

แนวคิดใหม่ในการตรวจวัดปริมาณสารอินทรีย์ระเหยง่ายแบบทันที



นางจุฑารัตน์ ศรีดารา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN: 974-17-6424-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NOVEL APPROACHES TO REAL-TIME MONITORING OF
VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS

Mrs. Chutarat Saridara

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy in Environmental Management (Inter-Department)

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN : 974-17-6424-3


Copyright of Chulalongkorn University

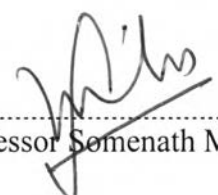
Thesis Title NOVEL APPROACHES TO REAL-TIME MONITORING OF
VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS
By Mrs. Chutarat Saridara
Field of study Environmental Management
Thesis Advisor Professor Somenath Mitra, Ph.D.
Thesis Co-advisor Assistant Professor Sutha Khaodhiar, Ph.D.

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


..... Dean of the Graduate School
(Assistant Professor M.R. Kalaya Tingsabadh, Ph.D.)

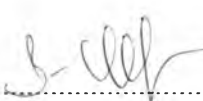
THESIS COMMITTEE


..... Chairman
(Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.)


..... Thesis Advisor
(Professor Somenath Mitra, Ph.D.)


..... Thesis Co-advisor
(Assistant Professor Sutha Khaodhiar, Ph.D.)


..... Member
(Associate Professor Wanpen Wirojanagud, Ph.D.)


..... Member
(Benjalak Karnchanasest, Ph.D.)

จุฑารัตน์ ศรีดารา : แนวคิดใหม่ในการตรวจวัดปริมาณสารอินทรีย์ระเหยง่ายแบบทันที
(NOVEL APPROACHES TO REAL-TIME MONITORING OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS) อ.ที่ปรึกษา: PROF. SOMENATH MITRA, Ph.D.

อ.ที่ปรึกษาร่วม: ผศ.ดร.สุธา ขาวเขียว; 95 หน้า. ISBN 974-17-6424-3.

น้ำและอากาศที่สะอาดเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับมนุษย์ในการดำรงชีวิต การปนเปื้อนทรัพยากรเหล่านี้เกิดขึ้นทั้งจากธรรมชาติและมนุษย์ ที่ผ่านมามีอัตราการปนเปื้อนมีแนวโน้มสูงขึ้น รัฐบาลแต่ละประเทศได้พยายามออกกฎระเบียบต่างๆเพื่อจะคุ้มครองทรัพยากรต่างๆเหล่านี้โดยให้มีการเฝ้าระวังตรวจสอบคุณภาพน้ำ อากาศ รวมถึงการกำจัดสารเคมีและของเสีย มลพิษทางน้ำและอากาศเกิดจากแหล่งกำเนิดต่างๆ สารอินทรีย์ระเหยง่ายเป็นสารอินทรีย์โมเลกุลเล็กที่มีความดันไอสูงสามารถระเหยได้ง่าย ถึงแม้จะปนเปื้อนในน้ำและอากาศในปริมาณเพียงเล็กน้อยก็สามารถเป็นอันตรายต่อสุขภาพได้ ซึ่งนอกจากจะเป็นสารพิษแล้วยังเป็นสาเหตุให้เกิดการทำลายชั้นบรรยากาศโอโซนอีกด้วย ดังนั้นการตรวจวัดการปนเปื้อนในปริมาณน้อยของสารเหล่านี้ในอากาศและน้ำจึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง โดยทั่วไปนั้น การวิเคราะห์ปริมาณสารจะทำโดยการเก็บตัวอย่างแล้วนำกลับไปวิเคราะห์ในห้องทดลองวิธีที่นิยมใช้คือวิธีเฮดสเปสหรือเพชแอนด์แทรป ซึ่งถือได้ว่าเป็นวิธีที่ดีแต่วิธีการเหล่านี้มีข้อเสียคือไม่สามารถเฝ้าระวังเพื่อตรวจสอบวิเคราะห์แบบทันทีและต่อเนื่องได้

ในงานวิจัยนี้มุ่งพัฒนาปรับปรุงวิธีการเพชแอนด์แทรปเพื่อให้สามารถวิเคราะห์หาปริมาณสารได้ในรูปแบบทันทีและต่อเนื่องได้ อุปกรณ์ที่ทำการสกัดสารอินทรีย์ระเหยง่ายออกมานั้นนั้นได้ถูกออกแบบให้สามารถสกัดได้อย่างต่อเนื่องโดยใช้แก๊สในโตรเจน สารที่ถูกสกัดออกมาจะถูกทำให้มีความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้นในไมโครแทรปก่อนที่จะถูกฉีดเข้าไปในเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีเพื่อทำการวิเคราะห์ นอกจากนี้ไมโครแทรปยังทำหน้าที่เป็นอุปกรณ์คัดสรรอย่างรวดเร็วสำหรับการวิเคราะห์ที่มีความถี่สูง ระบบที่พัฒนาขึ้นมาใหม่สามารถวิเคราะห์แบบต่อเนื่องได้โดยมีความไวและความเที่ยงตรงสูง สามารถวัดค่าได้ต่ำถึงระดับหนึ่งในพันล้านส่วน และเครื่องมือดังกล่าวสามารถใช้ต่อเนื่องได้นานโดยค่าที่วัดได้มีความเที่ยงตรง นอกจากนี้ยังศึกษากลยุทธ์ประกอบที่มีผลต่อการทำงานของระบบรวมทั้งรูปแบบทางคณิตศาสตร์เกี่ยวกับทฤษฎีการแทรกค้ำระหว่างแก๊สและของเหลวมาพิจารณาความสอดคล้องของการทำงานของระบบอีกด้วย การศึกษาพัฒนาระบบดังกล่าวนี้ใช้ไมโครแทรปที่ได้มีการพัฒนามาก่อนแล้วที่สถาบันเทคโนโลยีแห่งนิวเจอร์ซีย์ ไมโครแทรปถูกนำมาใช้เป็นอุปกรณ์ในการตรวจวัดหาสารทั้งในน้ำและอากาศเป็นระยะเวลาอันยาวนานแล้ว การมุ่งมั่นที่จะปรับปรุงให้ไมโครแทรปมีประสิทธิภาพการทำงานดีขึ้นโดยใช้สารดูดซับคาร์บอนที่มีความละเอียดระดับนาโนใส่ไว้ในไมโครแทรป เรียกว่าคาร์บอนนาโนทิว

การศึกษาค้นคว้าเกี่ยวกับคาร์บอนนาโนทิวได้รับความสนใจเพิ่มขึ้นอย่างมากเนื่องจากคุณสมบัติทางด้านกลศาสตร์และไฟฟ้า อย่างไรก็ตามยังมีประเด็นที่ท้าทายอีกมากในการนำคาร์บอนนาโนทิวไปใช้ในอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆในโลกปัจจุบัน วิชเทคนิคให้ไอของคาร์บอนคตะกอนเป็นแผ่นฟิล์มบางบนผนังท่อเหล็กขนาดเล็กจัดเป็นวิธีที่ดีในการผลิตคาร์บอนนาโนทิวแบบประกอบตัวขึ้นเองในการศึกษาจึงได้ประยุกต์นำการผลิตคาร์บอนนาโนทิวไปใช้ในการประดิษฐ์ไมโครแทรป ซึ่งใช้สำหรับการดูดซับและปลดปล่อยโมเลกุลของสารอินทรีย์ระเหยง่ายในระดับนาโน โดยใช้คาร์บอนมอนอกไซด์และเอทิลีนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน สารอินทรีย์ระเหยง่ายที่ความเข้มข้นต่ำๆเช่นเฮกเซนและโทลูอินถูกส่งผ่านเข้าไปในระบบซึ่งจะมีการดูดซับและปลดปล่อยอย่างรวดเร็วจากแผ่นฟิล์มบางๆ ที่อยู่ข้างในผนังท่อเล็กๆนั้น กลุ่มของสารที่ถูกปลดปล่อยนั้นทำหน้าที่เหมือนการฉีดสารที่เข้มข้นเข้าไปสู่ส่วนที่เป็นการแยกในเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี จากการศึกษาพบว่า การดูดซับโทลูอินเกิดขึ้นดีกว่าเฮกเซน ทั้งนี้เนื่องมาจากอันตรกิริยาแบบพาย-พายของสารที่เป็นส่วนประกอบในคาร์บอนนาโนทิวที่กับังแหวนอะโรมาติกของโทลูอิน

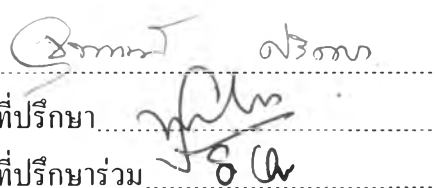
สาขาวิชา การจัดการสิ่งแวดล้อม

ปีการศึกษา 2547

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม



4389672920: MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT

KEY WORD: MICROTRAP / PURGE AND TRAP / VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (VOC_s) / CARBON NANOTUBE / CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

CHUTARAT SARIDARA: NOVEL APPROACHES TO REAL-TIME MONITORING OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS. THESIS

ADVISOR: PROF. SOMENATH MITRA, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR: ASSIT. PROF. SUTHA KHAODHIAR, Ph.D., 95 pp. ISBN: 974-17-6424-3.

Clean water and air are essential to human survival. Contaminations of these resources have occurred from both natural and human source. In the last century, a variety of anthropogenic activities have increased the rate of these contaminations. Governments all over the world have regulations in place to protect water and resources by monitoring water quality, air emission, and the disposal of chemicals/wastes. Water and air polluted from many sources. Volatile organic compounds (VOCs) comprise of small organic molecules with high vapor pressure. The presence of VOCs in water and air at even trace level pose a threat to public health, since many of them are toxic and lead to the formation of ozone photochemical smog. So the measurement of these trace level contaminants is significant importance. The conventional approach to VOCs analysis is to bring the sample to the laboratory for analysis. Water samples are analyzed by head space or purge and trap, which are excellent laboratory techniques. The disadvantage is that they can not be used for continuous, on-line monitoring of a water stream.

In this research, a novel an on-line purge and trap device for continuous monitoring of VOCs was developed. The purge chamber was designed for continuous extraction of VOCs from water with nitrogen. The analytes were preconcentrated on a microtrap prior to analysis by gas chromatography flame ionization detector (GC-FID). The microtrap served as a fast injection device for carrying out analysis at high frequency. Continuous monitoring was done by making injections at fixed intervals. This system showed high sensitivity, high precision, detection limit in the ppb level, and stable response over long periods of continuous operation. Factors affecting system performance were studied. A predictive model based on gas-liquid partitioning is also presented. The microtrap used in this study was previous developed at New Jersey Institute of Technology. It is a versatile technology that has been used in both air and water monitoring. Efforts were made to improve the performance of the microtrap using nanoscale carbon sorbents, called carbon nanotubes (CNTs).

The CNTs have been the subject of intense research because of their novel mechanical and electrical properties. However, serious challenges still remain with their implementation in real world devices. Chemical vapor deposition (CVD) appears to be a convenient self-assembly method for CNTs. In this project, we studied the application of self-assembled CNTs in a steel capillary to fabricate a microtrap for the nanoscale adsorption/desorption of VOCs molecules. The CNTs were self-assembled by CVD as a thin-film in the walls of a micro capillary using both CO and C₂H₄ as the carbon source. Trace level VOCs such as hexane and toluene were adsorbed and then rapidly desorbed from the CNT film inside the capillary. The desorption pulse served as an concentrated injection for the detector, and also as an injection for GC separation. The sorption of toluene was found to be much stronger than hexane, which was attributed to the π - π interaction between the CNT and the aromatic ring.

Field of study Environmental Management

Academic year 2004

Student's signature *Chutarat Saridara*

Advisor's signature *Somenath Mitra*

Co-advisor's signature *Sutha Khaodhiar*

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to take this opportunity to express my deepest gratitude to Professor Somenath Mitra, who served as my dissertation advisor, not only for his guidance, but also for support, encouragement, understanding, friendship, and the many opportunities he has made available to me throughout this research. His knowledge and keen research interest have stimulated me and given me confidence through the research. Without his tremendous support, this study would not have been done. I would also like to express my sincere thank to my Co-advisor, Assistance Professor Sutha Khaodhiar for his remarkable comments and supports.

I would like to thank Dr. Manaskorn Rachakornkij, Associate Professor Wanpen Wirojanagud and Dr. Benjalak Karnchanasest for serving as the thesis committee members and for their expert reviews and comments.

Financial support from The National Research Center for Environmental and Hazardous Waste Management Program Chulalongkorn University, Rajamangala University of Technology Thanyaburi and USEPA star are gratefully acknowledged for funding this research. My sincere thanks to Department of Chemistry and Environmental Science and Mr. Jeffrey Grundy, The Head of Graduate Studies Office for International Student New Jersey Institute of Technology also have given to me during my research at NJIT.

I would like to express my appreciation to Associate Professor Wasant Pongsapich, Assistance Professor Numyoot Songtanapitak, Associate Professor Chaiyoot Changsarn, Assistance Professor Churairat Duangduen, Assistance Professor Chatchai Dheinhirun and Mr. Chalvalit Rattanaviwatpong who have offered me great supports and encouragement during my Ph.D. study and research work.

Special thanks must go to Mr. Chandarkant Patel, Dr. Roman Brukh, Mr. Mahesh karwa, and Mrs Xian Wang for their provided great support for my research work and Mr. Tepvitoon Tongsrri, Ms. Kallaya Suntornvongsakul, Mr. Sun Punuri, Ms. Thipnakarin Boongfueng, for their great assistance.

Very special gratitude to my parents, sisters and brother for their love supporting and encouragement throughout my life. Finally, I owe my deeply to my husband, daughter and son who have always been understanding, love, supporting, encouragement and inspiring me during the times.

CONTENTS

	Page
APSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	ix
LIST OF FIGURES	x
LIST OF ABBREVIATION	xiii
CHAPTER 1 INTRODUCTION	
1.1 Volatile Organic Compounds (VOCs).....	1
1.2 Research Objectives.....	2
1.3 Scope of Study.....	3
CHAPTER 2 LITERATURES REVIEWS	
2.1 Methods for the analysis of VOCs in Air	5
2.2 Methods for the analysis of VOCs in water	22
2.3 On-line Analysis.....	37
2.4 Sorbents in Environmental analysis.....	41
CHAPTER 3 DEVELOPMENT OF CONTINUOUS ON-LINE PURGE AND TRAP	
3.1 Introduction.....	45
3.2 Experimental.....	47
3.3 Results and Discussions.....	53
3.4 Conclusion.....	66

CONTENTS (Cont.)

	Page
CHAPTER 4 NOVEL APPROACH TO MICROTRAP FABRICATION	
4.1 Introduction	68
4.2 Experimental.....	70
4.3 Results and Discussion.....	73
4.4 Conclusion.....	80
CHAPTER 5 CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS	
5.1 Conclusions.....	81
5.2 Recommendations and Future Works	82
REFERENCES.....	83
APPENDICES	
APPENDIX A.....	93
APPENDIX B.....	94
BIOGRAPHY.....	95

LIST OF FIGURES

Figure		Page
2.1a	Illustration the contaminate air absorbed in a trap	7
2.1b	Sorbent trap for sampling VOC _s in air	7
2.2	Apparatus for desorbing VOC from an adsorbent trap and connection to GC	9
2.3a	A stainless steel air sampling canister.....	10
2.3b	System for determining air volatility, sampled in a stainless steel canister..	10
2.4	Breakthrough time by three different method.	17
2.5	Continuous monitoring system showing the different injection systems...	19
2.6	Schematic diagram of C-NMOC analyzer.....	21
2.7	Schematic diagram of the Microtrap Mass Spectrometer.....	23
2.8a	Typical static headspace vial, showing the location of the analytical sample and vial headspace.....	25
2.8b	Schematic diagram of headspace extraction autosampler and GC instrument.....	25
2.9	Solid phase extraction process.	28
2.10	Step in a SPME headspace analysis.....	30
2.11	Chromatogram obtained using a purge and trap procedure as described in EPA method 524.2.....	31
2.12	Schematic diagram of a typical purge and trap GC system.....	33
2.13	Concept of membrane separation.....	36
2.14	Mass introduction mass spectrometry.....	38
2.15	Schematic diagram of gas injection membrane extraction.....	42
3.1	Schematic diagram of the experimental system.....	48
3.2	Schematic diagram of the continuously purge chamber.....	50

LIST OF FIGURES (Cont.)

Figure		Page
3.3	Schematic diagram of the ten-port valve connections.....	51
3.4	Schematic diagram of microtrap connect with microprocessor control timer.....	52
3.5	Peak area as a function of the purge chamber volum The water and N ₂ flow rates were 10 and 3 ml/min respectively.....	56
3.6	Detector response as a function of sample water flow rate (N ₂ – 3 ml/min, chamber volume – 12.5 ml).....	58
3.7	Peak area as a function of nitrogen flow rate(water – 10 ml/min, chamber volume – 12.5 ml).....	59
3.8	Detector Response as a function of loading time The water and the N ₂ flow rates were 10 and 3 ml/min respectively.....	61
3.9	The peak area as a function of the sample water temperature (N ₂ – 3 ml/min water – 10 ml/min, chamber volume – 12.5 ml).....	62
3.10	Series of chromatograms generated during continuous monitoring. Injections were made every 20 min at points I ₁ , I ₂ ,...(1 – hexane, 2 benzene, 3 – trichloroethylene, 4 – toluene).....	64
3.11	Calibration curve of hexane benzene trichloroethylene and toluene measured by continuous on-line purge and trap.....	65
3.12	Long term stability of the dynamic purge and trap system.....	67
4.1a	Schematic diagram of the CVD set up.....	71
4.1b	Crosssections of CNT-microtrap grown in steel capillary by CO-CVD.....	71
4.2	Schematic diagram of the experimental set up.....	74
4.3	CNT structure in the microtrap	75

LIST OF FIGURES (Cont.)

Figure		Page
4.4a	Sequence of desorption peaks generated using the CNT-microtrap.....	77
4.4b	typical chromatogram generated using the CNT-microtrap as an injector for GC separation.....	77
4.5	Detector response as a function of injection interval using CNT microtrap made by CO and C ₂ H ₄ CVD.....	79

LIST OF TABLES

Table		Page
2.1	Classification of Adsorbent.....	14
2.2	Detection Limits of the Volatile Organics in EPA Method 524.2.....	32
3.1	Extraction Efficiency (%) as a function of temperature of the water sample.....	63

LIST OF ABBREVIATIONS

VOCs	Volatile Organic Compounds
KPa	Kilo Pascal
US.EPA	United States Environmental Protection Agency
CAAA	Clean Air Act Amendments
GC-FID	Gas Chromatography Flame Ionization Detector
GC-MS	Gas Chromatography Mass Spectrometry
HS	Head Space
SPME	Solid Phase Micro-Extraction
P&T	Purge and Trap
CVD	Chemical Vapor Deposition
CNT	Carbon Nanotube.
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
OSHA	Occupational Safety and Health Act
ID	Internal Diameter
SVM	Sequential Valve Microtrap
BTV	Break Through Volume
NMOC	Non-methane organic carbon
PPM	Parts Per Million
K	Kelvin
ASTM	American Society for Testing and Materials
MIMS	Membrane Introduction Mass Spectrometry
PIME	Pulse Introduction Membrane Extraction
GIME	Gas Injection Membrane Extraction
OLMEM	On-line Membrane Extraction Microtrap System
EE	Extraction Efficiency
MDLs	The Method Detection Limits
RSD	Relative Standard Deviation
MWNTs	Multiwall Carbon Nanotubes (MWNTs)
μ	Micro meter
μg	Micro gram
μl	Micro litter
μm	Micrometer
sec	Second
min	Minute
Conc	Concentration
H	Hexane
B	Benzene
T	Toluene
TCE	Trichloroethylene
I_1	First Injection
CO	Carbon monoxide
C_2H_4	Ethylene