

Thesis Title Development of Sequential Injection Voltammetry and Size Exclusion Chromatography for Assisting in Metal Ion Speciation

Author Miss Watsaka Siriangkawut

Degree Doctor of Science (Chemistry)

Thesis Advisory Committee

Assoc. Prof. Dr. Jaroon Jakmunee	Chairperson
Prof. Dr. Kate Grudpan	Member
Asst. Prof. Dr. Yuthsak Vaneesorn	Member
Dr. Ponlayuth Sooksamiti	Member

ABSTRACT

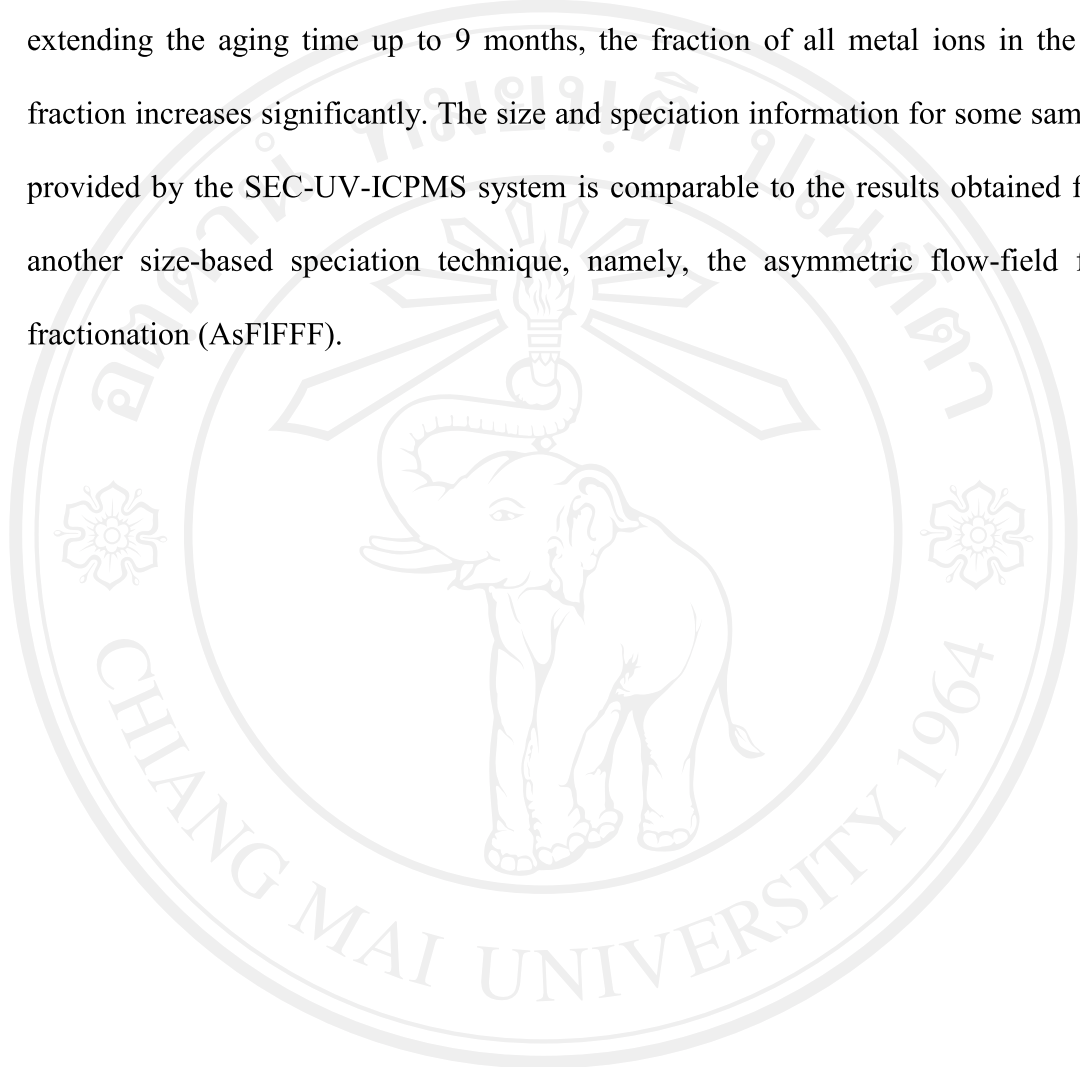
Cost-effective sequential injection monosegmented flow analysis (SI-MSFA) with anodic stripping voltammetric detection has been developed for the determination of some trace metal ions using three different kinds of working electrodes. A flow through thin layer electrochemical cell was used for preplated mercury film electrode (MFE) and in-situ plated bismuth film electrode (BiFE). A low-cost small scale voltammetric cell for HMDE was fabricated from a disposable pipet tip and a microcentrifuge tube. The on-line single standard calibration or on-line standard addition graphs for the determination of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II) were prepared by MSFA of a homogeneous solution zone containing analyte standard/sample in an acetate buffer electrolyte. The developed systems were validated by a certified reference material of trace metals in natural water (SRM 1640

NIST) and successfully applied for analysis of water samples collected from a draining pond of zinc mining. The results are comparable with that of inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES).

A sequential injection system incorporating on-line UV digestion for breakdown of organic matters prior to voltammetric determination of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II) by ASV with HMDE small scale voltammetric cell was developed. A home-made UV digestion unit was fabricated employing a small size and low wattage UV lamps and flow reactor made from PTFE tubing coiled around the UV lamp. An on-line single standard calibration or a standard addition procedure was made by employing a monosegmented flow technique. Performance of the proposed system was tested for on-line digestion of model water samples to release metal ions from organic complexes such as strong organic ligand (EDTA) or intermediate organic ligands (humic acids). The wet acid digestion method (USEPA 3010a) was used as standard digestion method for comparison. The developed system was applied to determine zinc, cadmium, lead and copper at part per billion (ppb) levels in ground water samples. This led to on-line speciation of bound and unbound metal ion contents.

Size exclusion chromatography (SEC) coupled to UV/VIS and ICP-MS was developed for on-line size-based metal ion speciation. The size distribution and metal ion concentrations in HA fractions of purified humic acid interacted with Eu(III), Th(IV), U(VI), Cd(II), Pb(II) and Cu(II) after aging over 9 months period were investigated. Polystyrene sulfonates (PSS) were used as standards for size calibration. A solution of 5×10^{-3} M NaCl in 1×10^{-2} M Tris buffer pH 9 was used as an eluent for separation of humic acid and metal-humic fractions. And 0.01 M oxalic

acid solution was used for cleaning out the retained metal ions. Metal ion affinity to HA increases in the order of Cd(II)<Pb(II)<Cu(II)<U(VI)<Eu(III)<Th(IV). With extending the aging time up to 9 months, the fraction of all metal ions in the HA fraction increases significantly. The size and speciation information for some samples provided by the SEC-UV-ICPMS system is comparable to the results obtained from another size-based speciation technique, namely, the asymmetric flow-field flow fractionation (AsFIFFF).



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การพัฒนาซีเควนเชียลอินเจกชันโวลแทมเมตรีและ

ไซส์เอ็กซ์คลูชันโครมาโทกราฟีเพื่อช่วยในการทำสเปซิเอชัน
ของไอออนโลหะ

ผู้เขียน

นางสาววัสกา ศิริอังคาฐ

ปริญญา

วิทยาศาสตร์ดุสิตบัณฑิต (เคมี)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รศ. ดร. จรูญ จักรมูณี ประธานกรรมการ

ศ. ดร. เกตุ กรุดพันธ์ กรรมการ

ผศ. ดร. ยุทธศักดิ์ วณีสอน กรรมการ

ดร. พลยุทธ สุขสมิติ กรรมการ

บทคัดย่อ

ได้ทำการพัฒนาการวิเคราะห์ที่ราคาไม่สูง ด้วยซีเควนเชียลอินเจกชันโมโนเซกเมนต์โพลว์ ร่วมกับการตรวจวัดด้วยวิธีแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี สำหรับการตรวจวัดโลหะปริมาณน้อย โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกันสามชนิด ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอทแบบเคลือบก่อน และขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมาทแบบเคลือบพร้อมตรวจวัด โดยใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดผิวบางแบบสารไหลผ่านได้ ส่วนขั้วไฟฟ้าหยดปรอท ได้สร้างเซลล์โวลแทมเมตรีราคาถูกที่มาตรฐานแล้วจากปิเปตทิปแบบใช้แล้วทิ้งและหลอดแยกสารแบบปั่นเหวี่ยงขนาดไมโคร กราฟมาตรฐาน ของสารมาตรฐานเดี่ยวแบบออนไลน์ และกราฟการเติมสารมาตรฐานแบบออนไลน์ในการตรวจวัดไอออนโลหะสังกะสี, แคดเมียม, ตะกั่ว และทองแดง เตรียมจากโซนของสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกันซึ่งประกอบไปด้วยสารมาตรฐานหรือ ตัวอย่าง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์อะซิเตตบัฟเฟอร์ โดยอาศัยเทคนิคโมโนเซกเมนต์โพลว์ ระบบที่พัฒนาขึ้นนี้ผ่านการเทียบมาตรฐานด้วยสารอ้างอิงมาตรฐานของตัวอย่างน้ำธรรมชาติ (เอสอาร์เอ็ม 1640) และประสบความสำเร็จในการประยุกต์ใช้กับการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำที่เก็บจากบ่อระบายน้ำของเหมืองสังกะสี ได้ผลการวิเคราะห์ที่สอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยวิธีอินดักทีฟลิคัฟเฟิลพลาสมาออปติคัลอิมิตชันสเปกโทรเมตรี (ไอซีพี-โออีเอส)

ได้พัฒนาระบบซีเควนเชียลอินเจกชันร่วมกับการย่อยสลายด้วยรังสียูวีแบบออนไลน์ เพื่อทำให้เกิดการสลายตัวของสารอินทรีย์ก่อนการตรวจวัดไอออนโลหะสังกะสี, แคดเมียม, ตะกั่ว และทองแดง ด้วย เทคนิคแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทที่มีเซลล์ไฟฟ้า

ขนาดเล็ก โดยเครื่องย่อยสลายด้วยรังสียูวีสร้างจากหลอดยูวีขนาดเล็กและกำลังวัตต์ต่ำ และใช้ท่อพีทีเอฟอีพันรอบหลอดยูวีเพื่อใช้เป็นโพลีวีแอคเตอร์ ในการเตรียมกราฟมาตรฐานแบบออนไลน์ หรือกราฟการเติมสารมาตรฐานแบบออนไลน์ใช้เทคนิคโมโนเซกเมนต์โพลี ระบบที่พัฒนาขึ้นนี้ได้ทดสอบประสิทธิภาพโดยการย่อยตัวอย่างน้ำจำลอง เพื่อให้ไอออนของโลหะหลุดออกมาจากสารประกอบเชิงซ้อนของสารอินทรีย์ซึ่งได้แก่ ออร์แกนิกลิแกนด์ที่แข็งแรงมาก (อิดีทีเอ) หรือออร์แกนิกลิแกนด์ที่แข็งแรงปานกลาง (กรดฮิวมิก) และใช้วิธีการย่อยด้วยกรด (ยูเอสอีพีเอ 3010เอ) เป็นวิธีการย่อยแบบมาตรฐานเพื่อเปรียบเทียบผลการทดลอง นอกจากนี้ได้ประยุกต์ใช้ระบบที่พัฒนาขึ้นนี้ในการตรวจวัดปริมาณสังกะสี, แคดเมียม, ตะกั่ว และทองแดง ที่ระดับความเข้มข้นหนึ่งในหนึ่งในพันล้านส่วน (พีพีบี) ในตัวอย่างน้ำใต้ดิน ซึ่งเป็นการทำสเปซชันแบบออนไลน์ของไอออนโลหะในรูปแบบยัดเหนียวและแบบไม่ยัดเหนียว

ได้พัฒนาการทำสเปซชัน ไอออนของโลหะตามขนาดอนุภาคแบบออนไลน์ โดยใช้ไซส์เอ็กซ์คลูชันโครมาโทกราฟี (เอสอีซี) ต่อกับยูวี / วิสิเบิล และไอซีพี -เอ็มเอส เพื่อศึกษาการกระจายของขนาดและความเข้มข้นโลหะในส่วนของกรดฮิวมิกของสารละลายกรดฮิวมิกบริสุทธิ์ที่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนอยู่กับไอออนของยูโรเนียม, ทอเรียม, ยูเรเนียม, แคดเมียม, ตะกั่วและทองแดง ที่ช่วงอายุต่างๆ จนถึงเก้าเดือน ในการเตรียมกราฟมาตรฐานเพื่อหาขนาดอนุภาคใช้โพลีสไตรีนซัลโฟเนต (พีเอสเอส) เป็นสารมาตรฐาน และใช้สารละลาย 5×10^{-3} โมลาร์ โซเดียมคลอไรด์ใน 1×10^{-2} โมลาร์ทริสบัฟเฟอร์พีเอช 9 เป็นตัวชะในการแยกส่วนของกรดฮิวมิกและโลหะ-ฮิวมิก และใช้ 0.01 โมลาร์ กรดออกซาลิกในการล้างไอออนของโลหะที่ตกค้างอยู่ในคอลัมน์ออก มา พบว่าการดึงคู่กันระหว่างไอออนโลหะกับกรดฮิวมิกเพิ่มขึ้นตามลำดับ ดังนี้ แคดเมียม < ตะกั่ว < ทองแดง < ยูเรเนียม < ยูโรเนียม < ทอเรียม เมื่อเพิ่มอายุของสารละลายไอออนโลหะกับกรดฮิวมิกไปถึงเก้าเดือน ไอออนของโลหะทั้งหมดในส่วนของกรดฮิวมิกจะเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ข้อมูลด้านขนาดและสเปซชันของบางตัวอย่างที่ได้จากระบบ เอสอีซี -ยูวี-ไอซีพีเอ็มเอส เทียบเคียงได้กับผลการทดลองที่ได้จากเทคนิคสเปซชันตามขนาดอนุภาคอีกเทคนิคหนึ่ง คือ อะซิมเมตริกโพลีฟิลด์โพลีเมอร์แฟกชันเนชัน (เอเอสเอฟแอลเอฟเอฟเอฟ)