

การตรวจสอบสารออร์แกนโนเมอร์คิวเรียลโดยวิธีสเปกโตรสโกปี

Determination of Organomercurial by Spectroscopic Method

อำนาจ ทันตวันิช
Amnard Tantivanich

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และอักษรศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

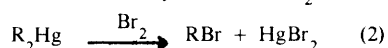
ABSTRACT

The concentration of six ring-substituted benzylmercuric chlorides was measured spectrophotometrically with an Ultraviolet (uv) Cary-15 Spectrophotometer. The $\lambda_{\max}$'s of the organomercurial were found at wavelength between 245-255 nm with extinction coefficient (ϵ) of 14000–19000 $M^{-1}cm^{-1}$. The extinction coefficient of each compound was determined with known concentration ($10^{-5}M$) in a 1 cm cell. To quantitatively measure benzylmercuric chloride and its derivatives, known amount at various concentrations were prepared to serve as experimental samples. The uv spectrophotometer shows practical performance to determine trace amount of mercury at very low concentration as $10^{-6}M$ of organomercurial and the experimental error about two percents was noticed.

สารออร์แกนโนเมอร์คิวเรียล (organomercurial) ได้แก่ สารอินทรีย์ที่มีปรอทเป็นองค์ประกอบรวมในโมเลกุล อาจปรากฏในรูปของเกลือ monoalkyl ($RHgX$) dialkyl (R_2Hg) หรือ diaryl (Ar_2Hg) สารดังกล่าวเป็นต้นว่า mercurichrome merthiolate ซึ่งแต่เดิมที่เดียวได้นำมาใช้ ในด้านการแพทย์ เพื่อป้องกันการติดเชื้อ ปัจจุบันพบว่า สารเหล่านี้มีประโยชน์ทางด้านการเกษตร และก่อให้เกิดปัญหาสำคัญต่อสิ่งมีชีวิตและสภาพแวดล้อมของธรรมชาติ (1) สารเคมีที่มีปรอทเป็นองค์ประกอบและใช้ฆ่าเชื้อรา บักเตรี แมลง และวัชพืช ได้รวมเรียกว่า สารออร์แกนโนเมอร์คิวเรียล ความต้องการที่จะใช้สาร เหล่านี้มีแนวโน้มเพิ่มปริมาณมากขึ้น ขณะที่ไม่เคย มีหลักฐานที่แสดงถึงความสำคัญของปรอทต่อสิ่งมีชีวิต แต่การศึกษาและวิจัยพบว่าปรอทมีการแพร่กระจาย รวดเร็วในเนื้อเยื่อของพืช สัตว์ ตลอดจนกระทั่งในดิน น้ำ และอากาศ สารออร์แกนโนเมอร์คิวเรียลเมื่อถูก สะสมไว้ในปริมาณค่อนข้างสูงจะก่อให้เกิดอันตรายต่อ ระบบประสาทของสิ่งมีชีวิต (2) กำลังความเป็นพิษ ขึ้นกับหน่วยโครงสร้างของสารอินทรีย์ที่ต่อกับอะตอม ของปรอท โดยมากพบว่าสารอินทรีย์ส่วนปรอทมีพิษ มากกว่าในรูปของเกลืออนินทรีย์ จึงเป็นสิ่งจำเป็นใน

การหาวิธีตรวจวิเคราะห์ที่จะให้ผลเที่ยงตรงและรวดเร็ว

สารออร์แกนโนเมอร์คิวเรียลเกิดปฏิกิริยาเคมีแบบ electrophilic substitution กับ protic acid (3) halogen (3) $NaBH_4$ (4) และ ozone (5,6) ดังสมการ 1–4

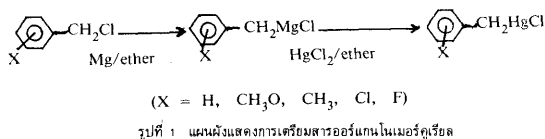


วิธีการวิเคราะห์เท่าที่ตรวจพบเป็นวิธีทางอ้อมโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีเหล่านี้เปลี่ยนสารออร์แกนโนเมอร์คิวเรียลให้เป็น alkane alkyl halide alcohol หรือกรด carboxylic สารอินทรีย์นี้ง่ายต่อการหาปริมาณโดยใช้ เครื่องมือ gas-liquid chromatography (glc) ถึงแม้ว่า glc จะเป็นเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพสูงต่อการตรวจหา ปริมาณสารอินทรีย์ได้ก็จริง ซึ่งโดยส่วนมากแล้วจะใช้ ตรวจหาปริมาณสารอินทรีย์ที่มีโลหะเป็นองค์ประกอบ โดยตรงไม่ได้ เนื่องจากจะเกิดอันตรายกับเครื่องมือ วิเคราะห์ได้ง่าย สืบเนื่องจากเหตุผลดังกล่าวจึงดึงดูด ความสนใจต่อการศึกษารูปแบบวิธีตรวจหาปริมาณ

สารจำนวนน้อยด้วยเครื่องมือ ultraviolet (uv) การวิจัยมุ่งศึกษาทางคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์สารจำนวนน้อยที่ประกอบด้วยหน่วยของ benzene ซึ่งยังไม่เคยมีรายงานมาก่อน สารตัวอย่างที่เลือกศึกษาคือ benzylmercuric chloride กับอนุพันธ์อีก 6 ชนิด โดยคาดว่ามีการดูดแสงอุลตราไวโอเลตในบริเวณความยาวช่วงคลื่น 256 nm คล้าย benzene ทั้งนี้เนื่องจาก B-band ที่ได้เป็นผลจาก electronic transition แบบ $\pi \rightarrow \pi^*$ (7) อย่างไรก็ตามวิธีวิเคราะห์นี้ไม่เหมาะสมกับสารออร์แกนโนเมอร์คิวเรียลที่มีหมู่ alkyl แทนหมู่ aromatic เนื่องจากไม่แสดงการดูดแสงในบริเวณช่วงคลื่นดังกล่าว แต่พบว่าเครื่อง nuclear magnetic resonance สามารถใช้หาปริมาณของ alkylmercury ที่มีปริมาณน้อยได้ ซึ่งกำลังอยู่ในระหว่างวิจัย

อุปกรณ์และวิธีการ

สาร benzylmercuric chloride และอนุพันธ์ทั้ง 6 ชนิด ซึ่งนำมาศึกษาหาปริมาณความเข้มข้นได้จากการสังเคราะห์ตามวิธี Grignard ที่เรียบเรียงโดย Marvel *et al.* (8) ขั้นตอนของการสังเคราะห์ได้เริ่มจากปฏิกิริยาระหว่าง benzyl chloride (หรืออนุพันธ์) กับ magnesium ใน anhydrous ether ปฏิกิริยาในอันดับต่อไปเป็นการแลกเปลี่ยนที่โลหะ magnesium กับปรอทโดยใช้ HgCl_2 ซึ่งจะให้



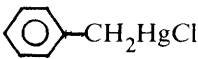
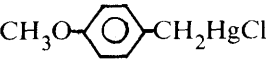
รูปที่ 1 แผนผังแสดงการเตรียมสารออร์แกนโนเมอร์คิวเรียล

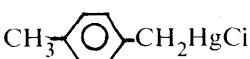
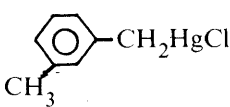
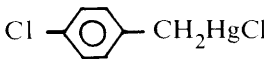
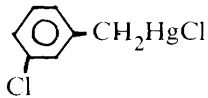
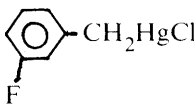
สารออร์แกนโนเมอร์คิวเรียล ดังแสดงไว้ในแผนผังปฏิกิริยา รูปที่ 1

การตรวจวิเคราะห์ขั้นต้นของสารประกอบที่เตรียมขึ้นทำได้โดยเปรียบเทียบจุดหลอมเหลว infrared spectra กับค่าที่มีรายงานไว้สำหรับสารบางชนิด (9) จุดหลอมเหลวของสารตรวจได้โดยใช้เครื่อง 'Meltemp' infrared spectra (ir) บันทึกโดยใช้เครื่อง Beckman IR-33 Spectrometer การวินิจฉัยโครงสร้างที่แท้จริงของสารเหล่านี้ได้ใช้ nuclear magnetic resonance spectroscopy (nmr) ใน

การหาค่า chemical shift และตรวจ $\text{H}-\text{Hg}^{199}$ spin-spin coupling (J) (10,11) nmr spectra บันทึกด้วยเครื่อง Varian Model EM-360 60 MHz NMR Spectrometer เครื่อง Ultraviolet Model Cary-15 Spectrophotometer ใช้ทดลองหาปริมาณของสารที่ตำแหน่งดูดแสงในช่วงคลื่นของแสงอุลตราไวโอเลต จุดหลอมเหลวค่าของ ir และ nmr spectra แสดงไว้ในตาราง 1

ตารางที่ 1. ค่าของจุดหลอมเหลว ir และ nmr spectra .

สารออร์แกนโนเมอร์คิวเรียล	จุดหลอมเหลว ($^{\circ}\text{C}$)	ir (cm^{-1})	nmr (δ , $\text{J}_{\text{H}-\text{Hg}^{199}}$ cps)
	95-97.0	3025 1605 1485 748 690	3.27(s), 7.18(s) $J = 253.6$
	88.5-89.5	3030 1600 1450 820	3.28(s), 3.81(s) 6.77-7.22(m) $J = 250$

	120—122.0	3020 1515 1420 815 758	2.37(s), 3.28(s) 7.12(s) J = 252.2 J = 45.0
	112.5—113.5	3030 1610 1490 780 760	2.37(s), 3.28(s) 6.93—7.27(m) J = 252.2 J = 14.0
	143—144.0	3020 1600 1580 1450 820	3.28(s) 7.16—7.29(m) J = 254.8
	141.5—142.0	3030 1615 1485 830 750	3.27(s) 7.0—7.27(m) J = 254.8
	104—105.0	3025 1614 1580 1480 850 773—760	3.26(s) 6.77—7.27(m) J = 257.8

การศึกษาปริมาณของสารออร์แกนโนเมอร์คิวเรียลแต่ละชนิดนั้นอยู่ในบริเวณความยาวช่วงคลื่นของแสงอุลตราไวโอเลต ระหว่าง 200—300 nm วิธีการแบ่งออกได้เป็น 2 ขั้นตอน

การทดลองหา $\lambda_{\max}$ และ $\epsilon_{\max}$ ของสารประกอบ เตรียมสารละลาย 10 ml ให้มีความเข้มข้นระหว่าง 10^{-5} — 10^{-6} M โดยใช้ 95 % ethyl alcohol เป็นตัวทำละลาย ศึกษาความยาวช่วงคลื่นของสารแต่ละชนิดที่มีความสามารถในการดูดแสงมากที่สุด uv cell ที่ใช้มีขนาด 1 cm ในการทดลองหาค่า $\lambda_{\max}$ นี้ให้อ่านค่า absorbance (A) ภายในขอบเขตจำกัดของ 0—1 หน่วย ซึ่งจะคำนวณหา molar extinction coefficient ($\epsilon_{\max}$) ที่ $\lambda_{\max}$ นั้น

การตรวจหาปริมาณของสารละลายที่มีความเข้มข้นน้อย เตรียมสารละลายเข้มข้นประมาณ 10^{-5} M และทำให้เจือจางเป็น 3 ตัวอย่าง โดยมีความเข้มข้น 10^{-6} M วัด absorbance ที่ความยาวช่วงคลื่นเฉพาะตามที่ต้องการ เปรียบเทียบความเข้มข้นที่คำนวณได้จากการใช้ uv กับสารละลายที่เตรียมขึ้นพร้อมกับหาเปอร์เซ็นต์ error

ผลการทดลอง

ในแต่ละการทดลองวัดค่า absorbance ของสารละลาย 3 ตัวอย่าง ซึ่งเตรียมจากสารออร์แกนโนเมอร์คิวเรียลแต่ละชนิดและหาค่าเฉลี่ย เนื่องจาก $\lambda_{\max}$ และ $\epsilon_{\max}$ ของสารบางตัวอย่างยังไม่เคยมีรายงานมาก่อน จึงจำเป็นที่ต้องศึกษาเป็นพื้นฐานขั้นต้นโดยอาศัยสมการของ Lambert และ Beer (7)

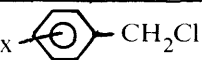
$$A = \epsilon cl$$

ตัวอย่างการคำนวณหา $\epsilon_{\max}$ ที่ $\lambda_{\max}$ ของ benzylmercuric chloride

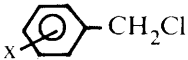
$$\begin{aligned}\epsilon_{\max} &= \frac{A}{Cl} \\ &= \frac{0.951}{6.61 \times 10^{-5} \times 1} \\ &= 14392 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

ค่า $\epsilon_{\max}$ ของ benzylmercuric chloride กับอนุ ละลายได้ต่ำ ขนาด 10^{-6} M ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบค่า พันธ์ ได้คำนวณแบบเดียวกันที่ $\lambda_{\max}$ ต่างกัน ดัง เณลี่ยความเข้มข้นของสารละลายที่ได้จากการทดลองพบ

ตารางที่ 2. ค่า $\lambda_{\max}$ และ $\epsilon_{\max}$ ของสารออร์แกนโนเมอร์คิวเรียล

สารออร์แกนโนเมอร์คิวเรียล	ความเข้มข้น (M $\times 10^{-5}$)	A _{obs}	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
 X =				
H	6.61	0.951	251.0	14392.0
p-OCH ₃	4.71	0.711	258.5	15096.0
p-CH ₃	6.48	0.919	252.5	14167.0
m-CH ₃	8.68	0.918	249.7	16578.0
p-Cl	3.93	0.780	252.0	19847.0
m-Cl	4.29	0.725	247.0	16909.0
m-F	4.960	0.762	243.0	15363.0

ตารางที่ 3. ค่าเฉลี่ยของ absorbance ความเข้มข้นของสารละลายใน 95 % alcohol และ % error

สารออร์แกนโนเมอร์คิวเรียล	Absorbance	ความเข้มข้น M $\times 10^{-6}$	ความเข้มข้น (คำนวณ) M $\times 10^{-6}$	% Error
 X =				
H	0.042	2.87	2.92	1.74
p-OCH ₃	0.065	4.40	4.31	2.05
p-CH ₃	0.055	3.82	3.88	1.57
m-CH ₃	0.047	2.79	2.84	1.79
p-Cl	0.032	1.64	1.61	1.83
m-Cl	0.062	3.72	3.67	1.34
m-F	0.073	4.82	4.75	1.45

แสดงไว้ในตารางที่ 2

ว่ามีความคลาดเคลื่อนประมาณ 2 % ดังแสดงในตาราง

ผลการทดลองจากสารละลายที่มีความเข้มข้นขนาด

ที่ 3

ต่าง ๆ นั้น ปรากฏว่า วัดค่า absorbance ของสาร

วิจารณ์

การตรวจสอบสารออร์แกนโนเมอร์คิวรีชนิดที่มีหน่วย aromatic ในโมเลกุลด้วยเครื่อง uv ให้ผลดีทั้งทางด้านคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์ โดยที่สามารถตรวจวัดความเข้มข้นของสารละลายในช่วง 10^{-5} – 10^{-6} M ได้รวดเร็วและเที่ยงตรง มีข้อสังเกตได้ว่าสารประกอบที่มีค่า $\epsilon_{\max}$ มาก สามารถตรวจวัดความเข้มข้นเจือจางได้ เช่นกรณีของ p-chloro derivative จากการทดลองยังพบว่าค่า $\epsilon_{\max}$ ไม่มีส่วนสัมพันธ์กับเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนของการทดลอง การวิเคราะห์ที่ใช้ 95 % alcohol เป็นตัวทำละลายมีข้อดีคือ alcohol ไม่ดูดแสงอุลตราไวโอเลตในบริเวณช่วงคลื่นที่ศึกษา การวิเคราะห์ปริมาณสารจำนวนน้อยในน้ำควรให้ผลดีเช่นกัน เนื่องจากสารออร์แกนโนเมอร์คิวรีละลายน้ำได้ไม่มากนัก นอกจากนี้ยังคาดว่า uv สามารถใช้ตรวจวิเคราะห์โดยตรงกับสารอินทรีย์ที่มีหน่วย aromatic ร่วมกับโลหะอื่นเป็นต้นว่า ทองแดง ตะกั่ว โครเมียม และแคดเมียม ดังนั้นจึงนับได้ว่าการใช้ uv มีคุณค่าต่อการศึกษาและตรวจหาเสียอันเป็นผลสืบเนื่องจากการผลิตและการใช้สารออร์แกนโนเมอร์คิวรีอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน แต่การใช้ uv มีขอบเขตจำกัดโดยไม่เหมาะสมกับสาร alkyl mercury เนื่องจากสารประกอบเหล่านี้ไม่ดูดแสงในบริเวณช่วงคลื่น 200–300 nm วิธีการทางสเปกโตรสโคปีที่จะใช้ศึกษาปริมาณวิเคราะห์ของ alkyl mercury จะเป็นการใช้ nuclear magnetic resonance ซึ่งกำลังศึกษาอยู่ โดยคาดว่าจะจะเป็นแนวทางวิเคราะห์สารปริมาณน้อยที่มีประโยชน์อีกวิธีหนึ่ง

เอกสารอ้างอิง

1. HILL, C.L. and G.M. WHITESIDES. 1974.

Reactions of alkyl-mercuric halides with sodium borohydride in the presence of molecular oxygen. J. Am. Chem. Soc. 96 : 870

2. JENSEN, F.R. and B. RICKBORN. 1968. Electrophilic substitution of organomercurials. McGraw Hill Book Co. New York. 45 p. 75 p. 100 p. and references cited therein.
3. MARVEL, C.S., C.G. GAUERKE and E.L. HILL. 1925. Identification of primary alkyl bromides and iodides. J. Am. Chem. Soc. 47 : 3009.
4. PENTIN, Y.A., I.P. BELETSKAYA, B. PRAJSNAR, and O.A. REUTOV. 1965. Infrared and ultraviolet spectra of some organomercuric compounds. Izv. Akad. Nauk., SSSR, Ser. Khim. 7 : 1180.
5. PETROSYAN, V.S. and O.A. REUTOV. 1970. Spin-spin interaction of H^1 — Hg^{199} through 5-7 bonds. Izv. Akad. Nauk., SSSR, Ser. Khim. 6 : 1403.
6. RAUSCH, M.D. and J.R. VAN WAZER. 1964. Exchange reactions and nuclear magnetic resonance analysis of some organomercury compounds. Inorg. Chem. 3 : 761.
7. SILVERSTEIN, R.M. and G. CLAYTON BASSLER. 1967. Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley and Sons, Inc. New York. 151 p.
8. TANTIVANICH, A. 1976. The mechanism of organomercurial ozonolysis. Doctoral Dissertation. University of Montana. 40 p.
9. THAYER, J.S. 1973. Biological methylation. J. Chem. Ed. 50 : 390.
10. THAYER, J.S. 1977. Teaching bio-organometal chemistry. J. Chem. Ed. 54 : 662.
11. WATERS, W.L., P.E. PIKE and J.T. RIVERA. 1972. Ozone reactions with organic compounds. Am. Chem. Soc. Washington D.C. Advances in Chemistry Series. Ed. P.S. BAILEY. 112 : 79.