บทที่ 1

บทนำ

การใช้สารมีสีในการเตรียมและถนอมอาหารนั้นเป็นที่รู้จักกันดีทั่วไป สารที่ใช้เป็นสีผสมอาหารนั้นมีทั้งสีธรรมชาติและสีสังเคราะห์ สีธรรมชาติได้จากพวกแร่ธาตุ ผักผลไม้และพวกสัตว์ ซึ่งอยู่ในรูป (forms) ต่าง ๆ กัน ถึงแม้จะเป็นพืชชนิด (species) เดียวกันก็จะพบว่ามีส่วนประกอบและอัตราส่วนของสีต่างกันไป เนื่องจากบลูกที่ดินฟ้าอากาศแตกต่างกัน อายุของพืชและ ช่วงเวลาในการเก็บต่างกัน เมื่อนำสีเหล่านี้มาใช้ผสมอาหารจะพบว่า มีองค์ประกอบทางเคมีที่ต่างกัน และสีเกิดความไม่เสถียรขึ้น เป็นต้น ปัจจุบันนี้จึงมีแนวรน้มในการใช้สีผสมอาหารที่ได้จากการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ

ในการแยกประเภทของสีสังเคราะห์นั้น แบ่งตามโครงสร้างทางเคมีเช่นพวก azo, pyrazolone, triphenylmethane, antraquinone, indigoid, xanthene และ quinoline เป็นต้น สี azo เป็นกลุ่มที่มีความสำคัญมาก ซึ่งจะต้องมีโครงสร้างที่ประกอบด้วยกลุ่ม azo (-N=N-) หนึ่งกลุ่มหรือมากกว่านั้น

สีสังเคราะห์ประกอบด้วยสีต่าง ๆ มากมายขึ้นอยู่กับชนิดของกลุ่มเคมี (chromophore functional groups) ในสารนั้นเช่น กลุ่ม azo, azoxy, nitro, nitroso, carboxyl, และ ethylene ซึ่งไม่สามารถนำมาใช้เป็นสีผสมอาหารได้ทุกตัว เนื่องจากสีหลายตัวมีความเป็นพิษ สีผสมอาหารนั้นจะต้องผลิตให้มีความบริสุทธิ์สูง ไม่มีสิ่งเจือปนอื่นที่เป็นพิษ สีผสมอาหารทุกตัวจะต้องมีขีดจำกัดสูงสุด (maximum limit) สำหรับตะกั่ว 0.001 % สำหรับ arsenic (As_2O_3) 0.00014 % และมีปริมาณโลหะหนักน้อยมาก ๆ (trace element)

สีผสมอาหารที่กระทรวงสาธารณสุข อนุญาตให้ใช้ได้ (permitted dyes) ได้แก่ Azorubine (Carmoisine), Ponceau 4R, Erythrosine, Tartrasine, Sunset Yellow FCF, Riboflavin, Fast Green FCF, Indigotine และ Brilliant Blue FCF และสีผสมอาหารที่ไม่อนุญาตให้ใช้ (Nonpermitted dyes) ได้แก่ Orange G, Organce RN เป็นต้น

การศึกษาเกี่ยวกับพฤติกรรมของสีในสารละลายของโลหะแทรนซิชัน มีการศึกษาก้นน้อย การศึกษาครั้งนี้จึงเป็นการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง สี Sunset Yellow FCF กับไอออนของโลหะ Cr(III) Cu(II) Fe(II) Fe(III) และ Mn(II) ในสารละลายบัฟเฟอร์กรดอะซิติก กรดฟอสฟอริก แมคอิลเวน อะซิเตต ฟอสเฟต และไดเอทิลลามีน หาอัตราส่วนของไอออนโลหะต่อสีในสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น และ หาค่าคงที่ความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น ที่เลือกศึกษาสี Sunset Yellow FCF เพราะมีโครงสร้างที่น่าสนใจคือ เป็นสีประเภท hydroxy monoazo linkage ซึ่งมีแนวโน้มเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ง่าย

1.1 สมบัติของสี Sunset Yullow FCF

เลขดรรชนี - 15985

ชนิด - mono azo

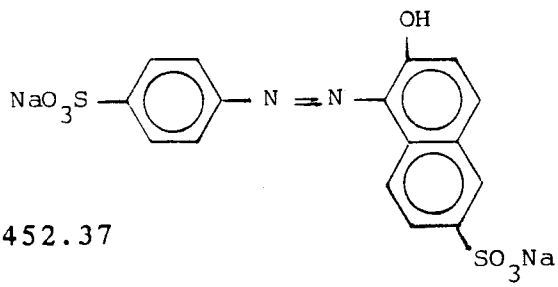
สี - ส้ม

ชื่อสามัญ - ซันเซต เย็ลโลว์ เอ็ฟ ซี เอ็ฟ

ชื่อทางเคมี - disodium salt of 1-(4-sulfophenylazo)-2-naphthol-6-sulfonic acid

สูตรเอ็มไพริกัล - $C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Na_2$

สูตรโครงสร้าง -



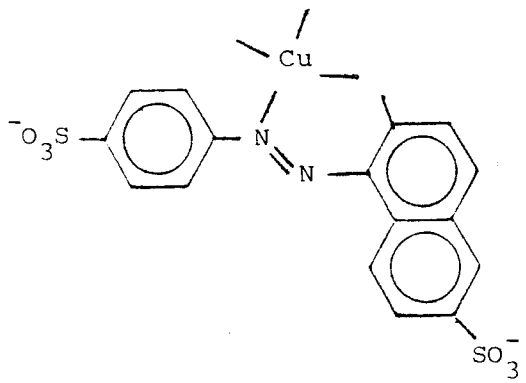
น้ำหนักโมเลกุล - 452.37

1.2 การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนไอออนของโลหะ-สี

การเกิดสารประกอบระหว่างกลุ่ม azo ของสีผสมอาหาร เช่น พวก Azorubine, Ponceau 4R, Sunset Yellow FCF กับ ไอออนโลหะ เช่น Cr(III), Cu(II), Fe(II), Fe(III) และ Mn(II) ได้มีผู้ศึกษามาแล้วดังนี้

Azorubine จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออน Cu (II) ในอัตราส่วน 1:2 (โลหะ:สี)ในสารละลายบัฟเฟอร์ ฟอสเฟต pH 7.4 และได้ค่าคงที่ความเสถียร (K) เท่ากับ $2x10^{11}$ (1) และเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออน Cr(III) ในอัตราส่วน 1:3 (โลหะ:สี) ในสารละลายกรดซัลฟูริก 0.5 M (2)

Sunset Yellow FCF กับไอออน Cu (II) ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.5 จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในอัตราส่วน 1:1 ดังโครงสร้างข้างล่าง



ขณะที่ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 6.00 อัตราส่วนของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเท่ากับ 2:1 (โลหะ:สี) (3) โดย 1 โมเลกุลของสีประกอบด้วยไอออน Cu(II) สร้างพันธะอยู่ในรูปของเกลือที่ตำแหน่งซัลโฟเนตตำแหน่งไดตำแหน่งหนึ่ง และ Cu(II) อีก 1 ไอออน โคออร์ดิเนตกับไนโตรเจนของกลุ่ม azo และออกซิเจนของกลุ่มไฮดรอกซิล

1.3 เทคนิคทางสเปกโทรโฟโตเมตรีที่ใช้ในการศึกษาสารประกอบเชิงซ้อน

การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอออนของโลหะชนิดหนึ่งกับลิแกนด์ถ้าต้องการศึกษาว่าไอออนทั้งสองนี้จะทำปฏิกิริยากันเป็นสารประกอบเชิงซ้อน หรือไอออนเชิงซ้อนที่เสถียรด้วยอัตราส่วนเท่าใด จะสามารถศึกษาได้หลายวิธีดังนี้

1. วิธี Molar-ratio

2. วิธี Continuous variation

3. วิธี Slope ratio

ในการศึกษาอัตราส่วนของสารประกอบเชิงซ้อนครั้งนี้จะใช้เฉพาะ 2 วิธีแรก ซึ่งจะได้กล่าวละเอียดต่อไป

ให้สมการของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเป็น

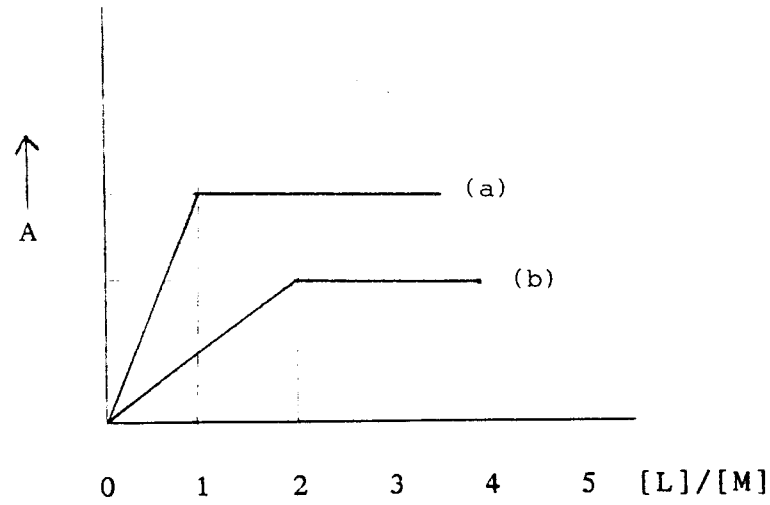
$$mM + nL \rightleftharpoons M_mL_n$$

M = ไอออนของโลหะ

L = ลิแกนด์ หรือไอออนเชิงซ้อน

1.3.1 วิธี Molar-ratio

วิธีนี้พัฒนาขึ้นโดย Joe และ Jones ทำได้โดยเตรียมสารละลายทั้งไอออนของโลหะ และลิแกนด์ให้ทราบความเข้มข้นแน่นอน แล้วนำสารละลายทั้งสองมาผสมกันโดยให้ความเข้มข้นของไอออนโลหะคงที่ เปลี่ยนเฉพาะความเข้มข้นของลิแกนด์ จะได้อัตราส่วนโดยโมลของทั้งสองส่วนต่าง ๆ กัน จากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงกับอัตราส่วนของ [L]/[M] ดัง แสดงในกราฟรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 แสดงกราฟของวิธี Mole-Ratio

(a) แสดงว่าเกิดสารเชิงซ้อนเป็น ML

(b) แสดงว่าเกิดสารเชิงซ้อนเป็น ML_2

จากกราฟที่เขียนได้ สามารถนำมาใช้ในการคำนวณหาค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อนได้ เช่น จากกราฟ (a) จะพบว่าเกิดสารเชิงซ้อนด้วยอัตราส่วน 1:1

ให้ C_M = ความเข้มข้นของไอออนรลหะเป็น โมล/ลิตร

C_L = ความเข้มข้นของลิแกนด์เป็น โมล/ลิตร

เมื่อ M ทำปฏิกิริยากับ L จนถึงสมดุล

ที่สมดุล $C_M = [M] + [ML]$ (1)

$C_L = [L] + [ML]$ (2)

แอบซอร์แบนซ์ $A = \varepsilon_M[M] + \varepsilon_{ML}[ML]$ (3)

ถ้า L ไม่ดูดกลืนแสง นั่นคือ $\varepsilon_L = 0$ หรือ $\varepsilon_L [L] = 0$ สมการที่ (3) จึงไม่มีค่าดูดกลืนแสงของ L ค่า ε_M และ ε_{ML} สามารถหาได้โดย

$$\varepsilon_M = \frac{A}{[M]} = \frac{A}{C_M}$$

ที่ค่าสูงสุดของแอบซอร์แบนซ์ แสดงว่า $[M] << [ML]$ จะหาค่า ε_{ML} ได้เมื่อให้ $b = 1$

เพราะฉะนั้น $A = \varepsilon_{ML}[ML]$

$C_M = [ML]$

$$\varepsilon_{ML} = \frac{A}{C_M}$$

ในทำนองเดียวกัน ถ้าวัดค่าแอบซอร์แบนซ์ที่บปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์น้อยที่สุดก็สามารถหาค่า [M], [ML] และ [L] ได้

ดังนั้นค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อน

$$K_f = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

ในการเกิดการสารประกอบเชิงซ้อน ระหว่างไอออนรลหะกับสี สามารถเขียนสมการแสดงสมดุลของบปฏิกิริยาดังนี้

$$nM^{m+} + H_XD \rightleftharpoons [M_nD]^{(mn-x)} + x\ H^+ \qquad (I)$$

โดย H_XD = สูตรของสี

C_D° = ความเข้มข้นของสีที่ใช้ (โมล/ลิตร)

C_D = ความเข้มข้นของสีในสภาวะสมดุล (โมล/ลิตร)

C_M = ความเข้มข้นของไอออนโลหะในสภาวะสมดุล (โมล/ลิตร)

C_X = ความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-สีในสภาวะสมดุล (โมล/ลิตร)

ε_D = molar absorptivity ของสีที่ความยาวคลื่นที่กำหนด

ε_X = molar absorptivity ของสารประกอบเชิงซ้อนที่ความยาวคลื่นที่กำหนด

ε = molar absorptivity ที่ปรากฏของสารละลายผสมโลหะ-สี

K = ค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant)

จากกฎของเบียร์ :

$$A = \varepsilon C_D^{\circ} = \varepsilon_D \cdot C_D + \varepsilon_X \cdot C_X \qquad (1)$$

$$C_D^{\circ} = C_D + C_X \qquad (2)$$

รวมสมการ (1) และ (2), $\frac{C_X}{C_D} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_D}{\varepsilon_X - \varepsilon}$ (3)

$$K = \frac{C_X \cdot C_H^{x+}}{C_M^{n} \cdot C_D} \qquad (4)$$

เมื่อ pH คงที่, C_H คงที่ด้วย เพราะฉะนั้น $K' = \frac{K}{C_H^{x+}}$

$$\frac{C_X}{C_D} = K' \cdot C_M^{n} \qquad (5)$$

รวมสมการ (3) และ (5) $\frac{\varepsilon - \varepsilon_D}{\varepsilon_X - \varepsilon} = K' \cdot C_M^n$

$$\varepsilon = \varepsilon_X + \frac{1}{K'} \cdot \frac{\varepsilon_D - \varepsilon}{C_M^n}$$

ถ้าความเข้มข้นของโลหะ . C_M° มีค่ามากเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสีแล้ว จะได้ ว่า $C_M \sim C_M^\circ$ ดังนั้น

$$\varepsilon = \varepsilon_X + \frac{1}{K'} \cdot \frac{\varepsilon_D - \varepsilon}{(C_M^\circ)^n}$$

เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง ε กับ $(\varepsilon_D - \varepsilon)/(C_M^\circ)^n$ ควรจะได้กราฟเส้นตรง สำหรับระบบ ซึ่งอยู่ในสมดุลดังสมการ (I)

1.3.2 วิธี Continuous variation

วิธีนี้ Job เป็นผู้นำมาใช้ และภายหลังได้ถูกปรับปรุงโดย Vosburgh และ Cooper ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้กัน ทำได้โดยใช้สารละลายทั้งของไอออนโลหะและไอออนเชิงซ้อนที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนผสมกันให้มี mole fraction ต่าง ๆ และให้ผลรวมของจำนวนโมลมีค่าคงที่ แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนคลื่นแสง จากนั้นนำมาเขียนกราฟระหว่างค่า การดูดกลืนคลื่นแสง กับค่า mole fraction จะได้กราฟดังรูปที่ 1.2 เมื่อต่อเส้นตรงทั้งสองไปตัดกัน ที่จุดตัดตรงกับ mole fraction เท่าใด ก็แสดงว่าสารเชิงซ้อนนั้นประกอบด้วยโลหะและลิแกนด์คิดเป็น mole fraction เท่านั้น

เหตุที่ได้กราฟจุดตัดเป็นเส้นโค้งแสดงถึงสารเชิงซ้อนนั้นอาจเกิดการแตกตัวได้บ้าง

ถ้าให้

X_M = mole fraction ของไอออนโลหะ

X_L = mole fraction ของลิแกนด์

n_M = จำนวนโมลของไอออนโลหะ

n_L = จำนวนโมลของลิแกนด์

เพราะฉะนั้น

$$X_M = \frac{n_M}{n_M + n_L} \quad \text{และ} \quad X_L = \frac{n_M}{n_M + n_L}$$

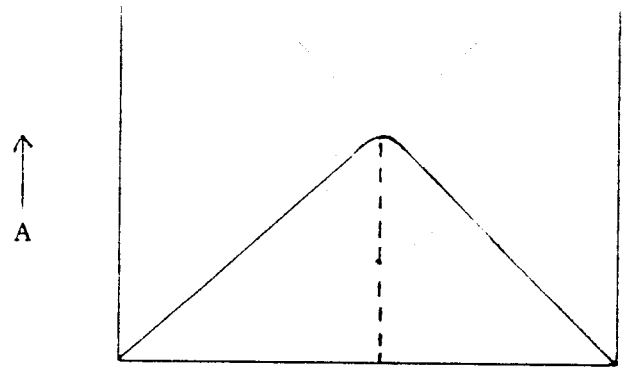
$$X_m + X_L = 1$$

ถ้าเขียนสมการเป็น $mM + nL \rightleftharpoons M_mL_n$

เพราะฉะนั้น

$$\frac{X_L}{X_M} = \frac{n}{m}$$

หากใช้ความเข้มข้นของไอออนรัลหะกับลิแกนด์เท่ากัน จำนวนบริมาตรที่ใช้ทำปฏิกิริยากัน สามารถใช้แทนจำนวนรัมลได้



รูปที่ 1.2 แสดงกราฟจาก Continuous variation plot สำหรับสารประกอบเชิงซ้อน ML (1:1)

1.4 วัตถุประสงค์ในการศึกษา

1. เพื่อหาสภาวะเหมาะสมที่อุณหภูมิห้องสำหรับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสีผสมอาหาร : Sunset Yellow FCF กับไอออนโลหะแทรนซิชัน Cr (III) Cu (II) Fe (II) Fe (III) และ Mn (II) ในสารละลายบัฟเฟอร์ กรดอะซิติก กรดฟอสฟอริก แมคอิลเวน อะซิเตต ฟอสเฟต และ ไดเอทิลลามีน

2. หาอัตราส่วนของไอออนโลหะต่อสีในสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น

3. หาค่าคงที่ความเสถียร (K) ของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น