

Thesis Title Development of Flow Injection Systems for the Determination of Calcium Lead and Uranium in Mineral Samples

Author Jaroon Jakmunee

Ph.D. Chemistry

Examining Committee :

Associate Professor Dr. Kate Grudpan	Chairman
Assistant Professor Dr. Yuthsak Vaneesorn	member
Assistant Professor Dr. Surasak Watanesk	member
Associate Professor Dr. Udom Sriyotha	member
Professor Dr. Richard L. Deming	member

ABSTRACT

A flow injection (FI) system for the spectrophotometric determination and on-line separation and preconcentration of some metal ions using solid phase extraction has been developed. An automatic motor-driven sample injection system which can be controlled by manual electronic operation or a laboratory computer was constructed. The software for data collection, analysis and display was developed. The computerised injection system was applied to the determination of calcium, lead and uranium.

The new FI method for calcium was based on the visible spectrophotometric detection using murexide as a reagent. This FI system overcomes the instability of murexide in an alkaline solution, so that this reagent can now be conveniently used. The optimum conditions for the determination of calcium in this FI system were investigated. The interferences from diverse ions were masked by a buffered ethylenediamine solution. Detection of calcium in the range of 0-20 ppm Ca has been demonstrated, and a sample throughput of 100 injections h^{-1} can be achieved. The system with a simple LED-colorimeter offered a linear calibration of 0-100 ppm Ca. The method was applied to the determination of calcium in certified reference materials, limestone rock, as well as in some calcium containing drugs.

Flow injection atomic absorption spectroscopy for the determination of lead has been developed. Lead was preconcentrated and separated from the matrix by the use of an in-valve mini-column, packed with a novel solid phase extraction resin (Sr.SpecTM) that is very selective for lead. The conditions for sorption of lead from solution with 0-2 ppm Pb initial were investigated. A concentration efficiency of 10 min⁻¹ was easily achieved. A single standard calibration can be used. A linear calibration of up to 5.0 µg Pb and a sample throughput of 40 injections h⁻¹ were obtained. The method was applied to the determination of lead in certified reference materials, tin tailing leachate, and digested tin tailing samples.

The flow injection system for the determination of uranium utilised the novel chromatographic solid phase extraction resin (U/TEVA.SpecTM) which was packed in an in-valve mini-column of the system. Therefore, the uranium was separated from the sample matrix and preconcentrated onto the resin, prior to elution into the visible spectrophotometric detection system utilising 4-(2-pyridylazo)resorcinol as a reagent. The conditions for sorption, elution and detection of uranium were studied. Interference from a wide range of ions was reduced when the separation/preconcentration column was used, but the masking agent (CDTA) was still necessary because the selectivity of the detection system was very low. A concentration efficiency of 6 min⁻¹ was possible. The method yielded a linear calibration for a range 0.0-3.5 ppm U, with a sampling rate of 20-25 injections h⁻¹ (for 1 min preconcentration time). The single standard calibration cannot be applied due to the non-linear sorption on the resin. The method was applied to granite rocks and tin tailings.

In addition, study on tin tailing leaching was also made by sequential extraction. Elements in various fractions, namely, exchangeable, carbonate, easily reducible, moderately reducible, residual and total, were analysed by x-ray fluorescence, ICP-AES and ICP-MS techniques.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การพัฒนาระบบโพลินเจคชันเพื่อหาปริมาณ แคลเซียม
ตะกั่ว และยูเรเนียม ในตัวอย่างแร่

ชื่อผู้เขียน นายจรูญ จักรมณี

วิทยาศาสตร์คุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ :

รศ.ดร. เกตุ กรุดพันธ์	ประธานกรรมการ
ผศ.ดร. ยุทธศักดิ์ วัฒนีสอน	กรรมการ
ผศ.ดร. สุรศักดิ์ วัฒนเสถ์	กรรมการ
รศ.ดร. อุดม ศรีโยธา	กรรมการ
ศ.ดร. ริชาร์ด ลินน์ เดมมิ่ง	กรรมการ

บทคัดย่อ

ได้พัฒนาระบบโพลินเจคชัน (FI) ที่ใช้การตรวจวัดแบบสเปกโทรโฟโตเมตรี และการแยกและเพิ่มความเข้มข้นโลหะบางตัวในระบบต่อเนื่อง โดยใช้โซลิตเฟสแอคแทรกชัน ได้สร้างระบบฉีดสารตัวอย่างอัตโนมัติที่ขับเคลื่อนด้วยมอเตอร์ ซึ่งสามารถควบคุมโดยระบบอิเล็กทรอนิกส์หรือคอมพิวเตอร์ ได้พัฒนาซอฟต์แวร์สำหรับเก็บข้อมูล วิเคราะห์และแสดงผล ได้ใช้ระบบฉีดสารตัวอย่างที่ควบคุมโดยคอมพิวเตอร์นี้ในการหาปริมาณแคลเซียม ตะกั่ว และยูเรเนียม

ระบบ FI แบบใหม่สำหรับแคลเซียม ใช้หลักการตรวจวัดแบบสเปกโทรโฟโตเมตรี โดยใช้เมอแรกไซด์เป็นรีเอเจนต์ ระบบ FI นี้สามารถแก้ปัญหาความไม่เสถียรของเมอแรกไซด์ทำให้ใช้รีเอเจนต์ตัวนี้ได้ง่าย ได้หาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์แคลเซียมโดยระบบ FI นี้ การรบกวนจากไอออนอื่น ๆ สามารถลดลงได้โดยใช้สารละลายบัฟเฟอร์เอธิลีนไดอะมีน ได้ใช้วิเคราะห์แคลเซียมในช่วง 0-20 พีพีเอ็ม มีอัตราการฉีดสารตัวอย่าง 100 ครั้งต่อชั่วโมง ได้ประยุกต์วิธีนี้ในการหาปริมาณแคลเซียมในสารมาตรฐานอ้างอิง หินปูน และยาบางชนิดที่มีแคลเซียม

ได้พัฒนาระบบโพลินเจคชันอะตอมมิกแอบซอพชันสเปกโทรสโคปี สำหรับการหาปริมาณตะกั่ว ตะกั่วจะถูกเพิ่มความเข้มข้นและถูกแยกออกจากเมทริกซ์ โดยใช้คอลัมน์จิวในวาล์วฉีดสาร (in-valve mini-column) ที่บรรจุด้วยโซลิตเฟสแอกแทรกชันเรซินชนิดใหม่ (Sr. Spec) ซึ่งมีความจำเพาะกับตะกั่วมาก ได้หาสภาวะในการดูดซับตะกั่วจากสารละลายที่มีความเข้มข้นตะกั่วตอนเริ่มต้น 0-2 พีพีเอ็ม สามารถเพิ่มความเข้มข้นโดยมีประสิทธิภาพการเพิ่มความเข้มข้น (concentration efficiency) เป็น 10 ต่อ นาที สามารถใช้สารมาตรฐานความเข้มข้นเดียวในการสร้างกราฟมาตรฐานได้ ได้กราฟมาตรฐานที่เป็นเส้นตรงถึง 5 ไมโครกรัมตะกั่ว โดยมีอัตราการฉีดสารตัวอย่าง 40 ครั้งต่อชั่วโมง ได้ประยุกต์ในการหาปริมาณตะกั่วในสารมาตรฐานอ้างอิง สารละลายจากการชะและย่อยตัวอย่างหางแร่ดีบุก

ระบบโพลินเจคชันสำหรับหาปริมาณยูเรเนียมใช้โครมาโตกราฟิกโซลิตเฟสแอกแทรกชันชนิดใหม่ (U/TEVA.Spec) ซึ่งบรรจุในคอลัมน์จิวในวาล์วฉีดสารของระบบยูเรเนียมจะถูกแยกออกจากเมทริกซ์ และเพิ่มความเข้มข้นบนเรซิน ก่อนจะถูกชะเข้าสู่ระบบการตรวจวัดแบบสเปกโทรโฟโตเมตรี ที่ใช้ 4-(2-ไพริดีลอะโซ)เรซอซินอลเป็นรีเอเจนต์ ได้ศึกษาถึงสภาวะในการดูดซับ การชะและการตรวจวัดยูเรเนียม การรบกวนจากไอออนอื่น ๆ ลดลงเมื่อใช้คอลัมน์ในการแยกและเพิ่มความเข้มข้น แต่ยังคงจำเป็นต้องใช้มาสแก็งส์เอเจนต์ (CDTA) เพราะมีความจำเพาะของระบบตรวจวัดต่ำมาก ประสิทธิภาพการเพิ่มความเข้มข้นของระบบนี้เท่ากับ 6 ต่อ นาที มีกราฟมาตรฐานที่เป็นเส้นตรงในช่วง 0.0-3.5 พีพีเอ็มยูเรเนียม โดยมีอัตราการฉีดสารตัวอย่าง 20-25 ครั้งต่อชั่วโมง (สำหรับการเพิ่มความเข้มข้น 1 นาที) ไม่สามารถใช้สารมาตรฐานความเข้มข้นเดียวในการสร้างกราฟมาตรฐานได้เนื่องจากการดูดซับแบบนอนลิเนียร์บนเรซิน ได้ประยุกต์วิธีนี้สำหรับตัวอย่างหินแกรนิต และหางแร่ดีบุก

นอกจากนี้ ยังได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการชะของหางแร่ดีบุก โดยการสกัดลำดับขั้น ได้ทำการวิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ ในส่วนต่าง ๆ ได้แก่ เอ็กเซนเอเบิล คาร์บอนเนต ส่วนที่ถูกรีดิวซ์ได้ง่าย ส่วนที่ถูกรีดิวซ์ได้ปานกลาง ส่วนที่เหลือ และส่วนรวม โดยเทคนิคการเรืองรังสีเอ็กซ์ ไอซีพี-เออีเอส และไอซีพี-เอ็มเอส