

**Thesis Title** Development of Hydrodynamic Sequential Injection System for Application in Environmental Sample Analysis

**Author** Mr. Sarawut Somnam

**Degree** Doctor of Philosophy (Chemistry)

**Thesis Advisory Committee**

Dr. Jaron Jakmunee Chairperson

Prof. Dr. Kate Grudpan Member

Asst.Prof. Dr. Supaporn Kradtap Hartwell Member

### ABSTRACT

Hydrodynamic sequential injection (HSI) systems with manual and automatic operation were designed and developed for application to environmental analysis. A new flow concept, HSI, sample and reagents were introduced sequentially into the system by means of hydrodynamic force while the carrier flow was halted. Simple and cost-effective devices could be employed for fabricating the systems.

A manual HSI system was developed by assembling with simple and low cost devices such as hypodermic needle and hypodermic three-way valves. The system was employed for iron determination based on 1,10-phenanthroline method and applied to water sample analysis. The optimized concentrations of reagents were found to be 0.5%w/v 1,10-phenanthroline and 1.0%w/v ascorbic acid, respectively. A calibration graph was linear over the range of 0.50 – 20 mg Fe(II) l<sup>-1</sup> with the detection limit (3σ) of 0.07 mg l<sup>-1</sup>. A sample throughput of 15 h<sup>-1</sup> was established.

The results from investigation of iron in natural water samples were found to be in good agreement with the results obtained by batch spectrophotometric and ICP-OES methods.

The HSI system was further developed to be a semi-automatic system for the speciation of iron in soil samples. Flow direction of solution was controlled via solenoid valves with programming on a home-made controller. The optimized concentrations of reagents from the previous work were also employed in this system. A calibration graph was linear over the range of 0.50 – 20 mg Fe(II) l<sup>-1</sup> with the detection limit (3σ) of 0.11 mg l<sup>-1</sup>. A sample throughput of 25 h<sup>-1</sup> was established. Using the proposed systems, iron contents in soil samples were found to be in good agreement with that obtained by a batch spectrophotometric method.

A similar semi-automatic system was also employed for determination of manganese in soil samples based on the complexation of Mn(II) with formaldoxime in basic solution (pH ≥ 10) to produce a colored product which could be monitored spectrophotometrically at 450 nm. The system was optimized for reagents concentrations and found to be 0.60 mol l<sup>-1</sup> formaldoxime and 0.035 mol l<sup>-1</sup> hydroxylamine, in pH 10.2 of ammonium buffer. A linear calibration graph over the range of 0.5 – 30 mg l<sup>-1</sup> of Mn(II) with the detection limit (3σ) of 0.2 mg l<sup>-1</sup> was established. A sample throughput of 45 h<sup>-1</sup> was achieved. The contents of exchangeable manganese in soil samples determined by the developed method were found to be in good agreement with those obtained by a batch spectrophotometric method.

The HSI system was further developed to be a fully automatic system with a spectrophotometric detector and applied to the determination of nitrite and nitrate in

water samples. The method is based on Griess reaction to produce a colored product, which is detected spectrophotometrically at 540 nm. Solenoid pumps and solenoid valves were controlled by a computer in order to program the flows of solutions. Reagent concentrations of  $0.15 \text{ mol l}^{-1}$  sulfanilamide,  $0.010 \text{ mol l}^{-1}$  *N*-1-Naphthylethylene diamine dihydrochloride (NED) and  $0.40 \text{ mol l}^{-1}$  HCl were found to be optimum. Calibration graphs for nitrite and nitrate were linear over the ranges of  $0.030 - 1.8 \text{ } \mu\text{g NO}_2^- \text{ ml}^{-1}$  and  $0.04 - 2.5 \text{ } \mu\text{g NO}_3^- \text{ ml}^{-1}$ , respectively. The detection limits ( $3\sigma$ ) were found to be  $12 \text{ } \mu\text{g NO}_2^- \text{ l}^{-1}$  and  $25 \text{ } \mu\text{g NO}_3^- \text{ l}^{-1}$ , respectively. A sample throughput of  $21 \text{ h}^{-1}$  was achieved. The proposed system was successfully applied to the analysis of water samples.

A similar system was built for the determination of phosphate and silicate in waste water samples based on the molybdenum blue method which detected a color product spectrophotometrically at 710 nm. Stopped-flow technique was applied in order to increase the reaction time. Linear ranges of calibration graphs of phosphate and total concentration of phosphate plus silicate were established up to  $10 \text{ mg l}^{-1}$  and  $12 \text{ mg l}^{-1}$ , respectively, with a detection limit ( $3\sigma$ ) of  $80 \text{ } \mu\text{g P l}^{-1}$  and  $90 \text{ } \mu\text{g Si l}^{-1}$ . Frequency of the operation was  $20 \text{ h}^{-1}$ . Contents of phosphate and silicate found in water samples by the developed method were in good agreement with those obtained by a batch spectrophotometric method.

**ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์**                    การพัฒนาระบบไฮโดรไดนามิกซีเควนเชียลอินเจกชันสำหรับการประยุกต์ในการวิเคราะห์ตัวอย่างสิ่งแวดล้อม

**ผู้เขียน**                                  นายสรายุทธ สมนาม

**ปริญญา**                                  วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (เคมี)

**คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์**

   อาจารย์ ดร. จริญญา จักร์มุณี                                  ประธานกรรมการ

   ศาสตราจารย์ ดร. เกตุ กรุดพันธ์                                  กรรมการ

   ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุภาภรณ์ ครัดทัพ                                  กรรมการ

**บทคัดย่อ**

ได้ออกแบบและพัฒนาระบบไฮโดรไดนามิกซีเควนเชียลอินเจกชันแบบปฏิบัติการด้วยมือและแบบอัตโนมัติสำหรับการประยุกต์ในการวิเคราะห์ทางสิ่งแวดล้อม รูปแบบการไหลแบบใหม่ (HSI) ทั้งสารตัวอย่างและรีเอเจนต์ถูกนำเข้าสู่ระบบตามลำดับ โดยอาศัยแรงไฮโดรไดนามิกขณะการไหลของตัวพาถูกหยุด อุปกรณ์อย่างง่ายและมีประสิทธิภาพได้ถูกนำมาใช้สำหรับการสร้างระบบ

ระบบ HSI แบบปฏิบัติงานด้วยมือถูกพัฒนาด้วยการประกอบด้วยอุปกรณ์ที่ง่ายและราคาถูก เช่น เข็มฉีดยา และวาล์วน้ำเกลือสามทาง ระบบได้นำมาใช้สำหรับหาปริมาณเหล็กด้วยวิธี 1,10-ฟีแนนโทรีน และประยุกต์ในการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำ ความเข้มข้นของรีเอเจนต์ที่ดีที่สุดที่พบคือ 0.50 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักต่อปริมาตร ของ 1,10-ฟีแนนโทรีนและกรดแอสคอร์บิกตามลำดับ กราฟความเป็นเส้นตรงครอบคลุมช่วง 0.50 – 20 มิลลิกรัมต่อลิตรของไอร้ออน (II) ด้วยขีดจำกัดของการตรวจวัดคือ 66 ไมโครกรัมต่อลิตร ได้ความถี่การวิเคราะห์คือ 15 ตัวอย่างต่อชั่วโมง ผลที่ได้จากการตรวจสอบเหล็กในน้ำธรรมชาติพบว่าสอดคล้องกับผลที่ได้จากวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรีแบบแบทช์และวิธี ICP

ระบบ HSI ได้รับการพัฒนาต่อไปเป็นระบบกึ่งอัตโนมัติสำหรับการสเปซอิออนของเหล็กในตัวอย่างดิน ทิศทางการไหลถูกควบคุมผ่านวาล์วโซลินอยด์ด้วยเครื่องควบคุมที่ประดิษฐ์ขึ้นเอง สภาวะที่เหมาะสมของความเข้มข้นของรีเอเจนต์จากก่อนหน้านี้ได้ถูกนำมาใช้ในระบบนี้ด้วยกราฟความเป็นเส้นตรงครอบคลุมช่วง 0.50 – 20 มิลลิกรัมต่อลิตรของไอร์ออน (II) ด้วยขีดจำกัดของการตรวจวัดคือ 0.11 มิลลิกรัมต่อลิตร ให้ความถี่การวิเคราะห์คือ 25 ตัวอย่างต่อชั่วโมง ผลที่ได้จากการตรวจสอบเหล็กในตัวอย่างดินโดยวิธีที่น่าเสนอพบว่าสอดคล้องกับผลที่ได้จากวิธีสเปกโทรโฟโตเมตรีแบบแบทช์

ระบบกึ่งอัตโนมัติที่คล้ายคลึงกันได้ถูกใช้สำหรับการหาปริมาณแอมกานีสตัวอย่างดิน ด้วยการเกิดสารเชิงซ้อนของแอมกานีส (II) กับฟอร์มอลดอกซิมในสารละลายที่เป็นเบส ( $\text{pH} \geq 10$ ) เพื่อเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีสีซึ่งตรวจวัดทางสเปกโทรโฟโตเมตรีที่ 450 นาโนเมตร ได้ทำการหาความเข้มข้นรีเอเจนต์ที่เหมาะสมได้เป็น 0.60 และ 0.035 โมลต่อลิตร ของฟอร์มอลดอกซิมและไฮดรอกซีลามีน ตามลำดับในสารละลายบัฟเฟอร์  $\text{pH} 10.2$  ได้ช่วงกราฟความเป็นเส้นตรงครอบคลุมช่วง 0.50 – 30 มิลลิกรัมต่อลิตรของแอมกานีส (II) ด้วยขีดจำกัดของการตรวจวัดคือ 0.2 มิลลิกรัมต่อลิตร ให้ความถี่การวิเคราะห์คือ 45 ตัวอย่างต่อชั่วโมง ปริมาณของแอมกานีสที่แลกเปลี่ยนได้ในตัวอย่างดินซึ่งตรวจหาด้วยวิธีที่พัฒนาขึ้นพบว่าสอดคล้องกับผลที่ได้จากวิธีสเปกโทรโฟโตเมตรีแบบแบทช์

ระบบ HSI ได้ถูกพัฒนาต่อไปเป็นระบบอัตโนมัติด้วยเครื่องตรวจวัดทางสเปกโทรโฟโตเมตรีและประยุกต์สำหรับการหาไนไตรต์และไนเตรตในตัวอย่างน้ำ ระบบใช้ปฏิกิริยา Griess ซึ่งได้สารผลิตภัณฑ์ที่ถูกตรวจวัดทางสเปกโทรโฟโตเมตรีที่ 540 นาโนเมตร บั้มโซลินอยด์และวาล์วโซลินอยด์ได้ถูกควบคุมโดยคอมพิวเตอร์เพื่อโปรแกรมการไหลของสารละลาย ความเข้มข้นรีเอเจนต์ที่เหมาะสมคือ 0.15 โมลต่อลิตร ซัลฟานิลาไมด์, 0.010 โมลต่อลิตร *N*-1-แนฟทิลีนไดอะมีน ไดไฮโดรคลอไรด์ (NED) และ 0.40 โมลต่อลิตร กรดไฮโดรคลอริก กราฟความเป็นเส้นตรงครอบคลุมช่วง 0.030 – 1.8 ไมโครกรัมต่อลิตรของไนไตรต์ และ 0.040 – 2.5 ไมโครกรัมต่อลิตรของไนเตรต ตามลำดับ ขีดจำกัดของการตรวจวัดคือ 12 ไมโครกรัมต่อลิตรของไนไตรต์ และ 25 ไมโครกรัมต่อลิตรของไนเตรต ตามลำดับ ให้ความถี่การวิเคราะห์คือ 21 ตัวอย่างต่อชั่วโมง ระบบที่น่าเสนอได้นำมาประยุกต์สำหรับการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำได้เป็นผลสำเร็จ

ได้สร้างระบบที่คล้ายคลึงกันขึ้นสำหรับการหาฟอสเฟตและซิลิเกตในตัวอย่างน้ำเสียด้วยวิธีโมลิบดีนัมบลู ซึ่งได้สารผลิตภัณฑ์ที่สามารถตรวจวัดทางสเปกโทรโฟโตเมตรีได้ที่ 710 นาโนเมตร เทคนิคสโตปโฟลได้นำมาประยุกต์ใช้ในที่นี้เพื่อเพิ่มเวลาการเกิดปฏิกิริยา ช่วงเส้นตรงของกราฟของฟอสเฟตและความเข้มข้นรวมของฟอสเฟตและซิลิเกตสูงถึง 10 และ 12 มิลลิกรัมต่อ