



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนวิจัย

กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานวิจัย

การสกัดไอออนของโลหะที่เป็นพิษ
ด้วยคิเลติงเรซินที่มีเบนโซไทเอโซล

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
โดย

อภิชาติ อิ่มยิ้ม

มิถุนายน 2549

จท
วท 15
013265

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนวิจัย

กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานผลการวิจัย

การสกัดไอออนของโลหะที่เป็นพิษด้วยคีเลตติ้งเรซินที่มีเบนโซไทเอโซล

โดย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภิชาติ อิ่มยิ้ม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
มิถุนายน 2549

กิตติกรรมประกาศ

รายงานวิจัยฉบับนี้ได้จัดทำขึ้นเพื่อเสนอต่อคณะกรรมการผู้ทรงคุณวุฒิประเมินผลงานวิจัย ทุนวิจัย กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ผู้วิจัยขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ทุกท่านที่ช่วยประสานงาน เกี่ยวกับทุนวิจัยนี้ และขอขอบคุณนักวิจัยและคณาจารย์ในกลุ่มวิจัยการวิเคราะห์เชิงสภาวะแวดล้อม ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ที่ช่วยดูแลและให้คำปรึกษาตลอดระยะเวลาการดำเนินการวิจัย ขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิจัย วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์ตัวอย่างเรซิน ขอขอบคุณหน่วยวิจัย Sensor Reseach Group ที่อนุเคราะห์เครื่องมือและคำแนะนำสำหรับเทคนิคการวิเคราะห์ พื้นผิวของเรซิน



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชื่อโครงการวิจัย	การสกัดไอออนของโลหะที่เป็นพิษด้วยคีเลติงเรซินที่มีเบนโซไทเอโซล
ชื่อผู้วิจัย	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภิชาติ อิมย์ม
เดือนและปีที่ทำสำเร็จ	มิถุนายน 2549

บทคัดย่อ

ทำการดัดแปรพื้นผิวพอลิสไตรีนไดไวนิลเบนซีน (PS-DVB) ให้มีหมู่เบนโซไทเอโซล โดยเริ่มจากการดัดแปรพื้นผิวพอลิสไตรีนไดไวนิลเบนซีนให้มีหมู่อะมิโน (amino-PS-DVB) จากนั้นนำมาทำปฏิกิริยากับสารประกอบเอริล 2-เบนโซไทเอโซลอะซิเตต (BA) ได้เรซินที่มีการเชื่อมต่อกับพันธะเอไมด์ จากนั้นตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ (EA) และเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (IR) นำเรซินที่เตรียมได้มาใช้สกัดไอออนแคดเมียม ทองแดง และตะกั่วในน้ำ ทำการวิเคราะห์ปริมาณโลหะต่างๆ ด้วยเทคนิคเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรเมตรี (FAAS) โดยทำการศึกษาถึงสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดแบบแบทช์ ได้แก่ ค่า pH ของสารละลาย ระยะเวลาที่ใช้ในการสกัด ความจุการดูดซับ และผลของไอออนอื่นๆ พบว่า pH ที่เหมาะสมสำหรับการสกัดแคดเมียม ทองแดง และตะกั่ว เท่ากับ 7.0 8.0 และ 6.0 ตามลำดับ ระยะเวลาที่ทำให้การสกัดเข้าสู่สมดุลเท่ากับ 20 นาทีสำหรับแคดเมียมและทองแดง และ 40 นาทีสำหรับตะกั่ว พฤติกรรมการดูดซับเป็นแบบแลงเมียร์ ไอออนโลหะสามารถชะออกจากเรซินได้ด้วยสารละลายกรดในทริกเข้มข้น 1.0 M โดยมีเปอร์เซ็นต์การชะเท่ากับ 74 95 และ 82 % สำหรับแคดเมียม ทองแดง และตะกั่ว ตามลำดับ ไอออนอื่นในสารละลายส่งผลต่อประสิทธิภาพการสกัด สามารถนำเรซินไปใช้สกัดโลหะในน้ำเสียจริงได้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Project Title	Extraction of toxic metal ions using a benzothiazole based chelating resin
Name of Investigator	Assistant Professor Apichat Imyim, Ph.D.
Year	June 2006

Abstract

Polystyrene-divinylbenzene resin (PS-DVB) was functionalized with a benzothiazole group on the surface. PS-DVB with amino group was initially prepared by nitration and amination reactions and subsequently treated with ethyl 2-benzothiazolylacetate to obtain the chelating resin with an amide linkage. The resin was characterized by elemental analysis and infrared spectroscopy and then evaluated for its extraction of Cd(II), Cu(II), and Pb(II) ions in water before their determinations by flame atomic absorption spectrometry. Extraction conditions for batch method such as pH of solution, extraction time, and adsorption isotherm were optimized. The optimum pH for extraction of Cd(II), Cu(II), and Pb(II) are 7.0, 8.0, and 6.0, respectively while the equilibrium of Cd(II), Cu(II) were reached within 20 min and 40 min for Pb(II). Adsorption behavior of all metal ions followed Langmuir adsorption isotherm. The sorbed metals could be stripped by 1.0 M nitric acid solution with a yield of 74, 95, and 82 % for Cd(II), Cu(II), and Pb(II), respectively. The spectator ions affect the sorption efficiency of the resin. The resin was successfully applied to extract the metal ions in real wastewater.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ	ii
บทคัดย่อ	iii
Abstract	iv
สารบัญ	v
รายการตารางประกอบ	vii
รายการภาพประกอบ	viii
บทที่ 1 บทนำและการสำรวจแนวคิดและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง	9
บทที่ 2 วิธีการวิจัย	12
2.1 การสังเคราะห์ ethyl 2-benzothiazolylacetate	12
2.2 การสังเคราะห์ benzothiazole based chelating resin	12
2.3 การศึกษาการสกัดไอออนของโลหะ	13
2.3.1 ศึกษาผลของ pH ต่อการสกัด	13
2.3.2 ศึกษาเวลาที่ใช้ในการสกัด	13
2.3.3 ศึกษาการชะโลหะออกจาก BA-PS-DVB	13
2.3.4 ศึกษาความจุการดูดซับ	13
2.3.5 ศึกษาผลของไอออนชนิดอื่น	14
2.3.6 การสกัดโลหะจากน้ำเสีย	14
บทที่ 3 ผลการวิจัย	15
3.1 การสังเคราะห์ ethyl 2-benzothiazolylacetate	15
3.2 การสังเคราะห์ benzothiazole based chelating resin	16
3.3 การศึกษาการสกัดไอออนของโลหะ	19
3.3.1 ศึกษาผลของ pH ต่อการสกัด	19
3.3.2 ศึกษาเวลาที่ใช้ในการสกัด	19
3.3.3 ศึกษาการชะโลหะออกจาก BA-PS-DVB	10
3.3.4 ศึกษาความจุการดูดซับ	21

3.3.5	ศึกษาผลของไอออนชนิดอื่น	21
3.3.6	การสกัดโลหะจากน้ำเสีย	22
บทที่ 4 การอภิปรายผลและข้อสรุป		23
4.1	การสังเคราะห์ ethyl 2-benzothiazolylacetate	23
4.2	การสังเคราะห์ benzothiazole based chelating resin	23
4.3	การศึกษาการสกัดไอออนของโลหะ	25
4.3.1	ศึกษาผลของ pH ต่อการสกัด	25
4.3.2	ศึกษาเวลาที่ใช้ในการสกัด	26
4.3.3	ศึกษาการชะโลหะออกจาก BA-PS-DVB	27
4.3.4	ศึกษาความจุการดูดซับ	28
4.3.5	ศึกษาผลของไอออนชนิดอื่น	29
4.3.6	การสกัดโลหะจากน้ำเสีย	30
4.4	ข้อสรุป	30
4.5	ข้อเสนอแนะ	31
เอกสารอ้างอิง		32
ภาคผนวก (การเผยแพร่ผลงานวิจัย)		34

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการตารางประกอบ

		หน้า
ตารางที่ 1	ผลการเปลี่ยนแปลงของ PS-DVB เมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาต่างๆ	16
ตารางที่ 2	ปริมาณ C H และ N ในคีเลตติ้งเรซินจากการวิเคราะห์ด้วยวิธี Elemental Analysis	16
ตารางที่ 3	ประสิทธิภาพการสกัดของ BA-PS-DVB ที่ pH ต่างๆ	19
ตารางที่ 4	ความจุการดูดซับที่เวลาต่างๆ	19
ตารางที่ 5	ประสิทธิภาพในการชะโลหะออกจาก BA-PS-DVB	20
ตารางที่ 6	ความเข้มข้นของสารละลายโลหะเริ่มต้น (C_0) และความเข้มข้นของสารละลายโลหะที่สมดุล (C)	21
ตารางที่ 7	ประสิทธิภาพการสกัดโลหะในสารละลายที่ไม่มีไอออนอื่นและสารละลายที่มีไอออนอื่นร่วมด้วย	21
ตารางที่ 8	ปริมาณโลหะในน้ำเสีย	22
ตารางที่ 9	แสดงค่า wave numbers (cm^{-1}) ของเรซินต่างๆ ที่สังเคราะห์ได้	25
ตารางที่ 10	การเปรียบเทียบความจุการดูดซับของเรซินซึ่งมีรายงานไว้กับเรซินที่สังเคราะห์ได้	30

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการภาพประกอบ

		หน้า
รูปที่ 1	โครงสร้างของ พอลิสไตรีนไดไวนิลเบนซีน	10
รูปที่ 2	โครงสร้างของ Ethyl 2-benzothiazolylacetate	11
รูปที่ 3	¹ H-NMR spectrum ของ BA	15
รูปที่ 4	IR spectrum ของ PS-DVB	17
รูปที่ 5	IR spectrum ของ PS-DVB เมื่อทำปฏิกิริยาไนเตรชัน (NO ₂ -PS-DVB)	17
รูปที่ 6	IR spectrum ของ PS-DVB เมื่อทำปฏิกิริยาแอมมีเนชัน (NH ₂ -PS-DVB)	18
รูปที่ 7	IR spectrum ของ PS-DVB เมื่อทำการดัดแปรด้วย BA (BA-PS-DVB)	18
รูปที่ 8	โครงสร้างของ BA และ ค่า chemical shifts จาก ¹ H-NMR	23
รูปที่ 9	ผลของ pH ต่อการสกัดโลหะ Cd Cu และ Pb	25
รูปที่ 10	ผลของเวลาต่อการสกัดโลหะ Cd Cu และ Pb	26
รูปที่ 11	ผลของชนิดและความเข้มข้นของตัวชะต่อการชะโลหะ Cd Cu และ Pb	27
รูปที่ 12	Adsorption isotherm ของ (a) Cd, (b) Cu, และ (c) Pb	28
รูปที่ 13	ผลของไอออนอื่นต่อการสกัดโลหะ	29
แผนภาพที่ 1	แนวทางการสังเคราะห์คีเลติงเรซิน	24

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

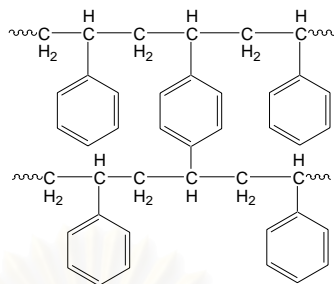
บทที่ 1

บทนำและการสำรวจแนวคิดและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันประเทศไทยมีการพัฒนาอุตสาหกรรมเป็นอย่างมากและก่อให้เกิดของเสียจากกระบวนการผลิตเพิ่มมากขึ้น ของเสียส่วนใหญ่จะระบายลงสู่แม่น้ำ การปนเปื้อนของโลหะหนักที่เป็นพิษในแหล่งน้ำเป็นปัญหาที่ค่อนข้างรุนแรงทำให้เกิดผลเสียต่อสภาพแวดล้อมและมีผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยของมนุษย์ได้เนื่องจากมีความเป็นพิษสูง และมีแนวโน้มเป็นสารสะสมได้ทั้งในพืชและสัตว์ ในหลายประเทศมีกฎหมายข้อบังคับเพื่อกำหนดปริมาณของโลหะที่เป็นพิษที่มีได้ในอาหารโดยเฉพาะประเภทสัตว์น้ำได้แก่ แคดเมียม ปรอท ตะกั่ว ทองแดง ซีลีเนียม และอาร์เซนิก การส่งออกอาหารต้องมีการวิเคราะห์ปริมาณของโลหะพิษดังกล่าวก่อนเสมอ [1-7] นักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่มจึงให้ความสนใจศึกษาการกำจัดโลหะหนักจากของเสียเพื่อลดการปนเปื้อน รวมถึงการตรวจวัดปริมาณของโลหะพิษ วิธีที่นิยมได้แก่การสกัดด้วยวัฏภาคของแข็ง (solid phase extraction) [8-9] เนื่องจากมีความสะดวก รวดเร็ว มีประสิทธิภาพดี สามารถชะโลหะออกจากตัวสกัดได้ง่าย และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ แต่มีข้อจำกัดคือการเลือกวัฏภาคของแข็งให้มีความจำเพาะเจาะจงต่อโลหะที่ต้องการสกัด จึงมีความจำเป็นที่ต้องออกแบบวัฏภาคของแข็งให้มีความจำเพาะเจาะจงโดยอาศัยหลักการ Hard-Soft Acid Base [10]

วัฏภาคของแข็งที่ใช้สกัดโลหะประกอบด้วย 2 ส่วนได้แก่ส่วนที่เป็นสารรองรับของแข็งและส่วนที่ทำหน้าที่ดูดซับไอออนของโลหะ โดยทั่วไปเป็นสารแลกเปลี่ยนไอออนหรือสารก่อกีเลต สารรองรับของแข็งที่นิยมใช้ ได้แก่ เม็ดพอลิเมอร์หรือเรซินชนิดพอลิสไตรีนไดไวนิลเบนซีน [8] ซึ่งเป็นสารที่หาง่าย ราคาถูกและสามารถเชื่อมต่อกับสารที่ทำหน้าที่ดูดซับโลหะได้หลายชนิด มีรายงานการวิจัยถึงการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติในการสกัดโลหะที่เป็นพิษโดยการปรับเปลี่ยนพื้นผิวของเรซินให้มีหมู่ฟังก์ชันต่างๆ [9] ที่มีสมบัติเป็นสารก่อกีเลต ประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ หรือฟอสฟอรัส เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและเพิ่มความจำเพาะเจาะจงต่อการดูดซับโลหะ เรซินที่ปรับปรุงคุณสมบัติแล้วนอกจากนำไปสกัดแยกโลหะพิษออกจากของเสียแล้วยังสามารถประยุกต์ใช้ในงานทางด้านเคมีวิเคราะห์ได้เป็นอย่างดี เช่นการเพิ่มความเข้มข้น (preconcentration) ของโลหะปริมาณน้อยในตัวอย่าง [11-25] หรือการแยกโลหะพิษออกจากสิ่งรบกวนก่อนการวิเคราะห์ ดังนั้นการพัฒนาตัวดูดซับจากพอลิสไตรีนไดไวนิลเบนซีนเรซินจึงเป็นสิ่งที่จำเป็นและน่าสนใจ โดยในงานวิจัยนี้จะทำการเตรียมคีเลตติ้งเรซิน (chelating resin) ชนิดใหม่ให้พื้นผิวมีหมู่ฟังก์ชันที่มีอะตอมของออกซิเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบ และศึกษาสมบัติการเป็นตัวดูดซับโลหะที่เป็นพิษ รวมถึงการประยุกต์ใช้ด้านการแยกและการเพิ่มความเข้มข้นของโลหะที่เป็นพิษ

มีการประยุกต์ใช้ออร์แกนิกโพลิเมอร์เป็นสารรองรับของแข็งในการสกัดโลหะไอออนด้วยวิธีการสกัดด้วยวัฏภาคของแข็ง สารที่นิยมใช้มากที่สุดคือพอลิสไตรีนไดไวนิลเบนซีน (PS-DVB) [8, 9] หรือมีชื่อทางการค้าว่า Amberlite XAD-1, XAD-2 XAD-4 และ XAD-16 ซึ่งมีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 โครงสร้างของ พอลิสไตรีนไควโนลีนเบนซีน

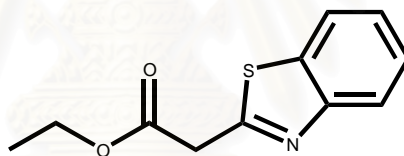
โดยคุณสมบัติที่โดดเด่นคือมีจำหน่ายในรูปเม็ดขนาดเล็กมีพื้นที่ผิวมาก (600-1200 m²/g) พื้นผิวเป็นไฮโดรโฟบิกที่เป็นสารประกอบแอมโรติกทำให้ความสามารถปรับปรุงพื้นผิวโดยการเติมสารก่อก่เลตเพื่อให้สามารถดูดซับโลหะไอออนได้ [8] สารก่อก่เลตหรือลิแกนด์ที่นิยมใช้เป็นสารอินทรีย์ที่มีหมู่ให้อิเล็กตรอนอย่างน้อย 2 หมู่ โคออร์ดิเนตอยู่กับโลหะตัวเดียวกัน สารก่อก่เลตประกอบด้วย donor atom ที่เป็น ออกซิเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ และฟอสฟอรัส การเติมสารก่อก่เลตกับ PS-DVB มี 2 วิธีคือการเคลือบบนผิว (impregnation) และการเชื่อมต่อด้วยพันธะเคมี (functionalisation) โดยมีรายงานการวิจัยดังนี้

- การเคลือบบนผิว (impregnation) เช่น Saracoglu และคณะ [11] ใช้ ammonium pyrrolidine dithiocarbamate; APDC เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Bi(III) Cd(II) Co(II) Cu(II) Fe(II) Ni(II) และ Pb(II) ในน้ำดื่มและน้ำทะเล Isshiki และคณะ [12] ใช้ quinolin-8-ol เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Cr(III) จากน้ำทะเล Tuceli และคณะ [13] ใช้ 1,5-diphenylcarbazone เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Cr(III) จากน้ำประปา Howard และคณะ [14] ใช้ dithizone เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Hg(II) และ methylmercury จากสารละลายเอเควีเอส Yebra และคณะ [15] ใช้ PAN เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Cu(II) ในน้ำทะเล Singh และ Maiti [16] ใช้ 8-hydroxy quinoline เคลือบบน XAD-4 ใช้สกัด U(VI) วิธีการเคลือบสารก่อก่เลตบนผิวของ PS-DVB นี้มีข้อเสียคือไม่สามารถนำเรซิน กลับมาใช้ใหม่ได้เนื่องจากสารก่อก่เลตมักหลุดออกเมื่อใช้งาน
- การเชื่อมต่อด้วยพันธะเคมี (functionalisation) เช่น Saxena และคณะ ใช้ Alizarin Red-S [17] และ Pyrocatechol Violet [18] เชื่อมต่อบน PS-DVB ด้วย azo-linkage เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Zn(II) Cd(II) Ni(II) และ Pb(II) ในน้ำ และใช้ salicylic acid [19] เชื่อมต่อบน PS-DVB เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Zn(II) และ Pb(II) ในน้ำ Tewari และคณะ [20] ใช้ chromotropic acid, pyrocatechol, thiosalicylic acid, xylenol orange เชื่อมต่อบน PS-DVB เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Pb(II) ในน้ำ Dev และคณะ [21] ใช้ bis-(N,N'-salicylidene)1,3-propanediamine เชื่อมต่อบน PS-DVB เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Fe(II), Mn(II), Pb(II), Cd(II) and Cr(III) ในน้ำ Jain และคณะ [22-23] ใช้ o-vanilline thiosemicarbazone เชื่อมต่อบน PS-DVB ด้วย azo-linkage เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของ La(III) Ce(III) Th(IV) U(VI) Cu(II) Zn(II) Pb(II) ในน้ำ Jain และคณะ [24] ใช้ อนุพันธ์ของ calix[4]arene เชื่อมต่อบนเรซินผ่านพันธะเอโซเพื่อสกัด U(VI) และ Th(IV) และ Pramanik และคณะ [25] ใช้ อนุพันธ์

ของ imidazol เชื่อมต่อด้วย methylene group บน Merifield resin เพื่อสกัด Ag(I) Cd(II) Cu(II) Hg(II) Ni(II) Pb(II) และ Zn(II)

การเชื่อมต่อสารก่อดีเลตบนเรซินด้วยการทำให้เกิดพันธะเคมีมีข้อดีคือสารก่อดีเลตไม่หลุดออกเมื่อใช้งานและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ อย่างไรก็ตามจากรายงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าส่วนใหญ่สารก่อดีเลตเป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ยากต่อการสังเคราะห์และมีราคาสูง ประกอบกับการเชื่อมต่อใช้วิธีการทำ azo-linkage (-N=N-) จึงทำให้เรซินมีความจำเพาะเจาะจงต่ำ นักวิทยาศาสตร์จึงมีความสนใจและความพยายามที่จะสังเคราะห์เรซินที่มีสารก่อดีเลตขนาดเล็ก เช่น Kumar และคณะ [26] ใช้ o-aminophenol และ Guo และคณะ [27] ใช้ 2-(methylthio)aniline เชื่อมต่อบน PS-DVB เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Cu(II) Cd(II) Co(II) Hg(II) Ni(II) Zn(II) และ Pb(II) แต่ก็ยังใช้วิธี azo-linkage และมีหมู่เอมีนจึงมีความจำเพาะเจาะจงต่ำ

จากปัญหาดังกล่าว ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งที่จะสังเคราะห์เรซินชนิดใหม่ที่มีสารก่อดีเลตขนาดเล็ก ประกอบด้วย donor atom ที่เป็น O N และ S เชื่อมต่อบนเรซินด้วยพันธะเอไมด์ (-CO-NH-R) โดยสารก่อดีเลตที่สนใจได้แก่สารประเภท benzothiazole ซึ่งมีโครงสร้างดังรูปที่ 2 สำหรับสารนี้ Abbotto และคณะ [28] รายงานว่าสารนี้เตรียมได้ง่ายเพียงขั้นตอนเดียวและสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Cu(II) ได้ดี



รูปที่ 2 โครงสร้างของ Ethyl 2-benzothiazolylacetate

ตามหลักการ Hard-Soft Acid Base [9-10] สารนี้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะกลุ่ม "borderline" และ "soft" ได้ ซึ่งได้แก่ Fe(II) Co(II) Ni(II) Cu(II) Zn(II) Pb(II) Mn(II) Cd(II) และ Hg(II) โดยความจำเพาะเจาะจงยังไม่สามารถทำนายได้ต้องทำการศึกษาวิจัยต่อไป

ดังนั้นวัตถุประสงค์ของโครงการสรุปได้ดังนี้

1. เพื่อสังเคราะห์พอลิไสตรีนไดไวนิลเบนซีนเรซินให้มีหมู่ฟังก์ชันเอไมด์ (amide) และเบนโซไทเอโซล (benzothiazole) เป็นองค์ประกอบ
2. เพื่อศึกษาการสกัดไอออนของโลหะที่เป็นพิษด้วยวัฏภาคของแข็ง
3. เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำดีเลตเรซินที่สังเคราะห์ได้มาประยุกต์ใช้ในการแยกไอออนของโลหะที่เป็นพิษจากน้ำเสียสังเคราะห์ และน้ำเสียจริงจากโรงงาน

บทที่ 2

วิธีการวิจัย

วิธีดำเนินการวิจัย แบ่งออกเป็น 3 ตอนคือ 1) การสังเคราะห์ ethyl 2-benzothiazolylacetate (BA) 2) การสังเคราะห์ benzothiazole based chelating resin และ 3) การศึกษาการสกัดไอออนของโลหะ

2.1 การสังเคราะห์ ethyl 2-benzothiazolylacetate

ชั่ง ethylcyanoacetate หนัก 6.00 กรัม ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 250 mL และเติม 2-aminothiophenol หนัก 6.63 กรัม ผสมให้เข้ากันและนำไปให้ความร้อนบนอ่างน้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้ มีลักษณะเป็นน้ำมันสีเหลืองใส (94 % yield) นำสารผลิตภัณฑ์ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H NMR}$

2.2 การสังเคราะห์ benzothiazole based chelating resin

ชั่ง PS-DVB 10 กรัมใส่ในขวดรูปกรวย เติม 4 M HCl 15 mL คนด้วยเครื่องกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 12 ชั่วโมง กรองและล้าง PS-DVB ที่ได้ด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายเป็นกลาง จากนั้นล้างด้วยเอทานอล กรอง และทำให้แห้งแล้วทำการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันด้วยปฏิกิริยาต่อไปนี้

ขั้นที่ 1 ปฏิกิริยาไนเตรชัน

เติมสารละลายผสมของกรดไนตริกเข้มข้น 20 mL กับกรดซัลฟูริกเข้มข้น 50 mL ลงใน PS-DVB ที่เตรียมไว้ นำไปคนด้วยเครื่องกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ 60°C บนกระเบื้องทราย เทของผสมลงในน้ำเย็น กรอง ล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งปราศจากกรด ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค IR เรียกผลิตภัณฑ์ที่ได้ว่า PS-DVB-NO₂

ขั้นที่ 2 ปฏิกิริยารีดักชัน

เติม SnCl₂ 40 กรัมในสารละลายผสมของกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 45 mL กับเอทานอล 50 mL เติมลงในขวดรูปกรวยที่มี PS-DVB-NO₂ จากนั้นรีฟลักซ์เป็นเวลา 12 ชม. ที่ 90°C จะได้อะมิโนโพลิเมอร์ กรองล้างด้วยน้ำกลั่นและ 2 M NaOH จะได้อะมิโนโพลิเมอร์อิสระ ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค IR เรียกผลิตภัณฑ์ที่ได้ว่า PS-DVB-NH₂

ขั้นที่ 3 ปฏิกริยาอะมิเดชัน

ชั่ง Ethyl 2-benzothiazolylacetate 2.6 กรัม ใส่ในอะมิโนโพลิเมอร์อิสระ เดิมโทลูอีน 15 mL นำไปรีฟลักซ์ที่ 100°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง กรองและล้างด้วยน้ำกลั่น ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค IR เรียกผลิตภัณฑ์ที่ได้ว่า BA-PS-DVB

2.3 การศึกษาการสกัดไอออนของโลหะ

2.3.1 ศึกษาผลของ pH ต่อการสกัด

1. บีบอัดสารละลายโลหะทองแดงมาตรฐาน 1000 mg/L 0.05 mL ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 50 mL เติม 1% HNO₃ 40 mL คนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก นำสารละลายมาวัดด้วย pH meter ค่อยๆเติม สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1% เพื่อปรับ pH ให้ได้ pH 2 ถ่ายสารละลายลงในขวดวัดปริมาตรปรับปริมาตรเป็น 50 mL ด้วยน้ำปราศจากไอออน ได้สารละลายโลหะทองแดงมีความเข้มข้นเป็น 1 mg/L

2. เตรียมสารละลายโลหะทองแดงมีความเข้มข้นเป็น 1 mg/L ที่ pH 3, 4, 5, 6, 7 และ 8 ในทำนองเดียวกับที่ pH 2

3. แบ่งสารละลาย pH ที่เตรียมไว้ 7 ขวด เป็นขวดละ 2 ชุด โดยชุดที่ 1 เป็นชุดเริ่มต้นก่อนการสกัด (ชุดควบคุม) ชุดที่ 2 เป็นชุดหลังการสกัด บีบอัดสารละลายโลหะที่เตรียมชุดที่ 2 มา 5 mL ในขวดสกัด เติม BA-PS-DVB 0.1 กรัม ลงในขวดสกัด นำขวดสกัดไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าเป็นเวลา 20 ชั่วโมง ที่ 25 °C

4. จากนั้นแยกสารละลายออกจากเม็ดโพลิเมอร์ นำสารละลายไปทำให้ pH ≤ 2 ด้วยกรดไนตริกเข้มข้น แล้วหาปริมาณของโลหะทองแดงด้วยเทคนิค FAAS

5. ทำการทดลองตามข้อ 1-4 โดยใช้สารละลายโลหะแคดเมียมเข้มข้น 1 mg/L และสารละลายตะกั่วเข้มข้น 5 mg/L

2.3.2 ศึกษาเวลาที่ใช้ในการสกัด

ทำการทดลองเหมือนข้อ 2.3.1 โดยเลือกค่า pH ที่ให้การสกัดโลหะแต่ละชนิดสูงที่สุด และทำการสกัดที่เวลาแตกต่างกันตั้งแต่ 5-60 นาที

2.3.3 ศึกษาการชะโลหะออกจาก BA-PS-DVB

นำเม็ด BA-PS-DVB ที่ใช้ในการสกัดสารละลายโลหะจากการสกัดในข้อ 2.3.1 ใส่ในขวดสกัด เติมสารละลาย 0.1-2 M HNO₃ หรือ HCl 5 mL นำขวดสกัดไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าเป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่ 25°C จากนั้นแยกสารละลายออกจากเม็ดโพลิเมอร์ นำสารละลายไปหาปริมาณของโลหะทองแดงด้วยเครื่อง FAAS ทำการทดลองซ้ำ 3 ชุดการทดลอง

2.3.4 ศึกษาความจุการดูดซับ

ทำการทดลองเหมือนข้อ 2.3.1 โดยเลือกค่า pH ที่ให้การสกัดโลหะแต่ละชนิดสูงที่สุด และทำการสกัดที่เวลา 20 นาที ควบคุมอุณหภูมิที่ 25°C โดยใช้สารละลายโลหะที่ความเข้มข้นเริ่มต้นแตกต่างกัน ตั้งแต่ 1-5 mg/L สำหรับโลหะ Cd และ Cu และตั้งแต่ 5-9 mg/L สำหรับโลหะ Pb

2.3.5 ศึกษาผลของไอออนชนิดอื่น

เตรียมสารละลายของโลหะแคดเมียมและทองแดงเข้มข้น 1 mg/L ซึ่งในสารละลายนี้ประกอบด้วย NaSO_4 , KNO_3 และ CaCl_2 ชนิดละ 1 g/L และ pH ของสารละลายอยู่ระหว่าง 6-7 นำสารละลายนี้มา 10 mL ผสมกับเรซิน 0.2 กรัม นำขวดสกัดไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าเป็นเวลา 20 นาที ที่ 25°C จากนั้นแยกสารละลายออกจากเรซิน นำสารละลายไปหาปริมาณของโลหะด้วยเครื่อง FAAS ทำการทดลองซ้ำ 3 ชุดการทดลอง

ทำการทดลองเหมือนข้างต้น แต่ใช้สารละลายโลหะตะกั่วเข้มข้น 5 mg/L ซึ่งประกอบด้วย $\text{Ca(NO}_3)_2$, NaNO_3 และ KNO_3 ชนิดละ 1 g/L และ pH ของสารละลายอยู่ระหว่าง 5-6

2.3.6 การสกัดโลหะจากน้ำเสีย

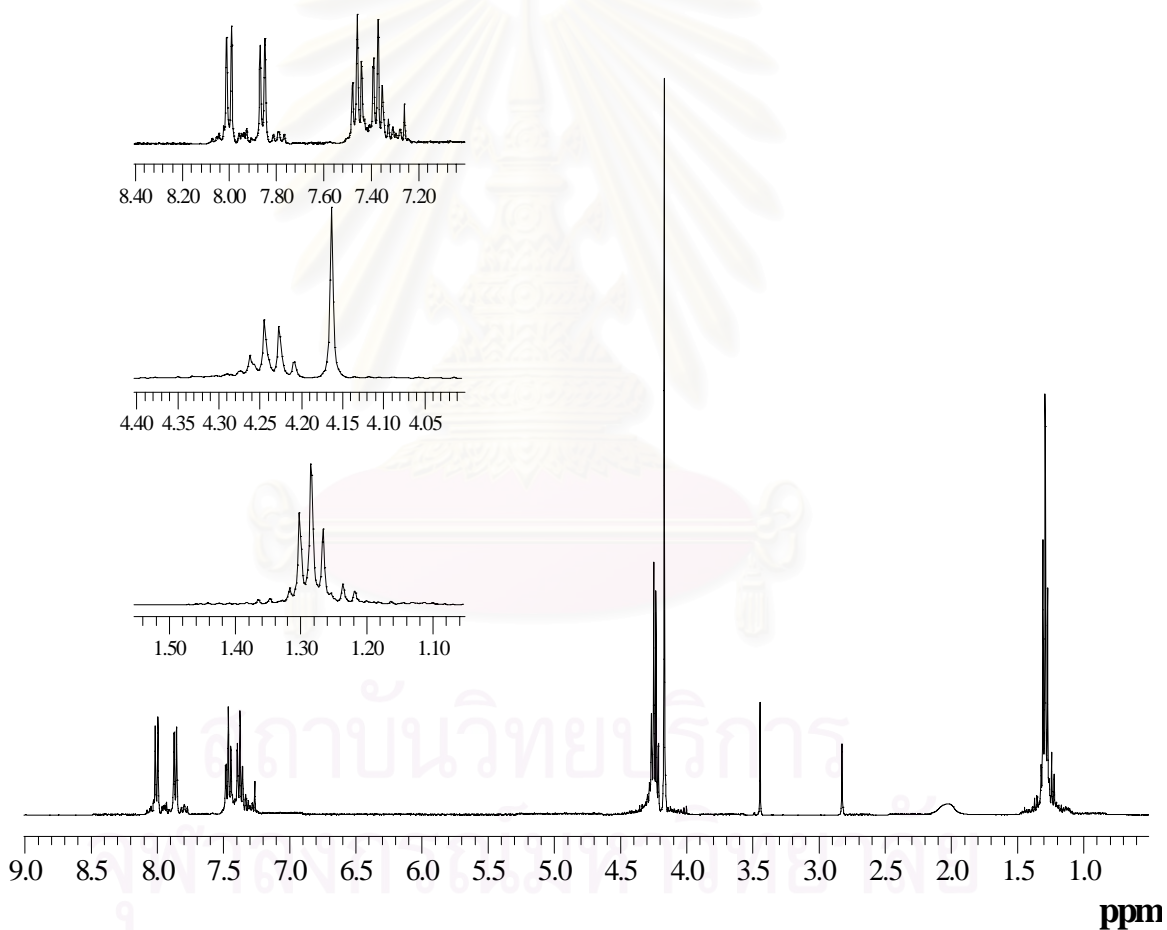
นำน้ำเสียจริงมาปรับ pH ให้มีค่าประมาณ 7 ด้วย KOH ตั้งทิ้งไว้ให้ตกตะกอน นำเฉพาะส่วนใสมาทำการทดลอง โดยบีบน้ำเสียใส่ในขวดสกัด 4 ขวด ๆ ละ 10 mL ขวดที่ 1 เป็นชุดควบคุม ขวดที่ 2-4 เติมเรซินหนัก 0.3 กรัม กวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 20 นาที แยกเรซินออก และนำสารละลายทั้ง 4 ขวด ไปปรับ pH ด้วยกรดไนตริกให้มี pH ต่ำกว่า 2 และนำไปวัดหาปริมาณ Cd Cu และ Pb ด้วยเครื่อง FAAS

บทที่ 3

ผลการวิจัย

3.1 การสังเคราะห์ ethyl 2-benzothiazolylacetate

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ มีลักษณะเป็นน้ำมันสีเหลืองใส (94 % yield) นำสารผลิตภัณฑ์ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค NMR ได้ผลดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ BA

3.2 การสังเคราะห์ benzothiazole based chelating resin

ผลการเปลี่ยนแปลงของ PS-DVB เมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาต่างๆ แสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ผลการเปลี่ยนแปลงของ PS-DVB เมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาต่างๆ

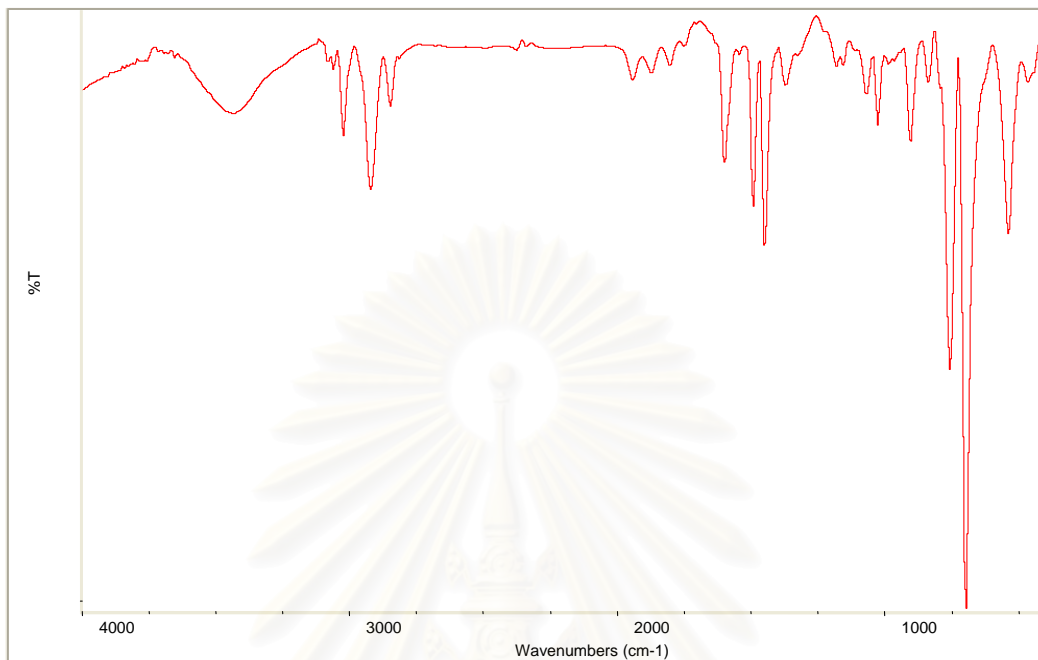
ปฏิกิริยา	ผลการสังเกต
nitration	เม็ดโพลีเมอร์เปลี่ยนจากสีขาวใสเป็นสีเหลือง
reduction	เม็ดโพลีเมอร์เปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีน้ำตาล
amidation	เม็ดโพลีเมอร์เปลี่ยนจากสีน้ำตาลเป็นสีน้ำตาลเข้ม

ทำการวิเคราะห์คีเลตติ้งเรซินด้วยวิธี Elemental Analysis ได้ผลดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ปริมาณ C H และ N ในคีเลตติ้งเรซินจากการวิเคราะห์ด้วยวิธี Elemental Analysis

Sample	C (%)	H (%)	N (%)
PS-DVB	92.5	7.48	-
NO ₂ -PS-DVB	70.3	6.62	6.20
NH ₂ -PS-DVB	65.3	5.98	6.41
BA-PS-DVB	74.4	6.44	5.71

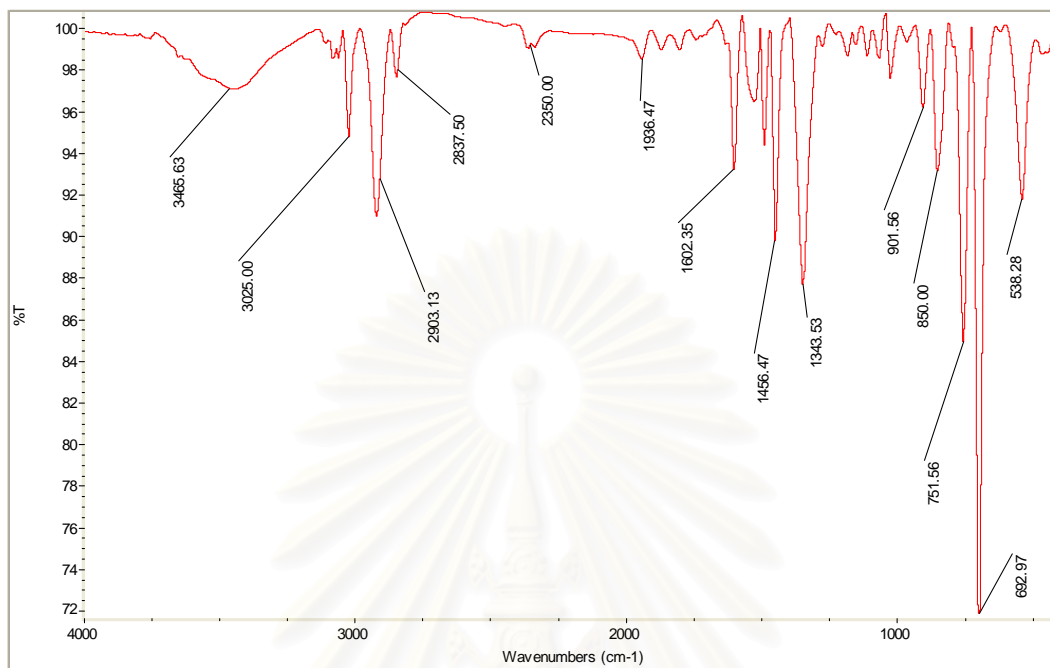
การวิเคราะห์คีเลตติ้งเรซินด้วยวิธี FTIR ได้ IR spectrum ของเรซินเมื่อทำปฏิกิริยาต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4-7



รูปที่ 4 IR spectrum ของ PS-DVB



รูปที่ 5 IR spectrumของโพลิสไตรีนไดไวนิลเบนซีนเมื่อทำปฏิกิริยาไนเตรชัน (NO_2 -PS-DVB)



รูปที่ 6 IR spectrum ของโพลิสไตรีนไดไวโนลเบนซีนเมื่อทำปฏิกิริยาแอมมีเนชัน (NH₂-PS-DVB)



รูปที่ 7 IR spectrum ของโพลิสไตรีนไดไวโนลเบนซีนเมื่อทำการดัดแปรด้วย BA (BA-PS-DVB)

3.3 การศึกษาการสกัดไอออนของโลหะ

3.3.1 ศึกษาผลของ pH ต่อการสกัด

ประสิทธิภาพการสกัดคำนวณได้จากสมการ

$$\%E = ((C_0 - C_{eq}) / C_0) * 100 \quad (3.1)$$

เมื่อ C_0 = ความเข้มข้นของสารละลายโลหะทองแดงชุดควบคุมที่อ่านได้จากการเทียบกราฟมาตรฐาน

C_{eq} = ความเข้มข้นของสารละลายโลหะทองแดงในน้ำหลังผ่านการสกัดที่อ่านได้จากการเทียบกราฟมาตรฐาน

ผลการสกัดโลหะที่ pH ต่างๆ แสดงดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ประสิทธิภาพการสกัดของ BA-PS-DVB ที่ pH ต่างๆ (n=3, เวลาในการสกัด 20 ชั่วโมง)

pH	Cd		Cu		Pb	
	%E	SD	%E	SD	%E	SD
2	0.6	1.0	1.2	0	3.9	1.7
3	1.1	1.0	1.2	0	10.0	1.7
4	2.0	2.7	9.0	0.0	14.2	0.0
5	5.9	2.2	8.2	1.8	23.3	2.1
6	38.8	3.5	26.7	3.1	62.3	2.2
7	61.4	3.3	47.0	3.8	na	na
8	57.2	5.6	48.9	6.8	na	na

na = not available

3.3.2 ศึกษาเวลาที่ใช้ในการสกัด

ผลการสกัดโลหะที่เวลาต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ความจุการดูดซับที่เวลาต่างๆ (n=3)

Time(min)	Cd (pH = 7.0)		Cu (pH = 8.0)		Pb (pH = 6.0)	
	ug/g	SD	ug/g	SD	ug/g	SD
5	16.5	1.4	11.7	2.2	151.9	8.4
10	21.6	1.4	12.7	1.4	156.9	8.5
20	22.3	0.2	19.8	1.4	181.3	8.4
30	23.4	1.6	14.1	3.7	186.0	8.6
40	23.3	1.9	13.6	2.2	200.5	8.4
50	22.2	2.9	14.1	1.4	205.6	0.4
60	26.7	2.9	14.5	3.2	205.4	14.6

3.3.3 ศึกษาการชะโลหะออกจาก BA-PS-DVB

ประสิทธิภาพในการชะโลหะออกจาก BA-PS-DVB ด้วยสารละลายกรด แสดงดังตารางที่ 5

ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 5 ประสิทธิภาพการชะ (% S) โลหะออกจาก BA-PS-DVB คำนวณได้จากสมการ

$$\% S = ((C_S * V_S) / (C_0 - C_{eq}) * V_E) * 100 \quad (3.2)$$

- เมื่อ
- C_0 = ความเข้มข้นของสารละลายโลหะชุดควบคุมที่อ่านได้จากการเทียบกราฟมาตรฐาน
 - C_{eq} = ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหลังผ่านการสกัดที่อ่านได้จากการเทียบกราฟมาตรฐาน
 - C_S = ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหลังผ่านการชะด้วยสารละลายกรดในทริกที่อ่านได้จากการเทียบกราฟมาตรฐาน
 - V_E = ปริมาตรสารละลายโลหะที่ใช้ก่อนการสกัด
 - V_S = ปริมาตรสารละลายกรดในทริกที่ใช้สกัด

ตารางที่ 5 ประสิทธิภาพในการชะโลหะออกจาก BA-PS-DVB (n=3)

HNO ₃ (M)	Cd		Cu		Pb	
	%S	SD	%S	SD	%S	SD
0.1	76.4	4.8	90.2	0.6	86.2	3.3
0.5	75.9	3.2	91.0	0.8	80.2	3.9
1.0	74.2	2.4	95.4	3.2	82.3	6.5
1.5	75.6	3.8	94.2	3.5	75.0	1.7
2.0	80.8	2.0	93.8	1.4	75.5	1.5
HCl(M)						
0.1	18.8	1.5	54.6	3.1	na	na
0.5	16.2	1.9	53.3	3.0	na	na
1.0	22.5	2.0	53.2	1.2	na	na

na = not available

3.3.4 ศึกษาความจุการดูดซับ

ผลการศึกษาความจุการดูดซับ แสดงดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ความเข้มข้นของสารละลายโลหะเริ่มต้น (C_0) และความเข้มข้นของสารละลายโลหะที่สมดุล (C)

Metals	C_0 , mg/L	C , mg/L
Cd	1.0	0.3
	1.9	1.2
	2.9	2.2
	3.9	3.1
	4.9	3.9
Cu	1.0	0.2
	2.0	0.8
	3.1	1.5
	4.2	2.9
	5.1	3.8
Pb	5.0	1.1
	6.0	2.1
	7.0	3.2
	8.0	3.8
	9.0	6.6

3.3.5 ศึกษาผลของไอออนชนิดอื่น

ผลการศึกษาผลของไอออนอื่นต่อประสิทธิภาพการสกัด แสดงดังตารางที่ 7

ตารางที่ 7 ประสิทธิภาพการสกัดโลหะในสารละลายที่ไม่มีไอออนอื่นและสารละลายที่มีไอออนอื่นร่วมด้วย (n=3)

Metal	Without other ions				With other ions			
	%E	SD	ug/g	SD	%E	SD	ug/g	SD
Cd	38.8	3.5	18.9	1.7	7.5	3.8	4.0	2.0
Cu	98.0	0.0	10.7	3.1	52.4	1.4	27.6	0.8
Pb	62.3	2.2	120.0	4.1	94.3	4.4	227.2	10.2

3.3.6 การสกัดโลหะจากน้ำเสีย

สำรวจลักษณะทางกายภาพของน้ำเสียจริง พบว่า เป็นของเหลวใส สีชมพูอ่อนๆ มีกลิ่นฉุนมาก วัดค่า pH ได้ประมาณ 0.9 ปริมาณของแข็งที่ละลายทั้งหมด (Total Dissolved Solid, TDS) เท่ากับ 44 g/L จึงนำมาปรับ pH ด้วย KOH จนน้ำเสียมี pH ประมาณ 7 พบว่าเกิดตะกอนสีเทาขึ้น สารละลายเปลี่ยนเป็นสีเหลืองอ่อนๆ นำส่วนใสไปทำการทดลองสกัดโลหะด้วยเรซิน ได้ผลการทดลองดังตารางที่ 8

ตารางที่ 8 ปริมาณโลหะในน้ำเสีย

Metal	ความเข้มข้น (mg/L)	
	ก่อนสกัด	หลังสกัด ^a
Cd	0.6±0.0	0.4±0.0
Cu	4.6±0.1	3.0±0.1
Pb	2.7±0.1	1.1±0.2

^a ค่าเฉลี่ย±SD (n=3)

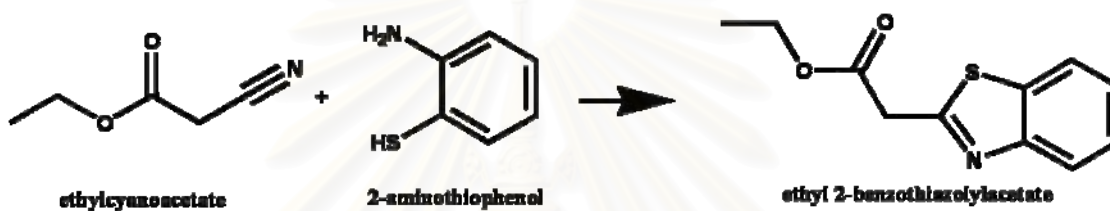
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

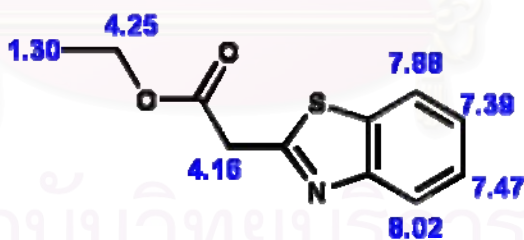
การอภิปรายผลและข้อสรุป

4.1 การสังเคราะห์ ethyl 2-benzothiazolylacetate

การสังเคราะห์ ethyl 2-benzothiazolylacetate เป็นดังสมการด้านล่าง



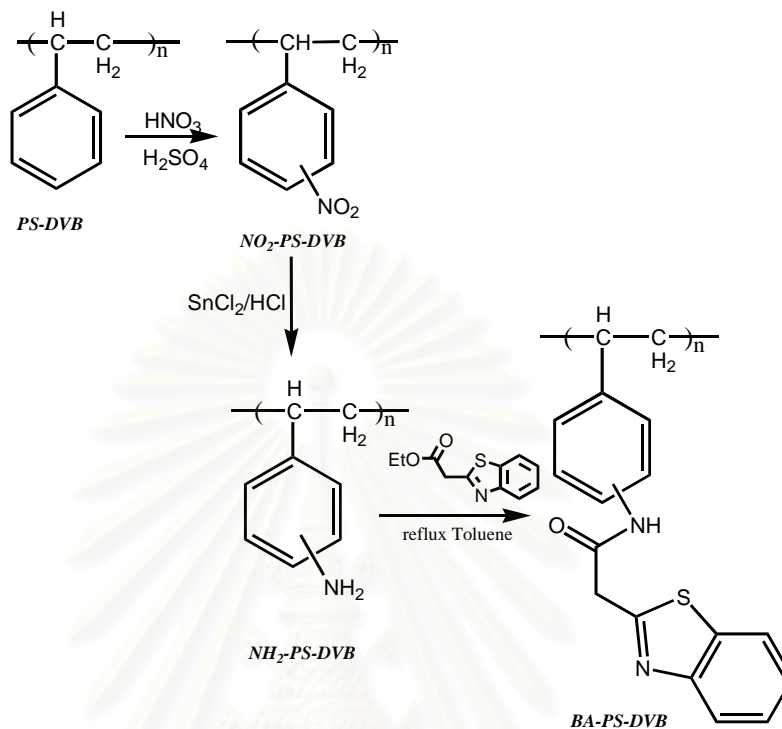
จากรูปที่ 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3 , 400 MHz.) ของ BA สรุปค่า chemical shifts ได้ดังนี้ δ 8.02(d, 1H, J (Hz) = 8), 7.88 (d, 1H, J (Hz) = 8), 7.47 (t, 1H, J (Hz) = 8), 7.39 (t, 1H, J (Hz) = 8), 4.25 (q, 2H, J (Hz) = 7.2), 4.16 (s, 2H), 1.30 (t, 3H, J (Hz) = 7.2) ซึ่งสอดคล้องกับค่า chemical shifts ของโปรตอนต่างๆ แสดงดังรูปที่ 8



รูปที่ 8 โครงสร้างของ BA และ ค่า chemical shifts จาก $^1\text{H-NMR}$

4.2 การสังเคราะห์ benzothiazole based chelating resin

แนวทางการสังเคราะห์คีเลติงเรซิน แสดงดังแผนภาพที่ 1



แผนภาพที่ 1 แนวทางการสังเคราะห์คีเลตติ้งเรซิน

ทำการวิเคราะห์คีเลตติ้งเรซินด้วยวิธี Elemental Analysis ได้ผลดังตารางที่ 2 และ ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR สรุปได้ดังตารางที่ 9

จากตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์ปริมาณ %C %H และ %N ในคีเลตติ้งเรซินจากการวิเคราะห์ด้วยวิธี Elemental Analysis พบว่า PS-DVB ไม่พบ N แต่เมื่อทำปฏิกิริยา nitration เรซิน NO_2 -PS-DVB มีปริมาณ %N เพิ่มขึ้น และเมื่อทำปฏิกิริยา amination ได้เรซิน NH_2 -PS-DVB ซึ่งมีปริมาณ %N เพิ่มขึ้นอีก แสดงว่าเรซินที่สังเคราะห์ได้เกิดปฏิกิริยาดังกล่าว ส่วนเรซิน BA-PS-DVB ปริมาณ %N ลดลง แสดงว่าลิแกนด์ BA สามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้ ซึ่งผลการทดลองนี้สามารถยืนยันได้ด้วยเทคนิค FTIR ซึ่งจะได้กล่าวในหัวข้อถัดไป

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 9 แสดงค่า wave numbers (cm^{-1}) ของเรซินต่างๆ ที่สังเคราะห์ได้

เรซิน	หมู่ฟังก์ชัน	wave numbers; cm^{-1}	ลักษณะพีก
PS-DVB	C=C bending	1597-1447	m
NO ₂ -PS-DVB	C=C bending	1602-1338	m
	C-NO ₂ bending, nitro compound	1522 และ 1338	s
	C-N bending aliphatic	1220-1020	w
NH ₂ -PS-DVB	C-N bending, C=C	1602	w
BA-PS-DVB	C=C, 1 ^o amide, N-H bending	1602	m
	C-S stretching	1343 และ 1183	s, w
	C-H bending disubstitution	840	s
	mono-substituted amide	1508, 1602, 3250-3500	m

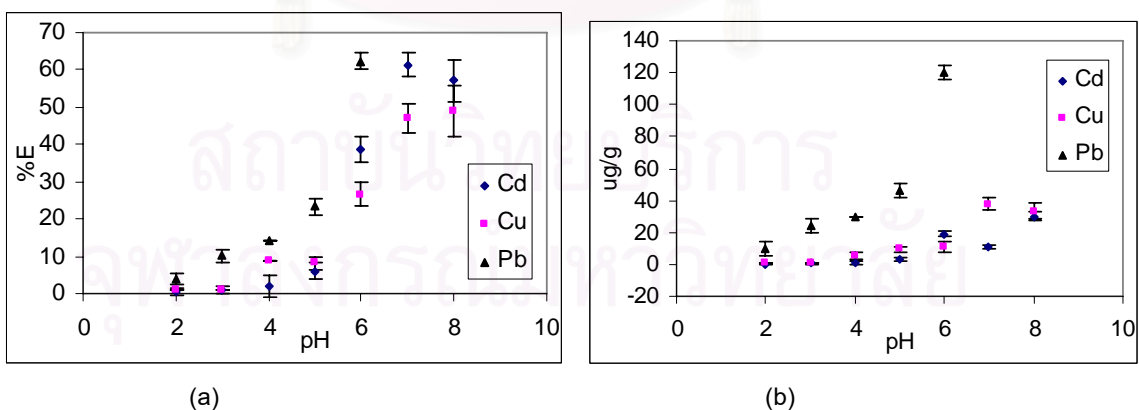
หมายเหตุ เมื่อ w=weak, m=medium และ s=strong

จากตารางที่ 9 พบว่า IR bands ของสารแต่ละชนิดสอดคล้องกับการสังเคราะห์ตามแผนภาพที่ 1

4.3 การศึกษาการสกัดไอออนของโลหะ

4.3.1 ศึกษาผลของ pH ต่อการสกัด

ผลการทดลองศึกษาผลของ pH ต่อการสกัดโลหะ Cd Cu และ Pb แสดงดังรูปที่ 9



รูปที่ 9 ผลของ pH ต่อการสกัดโลหะ Cd Cu และ Pb (a) เปอร์เซ็นต์การสกัด (b) ความจุการดูดซับเป็น $\mu\text{g/g}$

จากรูปที่ 9 จะเห็นว่าเมื่อ pH ของสารละลายโลหะทั้ง 3 ชนิดเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพการสกัดโลหะจะเพิ่มขึ้น ซึ่งพบว่าเมื่อ pH ของสารละลายน้อยกว่า 3 (สารละลายมีความเป็นกรดมาก) การสกัดเกิดขึ้นได้น้อย ซึ่งก็

สอดคล้องกับสมมติฐานที่ว่าอะตอมไนโตรเจนบน BA-PS-DVB สามารถถูกโปรโตเนตได้ เนื่องจากอะตอมไนโตรเจนยังคงมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเหลืออยู่และประสิทธิภาพการสกัดจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเมื่อ pH เพิ่มขึ้น เนื่องจากความเข้มข้นของโปรตอนในสารละลายลดลง ทำให้อะตอมไนโตรเจนบน BA-PS-DVB ส่วนหนึ่งที่ไม่ถูกโปรโตเนตสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะได้ และในสภาวะที่เป็นกลาง ประสิทธิภาพการสกัดจะมีค่าสูง เนื่องจากในสารละลายมีความเข้มข้นของโปรตอนน้อยมากหรืออาจกล่าวได้ว่า BA-PS-DVB อยู่ในรูปที่เป็นกลาง จึงสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะซึ่งมีประจุบวกได้

จากรูปที่ 9(b) ความจุการดูดซับเป็น $\mu\text{g/g}$ คำนวณได้จากสมการ

$$\text{ความจุการดูดซับ} = \frac{\text{ปริมาณโลหะที่ถูกดูดซับบนเรซิน} (\mu\text{g})}{\text{น้ำหนักเรซิน} (\text{g})} \quad (4.1)$$

พบว่าเรซินสามารถดูดซับโลหะ Pb ได้ถึง $120 \mu\text{g/g}$ ซึ่งสูงกว่าโลหะชนิดอื่น pH ที่เหมาะสมสำหรับการสกัดโลหะ Cd Cu และ Pb คือ 7.0 8.0 และ 6.0 ตามลำดับ ความจุการดูดซับของ Cd ต่ำกว่าของ Cu เนื่องจากความเข้มข้นเริ่มต้นที่ใช้สำหรับ Cd เท่ากับ 1 mg/L แต่ของ Cu เท่ากับ 5 mg/L ในขณะที่ถ้าพิจารณาเปอร์เซ็นต์การสกัดสำหรับ Cd จะสูงกว่า Cu (ดูสมการ 3.2)

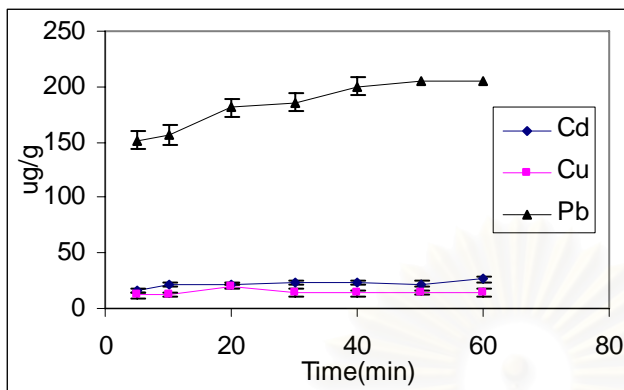
การสกัดไอออนของโลหะ Cd และ Cu ได้เปอร์เซ็นต์การสกัดค่อนข้างคงที่ช่วง pH 7-8 ซึ่งเป็นไปตามความคาดหมาย การสกัดขึ้นกับ pH ของสารละลาย ในข้อเสนอดังกล่าวได้เสนอการสกัดที่ pH 1-12 แต่จากการทดลองได้ทำเพียง pH 2-8 ซึ่งผลที่ได้ เพียงพอที่จะสรุปแล้ว โดยยังไม่ได้ทำการสกัดที่ pH มากกว่า 8 สำหรับ การสกัดโลหะ Pb ทำการศึกษาช่วง pH 2-6 ให้ค่าความจุของการดูดซับสูงกว่าโลหะชนิดอื่น การทดลองที่ pH สูงกว่า 6 ไม่ได้ทำการทดลองเนื่องจากเกิดปัญหาการตกตะกอนของโลหะ Pb ซึ่งไม่สามารถศึกษาการดูดซับได้

4.3.2 ศึกษาเวลาที่ใช้ในการสกัด

ผลการทดลองศึกษาผลของเวลาต่อการสกัดโลหะ Cd Cu และ Pb แสดงดังรูปที่ 10

จากรูปที่ 10 แสดงอัตราเร็วของการดูดซับของโลหะทั้ง 3 ชนิด พบว่าที่เวลา 20 นาที ความจุการดูดซับของโลหะ Cd และ Cu เริ่มคงที่ แสดงให้เห็นว่าการดูดซับเริ่มเข้าสู่สมดุล ส่วนโลหะ Pb ความจุการดูดซับเพิ่มขึ้นเล็กน้อยหลังจากเวลา 20 นาที จนค่อนข้างคงที่เมื่อเวลา 40 นาที

ในการศึกษาเวลาที่ใช้ในการสกัด ยิ่งเวลาในการสัมผัสมาก ทำให้การดูดซับเกิดได้มาก ความจุการดูดซับเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อเวลาเพิ่มจาก 40 นาที เป็น 1 ชั่วโมง ความจุการดูดซับมิได้เพิ่มมากขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ จึงมิได้ทำการทดลองด้วยเวลาการสกัดที่ยาวนานกว่านี้

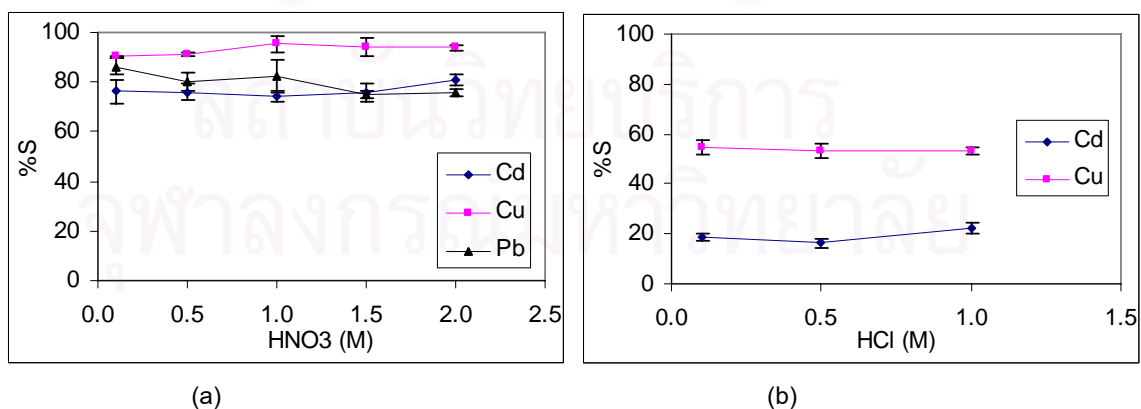


รูปที่ 10 ผลของเวลาต่อการสกัดโลหะ Cd Cu และ Pb

4.3.3 ศึกษาการชะโลหะออกจาก BA-PS-DVB

เลือก pH ที่เหมาะสมมาสกัดโลหะต่างๆ จากผลการศึกษาข้อ 4.3.1 และศึกษาการชะโลหะทองแดง โดยใช้สารละลาย HNO_3 ความเข้มข้น 0.1-2.0 M และ HCl ความเข้มข้น 0.1-1.0 เป็นตัวชะ สารละลายทุกชนิดมี pH ต่ำกว่า 2 ซึ่งความเป็นกรดมาก ทำให้พันธะของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์กับโลหะหลุดออกจากกัน เนื่องจากลิแกนด์ถูกโปรโตเนต ทำให้ความสามารถในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะลดลง เมื่อดูรูปที่ 11 %S ของโลหะทั้ง 3 ชนิดเมื่อถูกชะด้วยสารละลาย HNO_3 มีค่าใกล้เคียงและมากกว่า 80% แสดงว่าโลหะต่างๆ สามารถถูกชะออกมาได้ด้วยสารละลาย HNO_3 ได้ดีกว่าสารละลายกรด HCl

เมื่อพิจารณารูปที่ 11(a) ความเข้มข้นของกรดมีผลกระทบเพียงเล็กน้อยต่อเปอร์เซ็นต์การสกัด สำหรับโลหะ Cu เมื่อใช้กรด HNO_3 เข้มข้นมากกว่า 1.0 M สามารถสกัดโลหะออกมาได้เกือบ 100% การชะโลหะ Pb จะลดต่ำลงเมื่อใช้สารละลายกรดเข้มข้นมากขึ้น ส่วนการชะโลหะ Cd พบว่า ความเข้มข้นของกรดไม่มีผลต่อการชะ



รูปที่ 11 ผลของชนิดและความเข้มข้นของตัวชะต่อการชะโลหะ Cd Cu และ Pb (a) กรด HNO_3 (b) กรด HCl

สำหรับการชะโลหะ Pb ด้วยสารละลายกรด HCl ไม่ได้ทำการศึกษาเนื่องจากเกิดการตกตะกอน $PbCl_2$ ในสารละลาย และส่งผลต่อการตรวจวัดด้วยเทคนิค FAAS

4.3.4 ศึกษาความจุการดูดซับ

จากผลการทดลองการศึกษาความจุการดูดซับจากตารางที่ 6 ทำการพลอตกราฟโดยใช้สมการการดูดซับของ Langmuir แสดงดังนี้

$$\frac{C}{N_f} = \frac{1}{kN_0} + \frac{C}{N_0}$$

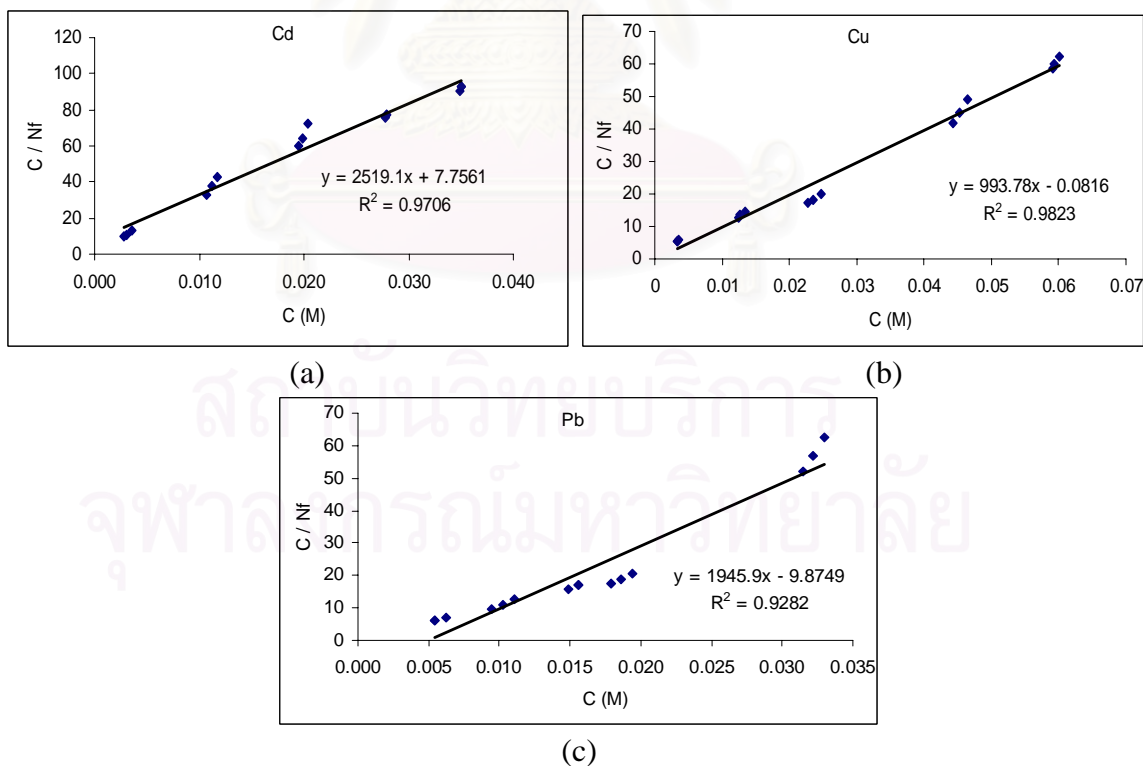
เมื่อ C คือ ความเข้มข้นของโลหะที่สมดุล หน่วยเป็นโมลาร์

N_f คือ ปริมาณโลหะที่ถูกดูดซับบนเรซินที่สมดุล

N_0 คือ ค่าคงที่แสดงถึงความจุการดูดซับ

k คือ ค่าคงที่ที่เกี่ยวข้องกับพลังงานของการดูดซับ

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง C/N_f กับ C จะได้ Langmuir adsorption isotherm เป็นกราฟเส้นตรงดังรูปที่ 12

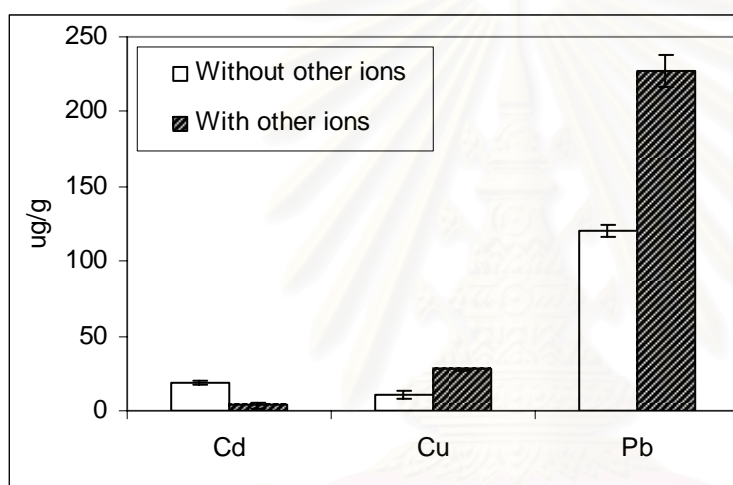


รูปที่ 12 Adsorption isotherm ของ (a) Cd, (b) Cu, และ (c) Pb

ค่า correlation coefficient (R^2) ของโลหะ Cd, Cu, และ Pb เท่ากับ 0.9706, 0.9823, และ 0.9282 ตามลำดับ จากกราฟหาค่าความจุการดูดซับของโลหะ Cd, Cu, และ Pb ได้เท่ากับ 44.62, 63.90, and 106.48 mg/g

4.3.5 ศึกษาผลของไอออนชนิดอื่น

ผลของเกลือ NaSO_4 , KNO_3 , CaCl_2 , $\text{Ca(NO}_3)_2$ and NaNO_3 ที่ความเข้มข้น 1 g/L ต่อการดูดซับโลหะ ทั้ง 3 ชนิด แสดงดังรูปที่ 13



รูปที่ 13 ผลของไอออนอื่นต่อการสกัดโลหะ

จากรูปที่ 12 พบว่าไอออนอื่น ส่งผลต่อการสกัดโลหะทุกชนิด โดยที่ไอออนเหล่านี้ ทำให้การสกัด Cd ลดลง และช่วยทำให้การสกัดโลหะ Cu และ Pb ดีขึ้น เมื่อพิจารณาจากหลักการ Hard Soft Acid Base พบว่าสามารถแบ่งไอออนออกเป็น 2 กลุ่ม คือไอออน Cd^{2+} เป็น soft acid ion ส่วน Cu^{2+} และ Pb^{2+} เป็นกลุ่ม borderline acid ions ซึ่งกลุ่มแรกจะถูกรบกวนด้วยไอออนที่เติมลงไป ส่วนกลุ่มที่ 2 จะไม่ถูกรบกวนแต่กลับช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการสกัด ปรากฏการณ์นี้ยังไม่สามารถสรุปและอธิบายได้ด้วยหลักการแย่งจับกับ active site ซึ่งไอออนอื่นคือ Na^+ K^+ Ca^{2+} เป็น hard acid ions แต่กลับรบกวนการสกัด soft acid ion หากต้องการอธิบายผลการทดลองนี้ อาจต้องออกแบบการทดลองเพิ่มเติมโดยเฉพาะ อย่างไรก็ตามผลการทดลองนี้สามารถสรุปได้ว่าการจับของไอออนโลหะกับลิแกนด์บนเรซินที่ active site ที่แตกต่างกัน

4.3.6 การสกัดโลหะจากน้ำเสีย

จากตารางที่ 8 พบว่าเรซินที่สังเคราะห์ได้สามารถใช้สกัดโลหะจากน้ำเสียจริงได้ หากแต่ประสิทธิภาพการสกัดยังไม่เป็นที่น่าพอใจ เปอร์เซ็นต์การสกัดสำหรับโลหะ Cd Cu และ Pb ได้เท่ากับ 66 65 และ 41 ตามลำดับ เนื่องจากภาวะที่หาได้จากทดลองยังไม่สอดคล้องกับสภาพของน้ำเสียจริง กล่าวคือ ในน้ำเสียจริง มีค่า Total Dissolved Solid สูงถึง 44 g/L จากการทดลองเรื่องผลของไอออนอื่น ได้ทำการศึกษาในสารละลายที่มีค่า Total Dissolved Solid เพียง 3 g/L ซึ่งไอออนที่ละลายอยู่ในน้ำเสียจริงนั้นส่งผลต่อประสิทธิภาพการสกัดแน่นอน

4.4 ข้อสรุป

จากการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของโพลิสไตรีนไดไวนิลเบนซีนซึ่งใช้เป็นสารรองรับของแข็ง ด้วยปฏิกิริยาไนเตรชันและรีดักชัน แล้วทำปฏิกิริยาอะมิเดชันกับ Ethyl 2-benzothiazoylacetate จากการตรวจเอกลักษณ์ของโพลีเมอร์ด้วยเทคนิค Elemental Analysis และ IR spectroscopy พบว่าแต่ละขั้นตอนของการทำปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชัน และจากการศึกษาการสกัดโลหะด้วย BA-PS-DVB พบว่า pH มีส่วนสำคัญอย่างมากต่อประสิทธิภาพการสกัดโลหะ Cd Cu และ Pb โดย pH ที่เหมาะสมสำหรับการสกัด คือ 7.0 8.0 และ 6.0 ตามลำดับ เวลาเข้าสู่สมดุลเท่ากับ 20 นาที ตัวชะที่เหมาะสมคือสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 1.0 M ไอออนอื่นๆ ในสารละลายส่งผลต่อประสิทธิภาพการสกัด พฤติกรรมการดูดซับเป็นแบบ Langmuir adsorption isotherm โดยสามารถหาค่าความจุการดูดซับสำหรับโลหะ Cd Cu และ Pb ได้เท่ากับ เท่ากับ 44.62, 63.90 และ 106.48 mg/g ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับเรซินที่มีรายงานไว้ ได้ดังตารางที่ 10 พบว่าเรซินที่สังเคราะห์ได้มีประสิทธิภาพดีกว่าเรซินที่มีรายงานไว้มาก

ตารางที่ 10 การเปรียบเทียบความจุการดูดซับของเรซินซึ่งมีรายงานไว้ กับเรซินที่สังเคราะห์ได้

ชนิดลิแกนด์	ความจุการดูดซับ, mg/g		
	Cd	Cu	Pb
Aminophenol [26]	3.42	3.37	3.32
2-(methylthio)aniline [27]	23.52	8.77	na
Ethyl 2-benzothiazoylacetate	44.62	63.90	106.48

เมื่อทดลองนำเรซินที่สังเคราะห์ได้ไปใช้สกัดโลหะจากน้ำเสียจริง พบว่าสามารถใช้สกัดได้ โดยมีเปอร์เซ็นต์การสกัดสำหรับโลหะ Cd Cu และ Pb ได้เท่ากับ 66 65 และ 41 ตามลำดับ

4.5 ข้อเสนอแนะ

- ในการใช้เรซินสกัดโลหะจากน้ำเสียจริง หากต้องการเพิ่มเปอร์เซ็นต์การสกัดก็ทำได้โดยเพิ่มปริมาณของเรซินให้มากขึ้น อย่างไรก็ตามเรซินที่สังเคราะห์ได้ก็สามารถสกัดโลหะได้บางส่วน หากต้องการนำไปประยุกต์ใช้จริง อาจแก้ไขได้โดยศึกษาการสกัดแบบคอลัมน์เพิ่มเติม เพื่อให้การสัมผัสระหว่างน้ำเสียและเรซินเพิ่มขึ้น และอาจใช้วิธีคอลัมน์แบบไหลวนกลับ ซึ่งทำให้เรซินสามารถสกัดโลหะแบบซ้ำๆ ได้
- ศึกษาผลของไอออนอื่น ที่ความเข้มข้นต่างๆ เพิ่มขึ้น จะได้ทราบข้อจำกัดของการนำเรซินไปใช้จริง
- ศึกษาความสามารถในการสกัดโลหะชนิดอื่นๆ เช่น Ni Co Zn Hg Cr เป็นต้น
- ศึกษาการนำเรซินไปใช้สกัดโลหะแบบคอลัมน์
- ศึกษาการนำเรซินไปใช้ในทางเคมีวิเคราะห์ เช่น ใช้สกัดและเพิ่มความเข้มข้นของโลหะปริมาณน้อยมาก เพื่อให้สามารถตรวจวัดโลหะในตัวอย่างได้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

1. <http://www.codexalimentarius.net> (2 June 2006)
2. <http://www.fda.gov> (2 June 2006)
3. <http://www.foodstandards.gov.au> (2 June 2006)
4. <http://www.foodstandards.gov.uk> (2 June 2006)
5. <http://www.jetro.go.jp> (2 June 2006)
6. <http://europa.eu.int/eur-lex/en/information> (2 June 2006)
7. <http://www.inspection.gc.ca> (2 June 2006)
8. Simpson, N.J.K. (2000) *Solid Phase Extraction: Principle, Techniques, and Applications*, Marcel Dekker, Inc. New York, 514 pp.
9. Camel, V. (2003) "Solid phase extraction of trace elements", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(7), 1177-1233.
10. Miessler, G.L. and Tarr, D.A. (2004) *Inorganic chemistry*, Upper Saddle River, NJ : Pearson/Prentice Hall, 706 p.
11. Saraçoglu, S. and Elçi, L. (2002) "Column solid-phase extraction with Chromosorb-102 resin and determination of trace elements in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 452(1), 77-83.
12. Isshiki, K., Yoshiki, K., Sohrin, Y., Karatani, H. and Nakayam, E. (1989) "Preconcentration of chromium(III) and chromium(VI) in sea water by complexation with quinolin-8-ol and adsorption on macroporous resin", *Analytica Chimica Acta*, 224, 55-64.
13. Tunçeli, A. and Türker, A.R. (2002) "Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water after preconcentration of its 1,5-diphenylcarbazone complex on amberlite XAD-16 resin and determination by FAAS", *Talanta*, 57(6), 1199-1204.
14. Howard, A. G. and Arbab-Zavar, M. H. (1979) "The preconcentration of mercury and methylmercury on dithizone-coated polystyrene beads", *Talanta*, 26(9), 895-897.
15. Yebra, M. C., Carro, N. and Moreno-Cid, A. (2002) "Optimization of a field flow pre-concentration system by experimental design for the determination of copper in sea water by flow-injection-atomic absorption spectrometry", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(1), 85-93.
16. Singh, B.N. and Maiti, B. (2006) "Separation and preconcentration of U(VI) on XAD-4 modified with 8-hydroxy quinoline", *Talanta*, 69(2), 393-396.
17. Saxena, R., Singh, A.K. and Sambi, S.S. (1994) "Synthesis of a chelating polymer matrix by immobilizing Alizarin Red-S on Amberlite XAD-2 and its application to the preconcentration of lead(II), cadmium(II), zinc(II) and nickel(II)", *Analytica Chimica Acta*, 295(1-2), 199-204.
18. Saxena, R. and Singh, A.K. (1997) "Pyrocatechol Violet immobilized Amberlite XAD-2: synthesis and metal-ion uptake properties suitable for analytical applications", *Analytica Chimica Acta*, 340(1-3), 285-290.

19. Saxena, R., Singh, A.K. and Rathore D.P.S. (1995) "Salicyclic acid functionalised polystyrene sorbent Amberlite XAD-2. Synthesis and applications as a preconcentrator in the determination of zinc(II) and lead(II) by using atomic absorption spectrometry", *The Analyst*, 120(2), 403-405.
20. Tewari, P. K. and Singh, A. K. (2002) "Preconcentration of lead with Amberlite XAD-2 and Amberlite XAD-7 based chelating resins for its determination by flame atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 56(4), 735-744.
21. Dev, K. and Rao, G. N. (1996) "Synthesis and analytical properties of a chelating resin functionalised with bis-(N,N'-salicylidene)1,3-propanediamine ligands", *Talanta*, 43(3), 451-457.
22. Jain, V. K., Handa, A., Sait, S. S., Shrivastav, P. and Agrawal, Y. K. (2001) "Pre-concentration, separation and trace determination of lanthanum(III), cerium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on polymer supported o-vanillinsemicarbazone", *Analytica Chimica Acta*, 429(2), 237-246.
23. Jain, V. K., Sait, S. S. Shrivastav, P. and Agrawal, Y. K. (1997) "Application of chelate forming resin Amberlite XAD-2-o-vanillinthiosemicarbazone to the separation and preconcentration of copper(II), zinc(II) and lead(II)", *Talanta*, 45(2), 397-404.
24. Jain, V.K. Pandya, R.A. Pillai S.G., and Shrivastav P.S. (2006) "Simultaneous preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV) from aqueous solutions using a chelating calix[4]arene anchored chloromethylated polystyrene solid phase", *Talanta*, Available online 30 March 2006.
25. Pramanik, S., Dhara, S., Bhattacharyya, S.S., and Chattopadhyay, P. (2006) "Separation and determination of some metal ions on new chelating resins containing N, N donor sets", *Analytica Chimica Acta*, 556(2), 430-437.
26. Kumar, M., Rathore, D. P. S. and Singh, A. K. (2002) "Amberlite XAD-2 functionalized with o-aminophenol: synthesis and applications as extractant for copper(II), cobalt(II), cadmium(II), nickel(II), zinc(II) and lead(II)", *Talanta*, 51(6), 1187-1196.
27. Guo, Y., Din, B., Liu, Y. et al. (2004) "Preconcentration of trace metals with 2-(methylthio)aniline-functionalized XAD-2 and their determination by flame atomic absorption spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 504(2), 319-324.
28. Abbotto, A., Bradamante, S., Facchetti, A. and Pagani, G.A. (2002) "Metal chelation aptitudes of bis(o-azaheteroaryl)methanes as tuned by heterocycle charge demands", *The Journal of Organic Chemistry*, 67(16), 5753-5772.

ภาคผนวก

การเผยแพร่ผลงานวิจัย

ผลงานวิจัยนี้ได้รับการตอบรับให้เสนอผลงานในชื่อเรื่อง Extraction of Cd(II), Cu(II), and Pb(II) in water by benzothiazole-based resin ในการประชุม International Congress on Analytical Sciences (ICAS-2006) ณ กรุง Moscow ประเทศสหพันธรัฐรัสเซีย ระหว่างวันที่ 25 – 30 มิถุนายน พ.ศ. 2549 ดังมีรายละเอียดดังต่อไปนี้



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Extraction of Cd(II), Cu(II), and Pb(II) in water by benzothiazole-based resin

Apichat Imyim*, Somsupang Meesri, Narong Praphairaksit

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

Abstract

Polystyrene-divinylbenzene resin (PS-DVB) was functionalized with a benzothiazole group on the surface. PS-DVB with amino group was initially prepared by nitration and amination reactions and subsequently treated with ethyl 2-benzothiazolylacetate to obtain the chelating resin with an amide linkage. The resin was characterized by elemental analysis and infrared spectroscopy and then evaluated for its extraction of Cd(II), Cu(II), and Pb(II) ions in water before their determinations by flame atomic absorption spectrometry. Extraction conditions for batch method such as pH of solution, extraction time, and adsorption isotherm were optimized. The optimum pH for extraction of Cd(II), Cu(II), and Pb(II) are 7.0, 8.0, and 6.0, respectively while the equilibrium of all three ions were reached within 10-30 min. Adsorption behavior of all metal ions followed Langmuir adsorption isotherm. The sorbed metals could be stripped by 1.0 M nitric acid solution with a yield of 74, 95, and 82 % for Cd(II), Cu(II), and Pb(II), respectively.

Keywords: Extraction, Toxic metal, Benzothiazole, Chelating resin

1. Introduction

Solid phase extraction (SPE) offers a number of important benefits [1]. It reduces solvent use, solvent exposure, disposal costs, and extraction time for sample preparation. Consequently, in recent years SPE has been successfully used for the separation and sensitive determination of metal ions, mainly in water samples [2].

Polymeric resin has been widely used as a solid support for metal extraction in SPE technique, especially polystyrenedivinylbenzene (PS-DVB), due to its high porosity and ease for surface modification [3]. The modification methods of PS-DVB, recently reported, they can be divided into two main methods; impregnation and functionalization with chelating agents or ligands containing electron donor atoms, such as nitrogen, oxygen, and sulfur.

For the impregnation method of PS-DVB, Saracoglu et al. [4] used ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC) for the extraction of Bi(III) Cd(II) Co(II) Cu(II) Fe(II) Ni(II), and Pb(II) in drinking water and sea water. Isshiki et al. [5] impregnated quinolin-8-ol on the resin for the preconcentration of Cr(III) from sea water. Tuceli et al. [6] reported the use of 1,5-diphenylcarbazone for Cr(III) extraction from tap water. Howard et al. [7] used dithizone for Hg(II) and methylmercury extraction. Yebra et al. [8] used PAN for Cu(II) preconcentration from sea water. The drawback of this

*Corresponding author. Tel.: +66 2 218 7607; fax: +66 2 2541309.
E-mail address: iapichat@chula.ac.th (A. Imyim)

method was that the resin could not be reused because the impregnated ligand was leached during the extraction and stripping process.

Many authors reported the functionalization of PS-DVB procedures, for example, Saxena et al. used Alizarin Red-S [9] and Pyrocatechol Violet [10] via azo-linkage for the extraction of Zn(II) Cd(II) Ni(II), and Pb(II) from water sample and used salicylic acid [11] for Zn(II) and Pb(II) extraction. Tewari et al. [12] used chromotropic acid, pyrocatechol, thiosalicylic acid, xylenol orange for Pb(II) extraction from water. Dev et al. [13] used bis-(N,N'-salicylidene)1,3-propanediamine for the extraction of Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Fe(II), Mn(II), Pb(II), Cd(II) and Cr(III). Jain et al. [14-15] used o-vanilline thiosemicarbazone for the extraction La(III) Ce(III) Th(IV) U(VI) Cu(II) Zn(II) Pb(II) from water. The advantage of this method is that no leaching ligand was found during the operation. The resin could be reused after generating with acid solution. The ligands used were big molecule and were not easy to synthesize. Some author report the use of smaller ligands such as o-aminophenol [16] and 2-(methylthio)aniline [17] reacted with PS-DVB via azo-linkage for the extraction of Cu(II) Cd(II) Co(II) Hg(II) Ni(II) Zn(II), and Pb(II). It was noticed that the azo-linkage (-N=N-) between PS-DVB and ligands allowed low selectivity of the chelating resin towards metal ions. To overcome this problem, benzothiazole derivative (Fig. 1) has been used in this research due to the ease of preparation and its selective for Cu(II), previously reported by Abboto et al. [18].

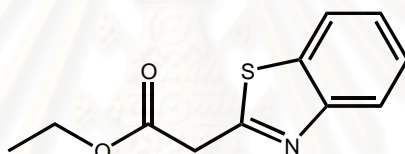


Fig. 1 Ethyl 2-benzothiazolylacetate

In this work, we combined the advantages of polystyrene-divinylbenzene and benzothiazole derivative for the extraction of Cd(II), Cu(II), and Pb(II) in aqueous solution.

2. Experimental

2.1 Apparatus

A flame atomic absorption spectrometer (Perkin-Elmer Model AAnalyst100) was used to determine metal concentrations using an air/acetylene flame. The analytical wavelength of Cd, Cu, and Pb are 228.8, 324.8 and 283.3 nm, respectively. A digital pH meter (Hanna instruments Model pH211) was used for all pH measurements.

2.2 Materials and reagents

All reagents and solvents were standard analytical grade and used without further purification. De-ionized water was obtained from cation and anion exchange resin columns. The conductivity of the de-ionized water was less than $4 \mu\text{S cm}^{-1}$. Working standard solutions of Cd, Cu, and Pb were prepared by stepwise dilution of 1000 mg L^{-1} stock standard solutions (BDH Laboratory Supplies and Fisher Scientific).

2.3 Preparation of resin

A mixture of ethylcyanoacetate (6.00g, 53.0 mmol) and 2-aminothiophenol (6.63g, 53.0 mmol) was stirred for 2 hours at 120°C under nitrogen atmosphere. The product; Ethyl 2-benzothiazolylacetate (BA,) was characterized by NMR.

PS-DVB beads, (10 g, AR grade), was stirred with 4M HCl (15 mL) for 12 hours, filtered, rinsed with deionized water until free from acid and ethanol, and dried in air. The resins were treated with 20 mL of concentrated HNO₃ and 50 mL of concentrated H₂SO₄ and the mixture stirred at 60°C for 1 hour. Thereafter, the reaction mixture was poured into an ice-water mixture. The resin (NO₂-PS-DVB) was filtered, rinsed with deionized water until free from acid and further refluxed with a reducing mixture of SnCl₂ (40 g), concentrated HCl (45 mL) and ethanol (50 mL) at 90°C for 12 hours. The final product (NH₂-PS-DVB) was filtered, rinsed with deionized water and 2 M NaOH and air-dried. A NH₂-PS-DVB was refluxed with BA (0.5 g) in toluene (30 mL) at 100°C for 12 hours. The resin (BA-PS-DVB) was filtered, rinsed with ethanol and air-dried. All resins obtained in each stage were characterized by EA and IR.

2.4 Extraction procedure

Study of pH effect on extraction: A Cd(II) solution (5 mL) containing 1.0 mgL⁻¹ was placed in a test tube after adjust its pH ranging from 2.0-8.0. The Resin (0.10 g) was added into the test tube and stirred for 30 min. The remained amount of Cd(II) in the solution was determined by FAAS.

Study of suitable extraction time: In order to determine the rate of loading of Cd(II) on the resin, batch experiments were carried out under the following conditions ; 0.10 g of Resin was stirred with 5 mL of solution containing Cd(II) 1.0 mgL⁻¹ after adjusting its pH to the optimum values at different contact time of 5, 10, 20, 30, 40, 50, and 60 min. The remained amount of Cd(II) in the solution was determined by FAAS.

The study of Cu(II) and Pb(II) was performed in the same procedure but the initial concentration of Pb(II) was 5.0 mgL⁻¹.

2.5 Adsorption Isotherm

The adsorption isotherm was studied by mixing a solution containing 1.0-5.0 mg L⁻¹ Cd(II) (pH 6-7, 5 mL) with 0.1 g of resin for 20 min. The resin was separated. The remained amount of Cd(II) in the solution was determined by FAAS. The extraction of Cu(II) and Pb(II) was performed in the same manner but the initial concentration of Pb(II) was 5.0-10.0 mgL⁻¹.

2.6 Desorption procedure

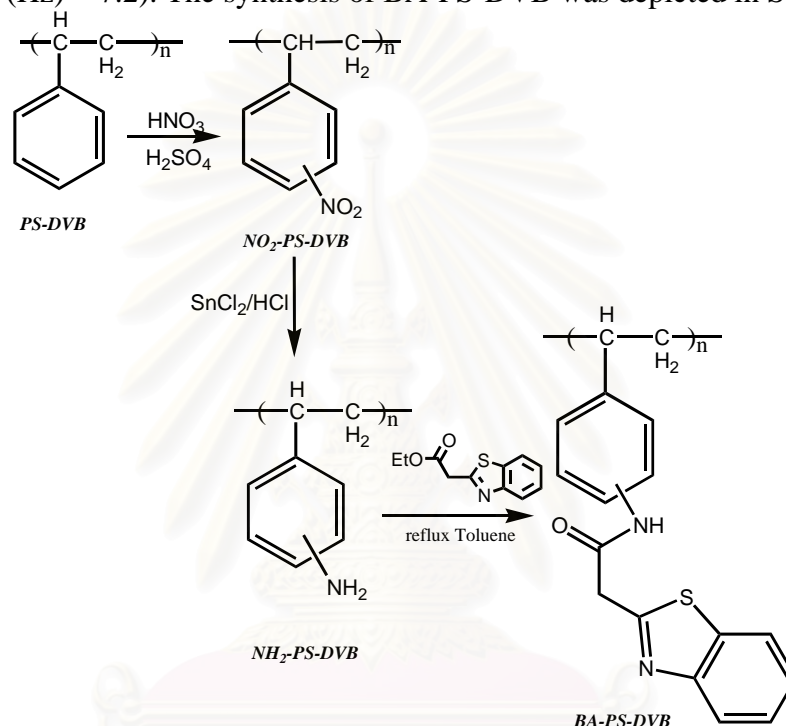
The desorption of retained metal from the resin was investigated using 5 mL of various eluting agents. A standard solution contained 1.0 mg L⁻¹ Cd(II) (pH 6-7, 10 mL) was initially contacted with 0.1 g of resin for 30min. Nitric acid was used as eluent, its concentration was varied from 0.1 to 2.0 M. The amount of Cd(II) in the

stripped solution was determined by FAAS. The desorption of Cu(II) and Pb(II) was performed in the same manner but the initial concentration of Pb(II) was 5.0 mgL⁻¹.

3. Results and discussion

3.1 Characterization of Resin

The ¹H-NMR spectrum of BA was obtained with the chemical shifts as followed: ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz.) δ8.02(*d*, 1H, *J* (Hz) = 8), 7.88 (*d*, 1H, *J*(Hz) = 8), 7.47 (*t*, 1H, *J* (Hz) = 8), 7.39 (*t*, 1H, *J* (Hz) = 8), 4.25 (*q*, 2H, *J*(Hz) =7.2), 4.16 (*s*, 2H), 1.30 (*t*, 3H, *J* (Hz) = 7.2). The synthesis of BA-PS-DVB was depicted in Scheme 1.



Scheme 1. Synthesis of chelating resin

The IR bands of nitro (1320, 1520 cm⁻¹), amine (3200-3500 cm⁻¹), and mono-substituted amide (1530, 1680, 3250-3500 cm⁻¹) groups were found for NO₂-PS-DVB, NH₂-PS-DVB, and BA-PS-DVB respectively. In conclusion, the benzothiazole derivative resin based on polystyrene-divinylbenzene polymer bead was successfully synthesized.

The EA results were illustrated in Table 1. The EA results of nitro-PS-DVB resin showed that the nitration reaction on the surface of PS-DVB was undertaken.

Table 1 Elemental analysis results of resins

Sample	C (%)	H (%)	N (%)
PS-DVB	92.5	7.5	-
NO ₂ -PS-DVB	70.3	6.6	6.2
NH ₂ -PS-DVB	65.3	6.0	6.4
BA-PS-DVB	74.4	6.4	5.7

3.2 Effect of the sample pH on the metal sorption

The percentage extraction of the metals retained on the sorbents was calculated from the difference between the starting amount of each metal (mg) (N_s) and the amount of metal (mg) left in the filtrate (N_f) according to equation 1. The results are shown in Fig 2.

$$\% \text{Extraction} = \frac{N_s - N_f}{N_s} \times 100 \quad (1)$$

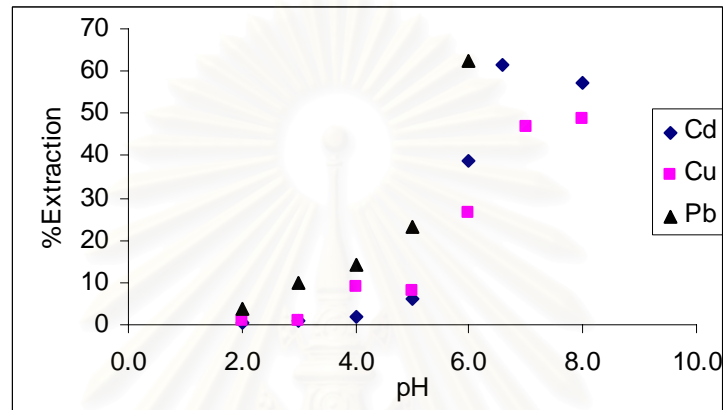


Fig. 2 Effect of pH on metal extraction (n=3)

For batch experiments, the optimum pH for extraction Cu(II) is 7.0, according to the highest percent extraction obtained. The maximum percent extractions of Cu(II) were about 50%. The new chelating resin showed a good stability at every pH of aqueous solution.

3.3 Effect of the contact time on the metal sorption

The rate of loading of metal ions onto the resin was determined by agitating the standard solution with the resin at different contact time. The equilibrium time was observed that around 20 min for all metal ions as shown in Fig. 3.

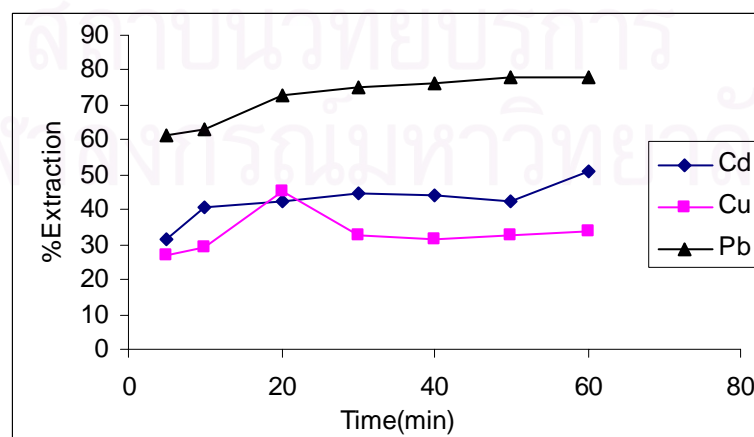


Fig. 3 Effect of contact time on metal extraction (n=3)

3.4 Adsorption Isotherm

The adsorption of Cd, Cu, and Pb as a function of the resin was studied by equilibrating for 20 min at room temperature and the results obtained are shown in Fig. 4. The Langmuir treatment is based on the assumption that maximum adsorption corresponds to saturated monolayer of adsorbed species on the resin surface and there is no migration of the metal ions in the plane of the surface. The Langmuir adsorption isotherm was represented by the equation 2:

$$\frac{C}{N_f} = \frac{1}{kN_0} + \frac{C}{N_0} \quad (2)$$

where C is the equilibrium concentration (M), N_f is the amount adsorbed at equilibrium and N_0 and k are Langmuir constants related to adsorption capacity and energy of adsorption, respectively. The linear plot of C/N_f versus C shows that adsorption obeys Langmuir adsorption model (Fig. 4). The correlation coefficient for the linear regression fits of the Langmuir plot was found to be 0.9706, 0.9823, and 0.9282 for Cd, Cu, and Pb, respectively. The adsorption capacities (N_0) determined from the Langmuir plot were 44.62, 63.90, and 106.48 mg g^{-1} for Cd, Cu, and Pb, respectively.

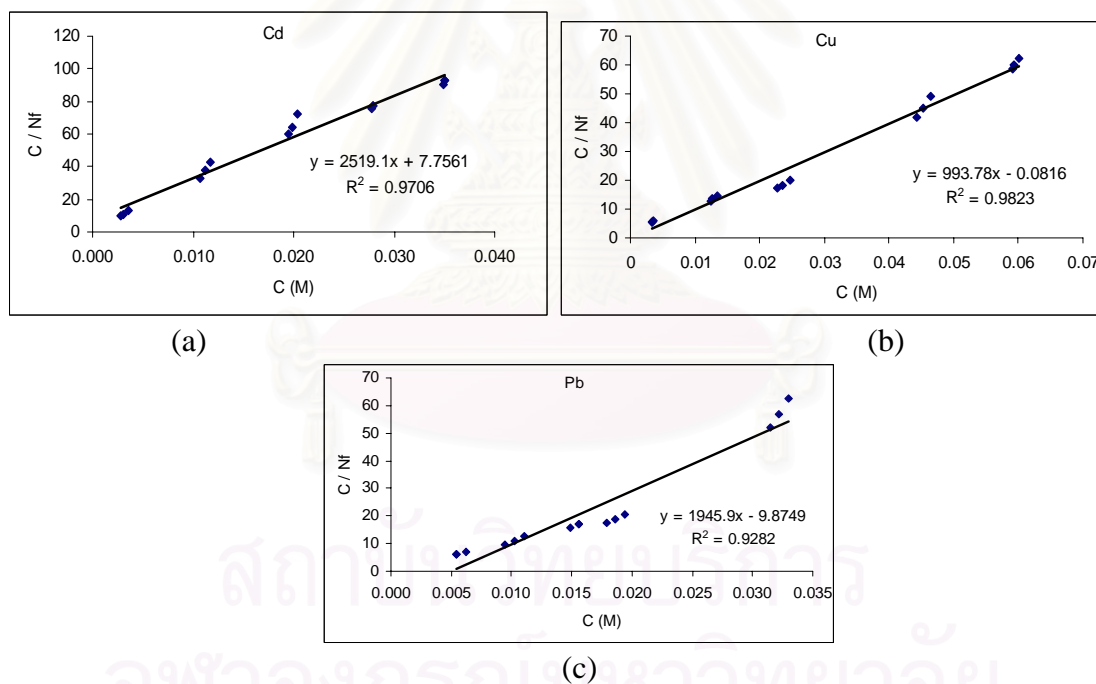


Fig. 4 Adsorption isotherm of (a) Cd, (b) Cu, and (c) Pb

3.5 Desorption of metals

Desorption of the metals from the resin was tried with nitric acid of different concentrations. The % recovery in this section was calculated from the amount of metals (mg) in the starting solution (N_s) and the amount of metals (mg) eluted from the column (N_{fi}) according to equation 3. The results are summarized in Fig. 5.

$$\% \text{Recovery} = \frac{N_{fi}}{N_s} \times 100 \quad (3)$$

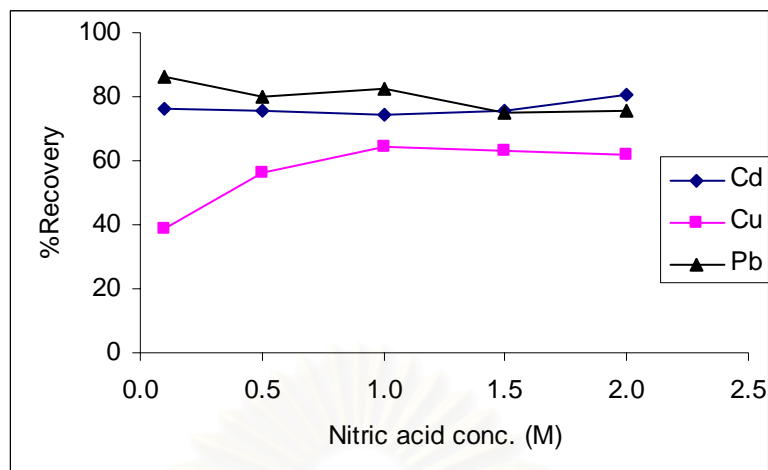


Fig. 5 Effect of nitric acid concentration on metal desorption (n=3)

It was observed that solution of 1.0 M nitric acid could quantitatively elute Cd, Cu and Pb from the resin with the recovery of 76, 64, and 82 %, respectively.

4. Conclusion

The SPE procedure developed using polystyrene-divinylbenzene resin modified with benzothiazole derivative facilitates an extraction of Cd(II), Cu(II), and Pb(II) in aqueous solution. The preparation of the chelating resin is easier than that of other solid sorbents used for similar purpose. The adsorption capacity of the resin for Cd, Cu, and Pb (44.62, 63.90, and 106.48 mg g⁻¹) is much higher than those previously reported (for example; o-aminophenol [16]; 3.42, 3.37, and 3.32 mg g⁻¹, 2-(methylthio)aniline [17]; 23.52 and 8.77 mg g⁻¹ for Cd and Cu, respectively). The proposed method can be applied for the extraction of the metal ions in dilute aqueous solution, and also for the preconcentration for the determination of the metals. However, the method validation shall be investigated.

Acknowledgement

This study had been carried out in the Environmental Analysis Research Group, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University and was supported by Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund, Chulalongkorn University.

References

- [1] Simpson, N.J.K. (2000) *Solid Phase Extraction: Principle, Techniques, and Applications*, Marcel Dekker, Inc. New York, 514 pp.
- [2] Camel, V. (2003) "Solid phase extraction of trace elements", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(7), 1177-1233.
- [3] Akelah, A. and Moet, A. (1990) *Functionalized Polymers and Their Applications* 1st edition, Chapman and Hall Inc. UK, 354pp.
- [4] Saraçoglu, S. and Elçi, L. (2002) "Column solid-phase extraction with Chromosorb-102 resin and determination of trace elements in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 452(1), 77-83.
- [5] Isshiki, K., Yoshiki, K., Sohrin, Y., Karatani, H. and Nakayam, E. (1989) "Preconcentration of chromium(III) and chromium(VI) in sea water by complexation

- with quinolin-8-ol and adsorption on macroporous resin”, *Analytica Chimica Acta*, 224, 55-64.
- [6] Tunçeli, A. and Türker, A.R. (2002) “Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water after preconcentration of its 1,5-diphenylcarbazone complex on amberlite XAD-16 resin and determination by FAAS”, *Talanta*, 57(6), 1199-1204.
- [7] Howard, A. G. and Arbab-Zavar, M. H. (1979) “The preconcentration of mercury and methylmercury on dithizone-coated polystyrene beads”, *Talanta*, 26(9), 895-897.
- [8] Yebra, M. C., Carro, N. and Moreno-Cid, A. (2002) “Optimization of a field flow pre-concentration system by experimental design for the determination of copper in sea water by flow-injection-atomic absorption spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(1), 85-93.
- [9] Saxena, R., Singh, A.K. and Sambhi, S.S. (1994) “Synthesis of a chelating polymer matrix by immobilizing Alizarin Red-S on Amberlite XAD-2 and its application to the preconcentration of lead(II), cadmium(II), zinc(II) and nickel(II)”, *Analytica Chimica Acta*, 295(1-2), 199-204.
- [10] Saxena, R. and Singh, A.K. (1997) “Pyrocatechol Violet immobilized Amberlite XAD-2: synthesis and metal-ion uptake properties suitable for analytical applications”, *Analytica Chimica Acta*, 340(1-3), 285-290.
- [11] Saxena, R., Singh, A.K. and Rathore D.P.S. (1995) “Salicyclic acid functionalised polystyrene sorbent Amberlite XAD-2. Synthesis and applications as a preconcentrator in the determination of zinc(II) and lead(II) by using atomic absorption spectrometry”, *The Analyst*, 120(2), 403-405.
- [12] Tewari, P. K. and Singh, A. K. (2002) “Preconcentration of lead with Amberlite XAD-2 and Amberlite XAD-7 based chelating resins for its determination by flame atomic absorption spectrometry”, *Talanta*, 56(4), 735-744.
- [13] Dev, K. and Rao, G. N. (1996) “Synthesis and analytical properties of a chelating resin functionalised with bis-(N,N'-salicylidene)1,3-propanediamine ligands”, *Talanta*, 43(3), 451-457.
- [14] Jain, V. K., Handa, A., Sait, S. S., Shrivastav, P. and Agrawal, Y. K. (2001) “Pre-concentration, separation and trace determination of lanthanum(III), cerium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on polymer supported o-vanillinsemicarbazone”, *Analytica Chimica Acta*, 429(2), 237-246.
- [15] Jain, V. K., Sait, S. S. Shrivastav, P. and Agrawal, Y. K. (1997) “Application of chelate forming resin Amberlite XAD-2-o-vanillinthiosemicarbazone to the separation and preconcentration
- [16] Kumar, M., Rathore, D. P. S. and Singh, A. K. (2002) “Amberlite XAD-2 functionalized with o-aminophenol: synthesis and applications as extractant for copper(II), cobalt(II), cadmium(II), nickel(II), zinc(II) and lead(II)”, *Talanta*, 51(6), 1187-1196.
- [17] Guo, Y., Din, B., Liu, Y. et al. (2004) “Preconcentration of trace metals with 2-(methylthio)aniline-functionalized XAD-2 and their determination by flame atomic absorption spectrometry”, *Analytica Chimica Acta*, 504(2), 319-324.
- [18] Abbotto, A., Bradamante, S., Facchetti, A. and Pagani, G.A. (2002) “Metal Chelation Aptitudes of Bis(o-azaheteroaryl)methanes As Tuned by Heterocycle Charge Demands”, *The Journal of Organic Chemistry*, 67(16), 5753-5772.