เรื่องเต็มการประชุมทางวิชาการ ครั้งที่ 40
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
The Proceedings of 40th Kasetsart University Annual Conference

สาขาวิทยาศาสตร์ (Science)

สาขาการจัดการทรัพยากรและสิ่งแวดล้อม

(Natural Resources and Environmental Economics)

4-7 กุมภาพันธ์ 2545

ณ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน

จัดโดย

มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ร่วมกับ

ทบวงมหาวิทยาลัย

กระทรวงเกษตรและสหกรณ์

กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม

กระทรวงศึกษาธิการ

สำนักงานคณะกรรมการพัฒนาการเศรษฐกิจและสังคมแห่งชาติ

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

การศึกษาผลของพีเอชและชนิดของบัฟเฟอร์ต่อการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างโคบอลต์(II) และ 2-(2'-thiazolylazo)-p-cresol โดยวิธีทางสเปกโตรโฟโตเมทรี

Spectrophotometric Studies of Effect of pH and Buffer Systems for the Complex Formation of Cobalt(II) and 2-(2'-thiazolylazo)-p-cresol

อภิสิฏฐ์ ศงสะเสน และ สุมนมาลย์ รุ่งโรจน์วิทยากุล
Apisit Songsasen and Sumonmal Rungrojwittayakul

บทคัดย่อ

2-(2′-thiazolylazo)-p-cresol (TAC) เป็นลิแกนด์ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะแทรนซิชันได้หลายชนิด ซึ่งจากการศึกษาโดยวิธีทางสเปกโตรโฟโตเมทรีพบว่า Co^{2+} สามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับ TAC ได้ที่ pH 5-10 โดยที่ pH 5-8 อัตราส่วนระหว่าง Co^{2+} กับ TAC ในสารเชิงซ้อนจะเป็น 1:2 และที่ pH 9-10 อัตราส่วนระหว่าง Co^{2+} กับ TAC ในสารเชิงซ้อนจะเป็น 1:1 นอกจากนั้นยังพบว่าชนิดของบัฟเฟอร์จะมีผลทำให้ อัตราส่วนระหว่าง Co^{2+} กับ TAC เปลี่ยนไปด้วย โดยเฉพาะที่ pH 9 และ 10 เมื่อเปลี่ยนบัฟเฟอร์จาก NH_4OH/NH_4Cl เป็น $NaHCO_3/Na_2CO_3$ จะทำให้อัตราส่วนในสารเชิงซ้อนเปลี่ยนจาก 1:1 เป็น 1:2

ABSTRACT

The ability of complex formation of 2-(2′-thiazolylazo)-p-cresol (TAC) with Co(II) at various pH has been investigated by spectrophotometric method. The ratio of Co(II):TAC in the complexes are 1:2 and 1:1 at pH 5-8 and pH 9-10, respectively. The type of buffer in the complexing solution also has effect on the ratio of Co(II) :TAC in the complex. At pH 9 and 10 the ratio of Co(II) :TAC changed from 1:1 to 1:2 when the buffer system was changed from NH_4OH/NH_4Cl to $NaHCO_3/Na_2CO_3$.

คำนำ

โดยทั่วไปการศึกษาถึงปริมาณสัมพันธ์ระหว่างไอออนของโลหะและจำนวนลิแกนด์ ในการเกิดสารเชิงซ้อนในสารละลาย จะเกี่ยวกับการคำนวณที่จุดสมดุลตามสมการ (1)

$$A + nB \rightleftharpoons AB_n \quad ----(1)$$

ซึ่งตามหลักการของการแปรผันอย่างต่อเนื่องเมื่อผสม A และ B ในปริมาณที่ต่างกันและจำกัดผลรวมของความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนของโลหะและจำนวนลิแกนด์ ค่า $[B_0]/[A_0]$ ก็จะมีค่าเท่ากับ n ซึ่งในการหาอัตราส่วนของโลหะกับ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
Department of Chemistry , Faculty of Science , Kasetsart University.

ลิแกนด์ที่สมดุลนี้จะทำได้โดยวัดค่าการดูดกลืนแสงของอัตราส่วนต่าง ๆ ของไอออนของโลหะและลิแกนด์ที่ความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ของสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้วิธีของ Job (Job,1928)

เมื่อสร้างกราฟระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับเศษส่วนโมลของไอออนของโลหะหรือเศษส่วนโมลของลิแกนด์ก็จะสามารถหาอัตราส่วนระหว่างไอออนของโลหะกับลิแกนด์ในสารเชิงซ้อนได้ โดยพิจารณาที่อัตราส่วนที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด ซึ่ง

$$\text{อัตราส่วนโมลของโลหะ : ลิแกนด์} = \frac{\text{เศษส่วนโมลของโลหะ}}{\text{เศษส่วนโมลของลิแกนด์}}$$

งานวิจัยนี้จะกล่าวถึง 2-(2′-thiazolylazo)-p-cresol (TAC) ซึ่งเป็น polydentate ligand ที่สามารถเปลี่ยนสีได้เมื่ออยู่ในสภาวะ pH ที่แตกต่างกันและการเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะก็จะทำให้เกิดการเปลี่ยนสีของ TAC ได้เช่นกัน โดย TAC สามารถที่จะเกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะแทรนซิชันได้หลายชนิดเช่น Zn^{2+} , Cd^{2+} , CO^{2+} , Ni^{2+} เป็นต้น แต่ในงานนี้จะกล่าวถึงการเกิดสารเชิงซ้อนของ Co^{2+} กับ TAC เท่านั้น

อุปกรณ์และวิธีการ

เครื่องมือ

1. pH meter : Inolab
2. UV-Vis spectrophotometer : JASCO Model 7800
3. FTIR : Perkin Elmer

สารเคมี

1. 2-(2' thiazolylazo)-p-cresol (อภิสิฏฐ์,2544)
2. HCl (BDH)
3. CH_3COONa (Fisher)
4. CH_3COOH (BDH)
5. NaH_2PO_4 (Carlo Erba)
6. Na_2HPO_4 (Carlo Erba)
7. NH_4OH (BDH)
8. NH_4Cl (Carlo Erba)
9. Na_2CO_3 (Unilab)
10. $NaHCO_3$ (Unilab)
11. $C_4H_{11}NO_3$ (Fluka)
12. KHP (Carlo Erba)
13. KH_2PO_4 (AJAX)
14. NaOH (Carlo Erba)
15. $Co(NO_3)_2$ (AJAX)

วิธีการทดลอง

1. การเตรียมสารเชิงซ้อนระหว่าง Co^{2+} กับ TAC

นำสารละลาย $Co(NO_3)_2$ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลาร์ ผสมกับสารละลาย TAC เข้มข้น 0.1 โมลาร์ใน 95% เอทานอล ในอัตราส่วนที่เท่ากัน จะเกิดการตกตะกอนของสารเชิงซ้อน นำตะกอนที่ได้ไปศึกษาโครงสร้างด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรเมทรี

2. การศึกษาผลของชนิดของบัฟเฟอร์ต่อการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง Co^{2+} กับ TAC

2.1 เตรียมสารละลาย บัฟเฟอร์ชนิดต่างๆดังนี้

pH 5 ชนิดที่1 0.10 M acetic acid และ 0.10 M sodium acetate

ชนิดที่2 0.10 M potassium hydrogen phthalate และ 0.10 M sodium hydroxide

pH 6 ชนิดที่1 0.10 M acetic acid และ 0.10 M sodium acetate

ชนิดที่2 0.10 M potassium hydrogen phosphate และ 0.10 M sodium hydroxide

pH 7 ชนิดที่1 0.10 M sodium dihydrogen phosphate และ 0.10 M disodium hydrogen phosphate

ชนิดที่2 0.10 M potassium hydrogen phosphate และ 0.10 M sodium hydroxide

ชนิดที่3 0.10 M tris(hydroxymethyl)aminomethane และ 0.10 M hydrochloric acid

pH 8 ชนิดที่1 0.10 M ammonium hydroxide และ 0.10 M ammonium chloride

ชนิดที่2 0.10 M potassium hydrogen phosphate และ 0.10 M sodium hydroxide

ชนิดที่3 0.10 M tris(hydroxymethyl)aminomethane และ 0.10 M hydrochloric acid

pH 9 ชนิดที่1 0.10 M ammonium hydroxide และ 0.10 M ammonium chloride

ชนิดที่2 0.10 M sodium bicarbonate และ 0.10 M sodium carbonate

ชนิดที่3 0.10 M tris(hydroxymethyl)aminomethane และ 0.10 M hydrochloric acid

pH 10ชนิดที่1 0.10 M ammonium hydroxide และ 0.10 M ammonium chloride

ชนิดที่2 0.10 M sodium bicarbonate และ 0.10 M sodium carbonate

ชนิดที่3 0.10 M tris(hydroxymethyl)aminomethane และ 0.10 M hydrochloric acid

2.2 นำสารเชิงซ้อนซึ่งเตรียมในสารละลายบัฟเฟอร์ชนิดต่างๆไปวัดค่าการดูดกลืนแสงโดย เครื่อง UV-Vis spectrophotometer

3. การศึกษาอัตราส่วนระหว่าง Co^{2+}:TAC ในการเกิดสารเชิงซ้อนที่ pH 5-10 โดยวิธีของ Job (Job,1928)

3.1 เตรียมสารละลาย $Co(NO_3)_2$ และ TAC เข้มข้น $2x10^{-4}$ M ที่ pH 5-10

3.2 เตรียมสารละลายผสมระหว่าง Co^{2+}:TAC ที่ pH หนึ่ง ๆ ในปริมาตร 10.00:0.00 , 9.00:1.00 , 8.00:2.00 , 7.00:3.00 , 6.00:4.00 , 5.00:5.00 . 4.00:6.00 , 3.00:7.00 , 2.00:8.00 , 1.00:9.00 , 0.00:10.00 cm^3

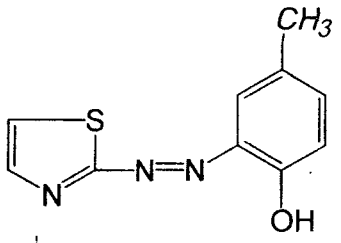
3.3 หา λ_{max} โดยใช้สารละลายผสมอัตราส่วน 5.00:5.00 cm^3

3.4 นำสารละลายที่เตรียมได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ λ_{max} ของแต่ละ pH

3.5 สร้างกราฟระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับเศษส่วนโมลของ Co^{2+} หรือเศษส่วนโมลของ TAC แล้วหาอัตราส่วนระหว่าง Co^{2+}และTAC ในการเกิดสารเชิงซ้อนโดยพิจารณาจากจุดที่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงที่สุด

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

1. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของ TAC เทียบกับสารเชิงซ้อนระหว่าง Co^{2+} กับ TAC โดยเทคนิคทางอินฟราเรด-สเปกโตรเมทรี

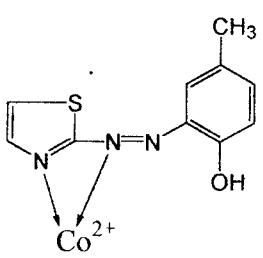


รูปที่1 แสดงโครงสร้างของ TAC

ตารางที่ 1 แสดงเลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชั่นที่พบของ TAC และ สารเชิงซ้อนระหว่าง TAC กับ Co^{2+}

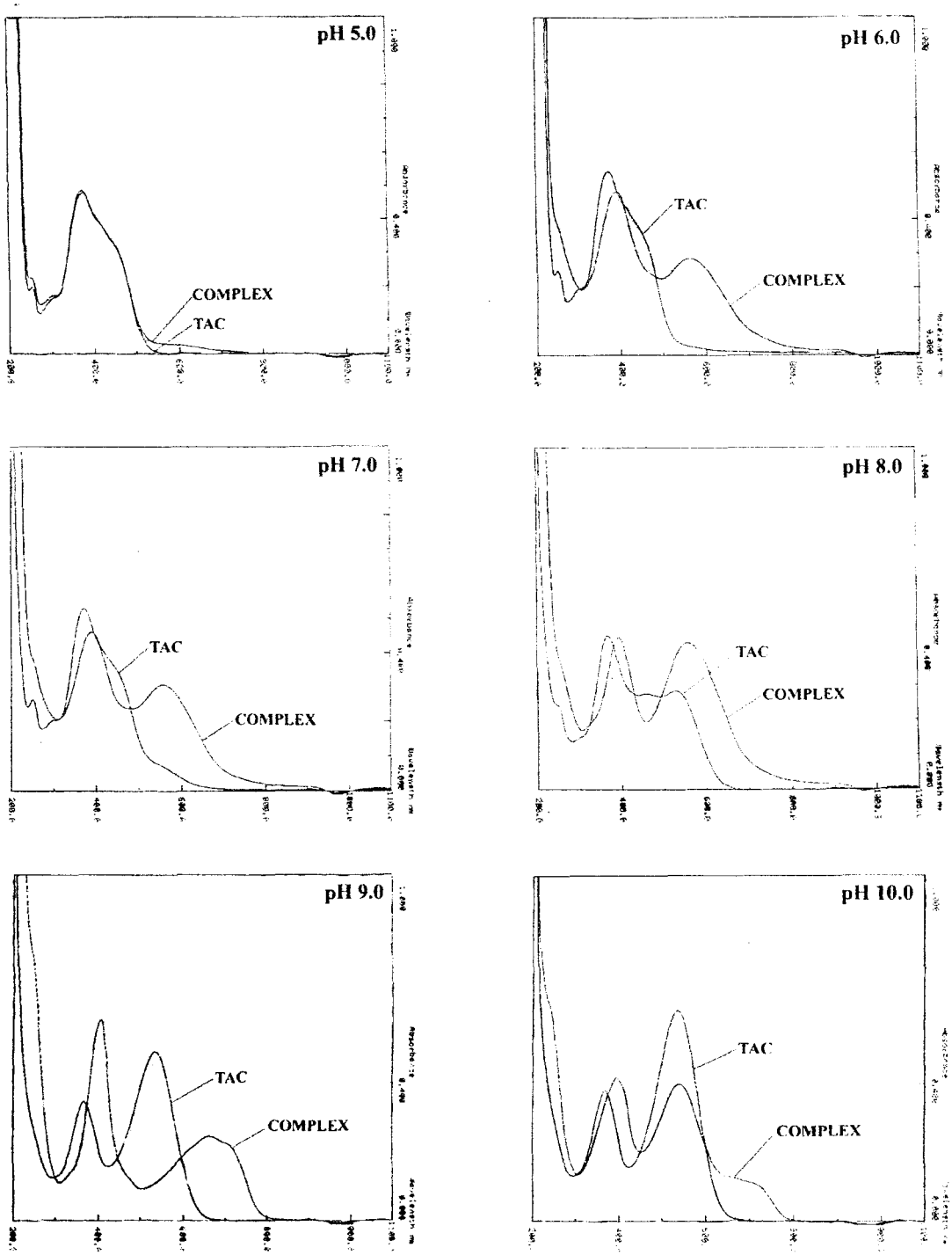
เลขคลื่น (cm^{-1})		หมู่ฟังก์ชั่นที่พบ
TAC	สารเชิงซ้อนระหว่าง TACกับ Co^{2+}	
3375	3323	O-H stretch (phenol)
3082	3074	C-H stretch (aromatic)
2281	2282	R-N=N
1582	1522	N=N stretch
1488	1489	C-S stretch
1279	1285	C-N stretch

จากตารางที่ 1 พบว่า TAC น่าจะเกิดพันธะกับโลหะ Co^{2+} ที่ตำแหน่งไนโตรเจน ซึ่งเห็นได้จากตำแหน่งของ N=N stretch เลื่อนไปทางด้านที่มีพลังงานลดต่ำลง เพราะเมื่อเกิดพันธะกับโลหะก็จะทำให้พันธะ N=N อ่อนลง ส่วนที่ตำแหน่งของซัลเฟอร์ไม่น่าจะเกิดพันธะกับโลหะเนื่องจากไม่มีการเลื่อนไปของเลขคลื่น ดังนั้นสูตรโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนควรจะเป็นดังรูปที่ 2



รูปที่2 แสดงโครงสร้างของสารเชิงซ้อนระหว่าง Co^{2+} กับ TAC

2. ผลการศึกษา UV-Vis spectra ของการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง Co^{2+} กับ TAC ที่ pH 5-10



<u>รูปที่3</u> แสดง UV-Vis spectra ของ TAC และสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Co^{2+} กับ TAC ที่ pH 5-10

จากรูปที่3 จะเห็นว่าจะเกิดสารเชิงซ้อนได้ไม่ดีนักที่ pH 5 โดยที่ pH อื่น ๆ จะเห็นการเกิดสารเชิงซ้อนได้อย่างชัดเจน

ตารางที่ 2 แสดง λ_{max} ของ TAC และสารเชิงซ้อนระหว่าง Co^{2+} กับ TAC

pH	สีของ TAC	สีของสารเชิงซ้อนระหว่างCo^{2+} กับ TAC	λ_{max} ของสารเชิงซ้อน (nm)
5	สารละลายสีเหลืองอ่อน	สารละลายสีเหลืองเข้ม	588
6	สารละลายสีเหลืองอ่อน	สารละลายสีเหลืองอมเทา	565
7	สารละลายสีเหลืองอ่อน	สารละลายสีม่วง	558
8	สารละลายสีแดงบานเย็น	สารละลายสีม่วง	560
9	สารละลายสีแดงบานเย็น	สารละลายสีเขียวอมเทา	660
10	สารละลายสีแดงบานเย็น	สารละลายสีเขียวอมเทา	670

3. ผลการศึกษาอัตราส่วนระหว่าง Co^{2+} กับ TAC ที่ pH 5-10 ของบัฟเฟอร์ชนิดต่าง ๆ

เมื่อสร้างกราฟระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับเศษส่วนโมลของ Co^{2+} หรือเศษส่วนโมลของ TAC ที่ pH ต่าง ๆ จะได้ผลดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 แสดงอัตราส่วนระหว่าง Co^{2+} กับ TAC ที่ pH 5-10 ในสารละลายบัฟเฟอร์ชนิดต่าง ๆ

pH	buffer	Co^{2+} : TAC
5	CH_3COOH/CH_3COONa	1:2
5	KHP/NaOH	1:2
6	CH_3COOH/CH_3COONa	1:2
6	$KH_2PO_4/NaOH$	1:2
7	NaH_2PO_4/Na_2HPO_4	1:2
7	$KH_2PO_4/NaOH$	1:2
7	$C_4H_{11}NO_3/HCl$	1:2
8.	NH_4OH/NH_4Cl	1:2
8	$KH_2PO_4/NaOH$	1:2
8	$C_4H_{11}NO_3/HCl$	1:2
9	NH_4OH/NH_4Cl	1:1
9	$NaHCO_3/Na_2CO_3$	1:2
9	$C_4H_{11}NO_3/HCl$	1:1
10	NH_4OH/NH_4Cl	1:1
10	$NaHCO_3/Na_2CO_3$	1:2
10	$C_4H_{11}NO_3/HCl$	1:1

จากตารางที่ 3 จะเห็นว่าสภาวะที่เป็นกรด กลางและเบสอ่อน ชนิดของบัฟเฟอร์จะไม่มีผลต่อการเกิดสารเชิงซ้อน แต่ที่ pH 9 และ 10 พบว่า ชนิดของบัฟเฟอร์จะมีผลต่อการเกิดสารเชิงซ้อนคือเมื่อเปลี่ยนชนิดของบัฟเฟอร์ก็จะมีผลทำให้อัตราส่วนระหว่าง Co^{2+} กับ TAC เปลี่ยนไป อาจเนื่องมาจากสารที่เป็นองค์ประกอบของบัฟเฟอร์เช่น แอมโมเนีย (NH_3) และ tris-(hydroxymethyl)-aminomethane ($C_4H_{11}NO_3$) มีคุณสมบัติเป็นลิแกนด์เช่นเดียวกับ TAC โดยบัฟเฟอร์ทั้งสองชนิดนี้ในสภาวะที่เป็นเบสไนโตรเจนซึ่งเป็น donor atom จะไม่ถูก protonate เป็น NH_4^+ และ $(CH_2OH)_3CNH_3^+$ เหมือนในสภาวะที่เป็นกรดจึงทำให้ NH_3 และ $C_4H_{11}NO_3$ สามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับ Co^{2+} ได้ ส่งผลให้อัตราส่วนการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง Co^{2+} กับ TAC ลดลงจาก 1:2 เป็น 1:1

สรุปผลการทดลอง

1. Co^{2+} สามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับ TAC ได้ที่ pH 5-10 โดยจะได้สารเชิงซ้อนที่มีสีแตกต่างกัน โดยที่ความสามารถในการเกิดสารเชิงซ้อนจะขึ้นกับ pH ของบัฟเฟอร์
2. จากการศึกษาโดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรเมทรี สามารถที่จะระบุได้ว่า Co^{2+} ควรจะเกิดพันธะกับ TAC ที่ตำแหน่งของไนโตรเจน โดยที่ TAC จะให้ คู่อิเล็กตรอน 2 คู่ ในการเกิดสารเชิงซ้อน (bidentate ligand)
3. ชนิดของบัฟเฟอร์จะมีผลต่ออัตราส่วนระหว่าง Co^{2+} กับ TAC ในสารเชิงซ้อนในสภาวะที่เป็นเบสแก่
4. ข้อมูลจากการทดลองนี้จะเป็นพื้นฐานสำหรับการนำ 2-(2′-thiazolylazo)-p-cresol ไปประยุกต์ใช้ในการแยกคืนหรือบำบัดโลหะโคบอลท์ จากสารเคมีเหลือทิ้งต่อไป

เอกสารอ้างอิง

อภิสิฏฐ์ ศงสะเสน และ วรางคณา ฤกษพะลิน, " การศึกษาการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างโลหะคอปเปอร์และ 2- (2′-thiazolylazo)-p-cresol " การประชุมทางวิชาการของมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ครั้งที่ 39 สาขาวิทยาศาสตร์, 2544 , หน้า 95-102

Job, *Ann.Chim.*, 1928, 9, 113.

Andrade,M.G.M. ; Costa,A.C.S. ; Ferreira,S.L.C. and Lobo,I.P. , *Anal. Lett.* , 1991 , 24(9) , 1675-1684

Bror,S.J. , *Acta. Chem. Scand.* , 1960 , 14 , 927-932