

Thesis Title Development of Flow Analysis Systems for Nitrophenols, Quinines, Calcium and Magnesium

Author Mr. Lucksagoon Ganranoo

Degree Doctor of Philosophy (Chemistry)

Thesis Advisory Committee

Prof. Dr. Kate Grudpan Advisor

Jenkins Garrett Prof. Dr. Purnendu K. Dasgupta Co-advisor

Asst. Prof. Dr. Somchai Lapanantnoppakhun Co-advisor

ABSTRACT

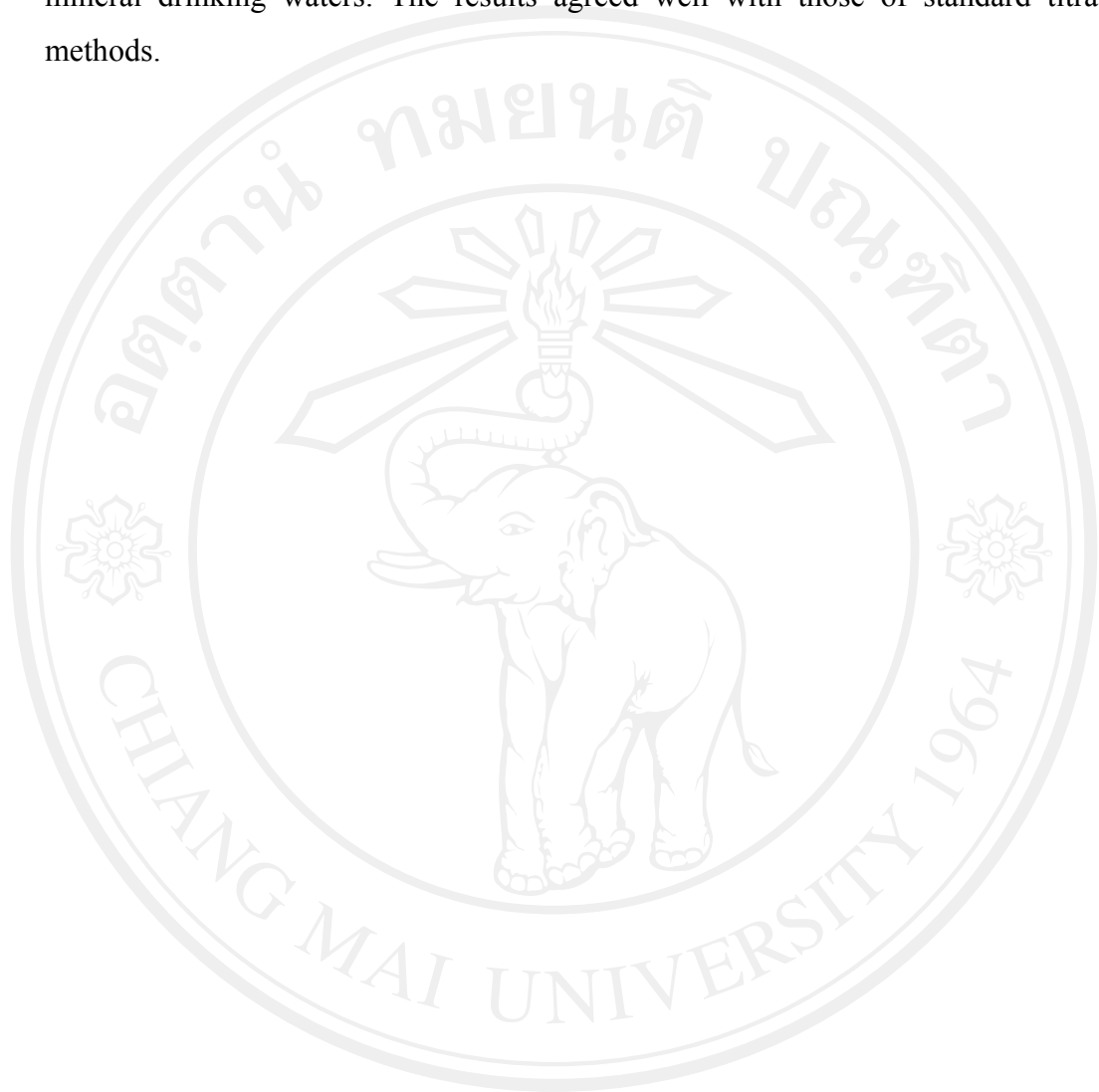
A novel system to analyze atmospheric nitrophenols (NPs) has been developed. Rain samples were collected by using a sequential wet-only rain sampler. Meanwhile, air samples were collected by absorption on silica gel cartridge. Sample extracts are preconcentrated on a narrow bore (2 mm) aliphatic anion exchanger and eluted as a plug by injection of 100 μ L of 0.1M Na₂SO₄. Chromatographic separations were employed on a short (2 \times 50 mm) reverse phase C-18 column packed with 2.2 μ m particles using ammonium acetate buffered methanol water as eluent. The long path Teflon AF-based liquid core waveguide (0.15 \times 1420 mm) illuminated by a 403 nm light emitting diode and a monolithic photodiode-operational amplifier was used as a detector. The NPs ionize to the yellow anion form and were monitored at $\lambda_{\text{max}} \sim 400$ nm by waveguide suspending over concentrated ammonia that permeates into the lumen. The separation of 4-nitrophenol, 2,4-dinitrophenol, 2-methyl-4-nitrophenol, 3-methyl-4-nitrophenol, and 2-nitrophenol (the dominant NPs, typically in that order, in both rain and air of Houston and Arlington, TX, confirmed by tandem MS) takes place just within only 5 min with respective limits of detection (LODs), defined as

S/N being 3, of 60, 12, 30, 67, and 23 pg/mL comparing to MS/MS LODs of 20, 49, 11, 20, and 210 pg/mL. Results on the analysis of air and rain samples are presented and discussed.

A sequential injection chromatographic (SIC) system for determination of quinines and its derivative was also developed. For this, a conventional SI system was modified to gain separation ability. A short monolith reverse phase column (10 x 4.6 mm), which is usually used as a guard column, was mounted between a port of a selection valve and a detector. Mobile phase of 96% (v/v) triethylamine (TEA) phosphate buffer and acetonitrile 4% was used for separation with a flow rate of 0.72 mL/min. A standard or a sample with desired volume was aspirated via syringe pump into the system. This means provides a convenient analysis via a single standard calibration, i.e. only one single standard can be employed. In appropriate an only sample could be handled via appropriate volume of aspiration in the range of standard calibration without further dilution needed. The proposed SIC system has been applied to the determination of quinine (QN), dihydroquinine (DQ), quinidine (QD) and dihydroquinidine (DQD) with %RSDs (n=5) of 0.2, 1.8, 0.3 and 0.9 respectively. Limits of detection (LODs) for QN and QD were found to be 24 and 56 ng. The system was applied for determination of quinine in pharmaceutical preparation samples. The results agreed with those of standard HPLC methods.

With some preliminary studies for SI instrumentations, another SIC system was developed for determination of calcium and magnesium in water sample. The system was set up similarly to that for quinines determination. However, a short monolith C18 column (10 x 4.6 mm) was modified by infusion with sodium dodecyl sulfate (Na-DS) solution (20 mM, 20 mL). This could change property of the column from reverse phase to ion exchangeable phase. Mobile phase of 1 mM ethylenediamine (En) mixed with 0.1 mM Na-DS (pH 6.0) was used at a flow-rate of 0.9 mL/min. The solution of 0.1% w/v murexide and 0.02 M NaOH was mixed in-line and used as coloring reagent at a total flow rate of 0.4 mL/min. A spectrophotometric detector was employed for monitoring color products at 435 nm. The proposed system has been employed for determination of calcium and magnesium in natural and

mineral drinking waters. The results agreed well with those of standard titration methods.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การพัฒนาระบบโพลีอะนาไลซิสสำหรับไนโตรฟินอล ควินิน แคลเซียมและแมกนีเซียม	
ผู้เขียน	นายรักสกุล แก่นเรณู	
ปริญญา	วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (เคมี)	
คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ศ.ดร. เกตุ กรุดพันธ์	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
	เจนกินส์ กาเร็ต ศ.ดร. เพอเนนคู เค แดสกุบตา	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
	ผศ.ดร. สมชัย ลากอนันต์นพคุณ	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

ระบบแบบใหม่ที่ใช้ในการวิเคราะห์ไนโตรฟินอล (เอ็นพี) ในอากาศได้ถูกพัฒนาขึ้น น้ำฝน ตัวอย่างได้ถูกเก็บโดยใช้เครื่องเก็บน้ำฝนแบบเก็บเป็นลำดับ ขณะที่ตัวอย่างอากาศได้ถูกเก็บโดยการดูดซับด้วยกระบอกซิลิกาเจล ตัวอย่างที่สกัดแล้วถูกเพิ่มความเข้มข้นในตัวแลกเปลี่ยนประจุลบอะลิฟาติกแบบเล็ก (2 มิลลิเมตร) และถูกชะออกมาด้วยการฉีด 100 ไมโครลิตรของ 0.1 โมลาร์ โซเดียมซัลเฟต การแยกเชิงโครมาโตกราฟีถูกกระทำบนรีเวิร์สเฟส ซี-18 คอลัมน์แบบสั้น (2 x 5 มิลลิเมตร) ที่มีอนุภาค 2.2 ไมโครเมตร โดยใช้เมทานอลบัฟเฟอร์ด้วยแอมโมเนียมอะซิเตทเป็นตัวชะ ลิกควิคคอร์เวฟไกด์ชนิดเทฟลอนเอเอฟแบบยาว (0.15 x 1420 มิลลิเมตร) ให้แสงด้วยไดโอดเปล่งแสงที่ 403 นาโนเมตร และตรวจวัดด้วยโฟโตไดโอดเชิงเดี่ยวที่มีโอเปอเรชันนอลแอมพลิไฟเออร์ถูกใช้เป็นตัวตรวจวัดทางโครมาโตกราฟี ในไนโตรฟินอลได้ถูกแตกทำให้เป็นรูปไอออนที่มีสีเหลืองและถูกตรวจวัด ณ ความยาวคลื่นสูงสุดที่ประมาณ 400 นาโนเมตร ด้วยเวฟไกด์ที่แขวนอยู่เหนือแอมโมเนียเข้มข้นซึ่งจะแทรกผ่านช่องว่างเล็กๆ การแยกของ 4-ไนโตรฟินอล 2,4-ไดไนโตรฟินอล 2-เมทิล-4-ไนโตรฟินอล 3-เมทิล-4-ไนโตรฟินอล และ 2-ไนโตรฟินอล (นี่คือในไนโตรฟินอลเด่นที่พบในตัวอย่างน้ำฝนและอากาศที่เมืองสุสานและเมืองอลิงตัน รัฐเท็กซัส ยืนยันด้วยแทนเต็มแมสสเปกโตรเมตรี) ใช้เวลาเพียง 5 นาที โดยได้ค่าปริมาณต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (แอลโอดี) เป็น 60 12 30 67 และ 23 พิโคกรัมต่อมิลลิลิตรตามลำดับ เมื่อเทียบกับเอ็มเอสเอ็มเอสได้ค่าเป็น

20 49 11 20 และ 210 พิโคกรัมต่อมิลลิลิตรตามลำดับ แผนภาพข้อมูลของอากาศและน้ำฝนได้ถูกแสดง

เช่นเดียวกัน ระบบซีเควนเชียลอินเจกชันโครมาโตกราฟี (เอสไอซี) สำหรับการหาปริมาณควินินและอนุพันธ์ของควินินได้ถูกพัฒนา ในความต้องการนี้ระบบซีเควนเชียลอินเจกชันแบบปกติได้ถูกปรับปรุงเพื่อให้มีความสามารถทางการแยก คอลัมน์รีเวิร์สเฟสโมโนลิธแบบสั้น (10 x 4.6 มิลลิเมตร) ซึ่งปกติใช้เป็นการคัดคอลัมน์ ได้ถูกติดตั้งระหว่างพอร์ตหนึ่งของคิสทรีบิวชันวาล์วกับตัวตรวจวัด เฟสเคลื่อนที่คือ 96% (ปริมาตรต่อปริมาตร) ไตรเอทิลเอมีน (ทีอีเอ) ฟอสเฟตบัพฟอร์กับอะซีโตไนโตรล์ 4% ถูกใช้ในการแยกด้วยอัตราการไหลที่ 0.72 มิลลิลิตรต่อนาที สารมาตรฐานหรือสารตัวอย่างได้ถูกฉีดด้วยไซรินจ์ปั๊มเข้าไปในระบบด้วยปริมาตรที่ต้องการ ด้วยวิธีนี้ทำให้เกิดความสะดวกในการวิเคราะห์เนื่องจากความเข้มข้นของตัวอย่างสามารถควบคุมให้อยู่ในช่วงของกราฟมาตรฐานโดยไม่ต้องมีการเจือจางอีก ระบบเอสไอซีที่นำเสนอนี้แสดงผลของการตรวจวัดควินิน (คิวเอ็น) ไดไฮโดรควินิน (ดีคิว) ควินิดิน (คิวดี) และไดไฮโดรควินิดิน (ดีคิวดี) ที่ค่าเปอเซ็นต์ความเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ (จำนวนเท่ากับ 5) ที่ 0.2 1.8 0.3 และ 0.9 ตามลำดับ จิตจำกัดการตรวจวัด (แอล โอดี) สำหรับควินินและควินิดินพบที่ 25 และ 56 นาโนกรัม ระบบได้ถูกนำไปใช้หาปริมาณควินินในยาเตรียม ผลการวิเคราะห์ไปด้วยกัน ได้กับผลจากการทำเอชพีแอลซีมาตรฐาน

ด้วยการศึกษาเบื้องต้นสำหรับเครื่องมือเอสไอ ระบบเอสไอซีอีกแบบได้ถูกพัฒนาสำหรับการหาปริมาณแคลเซียมและแมกนีเซียมในน้ำตัวอย่าง ระบบนี้ได้ถูกสร้างคล้ายกับระบบการหาปริมาณควินิน แต่คอลัมน์ ซี18 โมโนลิธแบบสั้นได้ถูกปรับปรุงโดยการผ่านสารละลายโซเดียมโคเดซิลซัลเฟต(เอ็นเอดีเอส) (20 มิลลิโมลาร์ 20 มิลลิลิตร) ส่วนนี้สามารถเปลี่ยนคุณสมบัติของคอลัมน์จากรีเวิร์สเฟสไปเป็นเฟสที่แลกเปลี่ยนไอออนได้ เฟสเคลื่อนที่คือ 1 มิลลิโมลาร์ เอธิลีนไดเอมีน (อีเอ็น) ผสมกับ 0.1 มิลลิโมลาร์ของเอ็นเอดีเอส (พีเอช 6.0) ถูกใช้ที่อัตราการไหล 0.9 มิลลิลิตรต่อนาที สารละลาย 0.1% มวลต่อปริมาตรของเมอร์ริกซ์กับ 0.02 โมลาร์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ได้ถูกผสมในระบบและใช้เป็นสารให้เกิดสีที่อัตราการไหลที่ 0.4 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวตรวจวัดแบบสเปกโตรโฟโตเมตรีได้ตรวจวัดสารผลิตภัณฑ์ที่ 403 นาโนเมตร ระบบที่เสนอได้ถูกนำไปใช้ในการหาปริมาณแคลเซียมและแมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำธรรมชาติและน้ำแร่สำหรับบริโภค ผลการทดลองมีความเห็นพ้องกับการวัดด้วยวิธีไทเทรชัน