

Thesis Title	Modern Chromatography of Some Metal Chelates	
Author	Miss Wanna Srichuanchuenskul	
Ph.D.	Chemistry	
Examining Committee :		
	Dr. Mongkon Rayanakorn	Chairman
	Dr. Surasak Watanesk	Member
	Assoc. Prof. Dr. Prasak Thavornyutikarn	Member
	Asst. Prof. Dr. Yuthsak Vaneesorn	Member
	Assoc. Prof. Dr. Udom Sriyotha	Member
	Dr. Colin G. Taylor	Member

Abstract

The analysis of metal ions in this study was performed by three modern chromatographic techniques, namely gas chromatography (GC), reversed phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC) and ion chromatography (IC) via derivatisation of metals as metal chelates. The chelates involved were acetylacetonates (AA), 1,1,1-trifluoroacetylacetonates (TFA) and diethyldithiocarbamates (DEDTC). The optimum conditions for preparation of metal β -diketonates were investigated together with the effect of pH and shaking time on extraction. The volatile metal β -diketonates prepared were separated and determined under optimised gas chromatographic operating conditions. A CBP-1 capillary column (25 m x 0.25 mm i.d.) was used for simultaneous

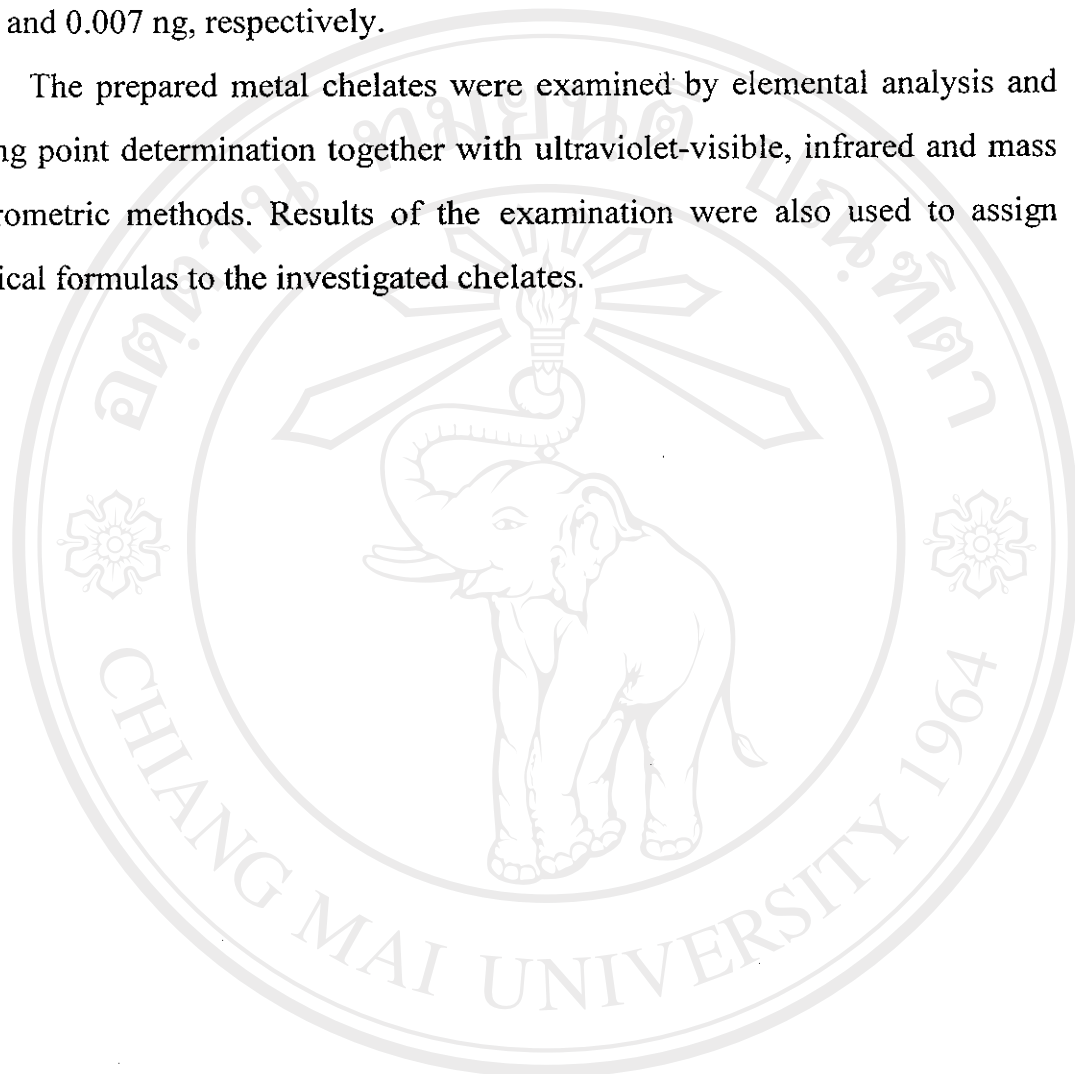
determination of aluminium(III) and chromium(III) as acetylacetonates and as 1,1,1-trifluoroacetylacetonates. Under the optimum extraction and gas chromatographic conditions, the detection limits of $\text{Al}(\text{AA})_3$, $\text{Cr}(\text{AA})_3$, $\text{Al}(\text{TFA})_3$ and $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ were found to be 18.26, 1.00, 0.34 and 0.56 ng, respectively and the calibration curves for these metal chelates were linear through the ranges 400-2000, 200-2000, 5-750 and 5-1500 ng/ μl , respectively.

The optimum conditions for simultaneous determination of metal diethyldithiocarbamates by HPLC were obtained with a Novapak C₁₈ column. Two suitable compositions of the mobile phase were found to be methanol-water-acetonitrile (65:30:5 v/v) and acetonitrile-water-chloroform (69:30:1 v/v). The calibration curves under the optimum conditions for $\text{Ni}(\text{DEDTC})_2$, $\text{Co}(\text{DEDTC})_3$, $\text{Cr}(\text{DEDTC})_3$, $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$ and $\text{Hg}(\text{DEDTC})_2$ were found to be linear at the nanogram levels and good reproducibility was obtained. The modified form of the HPLC determination was obtained with 0.05 %w/v sodium diethyldithiocarbamate chelating agent incorporated into the mobile phase. The calibration curves for lead(II), nickel(II), copper(II), cobalt(II) and mercury(II) by direct injection under the optimum conditions were found to be linear at the nanogram levels and good reproducibility was obtained.

The metal ion solutions were also subjected to ion chromatographic analysis in which an IonPac CS5 column with 50 mM oxalic acid as eluent and 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid as post-column reagent were employed. The calibration curves obtained from the optimum conditions for copper(II), cadmium(II), cobalt(II), zinc(II) and nickel(II) were found to be linear through the ranges 0.2-40, 0.4-40, 0.4-200, 0.4-200 and 0.4-40 ng/ μl , respectively and

the detection limits of these metal ions were found to be 0.005, 0.010, 0.008, 0.050 and 0.007 ng, respectively.

The prepared metal chelates were examined by elemental analysis and melting point determination together with ultraviolet-visible, infrared and mass spectrometric methods. Results of the examination were also used to assign chemical formulas to the investigated chelates.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ โครมาโทกราฟีแบบใหม่ของโลหะคีเลตบางชนิด

ชื่อผู้เขียน นางสาว วรรณฯ ศรีชวนชื่นสกุล

วิทยาศาสตร์คุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ :

ดร. มงคล ราชะนาคร	ประธานกรรมการ
ดร. สุรศักดิ์ วัฒนเสถ์	กรรมการ
รศ.ดร. ประศักดิ์ ฉาวรยุดิการต์	กรรมการ
ผศ. ดร. ยุทธศักดิ์ วัฒนีสอน	กรรมการ
รศ.ดร. อุดม ศรีโยธา	กรรมการ
ดร. คอลิน จี. เทย์เลอร์	กรรมการ

บทคัดย่อ

การวิเคราะห์ไอออนของโลหะในงานวิจัยนี้ ได้ใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีแบบใหม่สามเทคนิค คือ แก๊สโครมาโทกราฟี (จีซี) รีเวอร์สเฟสไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกวิดโครมาโทกราฟี (อาร์พีเอชพีแอลซี) และไอออนโครมาโทกราฟี (ไอซี) โดยอาศัยการเปลี่ยนโลหะให้อยู่ในรูปของโลหะคีเลต โดยคีเลตที่เกี่ยวข้องนี้ได้แก่ อะซีทิลอะซีโทเนต (AA) 1,1,1-ไตรฟลูออโรอะซีทิลอะซีโทเนต (TFA) และ ไดเอทิลไดโซโธคาร์บาเมต (DEDTC) ได้ทำการศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมโลหะบิตาไดคีโทเนตพร้อมกับพีเอชและเวลาที่ใช้ในการเขย่าที่มีผลต่อการสกัด

ทำการแยกและวิเคราะห์หาปริมาณโลหะบิตาไดคิโทเนตที่กลายเป็นไอได้โดยใช้ภาวะของจีซีทีที่ปรับให้เหมาะสมแล้ว ได้ใช้คอลัมน์ที่บรรจุด้วย ซิบีพี-1 ความยาว 25 เมตร เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.25 มิลลิเมตรในการวิเคราะห์ อะลูมิเนียม(III) และโครเมียม(III) ซึ่งอยู่ในรูปของอะซีทิลอะซีโทเนต และอยู่ในรูปของ 1,1,1-ไตรฟลูออโรอะซีทิลอะซีโทเนต ภายใต้ภาวะของการสกัดและการวิเคราะห์ที่เหมาะสม พบว่าโลหะคีเลตของ $Al(AA)_3$, $Cr(AA)_3$, $Al(TFA)_3$ และ $Cr(TFA)_3$ มีขีดต่ำสุดที่จะวิเคราะห์ได้เป็น 18.26, 1.00, 0.34 และ 0.56 นาโนกรัม ตามลำดับ และกราฟมาตรฐานสำหรับโลหะคีเลตเหล่านี้เป็นเส้นตรงในช่วง 400-2000, 200-2000, 5-750 และ 5-1500 นาโนกรัมต่อไมโครลิตร ตามลำดับ

ได้หาภาวะที่เหมาะสมของเทคนิคเอชพีแอลซีในการวิเคราะห์โลหะโคเอธิลไดโรโอคาร์บามेट โดยใช้โนวาแพค ซี18 เป็นคอลัมน์ พบว่าสารละลายผสมที่ใช้เป็นเฟสเคลื่อนที่ที่เหมาะสมมี 2 ชนิดคือ เมธานอล-น้ำ-อะซีโทไนไทรล์ อัตราส่วน 65:30:5 โดยปริมาตร และ อะซีโทไนไทรล์-น้ำ-คลอโรฟอร์ม อัตราส่วน 69:30:1 โดยปริมาตร ภายใต้ภาวะการวิเคราะห์ที่เหมาะสมสำหรับ $Ni(DEDTC)_2$, $Co(DEDTC)_3$, $Cr(DEDTC)_3$, $Cu(DEDTC)_2$ และ $Hg(DEDTC)_2$ ให้กราฟมาตรฐานเป็นเส้นตรงในช่วงระดับนาโนกรัมและได้รีโพรคิวซิวิตีที่ดี ได้ทำการดัดแปลงเทคนิคเอชพีแอลซีในการวิเคราะห์โลหะไอออนโดยตรงด้วยการเติม โซเดียม ไดเอธิลไดโรโอคาร์บามेट เข้มข้น 0.05% น้ำหนักต่อปริมาตร ซึ่งทำหน้าที่เป็นคีเลตเชิงเอเจนต์ลงไปในเฟสเคลื่อนที่ พบว่าสามารถใช้กับการวิเคราะห์ ตะกั่ว(II) นิกเกิล(II) ทองแดง(II) โคบอลต์(II) และปรอท(II) ซึ่งให้กราฟมาตรฐานเป็นเส้นตรงในช่วงนาโนกรัมและได้รีโพรคิวซิวิตีที่ดี

ยังได้ทำการศึกษาการวิเคราะห์โลหะไอออนด้วยเทคนิคไอซี โดยใช้ไอออนแพค ซีเอส5 เป็นคอลัมน์ โดยมีสารละลายกรดออกซาลิกเข้มข้น 50 มิลลิโมลาร์เป็นตัวชะ และ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน-5-ซัลโฟนิคแอซิดเป็นสารละลายโพสต์คอลัมน์ ภายใต้ภาวะการวิเคราะห์ที่เหมาะสมของโลหะต่อไปนี้คือ ทองแดง(II), แคดเมียม(II), โคบอลต์(II), สังกะสี(II) และนิกเกิล(II) พบว่าให้กราฟมาตรฐานเป็นเส้นตรงในช่วง 0.2-40, 0.4-40, 0.4-200, 0.4-200, และ 0.4-40 นาโนกรัม

ต่อไมโครลิตร ตามลำดับ และขีดต่ำสุดที่จะวิเคราะห์โลหะไอออนเหล่านี้ได้เป็น 0.005, 0.010, 0.008, 0.050 และ 0.007 นาโนกรัม ตามลำดับ

ได้ทำการตรวจสอบโลหะคีเลตที่เตรียมได้ ด้วยการวิเคราะห์ธาตุ และการหาจุดหลอมเหลว พร้อมกับวิธีการทางอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิล อินฟราเรด และ แมสสเปกโทรเมตรี ผลที่ได้จากการตรวจสอบดังกล่าว ยังได้ใช้กำหนดสูตรทางเคมีของโลหะคีเลตที่ได้ศึกษาด้วย



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved