

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การพัฒนาเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการไหลเพื่อการหาปริมาณโลหะหนักบางชนิดในตัวอย่างสิ่งแวดล้อม

ผู้เขียน นางสาวสุพรรณิ ดวงทอง

ปริญญา วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (เคมี)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รองศาสตราจารย์ ดร.เกตุ กรุดพันธ์

ประธานกรรมการ

รองศาสตราจารย์ ดร. ประศักดิ์ ถาวรยุติการต์

กรรมการ

อาจารย์ ดร. จรูญ จักรมณี

กรรมการ

ดร. พลยุทธ สุขสมบัติ

กรรมการ

รองศาสตราจารย์ ดร.ฮานส์ โมสแบค

กรรมการ

บทคัดย่อ

ได้พัฒนาวิธีการวิเคราะห์โดยอาศัยหลักการไหลซึ่งประกอบด้วยเทคนิคโฟลอินเจกชันอะนาลิซิส (เอฟไอเอ) และเทคนิคซีเวนเจิลอินเจกชันอะนาลิซิส (เอลไอเอ) สำหรับการวิเคราะห์โลหะหนักบางชนิดในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม บางวิธีเกี่ยวข้องกับการเพิ่มความเข้มข้นและ/หรือแยกโลหะที่สนใจออกจากสิ่งเจือปนก่อนการตรวจวัดแบบออน-ไลน์

ได้พัฒนาระบบอัตโนมัติเพื่อสกัดสารด้วยตัวทำละลายแบบออน-ไลน์กับเทคนิคอะตอมมิกแอพซอร์พชันสเปกโทรเมตรีสำหรับการหาปริมาณไอออนของทองแดง ตะกั่ว นิกเกิล แคดเมียม และสังกะสี ระบบดังกล่าวอาศัยการสกัดโดยใช้ตัวทำละลายสำหรับโลหะหนักปริมาณน้อยในสารละลายน้ำผ่านสู่ชั้นของตัวทำละลายเอมีไอบีเอในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนกับไดเอทิล-ไดไทโอคาร์บามัท (ดีดีซี) ซึ่งถูกส่งไปยัง เอฟไอเอเอส โดยตรง การสกัดให้ได้ครบปริมาณของไอออนของทองแดง ตะกั่ว และ นิกเกิล อาจทำได้ภายใต้สภาวะกรด ดังนั้นไอออนของโลหะเหล่านี้จึงถูกหาปริมาณได้ในตัวอย่างที่ย่อยสลายแล้ว แต่สำหรับการวิเคราะห์แคดเมียมและสังกะสีต้องทำการปรับให้มีพีเอชประมาณหนึ่ง วิธีการนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์ของสารตัวอย่างที่มีเกลือและเหล็กเป็นส่วนประกอบในปริมาณที่สูง ซึ่งโดยปกติจะต้องเตรียมสารด้วยขั้นตอนที่ยุ้งยากกว่านี้ วิธีการที่เสนอได้นำไปประยุกต์สำหรับวิเคราะห์

โลหะหนักในสารตัวอย่างอ้างอิงและตัวอย่างดิน นอกจากนั้นยังได้พัฒนาใช้ระบบนี้สำหรับการทำสเปซชันของ Cr(III) และ Cr(VI) อีกด้วย โดยที่ Cr(VI) สามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับคีคีซี ขณะที่ Cr(III) จะไม่เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนนี้ Cr(III) จะต้องถูกออกซิไดส์เป็น Cr(VI) โดยใช้โซเดียมเปอร์ออกไซด์ ซัลเฟตก่อนที่จะนำเข้าสู่ระบบ ปริมาณของ Cr(III) จะสามารถหาได้จากผลต่างระหว่างปริมาณที่หาได้จากการใช้และไม่ใช้สารออกซิไดส์ ระบบที่พัฒนาได้นำไปประยุกต์สำหรับการทำสเปซชันของ Cr(III) และ Cr(VI) ในตัวอย่างน้ำประปาและตัวอย่างจากการชะ

ได้ศึกษาวิธีโพลาไรเซชันเพื่อเพิ่มความเข้มข้นแบบออน-ไลน์โดยเทคนิคเอฟเอเอสสำหรับการหาปริมาณตะกั่วโดยใช้เรซินคราโอเทออร์ ($\text{Sr.spec}^{\text{TM}}$) เป็นตัวสะกดของแข็งซึ่งบรรจุในคอลัมน์ขนาดเล็กซึ่งต่อเข้าไปในวาล์ว ขั้นตอนแรกเป็นการผ่านสารละลาย Pb(II) ในกรดไนตริกที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลาร์เข้าไปในคอลัมน์ใช้สารละลายอีดีทีเอที่มีความเข้มข้น 0.005 โมลาร์ (พีเอช 7) เป็นตัวชะ Pb(II) เพื่อตรวจวัดโดยเทคนิคเอฟเอเอสต่อไป สามารถสร้างกราฟมาตรฐานโดยใช้สารละลายมาตรฐานเดียวในช่วง 0.4-2.4 ไมโครกรัมของ Pb วิธีนี้จะประยุกต์กับการหาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำทิ้งจากนิคมอุตสาหกรรม ผลการวิเคราะห์สอดคล้องกับที่ได้จากวิธีอินดักทีฟลิคัฟเฟิลพลาสติกมา อะตอมมิกอิมมิชชันสเปกโทรเมตรี นอกจากนี้ได้ศึกษาถึงความเป็นไปได้ที่จะพัฒนาวิธีซีเควนเชียลอินเจกชันอะนาลิซิสโดยใช้คอลัมน์เพื่อเพิ่มความเข้มข้นแบบออน-ไลน์ ซึ่งได้นำการวิเคราะห์หาปริมาณ Fe(II) เป็นโมเดลสำหรับการศึกษา โดยใช้โคเร็กซ์-50-ดับเบิลยู เอกซ์ 8 เป็นวัสดุที่บรรจุในคอลัมน์ มีความเป็นไปได้ที่จะทำให้ระบบการวิเคราะห์มีความอัตโนมัติมากขึ้น แต่ระบบมีข้อด้อยที่ใช้เวลาในการวิเคราะห์ค่อนข้างนาน จะต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไปเพื่อแก้ปัญหาในส่วนนี้

นอกเหนือจากนั้นยังได้ศึกษาเบื้องต้นสำหรับวิธีซีเควนเชียลอินเจกชันอะนาลิซิสโดยต่อเข้ากับเทคนิคอะนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีสำหรับการทำสเปซชัน As(III) และ As(V) ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทองเคลือบบนกลาสคาร์บอนใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ได้ศึกษาหาปริมาณ As(III) ในช่วงความเข้มข้น 25-100 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับการวิเคราะห์ As(V) จะต้องรีดิวส์เป็น As(III) แบบออฟไลน์ก่อนโดยใช้สารผสมระหว่างสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ และ กรดแอสคอร์บิกเป็นตัวรีดิวส์

นอกเหนือจากนั้นยังได้ศึกษาเกี่ยวกับเครื่องมือสำหรับระบบเอฟไอแบบง่ายสำหรับการทำสเปซชันของ Fe(II) และ Fe(III) โดยใช้ 1,10-ฟีแนนโทโรลีน ระบบเอสไอสำหรับการวิเคราะห์พาราเซตามอลโดยใช้ปฏิกิริยาในโตรเซชัน การวิเคราะห์ในโครโทโดยใช้ระบบเอสไอและการเตรียมตัวอย่างใส่กรอกโดยใช้วิธีโซนิเคชันสำหรับการหาปริมาณในโครโท

Thesis Title Development of Flow-Based Techniques for the Determination of Some Heavy Metals in Environmental Samples

Author Ms. Supunnee Duangthong

Degree Doctor of Philosophy (Chemistry)

Thesis Advisory Committee

Assoc. Prof. Dr. Kate Grudpan	Chairperson
Assoc. Prof. Dr. Prasak Thavornytikarn	Member
Dr. Jaron Jakmune	Member
Dr. Ponlayuth Sooksamiti	Member
Assoc. Prof. Dr. Hans Mosbaek	Member

ABSTRACT

Flow-based procedures including FIA and SIA were developed for the determination of some heavy metals in environmental samples. Some associated with on-line preconcentration and/or pre-separation.

A system for an automated on-line solvent extraction with flame atomic absorption spectrometry (FAAS) was developed for Cu(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II) and Zn(II) determination. The system employed solvent extraction of aqueous trace metals as diethyl-dithiocarbamate (DDC) complexes into methyl-isobutyl ketone (MIBK) fed directly to FAAS. The quantitative extraction of Cu(II), Pb(II) and Ni(II) was possible under an acidic condition. Thus these metal ions were able to be quantified in a digested sample. However, the pH of 1.0 was adjusted for Cd(II) and Zn(II) determination. The procedure is especially suitable for the determination of samples with high salt and Fe

contents, which are usually needed extensive sample preparation procedure. The proposed method was applied for heavy metal determination in reference materials and soil samples. The system was also developed for a method for Cr(III)/Cr(VI) speciation. Cr(VI) forms a complex with DDC, while Cr(III) does not. Cr(III) can be oxidized to Cr(VI) with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ before introducing to the system. The difference in amounts obtained with and without using the oxidizing agent is due to the Cr(III) content. The method was applied to the speciation of Cr(III) and Cr(VI) in tap water and leachate samples.

FI system with on-line preconcentration with FAAS detection for lead determination was investigated. A crown ether resin (Sr.specTM) packed in an in-valve mini-column was used as a solid extractant. The Pb(II) in 0.5 M nitric acid was first loaded on the resin in the in-valve mini-column. Then a solution of 0.005 M EDTA (pH 7) was passed to elute Pb(II) to the FAAS. A single standard calibration in the range of 0.4-2.4 $\mu\text{g Pb}$ was achieved. It was applied for lead determination in the water samples discharged from an industrial estate. The results agreed well with those obtained by ICP-AES. The possibility for on-line column preconcentration using SI system was also investigated. This was made by using Fe(II) determination as a model study. Dowex-50Wx8 was used as a packing material. The system offers better possibility for automation, but it suffers in rapidness as it takes longer analysis time. Further investigation should be studied to overcome the problem.

SI-ASV for As(III)/As(V) was preliminary studied. Gold film electrode on a glassy carbon substrate was used as a working electrode. As(III) in the range of 25-100 $\mu\text{g l}^{-1}$ was performed. As(V) was reduced to As(III) by off-line method using the mixture of KI-ascorbic acid.

In addition, investigations on simple FI instrumentation for speciation of Fe(II)/Fe(III) using 1,10-phenanthroline; SI for paracetamol determination using nitrosation reaction; FI determination of nitrite and sample preparation of a sausage using sonication for nitrite determination have been made.