


การสกัดระดับจุลภาคในวิภาคของเหลวโดยใช้เมมเบรนเส้นใยกลวงสำหรับหาปริมาณ
ของผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจากการใช้สารฆ่าเชื้อในน้ำ



นายณรงค์ชัย วรคติศักดิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

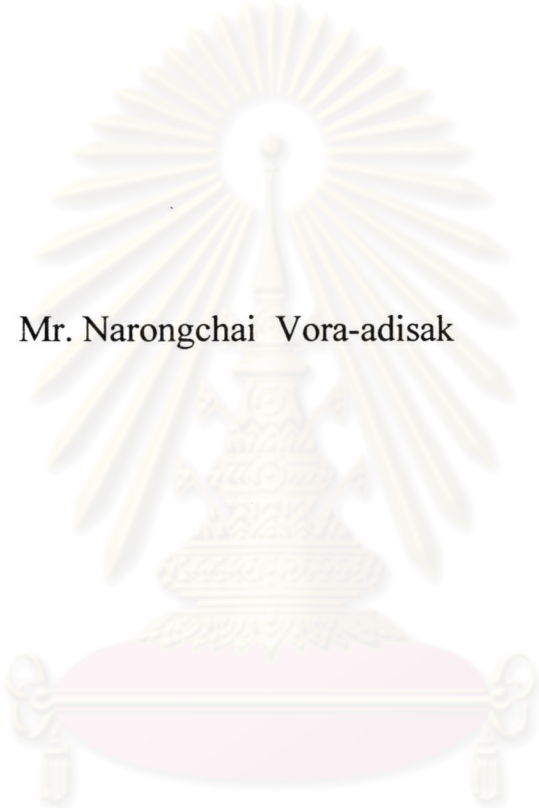
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-17-4624-5

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIQUID-PHASE MICROEXTRACTION USING HOLLOW FIBER MEMBRANE
FOR DETERMINATION OF DISINFECTION BY-PRODUCTS IN WATER



Mr. Narongchai Vora-adisak

ศูนย์วิทยทรัพยากร
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 2005

ISBN 974-17-4624-5

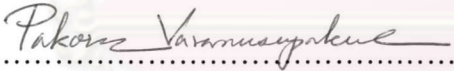
Thesis Title Liquid-Phase Microextraction using Hollow Fiber Membrane for
Determination of Disinfection By-products in Water
By Mr. Narongchai Vora-adisak
Field of Study Chemistry
Thesis Advisor Pakorn Varanusupakul, Ph.D.

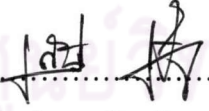
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree



..... Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE


..... Chairman
(Associate Professor Sirirat Kokpol, Ph.D.)


..... Thesis Advisor
(Pakorn Varanusupakul, Ph.D.)


..... Member
(Assistant Professor Saowarux Fuangswasdi, Ph.D.)


..... Member
(Luxsana Limsavarn, Ph.D.)

ณรงค์ชัย วรอดิศักดิ์: การสกัดระดับจุลภาคในวัฏภาคของเหลวโดยใช้เมมเบรนเส้นใยกลวงสำหรับหาปริมาณของผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจากการใช้สารฆ่าเชื้อในน้ำ (LIQUID-PHASE MICROEXTRACTION USING HOLLOW FIBER MEMBRANE FOR DETERMINATION OF DISINFECTION BY-PRODUCTS IN WATER). อาจารย์ที่ปรึกษา: ดร. ปกรณ์ วรานุสุภากุล 96 หน้า. ISBN 974-17-4624-5.

การสกัดระดับจุลภาคในวัฏภาคของเหลวโดยใช้แก๊สโครมาโทกราฟี-อิเล็กตรอนแคปเจอร์ตรวจวัดถูกพัฒนาขึ้นสำหรับสกัด เพิ่มความเข้มข้น และหาปริมาณของสารกลุ่มไตรฮาโลมีเทนและกลุ่มกรดฮาโลเอซีติกในน้ำดื่ม และน้ำประปา สารกลุ่มไตรฮาโลมีเทนถูกสกัดโดยตรงจากน้ำตัวอย่าง 10 มิลลิลิตรด้วยเทคนิคการสกัดระดับจุลภาคในวัฏภาคของเหลวโดยใช้ตัวทำละลายคือ 1-ออกทานอล ทำการสกัดที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที สารกลุ่มกรดฮาโลเอซีติกถูกทำให้เป็นอนุพันธ์ในน้ำตัวอย่าง 10 มิลลิลิตร โดยการเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรดและเมทานอล ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นสกัดในระบบเฮกสเปชและเพิ่มความเข้มข้นโดยใช้เทคนิคการสกัดระดับจุลภาคในวัฏภาคของเหลวเป็นเวลา 60 นาที เทคนิคนี้สามารถเพิ่มความเข้มข้นได้มากถึง 62 เท่า ช่วงความเป็นเส้นตรงในการสกัดของสารกลุ่มไตรฮาโลมีเทนและกลุ่มกรดฮาโลเอซีติกให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรงมากกว่า 0.9904 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของสารทั้งสองกลุ่มต่ำกว่า 12 เปอร์เซ็นต์ ขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีการตรวจวิเคราะห์อยู่ในระดับไมโครกรัมต่อลิตร ซึ่งมีค่าที่ต่ำกว่างานวิจัยก่อนหน้านี้ อาทิเช่น เฮกสเปช การสกัดระดับจุลภาคในวัฏภาคของแข็ง และการสกัดระดับจุลภาคโดยใช้ตัวทำละลายหยดเดียว มากไปกว่านั้น ขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีการตรวจวิเคราะห์ยังน้อยกว่าค่าสูงสุดของปริมาณการปนเปื้อนที่อนุญาตให้มีอยู่ได้ในน้ำดื่มตามมาตรฐานขององค์การอนามัยโลก สหภาพยุโรป และองค์การพิทักษ์สิ่งแวดล้อมของประเทศสหรัฐอเมริกา สองเทคนิคนี้ถูกประยุกต์ใช้กับน้ำตัวอย่างในจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ผลจากการสำรวจแสดงให้เห็นว่า ความเข้มข้นของสารกลุ่มไตรฮาโลมีเทนและกลุ่มกรดฮาโลเอซีติกอยู่ในมาตรฐานขององค์การอนามัยโลก สหภาพยุโรป และองค์การพิทักษ์สิ่งแวดล้อมของประเทศสหรัฐอเมริกา

ภาควิชา.....เคมี.....
สาขาวิชา.....เคมี.....
ปีการศึกษา.....2548.....

ลายมือชื่อนิสิต.....ณรงค์ชัย วรอดิศักดิ์.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

467 25160 23: MAJOR CHEMISTRY

KEY WORD: LIQUID-PHASE MICROEXTRACTION / HOLLOW FIBER MEMBRANE / WATER / DISINFECTION BY-PRODUCTS / TRIHALOMETHANES / HALOACETIC ACIDS

NARONGCHAI VORA-ADISAK: LIQUID-PHASE MICROEXTRACTION USING HOLLOW FIBER MEMBRANE FOR DETERMINATION OF DISINFECTION BY-PRODUCTS IN WATER. THESIS ADVISOR: PAKORN VARANUSUPAKUL, Ph.D., 96 pp. ISBN 974-17-4624-5.

Liquid-phase microextraction (LPME) with gas chromatography-electron capture detector (GC-ECD) has been developed for extraction, preconcentration and determination of trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs) in drinking water and tap water. THMs were directly extracted from 10 mL water sample by LPME using 1-octanol as extracting solvent at 35 °C for 30 min. HAAs were in-situ derivatized in 10 mL water sample by esterification with acidic methanol at 55 °C, followed by headspace extraction and concentration with LPME for 60 min. The proposed methods provided high enrichment factor up to 62 fold. The linearity ranges of both THMs and HAAs with correlation coefficient > 0.9904 were obtained. Relative standard deviations were below 12 %, and the method detection limits (MDL) were at sub µg/L levels, which were lower than previously studied such as headspace, solid-phase microextraction and single-drop microextraction. Moreover, MDL are also lower than the maximum contamination level (MCL) values of WHO, EU and US EPA regulations. Application of these methods to water samples from Chulalongkorn University was performed. The results from survey water samples showed that the concentrations of THMs and HAAs were within the permissible level allowable by WHO, EU and US EPA regulations.

Department.....Chemistry..... Student's signature.....*Narongchai Vora-adisak*.....
 Field of study.....Chemistry..... Advisor's signature.....*Pakorn Varanusupakul*.....
 Academic year.....2005..... Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to express my sincerest appreciation and deepest thankfulness to my advisor, Dr. Pakorn Varanusupakul, for his discerning suggestion, encouragement, sacrifice, forbearance, together with careful and critical reading throughout my study. I would like to greatly thank and pay my respect to Assoc. Prof. Dr. Sirirat Kokpol, Assist. Prof. Saowarux Fuangwasdi and Dr. Luxsana Limsavarn who are committee member and thesis examiners.

I also deeply thank to Nation Research Center for Environmental and Hazardous Waste Management (NRC-EHWM), Faculty of Science, Chulalongkorn University for gas chromatography-electron capture detector (GC-ECD) support. I would like to express special thanks to Assist. Prof. Dr. Kumthorn Thirakhupt, Dr. Duangkhae Sitthicharoenchai and Mr. Wattasit Siritwong for their helpfulness and mercifulness.

I would like to thank all members of Separation and Chromatography Research Group for their valuable suggestions, encouragement and emotional support.

Finally, I would like to express my deepest gratitude to my parents for their love, care, kindness, encouragement and other assistance throughout my life. I would not have been successful in my study without them.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTAINS

	Page
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENT	vi
CONTAINS	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	xii
LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS	xiv
CHAPTER I INTRODUCTION	1
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW	4
2.1 Drinking water treatment processes.....	4
2.2 Disinfectants.....	5
2.3 Chlorine disinfectant.....	5
2.4 Disinfection by-products (DBPs).....	6
2.4.1 Trihalomethanes (THMs).....	8
2.4.2 Haloacetic acids (HAAs).....	9
2.5 Standard methods for analysis of trihalomethanes and haloacetic acids in water sample.....	11
2.6 Gas chromatography-electron capture detector (GC-ECD).....	12
2.7 Development of sample preparation technique for THMs and HAAs.....	14
2.8 Liquid-phase microextraction (LPME).....	16
2.9 Extraction efficiency and recovery of liquid-phase microextraction.....	17
CHAPTER III EXPERIMENTS	20
3.1 Instrument and apparatus.....	20
3.2 Chemical reagents.....	21
3.2.1 Standard chemicals.....	21
3.2.2 Organic solvents.....	23
3.2.3 Other chemicals.....	23
3.3 Preparation of stock solutions.....	23
3.3.1 The THMs stock solution.....	23
3.3.2 The HAAs stock solution.....	23
3.3.3 The haloacetic methyl ester stock solution.....	23

	Page
3.4 Gas chromatographic conditions.....	24
3.5 Determination of immobilized organic solvent volume in the pores of the hollow fiber membrane.....	25
3.6 Liquid-phase microextraction procedure for THMs extraction.....	25
3.7 Liquid-phase microextraction optimization for THMs extraction.....	26
3.7.1 Study of extraction efficiency on difference membrane.....	26
3.7.2 Study of organic solvent.....	27
3.7.3 Study of extraction mode.....	28
3.7.4 Study of extraction time.....	29
3.7.5 Study of sample volume on enrichment factor.....	29
3.8 Method evaluation of trihalomethanes.....	29
3.8.1 Calibration curves.....	29
3.8.2 Method detection limit (MDL) and method quantification limit (MQL).....	30
3.8.3 Study of accuracy and precision.....	30
3.9 Liquid-phase microextraction procedure for HAAs extraction.....	31
3.10 Liquid-phase microextraction optimization for HAAs extraction....	32
3.10.1 Study of organic solvent.....	32
3.10.2 Study of extraction temperature.....	32
3.10.3 Study of methanol volume on in-situ derivatization.....	32
3.10.4 Study of extraction time.....	32
3.10.5 Study of salting out effect.....	33
3.10.6 Study of magnetic stirring.....	33
3.11 Method evaluation of haloacetic acids.....	34
3.11.1 Calibration curves.....	34
3.11.2 Method detection limit (MDL) and method quantification limit (MQL).....	34
3.11.3 Study of accuracy and precision.....	35
3.12 The determination of THMs and HAAs in drinking water.....	35
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	36
4.1 Gas chromatographic conditions.....	36

	Page
4.2 Determination of immobilized organic solvent volume.....	38
4.3 Liquid-phase microextraction optimization for THMs extraction.....	38
4.3.1 Type of hollow fiber membrane.....	38
4.3.2 Effect of organic solvent.....	39
4.3.3 Extraction mode.....	40
4.3.4 Extraction time.....	42
4.3.5 Influence of sample volume on enrichment factor.....	43
4.4 Method evaluation of trihalomethanes.....	45
4.5 Liquid-phase microextraction optimization for HAAs extraction.....	46
4.5.1 Effect of organic solvent.....	46
4.5.2 Effect of extraction temperature.....	48
4.5.3 Effect of methanol volume on in-situ derivatization.....	48
4.5.4 Extraction time.....	49
4.5.5 Effect of salting out.....	50
4.5.6 Effect of magnetic stirring.....	51
4.6 Method evaluation of haloacetic acids.....	52
4.7 The determination of THMs and HAAs in drinking water.....	54
CHAPTER V CONCLUSIONS.....	56
REFERENCES.....	58
APPENDICES.....	67
VITA.....	96

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Table		Page
1.1	Standard/guidelines related to DBPs in various jurisdictions of the world.....	2
2.1	Status of health information for THMs and HAAs.....	7
2.2	Structure, names, chemical formula and common acronyms of four THMs.....	8
2.3	Trihalomethanes and some property.....	9
2.4	Structure, names, chemical formula and common acronyms of nine HAAs.....	10
2.5	Standard methods for analysis THMs in drinking water.....	11
2.6	Standard methods for analysis HAAs in drinking water.....	11
3.1	Purity and concentration of each THMs in the standard mixture solution.....	21
3.2	Purity and concentration of each HAAs in the standard mixture solution.....	22
3.3	Purity and concentration of each haloacetic methyl ester in the standard mixture solution.....	22
3.4	The gas chromatographic conditions for analysis of THMs.....	24
3.5	The gas chromatographic conditions for analysis of HAAs.....	24
3.6	Properties of membrane.....	27
3.7	The pipetted volume and concentration of each THMs for calibration curve.....	30
3.8	The pipetted volume and concentration of each HAAs for calibration curve.....	34
4.1	Retention time and resolution of standard THMs under GC condition in Table 3.4.....	36
4.2	Retention time and resolution of standard haloacetic methyl ester under GC condition in Table 3.5.....	37
4.3	Volume of 1-octanol in the pore of polypropylene and polysulfone hollow fiber membrane.....	38
4.4	Calculated extraction efficiencies and enrichment factors of THMs in LPME and LLE.....	44

Table	Page
4.5 Linear ranges, correlation coefficients (R^2) and method detection limit of liquid-phase microextraction of THMs in water samples determined by GC- μ ECD.....	45
4.6 % Recoveries and % relative standard deviations of THMs spiked water samples at concentration range from 1 to 50 μ g/L.....	46
4.7 Linear ranges, correlation coefficients (R^2) and method detection limit of liquid-phase microextraction of HAAs in water samples determined by GC- μ ECD.....	52
4.8 % Recoveries and % relative standard deviations of HAAs spiked water samples.....	53
4.9 THMs concentrations in drinking water from local resources and local tap water.....	54
4.10 HAAs concentrations in drinking water from local resources and local tap water.....	55

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Conventional water treatment processes.....	4
2.2 Relative amount of halogenated DBPs proportional to the total organic halogen in chlorinated drinking water.....	7
2.3 Mechanism for the reaction of acid-catalyzed esterification.....	12
2.4 Schematic diagram of a typical gas chromatograph.....	13
2.5 Schematic of a typical electron capture detector.....	14
2.6 Schematic representation of the liquid-phase microextraction based on U-shaped. Adapted from Pedersen-Bjergaard and Rasmussen.....	17
3.1 Liquid-phase microextraction set up (a) direct extraction; (b) headspace extraction.....	28
4.1 The chromatogram of standard THMs under GC condition in Table 3.4.....	36
4.2 The chromatograms of standard haloacetic methyl ester under GC condition in Table 3.5.....	37
4.3 Comparison of liquid-phase microextraction extraction using polysulfone and polypropylene hollow fiber membrane (THMs: 10 µg/L, direct extraction, extracting solvent: 1-octanol, extraction time: 30 min, extraction temperature: 35 °C, n = 3).....	39
4.4 Comparison of liquid-phase microextraction efficiencies of THMs using different organic solvents (THMs: 10 µg/L, direct extraction, extraction time: 30 min, extraction temperature: 35 °C, n = 3).....	40
4.5 Chromatogram of liquid-phase microextraction of THMs using (a) 1-octanol; (b) dihexyl ether.....	40
4.6 Extraction efficiencies of THMs using direct and headspace sampling mode (THMs: 10 µg/L, extraction time: 30 min, extraction temperature: 35 °C, n = 3).....	41
4.7 Effect of temperature on headspace extraction (THMs: 10 µg/L, extraction time: 30 min, n = 3).....	42
4.8 Extraction time profile for liquid-phase microextraction of THMs in water samples (THMs: 10 µg/L, direct extraction, extraction temperature: 35 °C, n = 3).....	42

Figure	Page
4.9 Influence of sample volumes on the enrichment factors of THMs (THMs: 5 µg/L, direct extraction, extraction time: 30 min, extraction temperature: 35 °C, n = 5).....	44
4.10 Extraction efficiency of various organic solvent (MeOH: 1 mL, H ₂ SO ₄ : 1 mL, extraction time: 60 min, extraction temperature: 50 °C, n = 3).....	46
4.11 Chromatograms of headspace liquid-phase microextraction (a) blank; (b) spiked water sample containing 90 µg/L MCAA, 60 µg/L MBAA, 90 µg/L DCAA, 30 µg/L TCAA, 60 µg/L BCAA, 60 µg/L BDCAA and 30 µg/L DBAA	47
4.12 Effect of extraction temperature on the extraction efficiency (MeOH: 1 mL, H ₂ SO ₄ : 1 mL, extraction time: 60 min, n = 3).....	48
4.13 Effect of volume of methanol on extraction efficiency (H ₂ SO ₄ : 1 mL, extraction time: 60 min, extraction temperature: 55 °C, n = 3)...	49
4.14 Extraction time profile of haloacetic methyl ester by in-situ methylation (MeOH: 1 mL, H ₂ SO ₄ : 1 mL, extraction temperature: 55 °C, n = 3).....	50
4.15 Effect of salt concentration on the extraction efficiency (MeOH: 1 mL, H ₂ SO ₄ : 1 mL, extraction time: 60 min, extraction temperature: 50 °C, n = 3).....	51
4.16 Influence of magnetic stirring on extraction (MeOH: 1 mL, H ₂ SO ₄ : 1 mL, Na ₂ SO ₄ 20 % w/v, extraction time: 60 min, extraction temperature: 55 °C, n = 3).....	52

LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

DAI	Direct aqueous injection
BCAA	Bromochloroacetic acid
BDCAA	Bromodichloroacetic acid
CDBAA	Chlorodibromoacetic acid
DBAA	Dibromoacetic acid
DBPs	Disinfection by-products
DCAA	Dichloroacetic acid
ECD	Electron capture detector
EE	Extraction efficiency
EF	Enrichment factor
EU	European Union
GC	Gas chromatography
HAAs	Haloacetic acids
HPLC	High-performance liquid chromatography
HS	Headspace
LLE	Liquid-liquid extraction
LPME	Liquid-phase microextraction
MBAA	Monobromoacetic acid
MCAA	Monochloroacetic acid
MCL	Maximum contamination level
MDL	Method detection limit
MQL	Method quantification limit
MSD	Mass spectrometer detector
MTBE	Methyl <i>tert</i> -butyl ether
MWA	Metropolitan Waterworks Authority
NOM	Natural organic matters
P&T	Purge and trap
PP	Polypropylene
PS	Polysulfone
RSD	Relative standard deviation
SDME	Single-drop microextraction

SPME	Solid-phase microextraction
TAME	<i>Tert</i> -amyl methyl ether
TBAA	Tribromoacetic acid
TCAA	Trichloroacetic acid
THMs	Trihalomethanes
TOX	Total organic halogen
US EPA	US Environmental Protection Agency
WHO	World Health Organization



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย