

|                            |   |          |
|----------------------------|---|----------|
| <b>Thesis Title</b>        | Determination of Phenols in Water and Wastewater by Gas Chromatography After Solid Phase Extraction |          |
| <b>Author</b>              | Miss Netnapit Kaewchoay   |          |
| <b>M.S.</b>                | Chemistry   |          |
| <b>Examining Committee</b> | Asst. Prof. Dr. Mongkon Rayanakorn  | Chairman |
|                            | Asst. Prof. Dr. Surasak Watanesk  | Member   |
|                            | Asst. Prof. Dr. Yuthsak Vaneesorn   | Member   |

#### Abstract

The optimum conditions for extraction of ten phenols in water samples using octadecyl solid phase extraction column (C<sub>18</sub> SPE) and quantification by gas chromatography with an electron capture detector were investigated. The optimum gas chromatographic conditions for the analysis of phenols were obtained from a study of the performance of two columns, namely, HP-5 and BPX-5 capillary columns. It was found that the BPX-5 column could separate all ten phenols investigated, by giving the analysis time of less than 18 minutes and with high detector response. The conditions used with the BPX-5 column included the temperature program for the column set at 70°C, held for 1 min, ramped to 110°C at rate 10°C min<sup>-1</sup>, ramped to 130°C at rate 3°C min<sup>-1</sup>, ramped to 280°C at rate 15°C min<sup>-1</sup> and held at 280°C for 5 min. Limits of detection of all phenols were found to be in the range of 0.123 – 85 µg l<sup>-1</sup>.

The optimum conditions for extraction of phenols in water were obtained for a SPE cartridge filled with 500 mg amount of C<sub>18</sub> sorbent. The type of suitable

solvent for eluting phenols from the C<sub>18</sub> SPE cartridge was ethyl acetate with a fraction volume of 1 ml. Adding 5% ammoniumsulphate (w/v) and 1000 µl of sodiumsulphite into water samples and adjusting the solutions to pH 2 with phosphoric acid aided in achieving satisfactory extraction of phenols. Conditioning the SPE column was made with 8 ml of dichloromethane, 8 ml of phosphoric acid pH 2 and methanol successively. After loading samples onto the SPE column, elution of the analytes was done with 1 ml of ethyl acetate. 1 µl of the eluate was injected onto the gas chromatographic column for analysis of the phenols.

The optimal conditions of this method were used for analysis of water samples, with and without spiking standard phenols into 100- ml volumes of drinking water, tap water and river water. Percent recoveries greater than 80% were obtained for 2-nitrophenol, 2,4-dinitrophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, 4,6-dinitro-2-methylphenol and pentachlorophenol with relative standard deviation values in the range 2.3-11.7%. For spiked wastewater, recoveries for most of the phenols were found to be between 70 and 90% and relative standard deviation values in the range 2.35-11.5% except phenol, 2-chlorophenol and 2,4-dinitrophenol which were found to have lower percent recoveries. In this work, no phenols were found in all of the drinking water, tap water, river water and wastewater samples analyzed.

|                          |  |               |
|--------------------------|--|---------------|
| ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์    | การหาปริมาณสารกลุ่มฟีนอลในตัวอย่างน้ำ และน้ำทิ้ง<br>โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีหลังจากการสกัดด้วย<br>วัฏภาคของแข็ง |               |
| ชื่อผู้เขียน             | นางสาวเนตรนภิส แก้วช่วย  |               |
| วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต     | สาขาวิชาเคมี   |               |
| คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ | ผศ. ดร. มงคล รายนาค  | ประธานกรรมการ |
|                          | ผศ. ดร. สุรศักดิ์ วัฒนเสถ์   | กรรมการ       |
|                          | ผศ. ดร. ยุทธศักดิ์ วัฒนีสอน  | กรรมการ       |

## บทคัดย่อ

ได้ทำการหาสภาวะที่เหมาะสมของการสกัดสารฟีนอล จำนวน 10 ชนิด ในตัวอย่างน้ำโดยใช้คอลัมน์สำหรับการสกัดด้วยวัฏภาคของแข็ง ที่มีตัวดูดซับชนิดออกตะเดคิล และการวิเคราะห์ปริมาณด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี ที่มีระบบตรวจวัดแบบอิเล็กตรอนแคปเจอร์ ดีเทคเตอร์ สภาวะที่เหมาะสมของระบบแก๊สโครมาโทกราฟีสำหรับการวิเคราะห์ฟีนอล ได้จากการศึกษา คอลัมน์ 2 ชนิด คือ เอชพี-5 และ บีพีเอ็กซ์-5 แคปิลลารีคอลัมน์ ซึ่งพบว่า คอลัมน์บีพีเอ็กซ์-5 สามารถแยกสารฟีนอลทั้ง 10 ชนิดได้ โดยใช้เวลาในการวิเคราะห์น้อยกว่า 18 นาที และการตอบสนองของดีเทคเตอร์สูง สภาวะของคอลัมน์บีพีเอ็กซ์-5 ด้วยระบบการโปรแกรมอุณหภูมิสำหรับคอลัมน์ที่ 70 องศาเซลเซียส คงไว้ที่ 70 องศาเซลเซียส 1 นาที จากนั้น โปรแกรมอุณหภูมิไปที่ 110 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 3 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นโปรแกรมอุณหภูมิไปที่ 280 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 15 องศาเซลเซียสต่อนาที และคงที่ไว้ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที จุดต่ำสุดของปริมาณที่ตรวจวัดได้ของสารฟีนอลทั้งหมด พบว่ามีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง 0.123 - 85 ไมโครกรัม ต่อลิตร

สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดสารฟีนอลในน้ำคือ คาร์บอนไดออกไซด์ที่บรรจุด้วยตัวดูดซับ คาร์บอน 18 ปริมาณ 500 มิลลิกรัม ชนิดของตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับการชะสารฟีนอลออกจากคาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอน 18 คือ เอทิล อะซีเตต ด้วยปริมาตร 1 มิลลิตร การเติมแอมโมเนียม ซัลเฟต ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร และ 10% โซเดียมซัลไฟด์ ปริมาณ 1000 ไมโครลิตร ลงในตัวอย่างน้ำและปรับสภาวะละลาย ให้มีค่าพีเอช เท่ากับ 2 ด้วยกรดฟอสฟอริก ทำให้การสกัดของสารฟีนอลเป็นผลสำเร็จที่น่าพอใจ การปรับสภาวะของคอลัมน์เอสพีอี ด้วยไดคลอโรโรมีเทน ปริมาณ 8 มิลลิตร, กรดฟอสฟอริก พีเอช 2 ปริมาณ 8 มิลลิตร และ เมทานอลปริมาณ 8 มิลลิตร ตามลำดับ หลังจากนั้นผ่านตัวอย่างน้ำไปบนคอลัมน์เอสพีอี การชะสารที่วิเคราะห์ทำได้โดยใช้ เอทิล อะซีเตต 1 มิลลิตร และสารละลายที่ได้จากการผ่านเอสพีอี นำไปฉีดเข้าสู่คอลัมน์ของแก๊สโครมาโทกราฟี 1 ไมโครลิตร สำหรับการวิเคราะห์หาสารฟีนอล

จากสภาวะที่เหมาะสมของวิธีนี้ การเติมและไม่เติมสารมาตรฐานของฟีนอล ลงใน 100 มิลลิตรของตัวอย่างน้ำคั้น น้ำประปา และน้ำจากแม่น้ำ ให้ร้อยละการกลับคืนมากกว่า 80 สำหรับ 2-ไนโตรฟีนอล, 2,4-ไดเมทิลฟีนอล, 2,4-ไดคลอโรฟีนอล, 2,4,6-ไตรคลอโรฟีนอล, 4,6-ไดไนโตร-2-เมทิลฟีนอล และเพนตะคลอโรฟีนอล ด้วยค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 2.3 - 11.7% สำหรับการเติมสารฟีนอลลงไป ตัวอย่างน้ำทั้ง ให้ร้อยละการกลับคืนสำหรับสารฟีนอลส่วนมากอยู่ระหว่าง 70 และ 90 และมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เป็น 2.35 - 11.5% ทั้งนี้ยกเว้น สำหรับ ฟีนอล, 2-คลอโรฟีนอล และ 2,4-ไดไนโตรฟีนอล ซึ่งพบว่าให้ค่าร้อยละการกลับคืนต่ำ ในงานนี้จากการวิเคราะห์ปรากฏว่าไม่พบสารฟีนอลใดๆ อยู่ในตัวอย่างน้ำคั้น น้ำประปา น้ำจากแม่น้ำและน้ำทิ้ง