

การทำให้สารปริมาณน้อยเข้มข้นโดยการสกัดด้วยวัฏภาคของแข็ง
เพื่อใช้ในการวิเคราะห์โลหะหนักบางตัวในน้ำ

นางสาว จันทรีลัดดา โรชิตร์ตนดิลก



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2536

ISBN 974-582-966-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

018803

117366161

TRACE ENRICHMENT USING SOLID-PHASE EXTRACTION FOR ANALYSIS
OF SOME HEAVY METALS IN WATER

Miss Chandladda Chotratanadilok

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1993

ISBN 974-582-966-8

Copyright of Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title Trace Enrichment Using Solid-Phase Extraction for
Analysis of Some Heavy Metals in Water
By Miss Chandradda Chotratanadilok
Department Chemistry
Thesis Advisor Dr.Varaporn Leepipatpiboon

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in
Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

Thavorn Vajrabhaya
..... Dean of Graduate School
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

Siri Varothai
..... Chairman
(Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.)

Varaporn Leepipatpiboon
..... Thesis Advisor
(Varaporn Leepipatpiboon, D.Sc.)

S. Leepipatpiboon
..... Member
(Sittichai Leepipatpiboon, Ph.D.)

Pipat Karntiang
..... Member
(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

จันทร์สุดตา โขติรัตน์ดิลก : การทำให้สารปริมาณน้อยเข้มข้นขึ้นโดยการสกัดด้วยวัฏภาคของแข็งเพื่อใช้ในการวิเคราะห์โลหะหนักบางตัวในน้ำ (TRACE ENRICHMENT USING SOLID-PHASE EXTRACTION FOR ANALYSIS OF SOME HEAVY METALS IN WATER)
อาจารย์ที่ปรึกษา : ดร.วราภรณ์ สิริพัฒน์ไพบูลย์ 133 หน้า ISBN 974-582-966-3

การสกัดด้วยวัฏภาคของแข็ง เป็นวิธีการเตรียมสารตัวอย่างวิธีหนึ่ง ซึ่งได้รับการพัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ โลหะหนักบางตัวที่มีความเข้มข้นต่ำในน้ำ ได้แก่ แคดเมียม ตะกั่ว นิกเกิล ทองแดง และเงิน โดยอาศัยหลักการของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะที่สนใจศึกษา กับ 4-(2-ไพริดีล-เอโซ)รีซอลซินอล (4-(2-pyridylazo) resorcinol, PAR) ผ่านเข้าสู่คอลัมน์ที่บรรจุวัฏภาคของแข็งออกตะเตซิล (octadecyl bonded silica) เพื่อเป็นการเตรียมสารตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ปชัน สเปกโตรมิเตอร์ งานวิจัยนี้ทำการศึกษาและประเมินค่าปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการสกัด ได้แก่ ความเข้มข้น ชนิดและปริมาตรของตัวชะ สภาพความเป็นกรด-เบส ของสารละลายที่นำมาสกัด อัตราการไหลของสารละลายทั้งในขั้นตอนการรีเทนชัน (retention) และขั้นตอนการชะ (elution) ค่าความเข้มข้นของสารละลายลิแกนด์ 4-(2-ไพริดีลเอโซ) รีซอลซินอล และปริมาณวัฏภาคของแข็ง จากการศึกษาพบว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์โลหะหนักเหล่านี้โดยการสกัดด้วยวัฏภาคของแข็งคือ การใช้สารละลายลิแกนด์ 4-(2-ไพริดีลเอโซ) รีซอลซินอลที่มีความเข้มข้นสูงกว่าความเข้มข้นของโลหะที่สนใจวิเคราะห์ 10 เท่า ควบคุมสภาพความเป็นกรด-เบสของสารละลายที่ค่า 7-8 ใช้ปริมาณวัฏภาคของแข็ง 500 มิลลิกรัม อัตราเร็วของการไหลของสารละลาย 6.0 มิลลิลิตรต่อนาที และใช้กรดไนตริกความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ ปริมาตร 4.0 มิลลิลิตร ซึ่งค่าประสิทธิภาพของการสกัดอยู่ในช่วงร้อยละ 81.05 ถึง 100.86 เปอร์เซ็นต์ โดยมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (% RSD) ระหว่างร้อยละ 1.15 ถึง 4.97 และจากการศึกษาความถูกต้องของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้พบว่ามี ความผิดพลาดอยู่ในช่วงร้อยละ 0.59 ถึง 4.98 ที่ระดับความเข้มข้นส่วนในพันล้านส่วน นอกจากนี้ยังได้นำเทคนิคนี้มาประยุกต์หาปริมาณโลหะเหล่านี้ในน้ำตัวอย่างด้วย

ภาควิชาเคมี.....
สาขาวิชาเคมีวิเคราะห์.....
ปีการศึกษา2535.....

ลายมือชื่อนิสิตจันทร์สุดตา โขติรัตน์ดิลก.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวราภรณ์ สิริพัฒน์ไพบูลย์.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

C226472 : MAJOR CHEMISTRY

KEY WORD: SOLID-PHASE EXTRACTION / TRACE ENRICHMENT / HEAVY METAL ANALYSIS

CHANDRLADDA CHOTRATANADILOK : TRACE ENRICHMENT USING SOLID-PHASE EXTRACTION FOR ANALYSIS OF SOME HEAVY METALS IN WATER.

THESIS ADVISOR : Dr.VARAPORN LEEPIPATPIBOON, D.Sc. 133 pp.

ISBN 974-582-966-8

Solid-phase extraction (SPE) is one of the sample preparation techniques that has been developed for the determination of trace amounts of some heavy metals, i.e., cadmium, lead, nickel, copper, and silver, in water. This method is based on extraction of metal complexes formed with 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR). Each metal-PAR complexed solution is passed through a C₁₈ SPE cartridge for sample preparation and further analysis with atomic absorption spectrometer. This study aims to investigate and evaluate the various factors having effect on the percentage of recovery, i.e., concentration and volume of eluent, pH of solution, flow rate in retention step and flow rate in the elution step, PAR concentration and sorbent mass. The concentration of PAR at 10-fold excess over concentration of the interested metal, pH value of solution at 7-8, 500 mg of sorbent mass, a flow rate at 6.0 mL/min in retention and elution steps and 4.0 mL of 1.0 M of nitric acid are chosen as the optimal condition of solid-phase extraction for the analysis of heavy metals in water samples. The percentage of recoveries of the heavy metals is in the range of 81.05 - 100.86% with ±1.15 - 4.97% RSD. The accuracy of this technique is also studied. Percentage of errors is in the range of 0.59 to 6.98% at the ppb level concentration, Moreover, the developed technique is also applied to analyze these metals in real water samples.

ภาควิชา.....เคมี
สาขาวิชา.....เคมีวิเคราะห์
ปีการศึกษา..... ๒๕๓๕

ลายมือชื่อนิสิต..... ฉันทกัณธ์ อัครกุล โทศิริรัตนาลักษณ์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... อ.บรรณกร สนิทพิชญ์ทอง
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... -

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her deepest gratitude to her advisor, Dr.Varaporn Leepipatpiboon, for her generous guidance, understanding, supports and continuous encouragement throughout the course of this research. Grateful acknowledgement is also accorded to Dr.Sittichai Leepipatpiboon for his assistance and valuable suggestions. In addition, she wishes to thank the thesis committee for their comments.

The author wishes to appreciate Professor Dr.Buares Kamthong scholarships, Graduate School for teaching assistantship and a research grant for her Master degree's thesis, and the University Development Commission Scholarship for financial supports.

Finally, she wishes to record her greatest indebtedness to her mother for all supports. Without her kind help and supports, this thesis would not be posible.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	IV
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	V
ACKNOWLEDGEMENTS.....	VI
CONTENTS.....	VII
LIST OF TABLES.....	XII
LIST OF FIGURES.....	XVI
CHAPTER I : GENERAL INTRODUCTION	
1.1 Problem Definition.....	1
1.2 Literature Review.....	5
1.3 Hypothesis.....	17
1.4 Purpose of the Study.....	18
CHAPTER II : THEORY	
2.1 Basic Theory of Solid-Phase Extraction.....	20
2.2 General Properties of Bonded Silica.....	21
2.2.1 Synthesis.....	21
2.2.2 Chemical Stability.....	23
2.2.3 Physical Property.....	23
2.2.4 Solvation.....	24
2.3 The Mechanics of Sorbent Extraction.....	25
2.3.1 Retention and Elution.....	25
2.3.2 Capacity and Selectivity.....	26
2.3.3 Flow consideration.....	27
2.4 Type of Bonded Phase Sorbent Extraction.....	28
2.4.1 Non-polar Extraction.....	28
2.4.2 Polar Extraction.....	29

	PAGE
2.4.3 Ion-exchange Extraction.....	29
CHAPTER III : EXPERIMENTAL	
3.1 Apparatus.....	31
3.2 Chemicals.....	32
3.3 Preparation of the Standard Solutions.....	33
3.3.1 The Standard Solution for Visible Spectra of Ag-PAR, Cd-PAR, Cu-PAR, Ni-PAR, and Pb-PAR Complexes at Various pH.....	33
3.3.1.1 The Stock Solution of PAR.....	33
3.3.1.2 The Standard Metal Solutions.....	33
3.3.1.3 The pH Adjustment Solutions.....	34
3.3.2 The Standard Solution for the Study of Sensitivity of Ag, Cd, Cu, Ni, and Pb on Shimadzu AA-670 Atomic Absorption Spectrometer.....	34
3.3.2.1 The Standard Cadmium Solution.....	34
3.3.2.2 The Standard Lead Solution.....	34
3.3.2.3 The Standard Solution of Copper, Nickel, and Silver.....	35
3.3.3 The Standard Solution for Solid-Phase Extraction Study.....	35
3.3.3.1 The Standard Metal Solution.....	35
3.3.3.2 The Stock Solution of PAR.....	36
3.3.3.3 The pH Adjustment Solution.....	36
3.3.3.4 The Nitric Acid Solution.....	36
3.4 Atomic Absorption Spectrometer Conditions.....	36
3.5 The Study of Visible Spectra of Ag-PAR, Cd-PAR, Cu-PAR, Ni-PAR and Pb-PAR Complexes at Various pH.....	38

	PAGE
3.5.1 The Study of Visible Spectra of PAR alone at Various pH.....	38
3.5.2 The Study of Visible Spectra of the Ag-PAR Complex at Various pH.....	38
3.5.3 The Study of Visible spectra of Cd-PAR, Cu-PAR, Ni-PAR and Pb-PAR Complexes at Various pH.....	39
3.6 The Study of Sensitivity of Cadmium, Copper, Lead, Nickel, and Silver on Shimadzu AA-670 Atomic Absorption Spectrometer.....	39
3.7 The Study of Detection Limit of Ag, Cd, Cu, Ni, and Pb on Shimadzu AA-670 Atomic Absorption Spectrometer.....	40
3.8 The Procedure of Packing C ₁₈ into Cartridge.....	40
3.9 The Procedure of Activated C ₁₈ SPE Cartridge on the Conditioning Step.....	41
3.10 The Study of the Effect of Variables on Percentage of Recovery of C ₁₈ SPE Cartridge by Using Cd-PAR Complex and Cu-PAR Complex as the Models of The Study.....	41
3.10.1 The Effect of The Nitric Acid Concentration.....	41
3.10.2 The Effect of Volume of Nitric Acid Solution.....	44
3.10.3 The Effect of pH.....	46
3.10.4 The Effect of Flow rate in the Retention Step.....	48
3.10.5 The Effect of Flow rate in the Elution Step.....	50
3.10.6 The Effect of PAR Concentration.....	52
3.10.7 The Effect of Sorbent Mass.....	55
3.11 The Study of Precision on C ₁₈ SPE Cartridges for Determination of Ag, Cd, Cu, Ni, and Pb as a Single Component and as the Mixture Components.....	57

	PAGE
3.11.1 The Study of the Precision of Each Metal as a Single Component.....	57
3.11.2 The Study of Ag, Cd, Cu, Ni, and Pb as the Mixture Components.....	60
3.12 The Procedure for Checking the Accuracy of Solid-Phase Extraction Technique.....	61
3.13 The Determination of Heavy Metals in Real Water Samples.	62
 CHAPTER IV : RESULTS AND DISCUSSIONS	
4.1 The Results of Study of Visible Spectra of Ag-PAR, Cd-PAR, Cu-PAR, Ni-PAR and Pb-PAR Complexes at Various pH.....	66
4.2 The Results of Sensitivity of Ag, Cd, Cu, Ni, and Pb on Shimadzu AA-670 Atomic Absorption Spectrometer.....	72
4.3 The Results of Detection Limit of Ag, Cd, Cu, Ni, and Pb on Shimadzu AA-670 Atomic Absorption Spectrometer.....	84
4.4 The Results of the Effect of Variables on Percentage of Recovery of C ₁₈ SPE Cartridge by Using Cd-PAR Complex and Cu-PAR Complex as the Models of The Studies.....	87
4.5 The Results of the Study of Precision on C ₁₈ SPE Cartridges for the Determination of Ag, Cd, Cu, Ni, and Pb as a Single Component and as the Mixture Components..	110
4.6 The Results of the Study of Checking the Accuracy for Solid-Phase Extraction Technique.....	118
4.7 The Results of the Determination of Heavy Metals in Real Water Samples.....	120
CHAPTER V : CONCLUSION.....	122
REFERENCES.....	125

PAGE

APPENDIX

APPENDIX A.....	130
APPENDIX B.....	131
APPENDIX C.....	132
VITA.....	133

LIST OF TABLES

TABLES	PAGE
1.1 The concentrations of the elements which can be determined according to ISO 8288-1986(E).....	7
3.1 The operational conditions for the analysis of Ag, Cd, Cu, Ni, and Pb by using Shimadzu AA-670 atomic absorption spectrometer.....	37
3.2 The summarization of each metal concentration, PAR concentration, and concentration of each metal for the standard calibration curve to study the precision on C ₁₈ SPE cartridges.....	59
4.1 The relationships between absorbance and concentration of Ag element for the study of sensitivity on Shimadzu AA-670 atomic absorption spectrometer.....	73
4.2 The relationships between absorbance and concentration of Cd element for the study of sensitivity on Shimadzu AA-670 atomic absorption spectrometer.....	75
4.3 The relationships between absorbance and concentration of Cu element for the study of sensitivity on Shimadzu AA-670 atomic absorption spectrometer.....	77
4.4 The relationships between absorbance and concentration of Ni element for the study of sensitivity on Shimadzu AA-670 atomic absorption spectrometer.....	79
4.5 The relationships between absorbance and concentration of Pb element for the study of sensitivity on Shimadzu AA-670 atomic absorption spectrometer.....	81

TABLES	PAGE
4.6 The working range for each metal and the sensitivity from the manual and from the experiment.....	83
4.7 The results of the study of detection limit for Ag, Cd, Cu, Ni, and Pb.....	85
4.8 The detection limit from the manual and the experiment.....	86
4.9 The sensitivity and the detection limit from the manual and from the experiment.....	86
4.10 The results of the study of the effect of nitric acid concentration on percentage of recovery by using Cd-PAR complex as a model.....	88
4.11 The results of the study of the effect of nitric acid concentration on percentage of recovery by using Cu-PAR complex as a model.....	89
4.12 The results of the effect of volume of nitric acid solution on percentage of recovery by using Cd-PAR complex as a model.....	91
4.13 The results of the effect of volume of nitric acid solution on percentage of recovery by using Cu-PAR complex as a model.....	92
4.14 The results of the study of the effect of the pH value of the extracted solution on percentage of recovery by using Cd-PAR complex as a model.....	94
4.15 The results of the study of the effect of the pH value of the extracted solution on percentage of recovery by using Cu-PAR complex as a model.....	95

TABLES

PAGE

4.16	The results of the effect of flow rate in the retention step on percentage of recovery by using Cd-PAR complex as a model.....	97
4.17	The results of the effect of flow rate in the retention step on percentage of recovery by using Cu-PAR complex as a model.....	98
4.18	The results of the effect of flow rate in the elution step on percentage of recovery by using Cd-PAR complex as a model.....	100
4.19	The results of the effect of flow rate in the elution step on percentage of recovery by using Cu-PAR complex as a model.....	101
4.20	The results of the effect of concentration of PAR on percentage of recovery by using Cd-PAR complex as a model...	103
4.21	The results of the effect of concentration of PAR on percentage of recovery by using Cu-PAR complex as a model...	104
4.22	The results of the effect of the sorbent mass on percentage of recovery by using Cd-PAR complex as a model.....	106
4.23	The results of the effect of the sorbent mass on percentage of recovery by using Cu-PAR complex as a model.....	107
4.24	The suitable conditions for determination Cd and Cu by using Cd-PAR complex and Cu-PAR complex as the models and the selected conditions for determination of each metal.....	109
4.25	The results of Cd precision on C ₁₈ SPE cartridge for determination as a single component in water.....	111

TABLES	PAGE
4.26 The results of Cu precision on C ₁₈ SPE cartridge for determination as a single component in water.....	112
4.27 The results of Ag precision on C ₁₈ SPE cartridge for determination as a single component in water.....	113
4.28 The results of Ni precision on C ₁₈ SPE cartridge for determination as a single component in water.....	114
4.29 The results of Pb precision on C ₁₈ SPE cartridge for determination as a single component in water.....	115
4.30 The study of precision of each metal on C ₁₈ SPE cartridge for determination as a single component in water.....	116
4.31 The results of precision of each metal on C ₁₈ SPE cartridge for determination as mixture components in water.....	117
4.32 The checked accuracy for SPE technique.....	119
4.33 The results of the determination of Ag, Cd, Cu, Ni, and Pb in real water samples.....	121

LIST OF FIGURES

FIGURES	PAGE
4.1 The visible spectra of PAR alone at various pH.....	66
4.2 The Ag-PAR complex spectra at various pH.....	67
4.3 The Cd-PAR complex spectra at various pH.....	68
4.4 The Cu-PAR complex spectra at various pH.....	69
4.5 The Ni-PAR complex spectra at various pH.....	70
4.6 The Pb-PAR complex spectra at various pH.....	71
4.7 The calibration curve for the study of Ag.....	74
4.8 The calibration curve for the study of Cd.....	76
4.9 The calibration curve for the study of Cu.....	78
4.10 The calibration curve for the study of Ni.....	80
4.11 The calibration curve for the study of Pb.....	82
4.12 The effect of concentration of nitric acid on percentage of recovery by using Cd-PAR complex and Cu-PAR complex as the models.....	90
4.13 The effect of volume of 1.0 M nitric acid on percentage of recovery by using Cd-PAR complex and Cu-PAR complex as the models.....	93
4.14 The effect of the pH value of extracted solution on percentage of recovery by using Cd-PAR complex and Cu-PAR complex as the models.....	96
4.15 The effect of flow rate in the retention step on percentage of recovery by using Cd-PAR complex and Cu-PAR complex as the models.....	99

FIGURES	PAGE
4.16 The effect of flow rate in the elution step on percentage of recovery by using Cd-PAR complex and Cu-PAR complex as the models.....	102
4.17 The effect of PAR concentration on percentage of recovery by using Cd-PAR complex and Cu-PAR complex as the models.....	105
4.18 The effect of sorbent mass on percentage of recovery by using Cd-PAR complex and Cu-PAR complex as the models.....	108