

Thesis Title Flow Injection On-Line Sorption Preconcentration of Trace Elements
Using Knotted/Serpentine Reactor for Atomic Spectrometric Detection

Author Miss Waraporn Som-aum

Ph.D. Chemistry

Examining Committee

Asst. Prof. Dr. Saisunee Liawruangrath Chairman

Assoc. Prof. Dr. Vichitr Rattanaphani Member

Assoc. Prof. Dr. Boonsom Liawruangrath Member

Dr. Winai Oungpipat Member

Prof. Dr. Alan Townshend Member

Dr. Jonathan Mark Slater Member

ABSTRACT

An on-line flow injection (FI) sorption preconcentration system for the determination and speciation of some trace elements with atomic absorption and emission spectrophotometric detection has been developed. The FI manifold was specially designed to use incorporating with a flame atomic absorption spectrometer (FAAS) for trace chromium determination. With slightly modification of the proposed FI manifold, which leads to the development of two novel procedures for trace metal analyses based on electrothermal atomic absorption spectrometric (ETAAS) and

inductively coupled plasma mass spectrometric (ICP-MS) detection respectively. The preconcentration procedure based on molecular sorption is focused. This principle involves a particular interaction of non-charged metal complexes with the surface of the hydrophobic sorbent material. A knotted reactor (KR) made from polytetrafluoroethylene (PTFE) tubing by tying interlaced knots is used as a sorbent unit for this circumstance. A serpentine reactor (SR) having a figure of 8 is interested and also tested. The performance of the KR and the SR for retaining some metal complexes was studied.

The preconcentration efficiency expressed as an enrichment factor (EF) in the KR and the SR for FI sorption preconcentration for the off-line determination of Cd (II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Mo(VI), Cr(VI), and W(VI) with ICP-MS was investigated. The preconcentration process was carried out by formation of metal complexes with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC) in an acidic solution and sorbed onto the inner wall of the PTFE reactors. Comparative experiments were performed using the KR and the SR with an equal reactor tubing length (150 cm, 0.35 mm i.d.) under the same optimum conditions. The results obtained indicate that the KR is preferable to use for the FI sorption preconcentration system over the SR because it provides the higher EFs than those obtained by using the SR for all element of interest..

The KR was extended to use for the determination and speciation of chromium (Cr) in water samples. The FI on-line sorption preconcentration on the KR with a FAAS detection has been elaborated. After the Cr(VI)-PDC complex was absorbed quantitatively on the inner wall of KR made from PTFE tubing (125 cm, 0.5 mm i.d.), the complex was subsequently eluted with isobutyl methyl ketone (IBMK) and

introduced directly into the FAAS. Disodium ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) solution was added to the sample solution to eliminate interferences. Total Cr was determined after complete oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by potassium peroxydisulfate. The EF was 93.3 while only 11.9% of retention efficiency was obtained. The proposed method was verified with good results by analyzing samples of certified and spiked water.

According to the low retention efficiency for Cr(VI) obtained with the KR, a novel sorbent unit was proposed to improve the preconcentration capability. A mini-column packed with PTFE beads was used as sorbent instead of the KR. The efficiency obtained using the column reactor was found to be higher than that of the PTFE KR of similar internal surface area, indicated that this method seems promising for the determination of low levels of Cr(VI) in water samples. The Cr(VI)-PDC complex was sorbed on the reactors, which was then eluted by ethanol and ensuing detection by ETAAS. The advantages of using the packed column were observed in terms of limit of detection, EF and retention efficiency. The proposed column has been applied successfully to the analysis of certified natural water and synthetic seawater.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การเพิ่มความเข้มข้นของธาตุปริมาณน้อยโดยการดูดซับแบบออนไลน์โพล
อินเจ็คชันด้วยรีแอกเตอร์แบบนอนหรือเซอร์เพนทายน์สำหรับการตรวจ
วัดด้วยวิธีทางอะตอมมิกสเปกโทรเมตรี

ชื่อผู้เขียน นางสาวราภรณ์ โสมอ่ำ

วิทยาศาสตร์ดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ผศ. ดร. สายสุนีย์ เหลี้ยวเรืองรัตน์ ประธานกรรมการ

รศ. ดร. วิจิตร รัตนพานิช กรรมการ

รศ. ดร. บุญสม เหลี้ยวเรืองรัตน์ กรรมการ

ดร. วินัย อวงพิพัฒน์ กรรมการ

ศ. ดร. อตัน เทาว์เซนต์ กรรมการ

ดร. โจนาราน มาร์ค สเตเทอร์ กรรมการ

บทคัดย่อ

ได้พัฒนาระบบโพลอินเจ็คชัน (เอฟไอ) แบบออนไลน์ในการเพิ่มความเข้มข้นแบบดูดซับ
สำหรับการหาปริมาณและสปีซีส์ของธาตุปริมาณน้อยบางตัวด้วยการตรวจวัดด้วยวิธีอะตอมมิก
แอสซอร์พชันและอิมิตชันสเปกโทรโฟโตเมตริก ได้ออกแบบแมนิโฟลด์เป็นพิเศษเพื่อใช้ร่วมกับ
อะตอมมิกแอสซอร์พชันสเปกโทรมิเตอร์แบบเปลวไฟ (เอฟเอเอส) สำหรับการหาโครเมียม
ปริมาณน้อย ด้วยการดัดแปลงเอฟไอแมนิโฟลด์ที่เสนอเพียงเล็กน้อย ได้นำไปสู่การพัฒนาวิธีใหม่

2 วิธีสำหรับการวิเคราะห์โลหะปริมาณน้อยด้วยวิธีตรวจวัดแบบอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรเมตริกแบบไฟฟ้าความร้อน (อีทีเอเอเอส) และอินดักทีฟพลาสมาแมสสเปกโทรเมตริก (ไอซีพีเอ็มเอส) ตามลำดับ ได้เน้นวิธีการเพิ่มความเข้มข้นด้วยการดูดซับของโมเลกุล ซึ่งเป็นปฏิกิริยาเฉพาะของโลหะเชิงซ้อนที่ไม่มีประจุกับพื้นผิวของตัวดูดซับที่ไม่ชอบน้ำ รีเอกเตอร์แบบนอนท (เคอาร์) ที่ทำจากท่อของโพลีเอทเธอร์ฟลูออโรเอทิลีน (เทฟลอน) ด้วยการสานเป็นนอนทได้ใช้เป็นตัวดูดซับสำหรับการเพิ่มความเข้มข้นในลักษณะดังกล่าว ในงานนี้ได้สนใจนำรีเอกเตอร์แบบเซอร์เพนทายน์ (เอสอาร์) ซึ่งมีรูปร่างเป็น 8 มาทดสอบ จึงได้ศึกษาสมรรถนะของเคอาร์และเอสอาร์ในการหน่วงหนึ่ยวโลหะเชิงซ้อนบางตัว

ได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพของการเพิ่มความเข้มข้นซึ่งแสดงด้วยเอนริชเมนต์แฟคเตอร์ (อีเอฟ) ในเคอาร์และเอสอาร์สำหรับการเพิ่มความเข้มข้นแบบดูดซับด้วยโพลินิเอคชันสำหรับการหาปริมาณแบบออฟไลน์ของแคดเมียม(II), นิกเกิล(II), โคบอลต์(II), ทองแดง(II), ตะกั่ว(II), สังกะสี(II), โมลิบดีนัม(VI), โครเมียม(VI), และทังสเตน(VI) สำหรับการตรวจวัดด้วยไอซีพีเอ็มเอส กระบวนการเพิ่มความเข้มข้นทำได้โดยการทำโลหะเชิงซ้อนให้เกิดขึ้นด้วยแอมโมเนียมไฟโรลิดีนไดไฮโดรอกไซด์ (เอพีดีซี) ในสารละลายกรดและเกิดการดูดซับบนผนังด้านในของรีเอกเตอร์ที่ทำจากเทฟลอน เปรียบเทียบการทดลองทั้งสองวิธีด้วยความยาวรีเอกเตอร์ของเคอาร์และเอสอาร์ที่เท่ากัน (150 ซม., เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.35 มม.) ภายใต้สภาวะเหมาะสมเดียวกัน จากผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่าเคอาร์สมควรใช้สำหรับระบบการเพิ่มความเข้มข้นแบบดูดซับด้วยโพลินิเอคชันมากกว่าเอสอาร์เพราะให้ค่าอีเอฟสูงกว่าที่ได้จากการใช้เอสอาร์สำหรับทุกธาตุที่สนใจ

เคอาร์จึงได้ถูกนำไปใช้สำหรับการหาปริมาณและสปีชีส์ของโครเมียมในตัวอย่างน้ำ โดยจัดทำระบบการเพิ่มความเข้มข้นแบบดูดซับบนเคอาร์ด้วยโพลินิเอคชันแบบออนไลน์ด้วยการ

ตรวจวัดแบบเอฟเอเอสขึ้น หลังจากสารเชิงซ้อนของโครเมียม(VI)-พีดีซีถูกดูดซับแบบมีปริมาณบนผนังด้านในของเคอาร์ที่ทำจากท่อเทฟลอน (125 ซม., เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.5 มม.) ต่อมาสารเชิงซ้อนจะถูกชะออกด้วยไอโซบิวทิล เมทิล คีโตน (ไอบีเอ็มเค) และถูกนำเข้าสู่โดยตรงสู่เอฟเอเอส ได้มีการเติมสารละลายโคโซเดียม อะทาลีน ไดเอมีนเตตระอะซิติก แอซิด (อีดีทีเอ) ลงในสารละลายตัวอย่างเพื่อกำจัดการรบกวน ปริมาณ โครเมียมทั้งหมดหาได้หลังจากการออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์ของโครเมียม(III) ไปเป็นโครเมียม(VI) ด้วยโพแทสเซียมเปอร์ออกไซด์ซัลเฟต อีเอฟที ได้มีค่าเป็น 93.3 ในขณะที่ประสิทธิภาพของการหน่วงเหนี่ยวมีค่าเพียง 11.9% วิธีที่เสนอให้ผลที่ดีหลังตรวจสอบด้วยการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำที่มีคาร์บอนและน้ำที่มีการเติมสารมาตรฐาน

เนื่องจากประสิทธิภาพการหน่วงเหนี่ยวโครเมียม(VI) ที่ได้จากเคอาร์มีค่าต่ำ จึงได้มีการเสนอตัวดูดซับแบบใหม่เพื่อเพิ่มความสามารถในการเพิ่มความเข้มข้น จึงได้ใช้คอลัมน์ขนาดเล็กที่บรรจุด้วยเม็ดเทฟลอนเป็นวัสดุดูดซับแทนเคอาร์ พบว่าประสิทธิภาพการใช้รีแอกเตอร์แบบคอลัมน์มีค่าสูงกว่าการใช้เคอาร์จากท่อเทฟลอนซึ่งมีพื้นที่ผิวภายในเท่ากัน ซึ่งให้เห็นว่าวิธีนี้น่าจะนำไปใช้ได้ในการหาปริมาณโครเมียม (VI) ระดับต่ำในตัวอย่างน้ำ สารเชิงซ้อนโครเมียม(VI)-พีดีซีจะถูกดูดซับบนรีแอกเตอร์แล้วถูกชะออกด้วยเอทธานอลและตรวจวัดด้วยอีทีเอเอส พบว่าการใช้คอลัมน์แบบบรรจุมีข้อดีกว่าในเทอมของขีดจำกัดของการตรวจวัด, อีเอฟและประสิทธิภาพการหน่วงเหนี่ยว คอลัมน์ที่เสนอประสบความสำเร็จในการประยุกต์ใช้กับการวิเคราะห์น้ำธรรมชาติที่มีคาร์บอนและน้ำทะเลสังเคราะห์