การวิเคราะห์รูปแบบทางเคมีและการเพิ่มความเข้มข้นของโครเมียมด้วยซิลิกาดัดแปรทางเคมี

นายวุฒินันท์ ฤกษ์มังกร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2549

ISBN 974-14-2510-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

T 2291458

SPECIATION ANALYSIS AND PRECONCENTRATION OF CHROMIUM USING CHEMICALLY MODIFIED SILICA

Mr. Wuttinan Lerkmangkorn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science Program in Chemistry

Department of Chemistry

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2006

ISBN 974-14-2510-4

Copyright of Chulalongkorn University

490174

Thesis Title	Speciation Analysis and Preconcentration of Chromium using Chemically Modified Silica
By	Mr. Wuttinan Lerkmangkorn
Field of Study	Chemistry
Thesis Advisor	Assistant Professor Wanlapa Aeungmaitrepirom, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

..... Dean of the Faculty of Science

(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman

(Associate Professor Sirirat Kokpol, Ph.D.)

..... Thesis Advisor

(Assistant Professor Wanlapa Aeungmaitrepirom, Ph.D.)

..... Member

(Assistant Professor Saowarux Fuangswasdi, Ph.D.)

..... Member

(Pakorn Varanusupakul, Ph.D.)

..... Member

(Nisakorn Thongkorn, Ph.D.)

วุฒินันท์ ฤกษ์มังกร : การวิเคราะห์รูปแบบทางเคมีและการเพิ่มความเข้มข้นของโครเมียมด้วยซิลิกาดัดแปรทางเคมี (SPECIATION ANALYSIS AND PRECONCENTRATION OF CHROMIUM USING CHEMICALLY MODIFIED SILICA)
อาจารย์ที่ปรึกษา: ผศ.ดร.วัลภา เอื้องไมตรีภิรมย์, 88 หน้า. ISBN 974-14-2510-4.

ศึกษาสมบัติการดูดซับของซิลิกาเจลดัดแปรทางเคมีที่มี amidoxime และ benzothiazolyl ต่อโครเมียมชนิดไตรวาเลนท์ และเฮกซาวาเลนท์ โดยทำการตรวจวัดปริมาณโครเมียมด้วยเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรเมตรี (FAAS) พบการดูดซับอย่างสมบูรณ์ของ Cr(III) บน Si-Benzothiazole และการดูดซับของ Cr(VI) บน Si-Amidoxime ที่ช่วงพีเอช 4.0-7.0 และ 1.0-7.0 ตามลำดับ พฤติกรรมการดูดซับของ Cr(III) และ Cr(VI) เป็นไปตามแบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์ ได้พัฒนาวิธีอย่างง่ายสำหรับการเพิ่มความเข้มข้น และการวิเคราะห์รูปแบบทางเคมีของโครเมียมโดยใช้ระบบคอลัมน์คู่ขนาดเล็ก (เส้นผ่านศูนย์กลาง 2.79 มิลลิเมตร) ซึ่งบรรจุ Si-Amidoxime 20 มิลลิกรัม และ Si-Benzothiazole 50 มิลลิกรัม ผลการทดลองแสดงภาวะที่เหมาะสมสำหรับวิธีดังกล่าวเป็นดังนี้ พีเอชเท่ากับ 4.0 อัตราการไหลของสารละลายตัวอย่างเท่ากับ 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาตรสารละลายตัวอย่างเท่ากับ 100 มิลลิลิตร ตัวชะได้แก่สารละลาย H_2O_2 เข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 5.0 มิลลิลิตร และอัตราการไหลของตัวชะเท่ากับ 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที โดยให้ค่าแฟกเตอร์การเพิ่มความเข้มข้นเป็น 20 ไอออนรบกวนต่างๆ ได้แก่ โซเดียมไอออน โพแทสเซียมไอออน แคลเซียมไอออน ไม่มีผลต่อการดูดซับของ Cr(III) ส่วนคลอไรด์ไอออน และไนเตรตไอออนมีผลทำให้การดูดซับของ Cr(VI) ลดลงเล็กน้อย ในขณะที่ซัลเฟตไอออนมีผลทำให้การดูดซับของ Cr(VI) ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีนี้เท่ากับ 2.4 และ 2.1 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับ Cr(III) และ Cr(VI) ตามลำดับ ตัวอย่างสังเคราะห์ที่มีการเติมโครเมียมให้ค่าความแม่นและความเที่ยงสูง และได้นำวิธีการวิเคราะห์รูปแบบทางเคมีนี้ไปประยุกต์เพื่อวิเคราะห์ Cr(III) และ Cr(VI) ในน้ำดื่ม พบว่าให้ค่าความแม่นสูงเช่นเดียวกัน (เปอร์เซ็นต์การกลับคืนอยู่ในช่วง 86-95 เปอร์เซ็นต์) และให้ % RSD ต่ำกว่า 10 (n=6)

ภาควิชา.....เคมี.....
สาขาวิชา.....เคมี.....
ปีการศึกษา.....2549.....

ลายมือชื่อนิสิต.....วุฒินันท์ ฤกษ์มังกร.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

4772488223 :MAJOR CHEMISTRY

KEY WORDS: SPECIATION, PRECONCENTRATION, BENZOTHIAZOLYL, AMIDOXIME, MODIFIED SILICA, CHROMIUM

WUTTINAN LERKMANGKORN: SPECIATION ANALYSIS AND PRE-CONCENTRATION OF CHROMIUM USING CHEMICALLY MODIFIED SILICA.

THESIS ADVISOR: ASSIST.PROF.WANLAPA AEUNGMAITREPIROM, Ph.D., 88 pp. ISBN 974-14-2510-4.

The sorption properties of the chemically modified silica gel having amidoxime and benzothiazolyl moieties towards trivalent and hexavalent chromium were studied. The determination of chromium was carried out on flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Cr(III) sorption on Si-Benzothiazole and Cr(VI) sorption on Si-Amidoxime were quantitative within the pH ranges 4.0-7.0 and 1.0-7.0, respectively. Adsorption behavior of Cr(III) and Cr(VI) obeyed Langmuir adsorption model. The maximum sorption capacities of 3.59 and 8.24 mg g^{-1} were obtained for Cr(III) and Cr(VI), respectively. A simple method for the preconcentration and speciation of chromium was developed using dual mini-column system (2.79 mm i.d.) packed with 20 mg of Si-Amidoxime and 50 mg of Si-Benzothiazole, respectively. The results showed the optimum conditions for the proposed procedure as follows: pH = 4.0, sample solution flow rate = 0.5 mL min^{-1}, sample volume = 100 mL, eluent = 5.0 mL of 10% H_2O_2 in 0.1 M NaOH and eluent flow rate = 0.5 mL min^{-1}. The preconcentration factor of 20 was obtained. No interferences from Na^+, K^+ and Ca^{2+} for the adsorption of Cr(III) was observed. Cl^- and NO_3^- slightly affected the adsorption of Cr(VI) while SO_4^{2-} significantly quenched Cr(VI) adsorption. The method detection limits were 2.4 and 2.1 μg L^{-1} for Cr(III) and Cr(VI), respectively. The spiked synthetic samples showed high accuracy and precision. The application of this method to determine Cr(III) and Cr(VI) in drinking water gave high accuracy (86-95% recovery) with % RSD less than 10 (n = 6).

Department.....Chemistry..... Student's Signature.Wuttinan....Lerkmangkorn

Field of Study... Chemistry..... Advisor's Signature.Wanlapa Aeungmaitrepirom

Academic Year .....2006.....

ACKNOWLEDGEMENTS

I wish to express the highest appreciation to my advisor, Assistant Professor Dr. Wanlapa Aeungmaitrepirom, for her suggestions, extensive support, extreme kindness and forgiveness for my mistakes. In addition, I would like to extend my appreciation to Associate Professor Dr. Sirirat Kokpol, Assistant Professor Dr. Saowarux Fuangswasdi, Dr. Pakorn Varanusupakul and Dr. Nisakorn Thongkorn for their valuable suggestions as my thesis committees.

This work cannot be completed without kindness and helps of many people. I would like to thank Assistant Professor Dr. Fuangfa Unob, Assistant Professor Dr. Apichat Imyim, Lecturer Ponwason Eamchan, for their suggestions and helps. Next, I would like to thank all of people in Environmental Analysis Research Group for their friendship and their good supports. Furthermore, I would like to thank Mr. Wittaya Ngeontae for his support.

Finally, I am grateful to my family for their support, entire care, encouragement and love. The usefulness of this work, I dedicate to my father, my mother and all the teachers who have taught me since my childhood.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	xii
LIST OF SCHEMES	xiii
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS	xiv
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 Statement of the problem	1
1.2 Objectives and scope of the research	3
1.3 The benefits of this research	4
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW	5
2.1 Chemistry of chromium	5
2.2 Solid-phase extraction	9
2.2.1 Basic principles	9
2.2.2 Retention mechanism of elements on sorbent	11
2.2.3 Selection of solid sorbent	13
2.3 Speciation analysis	16
2.3.1 The meaning of speciation	16
2.3.2 Main types of speciation	16
2.4 Literature review: speciation of chromium	19

Page

CHAPTER III EXPERIMENTAL SECTIONS 25

3.1 Apparatus 25

3.2 Chemicals 27

3.3 Preparation of solution 28

3.4 Extraction study 28

3.4.1 Adsorption study: batch method 30

3.4.1.1 pH of solution 30

3.4.1.2 Contact time 30

3.4.1.3 Sorption capacity 31

3.4.2 Preconcentration study: column method 31

3.4.2.1 Sample flow rate 31

3.4.2.2 Eluent 32

3.4.2.3 Sample volume 32

3.4.2.4 Interfering ions 33

3.4.3 Speciation analysis: column method 33

3.4.3.1 Method development 34

CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION 36

4.1 Adsorption study 36

4.1.1 Effect of solution pH 36

4.1.2 Effect of contact time 42

4.1.3 Sorption capacity 43

4.2 Preconcentration study 46

4.2.1 Effect of sample flow rate 46

4.2.2 Effect of eluent 47

4.2.3 Effect of sample volume 53

4.2.4 Effect of interfering ions 56

Page

4.3 Speciation analysis..... 58

4.3.1 Method development..... 59

CHAPTER V CONCLUSION..... 64

REFERENCES..... 68

APPENDICES..... 78

VITA..... 88

LIST OF TABLES

Table		Page
2.1	Type of based sorbent and their advantages, disadvantages.....	14
2.2	Examples of main application areas of speciation analysis.....	17
2.3	Characteristics of basic types of speciation analysis.....	18
2.4	Example of sorbents for preconcentration of one chromium species.....	21
2.5	Example of sorbents for retention of Cr(III) and Cr(VI) in same sorbent.	23
2.6	Example of sorbents for retention of Cr(III) and Cr(VI) in different sorbents.....	23
3.1	FAAS conditions for determination of chromium concentration in solutions.....	25
3.2	Chemicals lists.....	27
4.1	Sorption capacities of Cr(III) and Cr(VI) at optimum pH onto Si-Benzothiazole and Si-Amidoxime.....	40
4.2	Values of pH for retention of different chromium species.....	41
4.3	Calculated Langmuir constants for Cr(III) and Cr(VI) adsorption at 298 K.....	45
4.4	Comparison of sorbent weight, sorption capacity of Si-Amidoxime and Si-Benzothiazole with other modified silica gel.....	45
4.5	Effect of eluent on elution of Cr(III) from Si-Benzothiazole.....	48
4.6	Effect of eluent on elution of Cr(VI) from Si-Amidoxime.....	51
4.7	Amounts of chromium in starting solution and effluents after sequential elution.....	52
4.8	Effect of Si-Amidoxime and Si-Benzothiazole regeneration on sorption capacity of Cr(VI) and Cr(III) at pH 4.0.....	53
4.9	Analyte recovery and precision at different concentration.....	54

Table		Page
4.10	Effect of sample volume on the recovery.....	55
4.11	Effect of interfering ions on the recovery of Cr(III) and Cr(VI).....	56
4.12	The size and geometry of various anions.....	57
4.13	The optimized conditions of preconcentration and speciation of chromium.....	58
4.14	Speciation of chromium in 100 mL synthetic sample.....	59
4.15	Recovery, precision, LOD, LOQ and MDL of proposed chromium speciation method using spiked synthetic solution.....	60
4.16	Cr(III) and Cr(VI) speciation in drinking water by dual mini-column preconcentration.....	61
4.17	Cr(III) and Cr(VI) speciation in tap water by dual mini-column preconcentration.....	62
5.1	Comparative data from some studies on Cr(III) and Cr(VI) speciation.....	66

LIST OF FIGURES

Figure		Page
1.1	Structures of Si-Amidoxime and Si-Benzothiazole.....	3
2.1	Distribution of Cr(VI) species as a function of pH.....	7
2.2	Fraction of bichromate ($HCrO_4^-$) and dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) at pH 4 as a function of the total Cr(VI) concentration.....	7
2.3	Distribution of Cr(III) species as a function of pH.....	8
2.4	SPE operation steps.....	10
3.1	Speciation of chromium pathway using dual mini-column system.....	34
4.1	Effect of solution pH on Cr(III) and Cr(VI) adsorption onto Si-Amidoxime.....	37
4.2	Effect of solution pH on Cr(III) and Cr(VI) adsorption onto Si-Benzothiazole.....	38
4.3	chelate complex by amidoxime ligand with metal ion.....	39
4.4	Comparison of Cr(VI) adsorption onto Si-Amidoxime and Cr(III) adsorption onto Si-Benzothiazole as a function of pH.....	40
4.5	Effect of contact time of Cr(III) adsorption onto Si-Benzothiazole.....	42
4.6	Effect of contact time of Cr(VI) adsorption onto Si-Amidoxime.....	43
4.7	Langmuir adsorption model of Cr(III) onto Si-Benzothiazole at 298 K.....	44
4.8	Langmuir adsorption model of Cr(VI) onto Si-Amidoxime at 298 K.....	44
4.9	Effect of sample flow rate of Cr(III) sorption onto Si-Benzothiazole..	46
4.10	Effect of sample flow rate of Cr(VI) sorption onto Si-Amidoxime.....	46
4.11	Absorption spectra of Cr(VI) in basic medium and eluted Cr solution..	50

LIST OF SCHEMES

Scheme		Page
3.1	Synthetic pathway of Si-Amidoxime.....	29
3.2	Synthetic pathway of Si-Benzothiazole.....	29

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

A	Absorbance
C_i	Starting concentration
EPA	Environmental protection agency
g	Gram
M	Molar concentration
L	Liter
LLE	Liquid –liquid extraction
LOD	Limit of detection
MDL	Method detection limit
min	Minute
mL	Milliter
mmol	Millimole
nm	Nanometer
ppb	Part per billion
pm	Picometer
ppm	Part per million
rpm	Round per minute
% R	Recovery percentage
RSD	Relative standard deviation
SD	Standard deviation
SPE	Solid-phase extraction
UV-Vis	Ultraviolet-visible
v/v	Volume by volume