 620 nm. เมื่อใช้เทียบกับสารที่ใช้เพียงอย่างเดียว (reagent blank) เมื่อสารละลายมี pH= 6 ในเวลาประมาณ 45 นาที และสีจะคงเดิมเป็นเวลาอย่างน้อยที่สุด 3 ชั่วโมง โดยเกิดเป็น complex compound ในอัตราส่วน 1 โมล ของ beryllium ต่อ 1 โมล ของ ligand และมีค่า stability constant = 4.5×10^6 หรือมีค่า pK = 6.65

ในการศึกษาเพื่อใช้สารนี้สำหรับหาปริมาณของ beryllium พบว่าค่าของ absorbance ของ complex compound จะเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มข้นของ beryllium (follow Lambert-Beer law) ถ้ามี beryllium ไม่เกิน 0.24 ppm. และมีค่า molar absorptivity = 8.3×10^3

นอกจากนี้ ยังได้ศึกษาเกี่ยวกับการใช้สารนี้หาปริมาณของ beryllium เมื่อมีสารตัวอื่นปนอยู่ด้วย พบว่า Mg(II),Mo(VI),Ca(II),Mn(II),Sr(III),Cd(II), Co(II),NO_3^- ,MoO_4^{2-} , Cl^-,F^-,OAc^- และ SO_4^{2-} ไอออน ไม่ interfere ในการหาปริมาณ beryllium เมื่อมีปริมาณความเข้มข้นจำกัด ส่วน Th(IV),Ni(II), Fe(II),UO_2(II) ไอออน interfere ทุกความเข้มข้น ส่วน Ba(II),Pb(II), La(III),Cr(III),Sn(II),Sc(III) และ Al(III) ไอออน ตกตะกอน กับสาร azo ผู้ศึกษาได้ลองใช้ EDTA เป็น mass masking agent แต่ได้ ผลไม่ดี

Thesis Title A Study of the Orthohydroxyazo Compound as a Metallochromic Reagent for Beryllium

Name Miss Tritaporn Choosri

Department Chemistry

Academic Year 1973

ABSTRACT

In the study of the orthohydroxyazo compound as a metallochromic reagent in the spectrophotometric determination of beryllium, the dye; 1,8-dihydroxy-2,7-bis (3,6-disulfo-8-hydroxy-1-napthylazo)-napthalene-3,6-disulfonic acid, had been synthesized. This dye has an acid-base property and shows a bathochromic shift in maximum absorbance when forms complex with beryllium. By adding the dye in the amounts of three to four times over beryllium concentration, the maximum absorbance is obtained in about 45 minutes at 620 nm. when measured against a reagent blank, and remains constant for at least 3 hours. The stability constant of the 1:1 metal-ligand complex between beryllium and the dye is 4.5×10^{6} with the pK value of 6.65. Lambert-Beer law is obeyed for 0.24 ppm. of beryllium with the molar absorptivity of 8.3×10^{3}. The following ions (the ratio of ion to beryllium is indicated in parenthesis) do not interfere

with beryllium determination: Mg(II)(100),Mo(VI)(100), Ca(II)(10),Mn(II)(10),Sr(III)(10),Cd(II)(10);Co(II)(1); NO_3^-(100),MoO_4^{2-}(100),Cl^-(100);F^-(1),OAc^-(1),and SO_4^{2-}(1), whereas Th(IV),Ni(II),Fe(II),UO_2(II) interfere seriously. Ba(II),Pb(II),La(III),Cr(III),Sn(II),Sc(III), and Al(III) were precipitated with the dye.EDTA was tried to use as a mass masking agent but results obtained are not satisfactory.

ACKNOWLEDGEMENTS

I wish to express my sincere thank to Dr. Siri Varothai for his encouragement and guidance during the course of experimental work and for reviewing this thesis.

I am also indepted to the Department of Chemistry of Chulalongkorn University, Bangkok, for the provision of a University Development Commission Grant as a financial aid which made this investigation possible.

Finally, I would like to extend my appreciation to all of pleasant things.

Tritaporn Choosri.

(Miss Tritaporn Choosri)

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (in Thai) iv

ABSTRACT vi

ACKNOWLEDGEMENTS viii

CHAPTER I INTRODUCTION 1

1.1 Metallochromic Reagents 2

1.1.1 Metal indicators 2

1.1.1.1 Metallochromic indicators .. 2

1.1.1.2 Fluorescence indicators ... 3

1.1.1.3 Redox indicators 3

1.1.1.4 Diverse metal-sensitive and metal specific indicators . 3

1.1.1.5 Turbidity indicators 4

1.1.2 Metallochromic indicators 5

1.2 Beryllium 8

1.2.1 History 8

1.2.2 Occurrence 8

1.2.3 Chemical properties 9

1.3 Spectrophotometric Determination of Beryllium 10

1.4 Reason for Undertaking this Problem 22

CHAPTER II EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION 23

2.1 General Method for Preparation of Azo Dye 24

2.1.1 Diazotisation reaction 24

2.1.2 Coupling reaction 27
2.2 Preparation, Isolation and Purification of the Dye 31
2.2.1 Preparation of the 1,8-dihydroxy-2,7-bis(3,6-disulfo-8-hydroxy-1-napthylazo)-napthalene-3,6-disulfonic acid (dye) 31
2.2.2 Isolation and purification of the dye 33
2.3 Paper Chromatography Study of the Dye .. 34
2.4 Preliminary Investigation of the Dye ... 37
2.4.1 Qualitative color reaction 38
2.4.2 Acid - base property of the dye .. 38
2.4.3 Visible spectra of the dye solution at various pH 40
2.4.4 Visible spectra of the complex at various pH 41
2.5 Spectrophotometric Determination of Beryllium Using the Dye as a Metallo - chromic Reagent 43
2.5.1 Optimal conditions 46
2.5.1.1 Optimal wavelength 46
2.5.1.2 Optimal pH 46
2.5.1.3 Optimal amount of the dye 48
2.5.1.4 Effect of EDTA 52

2.5.1.5 Optimal time for color development 53
2.5.2 Adherence to Lambert - Beer law 57
2.5.2.1 Calibration curves 57
2.5.2.2 Apparent absorptivity 62
2.5.2.3 Sensitivity and precision 62
2.5.3 Effect of diverse ions 66
2.5.3.1 Without EDTA 66
2.5.3.2 With EDTA 69
2.6 Determination of Empirical Formula of the Complex 72
2.6.1 Method of continuous variation 72
2.6.2 The mole ratio method 73
2.6.3 The slope ratio method 76
2.6.4 Absorption spectra studies of the complex 82
2.6.5 Apparent stability constant of complex . 83
2.7 Discussion and Conclusion 86
REFERENCES 95
BIOGRAPHY 101