

**METHOD DEVELOPMENT FOR THE DETERMINATION OF
HYDROXYLAMINE IN RUBBER SAMPLES**



SUTTHINEE CHANATIPPAKORN

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
(APPLIED ANALYTICAL AND INORGANIC CHEMISTRY)
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY**

2016

COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

METHOD DEVELOPMENT FOR THE DETERMINATION OF HYDROXYLAMINE IN RUBBER SAMPLES

SUTTHINEE CHANATIPPAKORN 5536476 SCAI/M

M.Sc. (APPLIED ANALYTICAL AND INORGANIC CHEMISTRY)

THESIS ADVISORY COMMITTEE : TINNAKORN TIENSING, Ph.D., ATITAYA SIRIPINYANOND, Ph.D., RATTIKAN CHANTIWAS, Ph.D.

ABSTRACT

Hydroxylamine (NH₂OH) is an additive compound in natural rubber (NR) used to prevent the 'storage hardening' of NR. The amount of NH₂OH in NR needed to be measured before use because of the effect to viscosity of NR.

This research developed three analytical methods for the determination of NH₂OH in NR samples, i.e., high performance liquid chromatography (HPLC) with cation-exchange column, HPLC with reversed-phase column, and colorimetry using Fe(II)-*o*-phenanthroline complex. NR samples used in this work were obtained from Michelin company and Rubber Technology Research Centre (RTEC). NH₂OH was extracted from rubber by two extraction methods, i.e., solid-liquid extraction (SLE) and reflux.

The developed and optimized processes of the analysis were carried out by using NH₂OH standard. First, HPLC method with cation-exchange column; Synchron S300 (250 mm × 4.6 mm); flowed with the mobile phase of ammonium acetate buffer:acetonitrile showed poor repeatability response and unacceptable recovery value. It was resulted from the side reaction of NH₂OH with acetonitrile in the mobile phase. Second, the method of HPLC with reversed-phase column was carried out by forming acetone oxime derivatives between NH₂OH and acetone. The separation was achieved on LiChroCART® (250 mm × 4 mm, RP-18 (5 μm)) column using 10:90 (%v/v) methanol:DI water as the mobile phase and the UV detector was set at 230 nm. The method gave linearity in the range of 0.5-50.0 mg/L with good precision (< 1.4%RSD). Detection limit (DL) was 0.16 mg/L. Third, the colorimetric method was an indirect analysis of NH₂OH by reducing Fe(III) to Fe(II) and then forming red color complex of Fe(II)-*o*-phenanthroline. The absorbance of the complex was measured by spectrophotometer at 510 nm. The method showed linearity in the range of 0.05-2 mg/L and DL was 0.003 mg/L. Finally, these developed methods were applied for determining quantity of NH₂OH in the rubber samples.

For Michelin samples, the recovery was obtained at lower than 2.9% when it was extracted by SLE and lower than 13.5% by reflux. For RTEC samples, it showed higher recovery value than Michelin samples. The recoveries were in the range of 41.2-82.8% by SLE and 31.3-56.0% by reflux.

KEY WORDS: HYDROXYLAMINE / NATURAL RUBBER / HPLC / Fe(II)-*o*-PHENANTHROLINE

90 pages

การพัฒนาวิธีการวิเคราะห์สำหรับการตรวจวัดไฮดรอกซีลามีนในตัวอย่างยาง

METHOD DEVELOPMENT FOR THE DETERMINATION OF HYDROXYLAMINE IN RUBBER SAMPLES

ศุทธิณี ชนาธิปกรณ์ 5536476 SCAI/M

วท.ม. (เคมีวิเคราะห์และเคมีอนินทรีย์ประยุกต์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์: ทินกร เตียนสิงห์, Ph.D., อติทยา ศิริกิจญานนท์, Ph.D., รัตติกาล จันทิวาสน์, Ph.D.

บทคัดย่อ

ไฮดรอกซีลามีนเป็นสารเติมแต่งในยางธรรมชาติถูกใช้เพื่อป้องกันการแข็งตัวของยางระหว่างการเก็บรักษา ปริมาณไฮดรอกซีลามีนในยางธรรมชาติจำเป็นต้องถูกตรวจวัดก่อนการใช้งาน เพราะผลกระทบต่อความหนืดของยางธรรมชาติ

งานวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาวิธีการวิเคราะห์สำหรับการตรวจวัดไฮดรอกซีลามีนในตัวอย่างยางธรรมชาติทั้งหมด 3 วิธี ได้แก่ เทคนิคเทคนิคไฮเพอร์ฟอแมนซ์ลิควิดโครมาโตกราฟี (HPLC) ร่วมกับการใช้คอลัมน์แลกเปลี่ยนประจุบวก, เทคนิค HPLC ร่วมกับคอลัมน์รีเวิร์สเฟส และเทคนิคการวัดเชิงแสงโดยใช้การตรวจวัดสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็ก(II)-ออร์โท-พีแนนโทโรลีน ตัวอย่างยางธรรมชาติที่ใช้ในงานนี้ได้รับมาจากบริษัทมิซลิน และจากศูนย์วิจัยเทคโนโลยียาง ไฮดรอกซีลามีนถูกสกัดออกจากยางโดยใช้วิธีสกัด 2 วิธี ได้แก่ การสกัดของแข็ง-ของเหลวและการสกัดร้อนแบบไหลย้อนกลับ

กระบวนการของการพัฒนาและการหาค่าที่ดีที่สุดของการวิเคราะห์ถูกทำโดยใช้สารมาตรฐานไฮดรอกซีลามีน วิธีแรกคือเทคนิค HPLC กับคอลัมน์แลกเปลี่ยนประจุบวก, Synchrom S300 (250 mm × 4.6 mm), โดยใช้เฟสเคลื่อนที่เป็นแอมโมเนียมอะซิเตทบัฟเฟอร์:อะซิโตรไนโตรล วิธีนี้ให้ความสามารถในการวัดซ้ำที่ต่ำ และให้ค่าการคืนกลับที่ไม่สามารถยอมรับได้ ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงของไฮดรอกซีลามีนและอะซิโตรไนโตรลในเฟสเคลื่อนที่ วิธีที่สองคือเทคนิค HPLC กับคอลัมน์รีเวิร์สเฟสซึ่งทำการวิเคราะห์โดยใช้การเกิดอนุพันธ์อะซิโตรนออกซิมระหว่างไฮดรอกซีลามีนและอะซิโตรน การแยกเกิดขึ้นบนคอลัมน์ LiChroCART® (250 mm × 4 mm, RP-18 (5 μm)) โดยใช้เฟสเคลื่อนที่เป็น 10:90 (v/v) เมทานอล:น้ำ และเครื่องตรวจวัดชนิดยูวีวิสิเบิลถูกตั้งที่ 230 nm วิธีนี้ให้ความเป็นเส้นตรงในช่วง 0.5-50.0 mg/L โดยมีความแม่นยำสูง (< 1.4%RSD) ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้ (DL) เท่ากับ 0.16 mg/L วิธีที่สามคือเทคนิคการวัดเชิงแสง เป็นการตรวจวัดไฮดรอกซีลามีนอย่างอ้อมโดยการรีดิวซ์เหล็ก(III) เป็นเหล็ก(II) และการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสีแดงของเหล็ก(II)-ออร์โท-พีแนนโทโรลีน การดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนนี้ถูกตรวจวัดโดยใช้เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ที่ 510 nm วิธีนี้ให้ความเป็นเส้นตรงในช่วง 0.05-2 mg/L และค่า DL เท่ากับ 0.003 mg/L ในขั้นสุดท้าย วิธีการวิเคราะห์ที่ถูกพัฒนาแล้วเหล่านี้จะถูกนำไปใช้ในการตรวจหาปริมาณไฮดรอกซีลามีนในตัวอย่างยาง

สำหรับตัวอย่างมิซลิน ได้การคืนกลับอยู่ที่ต่ำกว่า 2.9% เมื่อตัวอย่างถูกสกัดโดยวิธีการสกัดของแข็ง-ของเหลว และต่ำกว่า 13.5% เมื่อสกัดโดยวิธีสกัดร้อน สำหรับตัวอย่าง RTEC ตัวอย่างนี้แสดงค่าการคืนกลับที่สูงกว่าตัวอย่างมิซลิน โดยการคืนกลับอยู่ในช่วง 41.2-82.8% โดยวิธีการสกัดของแข็ง-ของเหลว และ 31.3-56.0% โดยวิธีสกัดร้อน