



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การใช้แพธชารินเป็นรีเอเจนต์ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเพื่อ
การวิเคราะห์หาปริมาณของทองแดง, นิกเกิล และ โคบอลต์

โดย ผศ.ดร.รัตมี ชัยสุขสันต์

ตุลาคม 2543 ที่เสร็จโครงการ

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ : การใช้แพธชาารินเป็นรีเอเจนต์ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเพื่อ
การวิเคราะห์หาปริมาณของทองแดง, นิกเกิล และ โคบอลต์

ผู้วิจัย

สังกัด

ผศ.ดร.รัศมี ชัยสุขสันต์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร

นักวิจัยที่ปรึกษา

สังกัด

รศ.ดร.เกตุ กรุดพันธ์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

ชุดโครงการ ทุนวิจัยหลังปริญญาเอก

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลงไปด้วยความช่วยเหลือจากหลายฝ่าย ผู้วิจัยขอขอบพระคุณอย่างสูงต่อ รศ.ดร.เกตุ กรุดพันธ์ นักวิจัยที่ปรึกษา ที่ให้ความช่วยเหลือและคำแนะนำที่มีค่ายังต้องงานวิจัย ขอขอบคุณต่อ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร และ เพื่อนร่วมงาน ที่ให้การสนับสนุนและช่วยเหลือ และที่สุดขอขอบคุณต่อสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยที่ให้โอกาสและทุนสนับสนุนแก่งานวิจัยนี้

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : PDF/79/2540

ชื่อโครงการ : การใช้แนพธาซารินเป็นรีเอเจนต์ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเพื่อการวิเคราะห์หาปริมาณของทองแดง, นิกเกิล และ โคบอลต์

ผู้วิจัย: ผศ.ดร.รัศมี ชัยสุขสันต์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร นครปฐม 73000

นักวิจัยที่ปรึกษา : รศ.ดร.เกตุ กรุดพันธ์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เชียงใหม่ 50200

ที่อยู่ E-mail : rasameec@su.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 1 สิงหาคม 2540 – 31 กรกฎาคม 2543 (ขยายเวลาถึง 31 ตุลาคม 2543)

วัตถุประสงค์ : เพื่อนำแนพธาซารินมาใช้เป็นรีเอเจนต์ ในการวิเคราะห์หาปริมาณของทองแดง, นิกเกิล และ โคบอลต์ในตัวอย่างทางอุตสาหกรรมและตัวอย่างทางธรรมชาติ ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ทางสเปกโตรโฟโตเมตรี และโวลแทมเมตรี

วิธีการวิจัย : ศึกษาสมบัติของสารประกอบเชิงซ้อนของแนพธาซารินกับไอออนทองแดง, นิกเกิล และ โคบอลต์โดยเทคนิคทางสเปกโตรโฟโตเมตรีและโวลแทมเมตรี เพื่อหาความเป็นไปได้และสภาวะที่เหมาะสมของแต่ละเทคนิคในการนำแนพธาซารินมาใช้เป็นรีเอเจนต์เพื่อการวิเคราะห์ไอออนโลหะเหล่านี้กับตัวอย่างจริง

ผลที่ได้ : ในสภาวะและวิธีการที่เหมาะสม ไอออนทองแดง(II)เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแนพธาซารินแล้วให้สัญญาณการตรวจวัดที่ใช้เป็นประโยชน์ในการวิเคราะห์ทองแดงอย่างได้ผลโดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรีและวิธีโวลแทมเมตรี

สรุปและวิจารณ์ : จากการศึกษาโดยเทคนิคสเปกโตรโฟโตเมตรี แนพธาซารินสามารถใช้เป็นรีเอเจนต์เพื่อการวิเคราะห์ทองแดง ในระดับปริมาณ 0.9 - 4.5 ppm โดยอาศัยการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดง(II)-แนพธาซาริน วิธีนี้สามารถใช้วิเคราะห์ทองแดงในตัวอย่างโลหะผสมที่มีโลหะชนิดอื่นๆปนอยู่ได้หลายชนิด และไม่จำเป็นต้องใช้การสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ เมื่อทำการศึกษาโดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ได้ประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าดัดแปลงคาร์บอน-เพสต์ซึ่งประกอบด้วยแนพธาซารินเพื่อใช้ในการตรวจวัดปริมาณไอออนทองแดงร่วมกับเทคนิคสตริปปีงโวลแทมเมตรี ความไวของการวิเคราะห์โดยเทคนิคนี้จะเพิ่มขึ้นกว่าเทคนิคสเปกโตรโฟโตเมตรีได้ถึงประมาณ 7 เท่า เพราะสามารถเพิ่มสัญญาณการตรวจวัดได้ โดยการเพิ่มเวลาให้ไอออนทองแดงเข้าเกาะที่ขั้วดัดแปลงในขั้นตอนเพิ่มความเข้มข้น

ข้อเสนอแนะ : ในงานต่อเนื่องจากนี้ สามารถใช้เทคนิคโพลาไรซ์อะนาลิซิสซึ่งมีการตรวจวัดแบบสเปกโตรโฟโตเมตรีหรือแบบเคมีไฟฟ้ากับการวิเคราะห์ทองแดงด้วยแนพธาซาริน โดยการออกแบบระบบการไหลต่อเนื่องและส่วนเซลล์ที่ใช้ตรวจวัดให้เหมาะสม จะทำให้การวิเคราะห์เป็นไปได้อย่างรวดเร็ว, ทำเป็นอัตโนมัติได้ และมีความไวของการวิเคราะห์เพิ่มได้อีก

Key words : แนพธาซาริน, ทองแดง, สเปกโตรโฟโตเมตรี, โวลแทมเมตรี, ขั้วไฟฟ้าดัดแปลง

Abstract

Project Code: PDF/79/2540

Project Title: The Use of Naphthazarin as a Complexing Agent for the Determination of Copper, Nickel and Cobalt

Investigator: Dr. Rasamee Chaisuksant

Department of Chemistry, Faculty of Science, Silpakorn University

Mentor: Dr. Kate Grudpan

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University

E-mail Address: rasameec@su.ac.th

Project period: 1 August 1997 – 31 July 2000 (Extended to 31 October 2000)

Objectives: For the use of naphthazarin as a complexing agent for copper, nickel and cobalt in industrial and natural samples by spectrophotometric and voltammetric techniques.

Methodology: Characteristics of naphthazarin forming complexes with copper, nickel and cobalt were studied by spectrophotometric and voltammetric techniques. Possibility of using naphthazarin as a reagent to determine the three metal ions were investigated and the optimization methods were applied to the real samples.

Results: With the optimized conditions and procedures, copper (II) ion forms complex with naphthazarin and gives the response signals that can be used for copper determination by spectrophotometric and voltammetric technique.

Discussion and Conclusion: Investigation by spectrophotometric technique, naphthazarin can be used as a reagent for copper determination at level 0.9-4.5 ppm according to the absorption of the copper(II)-naphthazarin complex. The proposed method was applied for copper determination in alloy without any organic solvent extraction. For electrochemical technique, the chemically modified carbon-paste electrode containing naphthazarin was fabricated. The hand-made electrode was used to determine copper ion by stripping voltammetric technique. Sensitivity of analysis by this technique was more than spectrophotometric technique about 7 times. This was because the response signal can be increased by prolonging the deposition time of copper ion on the electrode surface in the preconcentration step.

Suggestion: In the future work, flow injection technique with spectrophotometric or electrochemical detection can be applied for copper determination with naphthazarin. By optimization the flow system and the cell compartment, the analysis can be done automatically, more rapidly and more sensitivity will be obtained.

Key words: naphthazarin, copper, spectrophotometry, voltammetry, chemically modified electrode

Executive summary

Naphthazarin was successfully used as a complexing reagent for determination of copper (II) by spectrophotometry and voltammetry. By spectrophotometric technique, the polynuclear complex copper-naphthazarin at the mole ratio 4:6 was formed in 50%v/v ethanol/water medium containing 0.1 M ammonium acetate and 1.5% (w/v) sodium dodecyl sulfate. The complex has maximum absorbance at 330 nm with a molar absorptivity $1.84 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The method allowed copper determination using naphthazarin reagent in such optimized condition within 0.9 - 4.5 ppm of copper. By voltammetric technique, the hand-made chemically modified electrode was fabricated as an ion selective electrode for copper ion. Naphthazarin was incorporated into the carbon-paste matrix. Two steps of stripping voltammetric technique was carried out using this modified electrode. During preconcentration step, copper was deposited through complexation reaction with naphthazarin at the electrode surface in 0.1M ammonium acetate medium as we found it was the good medium for complexation in the previous work. The following measuring step was performed by differential pulse voltammetry in the separated new medium 0.1 M sodium perchlorate. Quantitation of copper (II) based on the reduction peak current of the copper-naphthazarin complex at -0.60 V vs. Ag/AgCl. With the privilege of preconcentration step, sensitivity of detection was found to be about 7 time more than the spectrophotometric method on the modified electrode containing 3%(by weight) of naphthazarin.

บทนำ

การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะต่างๆ ซึ่งเป็นองค์ประกอบ หรือเป็นสารปนเปื้อนในตัวอย่างทางอุตสาหกรรม และตัวอย่างทางธรรมชาติ เป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการควบคุมมาตรฐานการผลิต และคุณภาพของตัวอย่างนั้นๆ การศึกษาค้นคว้าหาวิธีการใหม่ๆ มาใช้ในการวิเคราะห์ เพื่อความเหมาะสมในด้านต่างๆ ตลอดจนการพัฒนาวิธีวิเคราะห์เดิม ให้มีขีดความสามารถเพิ่มขึ้นจึงเป็นที่ต้องการอยู่เสมอ

แนพธาซาริน (5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone) เป็นสารที่มีลักษณะเฉพาะตัวทั้งด้าน การดูดกลืนแสง UV-VIS และด้านเคมีไฟฟ้า ซึ่งสามารถตรวจวัดได้ชัดเจนด้วยเทคนิคสเปกโตรโฟโตเมตรี และโวลแทมเมตรี มีรายงานการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของแนพธาซารินกับไอออนโลหะหลายชนิด [1-3] มีการใช้แนพธาซารินเป็นรีเอเจนต์ในวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี เพื่อการวิเคราะห์ไอออน Be[4-7] Al Th, UO_2 [7-8] และ Y[9] แต่ยังไม่มียางานการใช้รีเอเจนต์นี้เพื่อการวิเคราะห์ไอออนทองแดง ทั้งที่มีรายงานการใช้ไอออนทองแดงเพื่อแยกสารอนุพันธ์ของแนพธาซารินซึ่งมีฤทธิ์ทางเภสัชกรรมจากพืชตระกูล Borageneceae ได้ดี [10-13] งานวิจัยนี้จึงให้ความสนใจในการนำแนพธาซารินมาใช้เป็นรีเอเจนต์เพื่อการวิเคราะห์ไอออนทองแดง และไอออนอื่นคือ โคบอลต์ และนิกเกิล โดยเทคนิคสเปกโตรโฟโตเมตรี และโวลแทมเมตรี ซึ่งยังไม่มีผู้ศึกษามาก่อน

วิธีการทดลอง

แบ่งการทดลองเป็นสองส่วนตามเทคนิควิธีวิเคราะห์ โดยใช้เทคนิคสเปกโตรโฟโตเมตริก่อน ทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ชนิดของตัวทำละลาย, pH, อุณหภูมิ และ เวลา ที่เกี่ยวข้องกับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของแนพธาซารินกับไอออนที่สนใจ เพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสมในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนแล้วให้สัญญาณตรวจวัดที่ชัดเจนมากที่สุด ทำการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนด้วย Job's method ตรวจสอบ analytical characteristics และตัวรบกวนของวิธีที่พัฒนาขึ้น และใช้วิเคราะห์กับตัวอย่างมาตรฐาน ในส่วนที่สองเป็นการใช้เทคนิคโวลแทมเมตรีเพื่อศึกษาปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ชนิดของอิเล็กโทรด, ชนิดของตัวทำละลาย และ supporting electrolyte ตลอดจนหาวิธีการและปัจจัยที่เหมาะสมเพื่อการวิเคราะห์ของเทคนิคนี้

ผลการทดลองและวิจารณ์

จากไอออนที่เลือกศึกษาทั้งสามชนิด พบว่า ไอออนทองแดง(II)เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแนพธาซารินแล้วให้สัญญาณการตรวจวัดที่ชัดเจนเหมาะสมกับการวิเคราะห์ทั้งวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี และโวลแทมเมตรีได้มากที่สุด จึงได้เลือกศึกษาเฉพาะไอออนทองแดงต่อไป โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี ตัวกลางที่เหมาะสมคือ 50%(โดยปริมาตร) เอทานอล / น้ำ ที่มี 0.1M แอมโมเนียมอะซิเตด และ 1.5 % (นน./ปริมาตร) โซเดียมโตะเตซิลซัลเฟต อยู่ด้วย ในตัวกลางนี้จาก Job's method พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเป็นโพลีนิวเคลียร์ซึ่งมีอัตราส่วนของไอออนทองแดง:แนพธาซาริน = 4 : 6 ให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 330 nm ค่า molar absorptivity = $1.84 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ความสัมพันธ์ของค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นนี้กับความเข้มข้นของไอออนทองแดง เป็นเส้นตรงจนถึงความเข้มข้น 4.5 ppm ขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์คือ 0.3 ppm ผลจากการศึกษาไอออนรบกวนพบว่า ไอออนบวกจำนวนมากยกเว้นโครเมียม แม้จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้กับแนพธาซาริน แต่ให้ค่าการดูดกลืนแสง

สูงสุดที่ตำแหน่งความยาวคลื่นอื่น มีเฉพาะสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนเหล็ก-แนพธาซารินให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด ณ ตำแหน่งเดียวกับของไอออนทองแดงแต่มีค่า molar absorptivity ต่ำกว่ามาก และ การรบกวนของไอออนเหล็กและอะลูมิเนียมสามารถลดลงได้โดยการเติมไอออนฟลูออไรด์ ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยากับไอออนทั้งสองแทนแนพธาซาริน เมื่อทดสอบการใช้งานของวิธีที่เสนอกับสารตัวอย่างโลหะผสมมาตรฐานที่มีไอออนต่างๆอยู่ด้วย พบว่าได้ผลถูกต้องน่าพอใจ โดยไม่จำเป็นต้องใช้วิธีสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์เพื่อแยกตัวรบกวนอื่นๆที่ปนอยู่

การศึกษาโดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ได้ประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าดัดแปลงเป็นคาร์บอน-เพสต์ผสมกับแนพธาซารินบรรจุลงในกระบอกฉีดยาพลาสติกขนาด 1 ml ที่ดัดแปลงเป็นขั้วใช้ใช้งาน สำหรับการตรวจวัดปริมาณไอออนทองแดง ได้พบว่าปริมาณที่เหมาะสมของแนพธาซารินในเนื้อคาร์บอนไม่ควรเกิน 5% (โดยน้ำหนัก) เมื่ออาศัยวิธีการวิเคราะห์แบบสตริปปีงโวลแทมเมตรี ซึ่งประกอบด้วยสองขั้นตอน ในขั้นแรกเป็นการเพิ่มความเข้มข้น จะใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปลงในสารละลายของไอออนทองแดงซึ่งอยู่ในสารละลาย 0.1M แอมโมเนียมอะซิเตด ในช่วงเวลาแน่นอนแล้วอาศัยปฏิกิริยาเกิดสารประกอบเชิงซ้อนให้ไอออนทองแดงเกาะอยู่ที่ผิวขั้วโดยไม่จำเป็นต้องให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วนี้ หลังจากนั้นในขั้นตรวจวัดกระทำในสารละลายตัวกลางใหม่ 0.1 M โซเดียมเปอร์คลอเรต ซึ่งจะช่วยลดสัญญาณรบกวนจากไอออนอื่นๆ ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าได้ จากการบันทึกดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรม จะได้สัญญาณกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยารีดักชันที่ชัดเจนของสารประกอบเชิงซ้อนทองแดง-แนพธาซาริน ที่ -0.6 V vs Ag/AgCl ซึ่งสัมพันธ์กับปริมาณของไอออนทองแดงที่เกาะที่ผิวขั้ว และปริมาณของไอออนทองแดงในสารละลายแรกที่ใช้ใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปลง ขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ และช่วงความเข้มข้นของไอออนทองแดงที่สามารถตรวจวัดได้ จะขึ้นกับปริมาณแนพธาซารินในขั้ว และเวลาที่ใช้ในการให้ไอออนทองแดงเกาะที่ขั้วไฟฟ้าดัดแปลง โดยพบว่า เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปลงที่ประกอบด้วย 3% แนพธาซาริน และในขั้นเพิ่มความเข้มข้น ใช้เวลาใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปลงนี้นาน 5 นาทีในสารละลายทองแดงความเข้มข้น $1\mu\text{M}$ (0.06 ppm) สามารถให้สัญญาณตรวจวัดได้ชัดเจน และสัญญาณกระแสไฟฟ้าในขั้นการตรวจวัดนี้สามารถเพิ่มขึ้นได้อีกโดยใช้เวลาในขั้วไฟฟ้าเพื่อเพิ่มความเข้มข้นของไอออนทองแดงบนผิวขั้วให้มากขึ้น ซึ่งการตรวจวัดโดยเทคนิคนี้จะมีความไวของการวิเคราะห์เพิ่มมากขึ้นอีกประมาณ 7 เท่าเมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคสเปกโตรโฟโตเมตรีที่เสนอไว้แล้ว

รายละเอียดเพิ่มเติม สำหรับวิธีการทดลองและผลการทดลอง แสดงไว้ในเอกสารตีพิมพ์หมายเลข 1-3 ในภาคผนวก

จากผลการทดลองที่ประสบผลสำเร็จในระดับหนึ่งโดยทั้งสองเทคนิคแล้ว ในงานต่อเนื่องจากนี้สามารถประยุกต์ใช้เทคนิคโพลีเมอร์เจกชันอะนาไลซิส ซึ่งมีการตรวจวัดแบบสเปกโตรโฟโตเมตรีหรือแบบใช้เซลล์เคมีไฟฟ้า เพื่อการวิเคราะห์ทองแดงโดยมีแนพธาซารินเป็นรีเอเจนต์ได้ โดยการออกแบบระบบการไหลต่อเนื่อง และ ส่วนเซลล์ที่ใช้ในการตรวจวัดให้เหมาะสม จะทำให้การวิเคราะห์เป็นไปได้อย่างรวดเร็ว, ทำเป็นแบบอัตโนมัติได้ และมีความไวของการวิเคราะห์เพิ่มได้อีก

เอกสารอ้างอิง

1. R.S. Bottei and P.L.Gerace, *J.Inorg.Nucl.Chem.* **23** (1961) 245.
2. H.D. Coble and H.F. Holtzclaw,Jr., *J.Inorg.Nucl.Chem.* **36**(1974)1049.
3. T.R. Rao, P.R. Rao, P. Limgaiah and L. Sirdeshmukh, *J. Indian Chem.Soc.* **67**(1990)
4. T.Y. Toribara and A.L. Underwood, *Anal.Chem.* (1949) 1352.
5. A.L. Underwood and W.F. Neuman, *Anal.Chem.* (1949) 1348.
6. A.L.Underwood, T.Y. Toribara and W.F. Neuman. *J.Am.Chem.Soc.* **72** (1960) 5597.
832.
7. N.K. Agnihotri, H.B. Singh, R.L. Sharma and V.K. Singh, *Talanta* **40** (1993) 415.
8. N.K. Agnihotri, V.K. Singh and H.B. Singh, *Talanta* **40** (1993) 1851.
9. K.A. Idriss and M.M.S. Saleh, *Analyst* **118** (1993) 223.
10. Y.N. Shukla, J.S. Tandon and M.M. Dhar, *Indian J. Chem.* **11** (1973) 528.
11. V.P. Papageorgiou and G.A. Digenis, *Planta Med.* **39** (1980) 81.
12. V.P. Papageorgiou, *Planta Med.***37** (1979) 259.
13. V.P. Papageorgiou, A.S. Mellidis and A.N. Sagredos , *Chimika Chronika* **9**(1980) 57.
14. R.P. Baldwin, J.K. Christensen and L. Kryger, *Anal.Chem.*, **58** (1986) 1790.
15. K.Sugawara, K. Matsui, S. Hoshi and K. Akatsuka, *Analyst*,**123**(1998) 2013.

ผลงานที่ได้

1. วรสิทธิ์ ปาลกะวงศ์ ณ อยุธยา และ รัศมี ชัยสุขสันต์. การวิเคราะห์ทองแดงด้วยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรีโดยใช้แนพธาซารินเป็นรีเอเจนต์. การประชุมวิชาการวทท.ครั้งที่ 25. บทคัดย่อหมายเลข A-056. โรงแรมอมรินทร์ลากูน พิษณุโลก 2542 :200.

2. Chaisuksant, R., Palkawong na Ayuthaya, W. and Grudpan, K. Spectrophotometric Determination of Copper in Alloys Using Naphthazarin. Talanta 2000; 53 : 579-585.

3. รัศมี ชัยสุขสันต์, ปัญจะ จันทรชุกลิน, รังสรรค์ บุญมา และ เกตุ กรุดพันธ์. การตรวจวัดทองแดง(II)บนขั้วไฟฟ้าดัดแปลงคาร์บอน-เพสต์ที่ประกอบด้วยแนพธาซาริน. การประชุมวิชาการวทท. ครั้งที่26. บทคัดย่อหมายเลข 18-11P-65. ศูนย์การประชุมแห่งชาติสิริกิติ์, กรุงเทพมหานคร 2543 : 73.

ภาคผนวก

ชื่อ-สกุล ผู้อธิบายงานวิจัย วรสิทธิ์ ปาลกะวงศ์ ณ อยุธยา
 ■ นาย ☐ น.ส. ☐ นาง ☐ ดร. ☐ อ. ☐ ผศ. ☐ รศ. ☐ ศ.
 ที่ทำงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร
 จ.นครปฐม 73000 โทร. 034-255797

สาขาวิชา:
☒ กายภาพ ☐ ชีวภาพ
☐ แพทย์ ☐ ทรัพยากร-แวดล้อม
☐ เกษตร ☐ วิศวกรรม
☐ วิทยาศาสตร์ ☐ ทักษะ

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER USING NAPHTHAZARIN

Worakit Palkawong Na-Ayulaya and Rasamee Chaisuksant

Department of Chemistry, Faculty of Science, Silpakorn University, Nakornpathom 73000, Thailand

Spectrophotometric determination of copper was performed by using naphthazarin (5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone; Naph) as a complexing agent. The optimum condition of complex formation was in 50% v/v ethanol / water medium containing ammonium acetate pH 7 and sodium dodecylsulfate. The mole ratio of Cu : Naph of the complex was found to be 2:3. The maximum absorption wavelength was at 330 nm ($\epsilon = 1.84 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). The linear calibration curves were obtained over the range 0-4.45 ppm. The presence of sodium dodecylsulfate and the effect of diverse ions were determined. Interfering iron and aluminium were limited by fluoride masking. The proposed method gave satisfactory results with reference alloy samples without any organic solvent extraction required.

*This research was supported by the Thailand Research Fund (TRF).

การวิเคราะห์ทองแดงด้วยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริกโดยใช้แนฟธาซารินเป็นรีเอเจนต์

วรสิทธิ์ ปาลกะวงศ์ ณ อยุธยา, รศ. รศ. ชัยสุขสันต์
 ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร นครปฐม 73000

ในการวิเคราะห์ทองแดงด้วยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริกโดยใช้แนฟธาซาริน (5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone, Naph) เป็นรีเอเจนต์ สภาวะที่เหมาะสมคือ ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนในตัวกลางที่ประกอบด้วย 50% เอทานอล / น้ำ (โดยปริมาตร), แอมโมเนียมอะซิเตต pH 7 และ โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต อยู่ด้วย อัตราส่วนโดยโมลในสารประกอบเชิงซ้อนของ Cu : Naph = 2 : 3 ตำแหน่งความยาวคลื่นสูงสุดของการดูดกลืนแสงคือที่ 330 nm ($\epsilon = 1.84 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). กราฟมาตรฐานมีความเป็นเส้นตรงในช่วง 0-4.45 ppm ได้ทำการศึกษผลของการมีโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตในตัวกลาง และผลของไอออนอื่นๆ การรบกวนของไอออนหลักและไอออนอื่นๆถูกจำกัดได้โดยการเติมไอออนฟลูออไรด์ การวิเคราะห์ที่เสนอให้ผลที่น่าพอใจกับตัวอย่างมาตรฐานที่เป็นโลหะผสม โดยไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ช่วยสกัด

*งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย(สกว)

INDEX KEY WORDS: naphthazarin, copper, spectrophotometry

ชื่อเรื่อง (ไทย) การวิเคราะห์ทองแดงด้วยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรีโดยใช้แทนทาลัมเป็นรีเอเจนต์

สารประกอบเชิงซ้อน Cu-Naph ในตัวกลางที่ประกอบด้วย 50% เอทานอล / น้ำ (โดยปริมาตร), 0.1M แอมโมเนียมอะซิเตต pH 7 และ 1.5% โซเดียมไดเตลลูไรด์อยู่ด้วย เมื่อตรวจสอบด้วยวิธีของ Job มีอัตราส่วนโดยโมล Cu:Naph = 2:3 ตำแหน่งความยาวคลื่นสูงสุดของการดูดกลืนแสงคือที่ 330 nm ($\epsilon = 1.84 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) กราฟมาตรฐานมีความเป็นเส้นตรงในช่วง 0-4.45 ppm ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด = 0.27 ppm การมีโซเดียมไดเตลลูไรด์เข้มข้น 1-2% ในตัวกลางช่วยให้สารประกอบเชิงซ้อนมีความเสถียรขึ้นโดยไม่มีผลต่อตำแหน่งความยาวคลื่นสูงสุดและความไวของการวิเคราะห์ ผลการรบกวนของไอออนต่างๆแสดงในตารางที่ 1 การเติมไอออนฟลูออไรด์ช่วยจำกัดการรบกวนของไอออนเหล็กและอะลูมิเนียมในตัวอย่างได้ ผลการทดสอบกับตัวอย่างโลหะผสมมาตรฐานแสดงในตารางที่ 2



ตาราง 1 อัตราส่วนโดยโมล ของ Cu^{2+} : Cation และ Cu^{2+} : Anion ชนิดต่างๆ คือการวิเคราะห์

Cu^{2+} เข้มข้น $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ ซึ่งทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ ไม่เกิน 2%

Cation C	Mole ratio $\text{Cu}^{2+} : \text{C}$	Anion A	Mole ratio $\text{Cu}^{2+} : \text{A}$
Al^{3+}	1:10	Br	1:3000
Be^{2+}	1:0.5	Cl^-	1: >1000
Ca^{2+}	1:70	F^-	1: >3000
Cd^{2+}	1:200	I^-	1:3000
Co^{2+}	1:10	CN^-	1:0.07
Cr^{3+}	1:0.01	SCN^-	1:100
Fe^{3+}	1:0.5	PO_4^{3-}	1:150
Mg^{2+}	1:200	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	1:0.1
Mn^{2+}	1:50	EDTA	1:0.05
Ni^{2+}	1:3	Citrate	1:1
Pb^{2+}	1:100	Oxalate	1:1
Zn^{2+}	1:400	Tartrate	1:50

ตาราง 2 ผลการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงในตัวอย่างมาตรฐานโลหะผสม

Reference Sample	Certified Cu content (%)	Cu content found (%) $\bar{x} \pm s$	No. of measurement
Leaded bronze no.364	80.6	79.7 ± 1.6	5
Zinc-base alloy no.94c	1.01	1.05 ± 0.01	8

เอกสารอ้างอิง

1. Idriss, K.A. and Saleh, M.S. 1993, *Analyst*, 118, 223.
2. Agnihotri, N.K., et al., 1993, *Talanta*, 40, 415.
3. San Andres, M.P., et al., 1995, *Analyst*, 120, 255.



Talanta 00 (2000) 000–000

Talanta

www.elsevier.com/locate/talanta

Spectrophotometric determination of copper in alloys using naphthazarin

R. Chaisuksant^{a,*}, W. Palkawong-na-ayuthaya^a, K. Grudpan^b

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Silpakorn University, Nakorn Pathom 73000, Thailand

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiangmai University, Chiang Mai 52000, Thailand

Received 20 December 1999; received in revised form 26 July 2000; accepted 27 July 2000

Abstract

Naphthazarin (5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone; Naph) is proposed as a chromogenic reagent for the spectrophotometric determination of copper(II). The polynuclear complex has a mole ratio of Cu:Naph = 4:6 in a 50% v/v ethanol/water medium containing 0.1 M ammonium acetate and 1.5% (w/v) sodium dodecyl sulfate. The copper–naphthazarin complex shows an absorption maximum at 330 nm with a molar absorptivity of $1.84 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Beer's law is obeyed up to 4.5 ppm of copper(II). The method was applied for copper determination in alloy samples with satisfactory results. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Naphthazarin; Copper determination; Alloy; Spectrophotometry

1. Introduction

Several methods are available for trace determination of copper including spectrophotometry. Naphthazarin (5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone; Naph) was first introduced as a chromogenic reagent for the spectrophotometric determination of beryllium in manitol buffer pH 5 and 1,4-dioxane solvent by Underwood et al. [1–3]. Its capability of forming chelate polymers with some divalent metal ions including copper

ion has been studied [4–6]. Agnihotri et al. [7,8] used this reagent for the determination of beryllium, aluminium, thorium and uranium in a micellar medium containing Triton X-100 and ammonium acetate. Acid–base characteristics of naphthazarin in 50% v/v ethanol/water medium have been studied by Idriss and Saleh [9]. They also used this reagent for the determination of yttrium. The successful separation of naphthazarin derivatives from plant pigments of the Boraginaceae family as copper complexes [10–13] raised the interest of the authors to use naphthazarin as a reagent for copper determination in a micellar medium. In our work, naphthazarin was used in a 50% v/v ethanol/water medium containing ammonium acetate pH 7 and sodium dodecyl sulfate

* Corresponding author. Tel.: +66-34-255797; fax: +66-34-271356.

E-mail address: rasamee@su.ac.th (R. Chaisuksant).

(SDS) surfactant. In such a medium, selective determination of copper in alloy samples was developed. The solvent extraction step was ex-

cluded. The problems of poor water solubility of naphthazarin and precipitation of the complex were minimized.

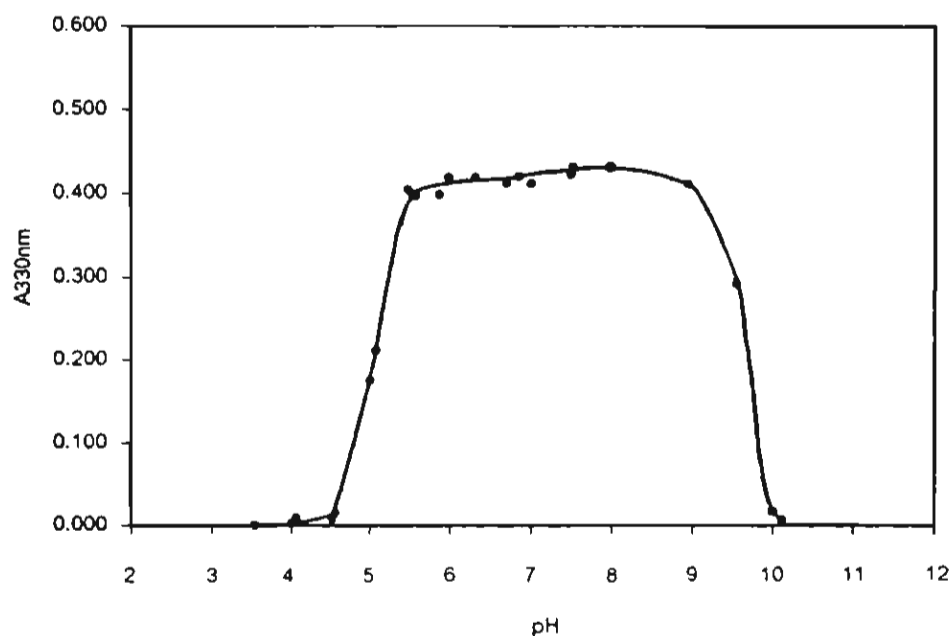


Fig. 1. Effect of pH on the absorbance at 330 nm of the Cu–Naph complex (2.0×10^{-5} Cu^{2+} + 1.0×10^{-4} M Naph) in 50% EtOH containing 0.1 M NH_4OAc and 1.5% SDS.

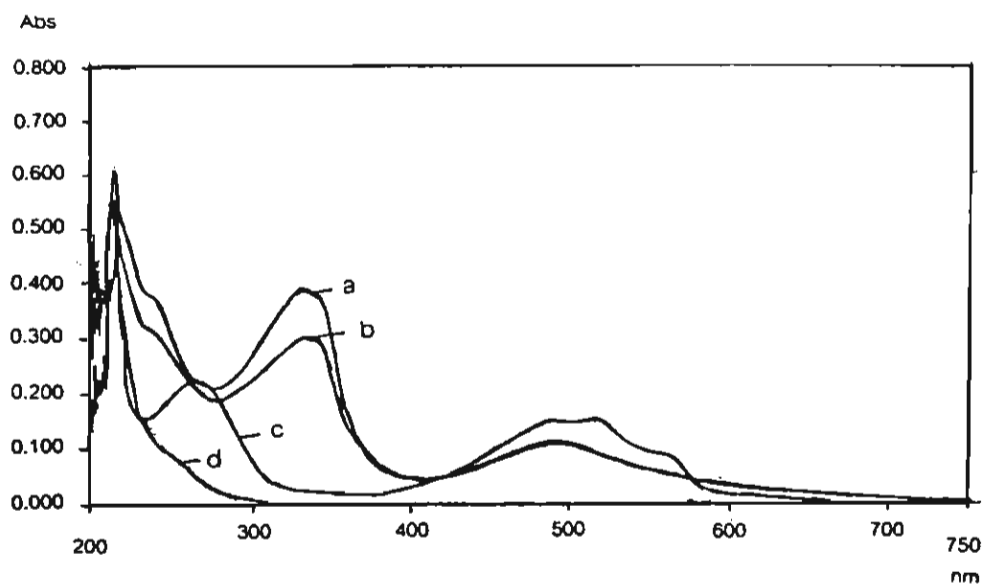


Fig. 2. Absorption spectra of solutions, (a) 6.0×10^{-5} Cu^{2+} + 6.0×10^{-5} M Naph, (b) 4×10^{-5} Cu^{2+} + 6.0×10^{-4} M Naph, (c) 6.0×10^{-5} M Naph, and (d) 6.0×10^{-5} M Cu^{2+} vs. the medium blank (50% EtOH containing 0.1 M NH_4OAc and 1.50 SDS).

✓

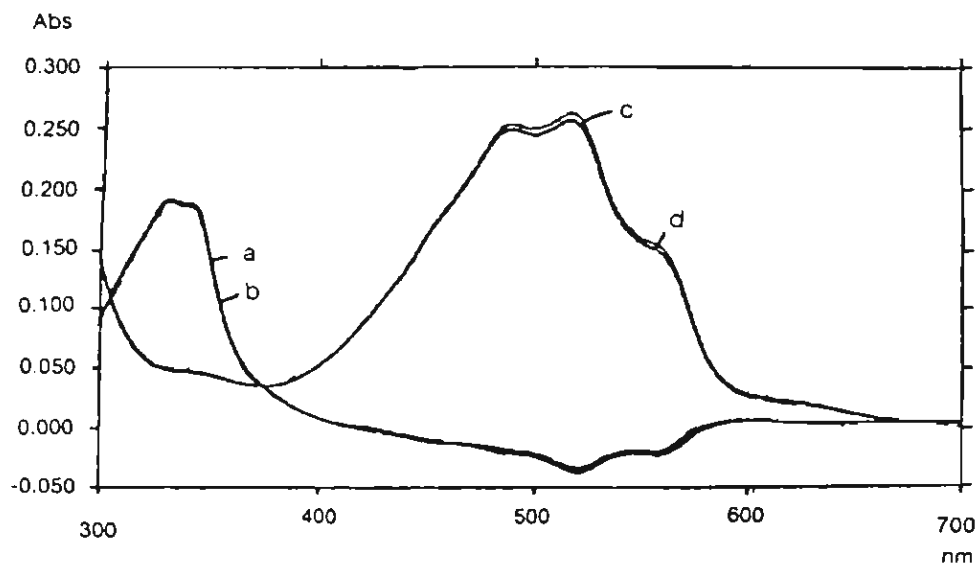


Fig. 3. Absorption spectra of (a) and (b) 2.0×10^{-5} Cu^{2+} + 1.0×10^{-4} M Naph in 50% EtOH containing 0.1 M NH_4OAc with and without 1.5% SDS, respectively; (c) and (d) 1.0×10^{-4} M Naph in the same media of (a) and (b), respectively. The solutions (c) and (d) were reagent blanks for (a) and (b) while their media were the blanks of their own spectra.

2. Experimental

2.1. Instruments

Absorption measurements were made on a Hitachi UV-3300 spectrophotometer using 1-cm quartz cells and 2-nm bandwidth with the reagent blank as a reference. The pH of the solutions was measured with a Mettler Toledo 320 pH meter and a combined glass electrode.

2.2. Reagents

All chemicals were of analytical grade unless otherwise specified. Deionized water and redistilled ethanol were used for preparation of the solutions. A stock naphthazarin solution (2.0×10^{-3} M) was prepared by dissolving an accurate amount of the reagent (98% purity, MERCK) in ethanol, and 2.0×10^{-4} M naphthazarin in ethanol was freshly prepared before use. A stock copper solution (1.0×10^{-2} M) was prepared from $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in deionized water. More dilute solutions were obtained by dilution with appropriate concentrations of ammonium acetate and SDS solution to result in 0.1 M ammonium

acetate and 1.5% (w/v) SDS in the final measuring solution.

2.3. General procedure

An aliquot of standard or sample solution after acid digestion containing up to 90 mg of copper ion was added to the appropriate amount of ammonium acetate and SDS solutions to result in 0.2 M and 3.0% (w/v), respectively, in 10 ml. Then this solution was mixed with 10 ml of 2.0×10^{-4} M naphthazarin in ethanol before the absorbance was measured at 330 nm against the reagent blank prepared in the same way but without copper. In the presence of aluminium and/or iron interference, 2 ml of 4% (w/v) sodium fluoride was also added as a masking agent in the final solution.

2.4. Sample preparation for alloy samples

An accurate weight of 0.2 g of each alloy sample was treated with acid digestion as follows. Leaded Bronze, 8 ml of 6 M HCl + 2 ml of 8 M HNO_3 was added to the sample and the mixture was boiled till the solution was clear. The volume was then adjusted to 50 ml before a further 100-

Table 1
Comparison of reagents for the spectrophotometric determination of copper(II)

Reagent ^a	Molar absorptivity, (l mol ⁻¹ cm ⁻¹ , λ_{max})	Extractant	Linear range (ppm)	Sample	Reference
DDTC	1.49×10^4 (436 nm)	CCl ₄	0.6–5.1	Cu alloy, industrial waste water	[10]
DDTC In SDS	1.37×10^4 (440 nm)	-	-	-	-
DDTC In ADS	1.25×10^4 (434 nm)	-	-	-	-
DDTC + β -CD	1.3×10^4 (436 nm)	-	0–6	Al alloy, soil, millet, herbs, flour, vegetables	[17]
4-Me-BTAMB	3.1×10^4 (650 nm)	-	0.04–2	Al alloy	[18]
MBTAMB	7.0×10^4 (660 nm)	-	0–0.72	Al alloy	[19]
Cuprotest	1.25×10^4 (530 nm)	-	0.3–9.5	Cu alloy	[20]
+ Cl ₂ FICOOH	-	-	-	-	-
Bathophen	5.03×10^5 (528 nm)	-	0.03–3.0	Limestone	[20]
+ Cl ₂ FICOOH	-	-	-	-	-
NENA-BPO	1.72×10^5 (533 nm)	-	0–0.24	Flour	[21]
PA-FPQ	4.1×10^4 (590 nm)	-	0–1.0	Al alloy, bovine liver	[22]
H ₂ (enAA ₂)	1.3×10^5 (343 nm)	CHCl ₃	0–20	Cu alloy, pig feed	[23]
PAN In Triton	5.21×10^4 (555 nm)	-	0.08–4.00	Alc. beverage, biological and alloy samples	[24]
X-100	-	-	-	-	-
Naph In SDS	1.84×10^4 (330 nm)	-	0.9–4.5	Cu alloy Zinc alloy	This Work

^a DDTC, diethyldithiocarbamate; SDS, sodium dodecylsulfate; ADS, ammonium dodecyl sulfate; β -CD, β -cyclodextrin; 4-Me-BTAMB, 2-[2-(4-methylbenzothiazolyl)azo]-5-dimethyl-aminobenzoic acid; MBTAMB, 2-[2-(6-methylbenzothiazolyl)azo]-4-dimethylaminobenzoic acid; Cuprotest, 2,3,8,9-dibenzo-4,7-diphenyl-5,6-dihydro-1,10-phenanthroline; Cl₂FICOOH, 2,7-dichlorofluoresceine; Bathophen, 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline; NENA-BPO, *N*-ethyl-2-naphthylamine-bezoylperoxide; PA-FPQ, poly[allylamine-co-*N*-4-(8-aminonquinolyl-5-azo)benzylideneallylamine]; H₂(enAA₂), bis(acetylacetone)ethylenedimine; PAN, 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol; Naph, 5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone

fold dilution by the solution of 0.2 M ammonium acetate containing 3.0% (w/v) SDS. For Ni–Cu alloy, 10 ml of 8 M HNO₃ was added to the sample and the mixture was boiled till clear before the volume was adjusted to 50 ml, then a further 10-fold dilution was made by the solution of 0.2 M ammonium acetate containing 3.0% (w/v) SDS. For zinc base alloy, the weighed sample was first treated with 5 ml of 6 M HCl and gentle heating before 5 ml of 30% H₂O₂ was added. The solution was all clear before the volume was adjusted to 100 ml with the solution of 0.2 M ammonium acetate containing 3.0% (w/v) SDS. Each prepared sample (1 ml) solution was transferred into 9 ml of 0.2 M ammonium acetate containing 3.0% (w/v) SDS in a 20 ml volumetric flask before mixing with 10 ml of the naphthazarin reagent solution, and the absorbance measurement of the mixture was performed.

Table 2

Tolerance limits of the diverse ions in the determination of 2.0×10^{-5} M (1.3 ppm) Cu with naphthazarin that gave relative deviation of the results within $\pm 2\%$

Cation C	Mole ratio Cu ²⁺ :C	Anion A	Mole ratio Cu ²⁺ :A
Al ³⁺	1:50*	Br ⁻	1:3000
Be ²⁺	1:0.5	Cl ⁻	1:7500
Ca ²⁺	1:70	F ⁻	1:4800
Cd ²⁺	1:200	I ⁻	1:3000
Co ²⁺	1:10	CN ⁻	1:0.07
Cr ³⁺	1:0.01	SCN ⁻	1:100
Fe ³⁺	1:50*	PO ₄ ³⁻	1:150
Mg ²⁺	1:200	Cr ₂ O ₇ ²⁻	1:0.1
Mn ²⁺	1:50	EDTA	1:0.05
Ni ²⁺	1:3	Citrate	1:1
Pb ²⁺	1:100	Oxalate	1:1
Zn ²⁺	1:400	Tartrate	1:50

* In the presence of 80 mg NaF.

Table 3
Determination of copper in reference alloy samples

Sample	Certified value of Cu (%)	Cu found (%), $\bar{X} \pm S)^a$	Other components (%)
BCS number 364	80.6	83.0 $\pm$ 2.2 ^b	Sn 9.35, Pb 9.25, Ni 0.28, Zn 0.13, Sb 0.18, P 0.056
Leaded bronze		79.7 $\pm$ 1.6 ^c	
NBS number 882	31.02	31.37 $\pm$ 0.74 ^b	Ni 65.25, Al 2.85, Ti 0.57, Fe 0.009, C 0.006, Si 0.006, S 0.0014, Mn 0.0007
Ni-Cu alloy		31.52 $\pm$ 0.68 ^c	
NIST number 94c	1.01	1.01 $\pm$ 0.01 ^b	Al 4.07, Mg 0.042, Fe 0.018, Mn 0.014, Pb 0.006, Ni 0.006, Sn 0.006, Cd 0.002, remainder is Zn
Zinc base alloy		1.03 $\pm$ 0.03 ^c	

^a Results from five replications.

^b Results from five replications obtained by calibration graph.

^c Results from five replications obtained by standard addition technique.

3. Results and discussion

3.1. Effect of pH

The pH of the 50% v/v ethanol/water was varied by using acids, bases or buffers as the aqueous part before mixing with ethanol. Naphthazarin exhibits a red color with an absorption maximum at 515 nm in acidic media. The absorption maximum shifts to a longer wavelength at 600 nm in basic media. The Cu–Naph complex shows an intense absorption peak at 330 nm in the media of pH 5–7. The position of the absorption maximum of the Cu–Naph complex showed little difference between each medium of the same pH, but the sensitivity was different. In the above pH range, the forms of naphthazarin (LH₂) should be LH₂ and LH[–] according to the reported dissociation constants of pK₁ = 8.25 and pK₂ = 11.35 in the 50% v/v ethanol/water medium [9]. Among the media studied (HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HOAc, NaOH, NH₄OH, NaClO₄, NaOAc and NH₄OAc) at the same pH values, the Cu–Naph complex gave a higher absorbance in the medium containing ammonium acetate of pH 7, so this salt was used for further experiments. Using the solution of Cu–Naph with 1:5 mole ratio mixing, the concentration of ammonium acetate was varied. The absorbance of the complex at 330 nm increased with the concentration of ammonium acetate and reached the maximum

and remained constant in the wide range of 0.0005–0.4 M. The concentration of 0.1 M ammonium acetate in the measurement solution was chosen. In the presence of 1.5% (w/v) SDS, the effect of pH was studied by varying the pH of the ammonium acetate between 3.5–10.1 with acetic acid and ammonium hydroxide. The absorbance of the Cu–Naph complex in these media was maximum and constant in the pH range of 5.5–8.0 as in Fig. 1.

3.2. Effect of surfactant and stability of the complex

The stability of the Cu–Naph complex in the 0.1 M ammonium acetate, 50% v/v ethanol solvent depends on the mole ratio of naphthazarin/copper. When this ratio is below five, the absorbance decreased more than 2% after 10 min. Anionic micellar media of docetyl sulfate salts were used to eliminate the solvent extraction step in the determination of copper with the classical diethyldithiocarbamate reagent by San Andres, et al. [14]. In our work, addition of a surfactant was found to prolong the stability of the complex. SDS or Triton X-100 gave the same results. No significant increase of sensitivity or displacement of the maximum absorption wavelength was found in the presence of both surfactants and SDS was selected for further study. The absorption spectra of Cu–Naph systems are shown in

Figs. 2 and 3. However, for the ratio of naphthazarin/copper over ten times, without any surfactant, the absorbance of the complex remained constant over 2 h. Ten replicate measurements of the mixture (2.0×10^{-5} M Cu^{2+} and 1.0×10^{-4} M Naph; the mole ratio 1:5) in the presence of 1.5% SDS gave an average absorbance of 0.415 with a relative standard deviation of 0.82%. The presence of 1–2% of a surfactant keeps the absorbance constant for at least 15 min (absorbance deviation less than 2% within 15 min). Hence, all measuring solutions were adjusted to contain 1.5% of SDS

3.3. Effect of naphthazarin concentration

The absorbance at 330 nm of the solution containing various concentrations of naphthazarin (4.0×10^{-5} – 5.0×10^{-4} M) and a fixed amount of copper ion (2.0×10^{-5} M) in 0.1 M ammonium acetate and 50% v/v ethanol solvent gradually increased to a maximum and remained constant when the ratio of Cu:Naph reached 1:5 to 1:25. At higher concentrations of naphthazarin, the solution resulted in a dark red color and uncertainty due to the blank correction. Job's method indicated the ratio of Cu–Naph as being 4:6 in our medium. This could be because naphthazarin has been known as a potential binucleating ligand capable of forming stable polynuclear or binuclear chelates with bivalent ions and naphthazarin can act as a bridging unit between two metal-centers [15]. However, the ratio of Cu:Naph of the precipitated complex prepared in 50% EtOH was reported differently as being 3:4 by Bottei and Gerace [4]. It could be possible that polymerization of the complex would decrease in our medium. In subsequent experiments, at least five times of excess naphthazarin over the copper concentration was used wherever possible.

3.4. Analytical characteristics

Using the optimized conditions, a linear calibration graph was obtained up to 4.5 ppm (7×10^{-5} M). The linear regression was $Y = 0.289X + 0.016$, $r = 0.998$. The apparent mo-

lar absorptivity of the complex was found to be 1.84×10^4 l mol⁻¹ cm⁻¹ at 330 nm. The Sandell sensitivity was 0.004 $\mu\text{g cm}^{-2}$. The detection limit and determination limit were statistically estimated [16] to be 0.3 and 0.9 ppm, respectively. Table 1 summarizes its characteristics in comparison with other reagents.

3.5. Interference

The effect of various cations and anions on the determination of 2.0×10^{-5} M copper ion was examined. The tolerance limits of various ions within relative errors of $\pm 2\%$ are shown in Table 2. Most of the cations examined with naphthazarin gave maximum absorption at about 610 nm. Only the Fe–Naph complex gave maximum absorption at the same position as Cu–Naph, but we found that interference from Fe^{3+} and Al^{3+} could be limited by adding NaF in the measuring solution. However, chromium ion was found to seriously interfere, so the determination of copper in chromium alloys was not feasible.

3.6. Application

The proposed method was applied to the determination of copper in reference alloy samples. The results obtained by using the calibration graph and standard addition techniques agreed well with the certified values as presented in Table 3.

4. Conclusion

In conclusion, we have developed a simple extraction-free method for the determination of copper in alloys and the sensitivity of which is comparable with other reagents as shown in Table 1. With a 1×10^{-4} M naphthazarin concentration in the measuring solution, the working range of copper determination is found to be 0.9–4.5 ppm of copper in 50% ethanol/water medium containing 0.1 M ammonium acetate and 1.5% (w/v) SDS.

Acknowledgements

Financial support from the Thailand Research Fund is gratefully acknowledged.

References

- [1] T.Y. Toribara, A.L. Underwood, *Anal. Chem.* (1949) 1352.
- [2] A.L. Underwood, W.F. Neuman, *Anal. Chem.* (1949) 1348.
- [3] A.L. Underwood, T.Y. Toribara, W.F. Neuman, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1960) 5597.
- [4] R.S. Bottei, P.L. Gerace, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 23 (1961) 245.
- [5] H.D. Coble, H.F. Holtzclaw, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36 (1974) 1049.
- [6] T.R. Rao, P.R. Rao, P. Limgaiah, L. Sirdeshmukh, *J. Indian Chem. Soc.* 67 (1990) 832.
- [7] N.K. Agnihotri, H.B. Singh, R.L. Sharma, V.K. Singh, *Talanta* 40 (1993) 415.
- [8] N.K. Agnihotri, V.K. Singh, H.B. Singh, *Talanta* 40 (1993) 1851.
- [9] K.A. Idriss, M.M.S. Saleh, *Analyst* 118 (1993) 223.
- [10] Y.N. Shukla, J.S. Tandon, M.M. Dhar, *Indian J. Chem.* 11 (1973) 528.
- [11] V.P. Papageorgiou, G.A. Digenis, *Planta Med.* 39 (1980) 81.
- [12] V.P. Papageorgiou, *Planta Med.* 37 (1979) 259.
- [13] V.P. Papageorgiou, A.S. Mellidis, A.N. Sagredos, *Chimika Chron.* 9 (1980) 57.
- [14] M.P. San Andres, M.L. Marina, S. Vera, *Analyst* 120 (1995) 255.
- [15] C.A. Tsipis, M.P. Sigalas, V.P. Papageorgiou, M.N. Bakola-Christianopolou, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 1500.
- [16] J.C. Miller, J.N. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, third ed., Ellis Horwood PTR Prentice Hall, Bodmin, 1993, pp. 115–117.
- [17] S.H. Li, S.Q. Li, A.J. Chen, *Talanta* 40 (1993) 1085.
- [18] M. Furukawa, T. Katami, S. Shibata, *Fresenius J. Anal. Chem.* 347 (1993) 462.
- [19] Y. Zhu, J. Liu, P. Liu, X. Zhou, *Mikrochim. Acta* 112 (1993) 127.
- [20] A.E. Ali, *Can. J. Chem.* 71 (1993) 1002.
- [21] I. Mori, T. Fujimoto, Y. Fujita, T. Matsuo, *Talanta* 42 (1995) 77.
- [22] H. Ma, Y. Huang, S. Liang, *Anal. Chim. Acta* 334 (1996) 213.
- [23] N. Chimpalee, D. Chimpalee, S. Lohwithee, L. Nakwatchara, D.T. Burns, *Anal. Chim. Acta* 329 (1996) 315.
- [24] N.K. Agnihotri, V.K. Singh, H.B. Singh, *Talanta* 45 (1997) 331.



[Back to Home Page](#)
[Advanced Search](#)
[Browse our Publications](#)

Manuscript Status Results:

[Why Publish with Elsevier Science?](#)
[3 Easy Steps](#)
[Proofreading](#)
[Manuscript Status - OASIS](#)
[Help and FAQ](#)

[Dispatch Dates](#)
[Copyright Information](#)
[Obtaining Permissions](#)

[Call for Papers](#)
[Events and Conferences](#)
[New and Forthcoming Publications](#)

journal title: Talanta

our reference: TAL 3620

article title: Spectrophotometric determination of copper in alloys using naphthazann

corresponding author name: Dr. K. Grudpan

first author name: Dr. R. Chaisuksant

received at ES: 09-Aug-2000

proofs sent to author: 04-Sep-2000

proofs returned from author: 04-Sep-2000

scheduled publication date: Nov-2000

volume/issue: 53/3

pages: 579-585

You now have all the details for a complete citation of your paper.

Need help? Click [here](#) for an explanation of the results.

[Back](#)

© Copyright 1999, Elsevier Science, All rights reserved.

การตรวจวัดทองแดง(II)บนขั้วไฟฟ้าดัดแปลงคาร์บอน-เพสต์ที่ประกอบด้วยแนพธาซาริน
 VOLTAMMETRIC DETECTION OF COPPER(II) AT A CHEMICALLY MODIFIED
 CARBON-PASTE ELECTRODE CONTAINING NAPHTHAZARIN

รัศมี ชัยสุกสันต์^{a,*}, ปัญจะ จันทร์จุลทิน^a, รังสรรค์ บุญมา^a และ เกตุ กรุดพันธ์^b

Rasamee Chaisuksant^{a,*}, Panja Janchuklin^a, Rangsan Bunma^a and Kate Grudpan^b

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Silpakorn University, Nakorn Pathom 73000, Thailand;

e-mail address : rasameec@su.ac.th

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50002, Thailand.

บทคัดย่อ การตรวจวัดทองแดง(II) โดยวิธีโวลแทมเมตรี กระทำได้โดยใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปลงคาร์บอน-เพสต์ที่ประกอบด้วยแนพธาซารินซึ่งประดิษฐ์ขึ้นเอง โดยการใช้เทคนิคสตรipping โวลแทมเมตรีสามารถตรวจวัดทองแดงได้ในระดับความเข้มข้นน้อยมาก ในขั้นเพิ่มความเข้มข้นทองแดง(II)ในสารละลาย 0.10 M แอมโมเนียมอะซิเตต จะเห็นการที่ขั้วดัดแปลงโดยอาศัยปฏิกิริยาเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแนพธาซาริน จากนั้นในขั้นสตรipping จะกระทำในสารละลายตัวกลางใหม่โดยใช้เทคนิคสตรipping โวลแทมเมตรี การหาปริมาณของทองแดง (II) อาศัยค่ากระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยรีดักชันของสารประกอบเชิงซ้อนทองแดง-แนพธาซาริน สำหรับเวลาที่ใช้ในการเกาะ 5 นาที สามารถตรวจวัดทองแดง(II)เข้มข้น 1 μM ได้เมื่อใช้ขั้วดัดแปลงที่ประกอบด้วย 3%(โดยน้ำหนัก)ของแนพธาซาริน จิตจำกัค่าสูงสุดของการวิเคราะห์จะลดลงได้อีกเมื่อใช้เวลานานในการเกาะนานขึ้น

Abstract : Voltammetric detection of copper(II) was performed on the home-made chemically modified carbon paste electrodes containing naphthazarin (CME). By using stripping voltammetry technique, the detection can be at the trace level of copper concentration. In the preconcentration step, copper(II) in 0.10 M ammonium acetate solution was deposited on the CME by the complex formation with naphthazarin. The following stripping step was characterized by differential pulse voltammetry in the separate medium. Quantitation of Copper (II) based on the reduction peak current of copper-naphthazarin complex. For the 5 min deposition time, detection of 1 μM copper(II) on the 3%(w/w of naphthazarin) CME was possible. Lower detection limits were obtained with longer deposition times.

Experimental Procedure : CMEs were prepared by mixing 1, 3, 5, 8, 10, 15 and 20 % (w/w) of naphthazarin with the graphite powder and Nujol oil. The ratio was 5 g of the carbon mixture : 3 ml of the Nujol oil. The paste was packed in the electrode body made from a disposable 1 ml polyethylene syringe (5 mm i.d.). Electrical contact to the paste was established via a copper wire (1.5 mm diameter), piercing through the rubber compressor of the piston. Unmodified carbon-paste electrode (CPE) was prepared in the same fashion without naphthazarin for characteristic comparison with the CMEs. Reference electrode was a Ag/AgCl electrode and auxiliary electrode was a platinum wire. Response to copper(II) ion was studied by cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry in 0.10 M of various supporting electrolytes. For the stripping voltammetric measurement, CME was immersed in a stirred copper(II) solution containing 0.10 M NH_4OAc for a fixed time. Then, the electrode was rinsed, stirred in water for 1 min and transferred to the deaerated supporting electrolyte medium for differential pulse voltammetric measurement in the cathodic direction scan. Fresh electrode surfaces were generated by scraping off the old surface and smoothing the new surface upon a clean smooth paper on a glass plate. Effect of amount of naphthazarin in the carbon-paste, supporting electrolyte used in stripping step, decomposition time and working range were investigated.

Results, Discussion and Conclusion : Naphthazarin was used as the complexing agent for spectrophotometric determination of copper(II) in our previous work. In this work, we used the same medium, 0.10 M NH_4OAc , during the copper-naphthazarin complex formation as this medium provides the suitable pH 7 for the specific reaction. From cyclic voltammograms, the copper(II) reduction at -0.04 V and oxidation on the return scan at 0.03 V can be seen from both CPE and CME that immersed in the copper solution but the CME showed the intense reduction peak of the copper-naphthazarin complex at -0.50 V and the process of which is irreversible. Naphthazarin in the paste body of CME gave the nearby reduction peak but more positive at -0.31 V and higher residual current than the CPE. In presence of copper(II), the naphthazarin peak currents were reduced according to the complex formation. At 5% and higher % of the mixed naphthazarin in the CMEs, higher residual current and multiple peaks of the reduction signals were obtained. So the 3% CME was chosen for the later study. By examining the supporting electrolytes used in the stripping step, 0.10 M NaClO_4 medium provided the good enough separation ($\Delta E_p = 200 \text{ mV}$) between the reduction peak of naphthazarin and the complex. Using differential pulse voltammetry, the reduction peak current of the copper-naphthazarin complex at -0.60 V increased with the copper(II) concentration from 1 μM up to 100 μM . When the longer deposition time was used, resulted in the higher sensitivity of the measurement and also effected to the working range. Homogeneity of the CME paste is crucial for reproducibility of the measurement.

References : (1) Chaisuksant, R., Palkawong na Ayuthaya, W. and Grudpan, K. (2000) *Talanta*, in press.
 (2) Baldwin, R.P., Christensen, J.K. and Kryger, L. (1986) *Anal. Chem.*, **58**, 1790-1798.
 (3) Sugawara, K., Matsui, K., Hoshi, S. and Akatsuka, K., (1998) *Analyst*, **123**, 2013-2016.

This research was supported by the Thailand Research Fund (TRF).

Keywords : copper(II), naphthazarin, chemically modified electrode, voltammetric detection