

ปริมาณวิเคราะห์ของแอลคิลเอมีนเอทอกซิเลตโดยวิธีแมสสเปกโทรเมตรี

นางสาวกมลรัตน์ หวานชะเอม



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN : 974-17-4775-6

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 21507302

QUANTITATIVE ANALYSIS OF ALKYLAMINE ETHOXYLATE BY MASS
SPECTROMETRIC METHOD

Miss Kamonrat Whanshaaim

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

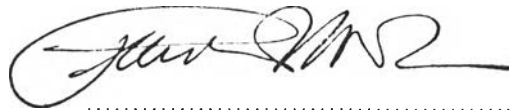
Chulalongkorn University

Academic Year 2003

ISBN : 974-17-4775-6

Thesis Title QUANTITATIVE ANALYSIS OF ALKYLAMINE ETHOXYLATE BY
 MASS SPECTROMETRIC METHOD
By Miss Kamonrat Whanshaaim
Field of study Petrochemistry and Polymer science
Thesis Advisor Associate Professor Amorn Petsom, Ph. D.
Thesis Co-advisor Assistant Professor Polkit Sangvanich, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree



.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph. D.)

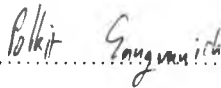
Thesis Committee



..... Chairman
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)



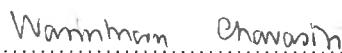
..... Thesis Advisor
(Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D.)



..... Thesis Co-Advisor
(Assistant Professor Polkit Sangvanich, Ph.D.)



..... Member
(Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)



..... Member
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

กมลรัตน์ หวานชะเอม : ปริมาณวิเคราะห์ของแอลคิลเอมีนเอทอกซิเลตโดยวิธี
แมสสเปกโทรเมทรี. (QUANTITATIVE ANALYSIS OF ALKYLAMINE ETHOXYLATE
BY MASS SPECTROMETRIC METHOD) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร.อมร เพชรสม, อ. ที่
ปรึกษาร่วม : ผศ.ดร. พลกฤษณ์ แสงวณิช จำนวนหน้า 90 หน้า. ISBN : 974-17-4775-6

งานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับเทคนิคสำหรับการหาการกระจายน้ำหนักโมเลกุลและการวิเคราะห์
เชิงปริมาณของแอลคิลเอมีนเอทอกซิเลต ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิว โดยใช้เทคนิคแมสสเปกโทรเมทรี
แบบเมทริกซ์แอสซิสเทดเลเซอร์ดีซอร์พชันไอออนไนเซชัน (MALDI-MS) การวิเคราะห์ทำได้โดยผสม
สารลดแรงตึงผิวกับเมทริกซ์ชนิดต่างๆ เช่น ไดทรานอล อัลฟาไซยาโน-4-ไฮดรอกซีซินนามิกแอซิด
(CCA) 2,5-ไดไฮดรอกซีเบนโซอิกแอซิด เมื่อนำของผสมของสารลดแรงตึงผิวและเมทริกซ์ใส่ลงบน
เป้าหมายแล้วทำการยิงของผสมนั้นด้วยเลเซอร์เพื่อให้สารตัวอย่างกลายเป็นไอออน พบว่าภาวะ
ต่อไปนี้จะให้แมสสเปกตรัมที่ดีซึ่งแสดงถึงการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิว: การเตรียม
สารตัวอย่างด้วยวิธี dried droplet ใช้ CCA เป็นเมทริกซ์โดยมีเอทานอลและอะซิโตนไทรล์เป็นตัว
ทำละลาย อัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิวต่อสารละลายเมทริกซ์เท่ากับ 1:225 โดยปริมาตร และ
พลังงานเลเซอร์ที่ 260 ไมโครจูล จากนั้นได้ใช้วิธีที่พัฒนาขึ้นนี้ในการหาการกระจายน้ำหนัก
โมเลกุลและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวชนิดแอลคิลเอมีนเอทอกซิเลตในตัวอย่างยาปราบวัชพืชที่
จำหน่ายในท้องตลาด ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าสารลดแรงตึงผิวในยาปราบวัชพืช 4 ตัวอย่าง
(commercial-A, B, C และ D) คือ แอลคิลเอมีนเอทอกซิเลตชนิด $C_{18}H_{37}N(CH_2CH_2O)_{8-20}H_2$ ที่มี
การกระจายน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 800-900 ปริมาณของสารลดแรงตึงผิวชนิดนี้ในยาปราบ
วัชพืชต่างๆ คือ 5.77 ± 0.12 , 9.91 ± 0.08 , 9.90 ± 0.09 และ 1.57 ± 0.02 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
ตามลำดับ เทคนิคนี้ใช้สารปริมาณน้อยที่สุดที่สามารถวิเคราะห์เชิงปริมาณได้ที่ 19.32 เฟมโตโมล
ดังนั้นเทคนิค MALDI-MS จึงเป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์การกระจายน้ำหนักโมเลกุลและการ
วิเคราะห์เชิงปริมาณของสารลดแรงตึงผิวชนิดแอลคิลเอมีนเอทอกซิเลตได้อย่างดีเยี่ยม

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....ลายมือนิสิต...กมลรัตน์ หวานชะเอม.....
ปีการศึกษา 2546.....ลายมืออาจารย์ที่ปรึกษา...อมร เพชรสม.....
ลายมืออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม...พลกฤษณ์ แสงวณิช.....

4472205723 MAJOR : PETROCHEMISTRY

KEYWORD: MALDI / SURFACTANT / MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION / MASS SPECTROMETRY / AKYLAMINE ETHOXYLATE


KAMONRAT WHANSHAAIM : QUANTITATIVE ANALYSIS OF ALKYLAMINE ETHOXYLATE BY MASS SPECTROMETRIC METHOD THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. AMORN PETSOM, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : ASSIST. PROF. POLKIT SANGVANICH, Ph.D., 90 pp. ISBN 974-17-4775-6

This research involves the method for determination of molecular weight distribution and quantitative analysis of alkylamine ethoxylate surfactant (AME), using matrix assisted laser desorption ionization mass spectrometry (MALDI-MS). The MALDI-MS analysis was carried out by mixing the surfactant with various types of matrix such as dithranol, α -cyano-4-hydroxycinnamic acid (CCA), 2,5-dihydroxybenzoic acid. The surfactant-matrix mixture was applied to the target and bombarded with laser to generate ionic analyte. The following MALDI-MS conditions were found to provide the good MS spectrum of molecular weight distribution of the AME surfactant: sample preparation using dried droplet method, CCA as a matrix with ethanol and acetonitrile as solvent, the ratio of surfactant: matrix was 1:225 by volume, and the laser power was 260 μ J. These conditions were used for the analysis of AME surfactant in four commercial herbicides. The results showed that commercial-A, B, C and D consist of AME surfactant of the type $C_{18}H_{37}N(CH_2CH_2O)_{8-20}H_2$ and their molecular weight distributions are in the range of 800-900. Then, the amounts of this surfactant in commercial herbicides were found to be 5.77 ± 0.12 , 9.91 ± 0.08 , 9.90 ± 0.09 and 1.57 ± 0.02 percent by weight, respectively. This method gave detection limit for quantitative analysis at 19.32 femtomole. Thus, the MALDI-MS technique was an excellent method for determination of the molecular weight distribution and quantitative analysis of alkylamine ethoxylate surfactant in the commercial herbicides.

Program: Petrochemistry and Polymer Science

Academic year: 2003.....

Student's signature... 

Advisor's signature... 

Co-advisor's signature... 



ACKNOWLEDGEMENTS

She wishes to express her deepest gratitude to her advisor, Associate Professor Dr. Amorn Petsom and co-advisor, Assistant Professor Dr. Polkit Sangvanich, for their guidance, advice and kindness throughout the course of this research. In addition, she is also grateful to Professor Dr.Pattarapan Prasassarakich, Professor Dr.Sophon Roengsumran and Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri for their discussion and comments.

She also thanks the Institute of Biotechnology and Genetic Engineering, Chulalongkorn University for support MALDI-TOF MS and many thanks are going to Dr. Kittinan Komolpis who provided alkylamine ethoxylate standards and herbicide samples to use in this research work and his valuable suggestions.

She would like to express her gratitude to her friends and Khun Piboon Pornmanee who have contributed suggestion and support during this research.

Finally, she owed very deep thanks to her family for their love, support and encouragement.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (in Thai).....	iv
ABSTRACT (in English).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF FIGURES	ix
LIST OF TABLES	xiii
LIST OF SCHEMES.....	xiv
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xv
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II THEORETICAL AND LITERATURE REVIEWS.....	3
2.1 Surfactants.....	3
2.1.1 General structural features.....	3
2.1.2 Classification of surfactant.....	4
2.1.3 Properties of surfactant.....	6
2.2 Adjuvant.....	10
2.3 Mass spectrometry (MS).....	14
2.3.1 Basic concepts of mass spectrometry.....	14
2.3.2 Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization.....	17
2.3.3 Time of flight Mass Spectrometer.....	24
2.4 Applications of MALDI-TOF MS to Synthetic Polymers.....	29
2.5 Literature Reviews.....	30

CONTENTS (continued)

	Page
CHAPTER	
III EXPERIMENTAL.....	32
3.1 Materials.....	32
3.2 Apparatus and Instruments.....	33
3.3 Procedure.....	34
IV RESULTS AND DISCUSSIONS.....	37
4.1 The optimized conditions and parameters for determination of molecular weight distribution of alkylamine ethoxylate.....	37
4.1.1 Target preparation.....	37
4.1.2 Type of matrices and laser power.....	37
4.1.3 Precision.....	40
4.1.4 Ratios of matrix to analyte.....	40
4.2 Determination of molecular weights of surfactant polymer.....	42
4.3 Quantitative analysis of alkylamine ethoxylate in herbicide samples.....	53
4.3.1 Accuracy from calibration curve which uses neurotensin as an internal standard.....	53
4.3.2 Quantitative analysis of alkylamine ethoxylate in herbicide samples by using calibration curve which has neurotensin as internal standard.....	55
V CONCLUSION.....	65
REFERENCES.....	67
APPENDICES.....	70
VITA.....	90

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Surfactant.....	3
2.2 Plot of equivalent conductivity versus (normality of solution) ^{1/2} for an aqueous of surfactant of type Na ⁺ R ⁻	8
2.3 Basic concept of mass spectrometry analysis.....	15
2.4 MALDI mass spectrum of a monoclonal antibody.....	18
2.5 Diagram of principle of the MALDI.....	19
2.6 A schematic of MALDI-TOF MS.....	20
2.7 Principle of the mass separation by a time-of-flight mass analyzer.....	25
2.8 A sketch of a reflectron time-of-flight mass analyzer.....	27
4.1 Plot of ratios of analyte to matrix versus average intensities.....	42
4.2 MALDI MS spectrum of alkylamine ethoxylate standard (TERWET 3780) shown m/z of C ₁₈ series.....	45
4.3 MALDI MS spectrum of alkylamine ethoxylate standard (TERWET 3780) shown C ₁₆ series.....	46
4.4 MALDI MS spectrum of alkylamine ethoxylate standard (RP II) shown m/z of C ₁₈ series.....	47
4.5 MALDI MS spectrum of alkylamine ethoxylate standard (RP II) shown C ₁₆ series.....	48
4.6 MALDI MS spectrum of alkylamine ethoxylate in commercial-A shown m/z of C ₁₈ series.....	48
4.7 MALDI MS spectrum of alkylamine ethoxylate in commercial-B shown m/z of C ₁₈ series.....	49
4.8 MALDI MS spectrum of alkylamine ethoxylate in commercial-C shown m/z of C ₁₈ series.....	50

LIST OF FIGURES (continued)

Figure	Page
4.9 MALDI MS spectrum of alkylamine ethoxylate in commercial-D shown m/z of C ₁₈ series.....	51
4.10 MALDI MS spectrum of alkylamine ethoxylate in commercial-E.....	52
4.11 Plot of concentrations of alkylamine ethoxylate standard versus ratio of intensities of alkylamine ethoxylate to neurotensin from Table 4.5.....	54
4.12 Plot of concentrations of alkylamine ethoxylate standard versus ratio of intensities of alkylamine ethoxylate to neurotensin from Table 4.6.....	57
4.13 Plot of concentrations of alkylamine ethoxylate standard versus ratio of intensities of alkylamine ethoxylate to neurotensin from Table 4.7.....	59
4.14 Plot of concentrations of alkylamine ethoxylate standard versus ratio of intensities of alkylamine ethoxylate to neurotensin from Table 4.8.....	61
4.15 Plot of concentrations of alkylamine ethoxylate standard versus ratio of intensities of alkylamine ethoxylate to neurotensin from Table 4.9.0...	63
A1 MALDI MS mass spectra of alkylamine ethoxylate using a dried droplet method (a) and thin layer method (b).....	71
A2 MALDI MS mass spectrum of alkylamine ethoxylate using various matrix: (a) all- trans retinoic acid, (b) dithranol.....	72
A3 MALDI MS mass spectra of alkylamine ethoxylate mixture when used 1.0 µL by load sample to the target with the same amount repeat in various positions.....	75
A4 MALDI MS mass spectra of alkylamine ethoxylate mixture when used 0.5 µL by load sample to the target with the same amount repeat in various positions.....	76

LIST OF FIGURES (continued)

Figure	Page
A5 MALDI MS mass spectra of alkylamine ethoxylate mixed with CCA with various ratios: (a) 1:140, (b) 1:160, (c) 1:180 and (d) 1:200.....	77
A6 MALDI MS mass spectra of various amount of alkylamine ethoxylate mixtures: (a) 25.51, (b) 12.76, (c) 8.50, (d) 6.44 and (e) 5.06 femtomole.....	79
A7 MALDI MS mass spectra of various concentrations of alkylamine ethoxylate mixtures: (a) 10.00, (b) 5.00, (c) 2.50, (d) 2.00 and (e) 1.00 percent by weight.....	80
A8 MALDI MS mass spectra of various concentrations of alkylamine ethoxylate mixtures: (a) 9.00, (b) 6.50 and (c) 3.00 percent by weight.....	81
A9 MALDI MS mass spectra of various concentrations of alkylamine ethoxylate mixtures: (a) 10.00, (b) 5.00, (c) 2.50, (d) 2.00 and (e) 1.00 percent by weight to quantitative analysis of commercial-A.....	82
A10 MALDI MS mass spectra of various ratios diluting of commercial-A: (a) 1:1, (b) 1:2, (C) 1:3 and (d) 1:5 by weight.....	83
A11 MALDI MS mass spectra of various concentrations of alkylamine ethoxylate mixtures: (a) 10.00, (b) 5.00, (c) 2.50, (d) 2.00 and (e) 1.00 percent by weight to quantitative analysis of commercial-B.....	84
A12 MALDI MS mass spectra of various ratios diluting of commercial-B: (a) 1:1, (b) 1:2, (C) 1:4 and (d) 1:5 by weight.....	85
A13 MALDI MS mass spectra of various concentrations of alkylamine ethoxylate mixtures: (a) 10.00, (b) 5.00, (c) 2.50, (d) 2.00 and (e) 1.00 percent by weight to quantitative analysis of commercial-C.....	86

LIST OF FIGURES (continued)

Figure	Page
A14 MALDI MS mass spectra of various ratios diluting of commercial-C: (a) 1:2, (b) 1:3, (C) 1:4 and (d) 1:5 by weight.....	87
A15 MALDI MS mass spectra of various concentrations of alkylamine ethoxylate mixtures: (a) 5.00, (b) 2.50, (c) 2.00, (d) 1.00 and (e) 0.50 percent by weight to quantitative analysis of commercial-D.....	88
A16 MALDI MS mass spectra of various ratios diluting of commercial-D: (a) 1:1, (b) 1:1, (C) 1:1 and (d) 1:2 by weight.....	89

LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 The matrices used in MALDIMS.....	22
4.1 m/z range of molecular weight distribution and laser power of matrice.....	38
4.2 Approximate intensities of 1.0 μ L and 0.5 μ L.....	40
4.3 Average intensity of ratios of analyte to matrix of various ratios of analyte-to-matrix of alkylamine ethoxylate.....	41
4.4 Molecular weight distribution of alkylamine ethoxylate and surfactants in herbicides.....	44
4.5 Average intensities of alkylamine ethoxylate and neurotensin from Figure A8.....	54
4.6 Average intensities of alkylamine ethoxylate and neurotensin from Figure A10-A11.....	56
4.6a Concentration of alkyamine polyethoxylate in commercial-A before dilution (% by weight).....	58
4.7 Average intensities of alkylamine ethoxylate and neurotensin from Figure A12-A13.....	58
4.7a Concentration of alkyamine polyethoxylate in commercial-B before dilution (% by weight).....	60
4.8 Average intensities of alkylamine ethoxylate and neurotensin from Figure A14-A15.....	60
4.8a Concentration of alkyamine polyethoxylate in commercial-C before dilution (% by weight).....	62
4.9 Average intensities of alkylamine ethoxylate and neurotensin from Figure A16-A17.....	62
4.9a Concentration of alkyamine polyethoxylate in commercial-C.....	64

LIST OF SCHEMES

Scheme	Page
2.1 Basic component of a mass spectrometer.....	15
3.1 Process of MALDI.....	36

LIST OF ABBREVIATION

AEs	=	Alcohol ethoxylates
AMEs	=	Alkylamine ethoxylates
C.M.C.	=	Critical Micelle Concentration
CI	=	Chemical Ionization
cm	=	centimeter
Da	=	Dalton
EI	=	Electron Impact
ESI	=	Electrospray Ionization
FAB	=	Fast Ion or Atom Bombardment Ionization
FTIR	=	Fourier Transform Infrared spectroscopy
GCB	=	Graphitized Carbon Black
GPC	=	Gel Permeation Chromatography
HLB	=	Hydrophilic-Lipophilic Balance
IR	=	Infrared
kV	=	kilovolt
MALDI	=	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization
mL	=	milliliter
mmHg	=	millimeter of Hg
MS	=	Mass Spectrometry
m/z	=	mass to charge ratio
ng	=	nanogram
nm	=	nanometer
NMR	=	Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy
NPEOs	=	Nonylphenol polyethoxylates

LIST OF ABBREVIATION (continued)

PDMS	=	Polydimethylsiloxane
PMMA	=	Polymethyl methacrylate
SEC	=	Size Exclusion Chromatography
TOF	=	Time of Flight
TSP	=	Thermospray Ionization
UV	=	Ultraviolet
μJ	=	microjoule
μL	=	microliter