

การพัฒนาเทคนิคการวิเคราะห์ แคดเมียม ทองแดง
ตะกั่วและสังกะสีในน้ำทะเล



นาย ณรงค์ ไชยสุต

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาค้นคว้าตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2522

000745

๓ 1๕๕๕๒๑๖

DEVELOPMENT OF ANALYTICAL TECHNIQUES
FOR THE DETERMINATION OF CADMIUM, COPPER,
LEAD AND ZINC IN SEA WATER

Mr. NARONG CHAIYASUT

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Department of Chemistry
Graduate School
Chulalongkorn University

1979

Thesis Title Development of analytical techniques for
the determination of cadmium, copper,
lead and zinc in sea water.

By Mr. Narong Chaiyasut

Thesis Advisor Dr. Kantika Sirisena
Associate Professor Maen Amorasithi

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University
in partial fulfillment of the requirements for the Master's degree.

S. Bunnag
..... Dean of Graduate School
(Associate Professor Supradit Bunnag, Ph.D.)

Thesis Committee

Pirawan Bhanthum
..... Chairman
(Assistant Professor Pirawan Bhanthumnavin, Ph.D.)

Maen Amorasithi
..... Member
(Associate Professor Maen Amorasithi)

Twesukdi Piyakarnchana
..... Member
(Associate Professor Twesukdi Piyakarnchana, Ph.D.)

Kantika Sirisena
..... Member
(Kantika Sirisena, Ph.D.)

| | |
|-------------------|---|
| หัวข้อวิทยานิพนธ์ | การพัฒนาเทคนิคการวิเคราะห์ แคดเมียม ทองแดง ตะกั่ว และสังกะสีในน้ำทะเล |
| ชื่อ | นาย ณรงค์ ไชยสุต |
| อาจารย์ที่ปรึกษา | ดร. กรรติกา ศิริเสนา และ อ. แม้น อมรสิทธิ์ |
| ภาควิชา | เคมี |
| ปีการศึกษา | 2520 |



บทคัดย่อ

แคดเมียม ทองแดง ตะกั่ว และสังกะสีในน้ำทะเล ซึ่งปรับค่าความเป็นกรด-ด่างให้เท่ากับ 7.6 แล้ว จะถูกดูดซับโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) ไลต์ซินดีเล็กซ์-100 (chelex-100) เมื่อใช้สารละลายกรดไนตริก 2M จะสามารถไลซ์ธาตุเหล่านี้ออกจากคอลัมน์ วัดความเข้มข้นได้จากเครื่องอะตอมมิกแอ็บซอร์ปชันสำหรับโครโมซอร์บคัมบิลิว-ดีเอ็มซีเอส (chromosorb W-DMCS) สามารถดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง 1-ไพโรลิดีนไดไทโอคาร์บาเมต (1-pyrrolidinedithiocarbamate) กับแคดเมียม ทองแดง และสังกะสี ได้ดีประมาณ 80-100% สารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้ถูกขับจากคอลัมน์ของโครโมซอร์บควัยคสอโรฟอร์ม หลังจากสกัดกลับ (strip back) ด้วยกรดไนตริก 6M แล้ววัดปริมาณธาตุด้วยเครื่องอะตอมมิก แอ็บซอร์ปชัน

ผลการวิเคราะห์ธาตุทั้ง 4 ในตัวอย่างน้ำทะเล 5 ตัวอย่าง หลังจากผ่านกระบวนการทำให้เข้มข้นโดยวิธีทั้งสองใกล้เคียงกันดีมาก.

Thesis Title Development of analytical techniques for
the determination of cadmium, copper,
lead and zinc in sea water.

Name Mr. Narong Chaiyasut

Thesis Advisor Dr. Kantika Sirisena
Associate Professor Maen Amorasithi

Department Chemistry

Academic Year 1977

ABSTRACT

Cd, Cu, Pb and Zn could be concentrated from sea water by adsorption on a column of chelex-100 at pH 7.6. After elution with 2M HNO₃ the content of the elements were determined by an atomic absorption spectrophotometer. The adsorption of the 1-pyrrolidinedithiocarbamate complexes of Cd, Cu and Zn on chromosorb W-DMCS was found to be between 80-100%. After elution with chloroform and strip-back with 6M HNO₃ the content of the elements were determined by an atomic absorption spectrophotometer. The analytical results of 5 samples through the two preconcentration methods agree well with one another.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his gratitude to Dr. Kantika Sirisena and Mr. Vibul Leenanupan, whose advice and encouragement during the course of this work were invaluable. He would like to thank Mr. Vicha Tangtermphol for typing this thesis. Appreciation is conveyed to the Marine fishery division, Department of Fishery for the supply of the sea water samples.

This work was supported by the office of the Atomic Energy for Peace.



CONTENTS

| | PAGE |
|--|------|
| ABSTRACT (in Thai)..... | IV |
| ABSTRACT..... | V |
| ACKNOWLEDGEMENTS..... | VI |
| LIST OF TABLES..... | VIII |
| LIST OF FIGURES..... | XI |
| CHAPTER | |
| I INTRODUCTION..... | 1 |
| II THEORETICAL BACKGROUND..... | 4 |
| 2.1 Ion Exchange Chromatography..... | 4 |
| 2.2 Reverse Phase Chromatography..... | 10 |
| 2.3 Theory of Atomic Absorption Measurement.. | 14 |
| III EXPERIMENTS..... | 21 |
| 3.1 Materials..... | 21 |
| 3.2 Apparatus..... | 27 |
| 3.3 Preparation of Stripped Sea Water..... | 29 |
| 3.4 Preconcentration by Chelex-100..... | 33 |
| 3.5 Preconcentration by Reverse Phase Chroma- tography..... | 35 |
| 3.6 Calibration Curves..... | 39 |
| 3.7 Determination of Detection Limits..... | 42 |
| IV RESULTS..... | 44 |
| V DISCUSSION AND CONCLUSION..... | 91 |
| APPENDIX I..... | 93 |
| REFERENCE..... | 96 |
| VITA..... | 98 |



LIST OF TABLES

| TABLE | | PAGE |
|---------|--|-------|
| 2.1 | Selectivity coefficients of chelex-100 for some cations..... | 7 |
| 3.1 | Preparation of sea water samples..... | 24 |
| 3.2 | Reagents and the production sources..... | 26 |
| 3.3 | Operation conditions for the analysis of Cd, Cu, Pb and Zn by the Varian-Techtron AA-6 atomic absorption spectrophotometer.. | 29 |
| 3.4 | Absorbance and concentration of Cd, Cu, Pb and Zn in stripped sea water at pH7.6..... | 31 |
| 3.5 | Absorbance and concentration of Cd and Zn in stripped sea water at various pH..... | 32 |
| 3.6 | Relation between absorbance and concentration..... | 40 |
| 3.7 | Detection limits of the spectrophotometer of the elements Cd, Cu, Pb and Zn..... | 43 |
| 4.1-4.5 | Effect of pH on the recovery yield of Cd, Cu, Pb and Zn through chelex-100..... | 49-53 |
| 4.6 | Effect of flow rates on the recovery of Cd, Cu, Pb and Zn from sea water through chelex-100..... | 55 |
| 4.7 | Effect of nitric acid concentration on the stripping of Cd, Cu, Pb and Zn from chelex-100..... | 56 |

| TABLE | PAGE |
|---|------------|
| 4.8 Elution patterns of Cd, Cu, Pb and Zn with 2M nitric acid..... | 58 |
| 4.9-4.17 Effect of pH on the recovery yield of Cd, Cu, Pb and Zn by reverse phase chromato- graphy..... | 60-70 |
| 4.10, 4.14, 4.18 Effect of particle size of the solid support on the recovery yield of Cd, Cu, Pb and Zn by reverse phase chromato- graphy..... | 61, 66, 72 |
| 4.10, 4.19-4.21 Effect of flow rates on the recovery yield of Cd, Cu, Pb and Zn by reverse phase chromatography..... | 61, 74, 76 |
| 4.24, 4.25 Effect of acid concentration on the strip- ping of Cd, Cu, Pb and Zn from chloro- form..... | 81-86 |
| 4.26 Concentration of Cd, Cu, Pb and Zn in 5 samples of sea water after preconcentration by chelex-100..... | 88 |
| 4.27 Concentration of Cd, Cu, Pb and Zn in 5 samples of sea water after preconcentration by reverse phase chromatography..... | 89 |

| TABLE | | PAGE |
|-------|--|------|
| 4.23 | Concentration of Cd, Cu, Pb and Zn in 5 samples of sea water by chelex-100 and by reverse phase chromatography..... | 90 |
| 5.1 | Summary of the extent of interference of some cationic and anionic species in the determination of Cd, Cu, Pb and Zn by Atomic Absorption Spectrophotometer..... | 92 |
| A-I | Absorbance of aqueous and standard solution..... | 93 |
| A-II | Mean and deviation..... | 95 |

LIST OF FIGURES

| FIGURE | | PAGE |
|-----------|--|------------|
| 3.1 | Location for sampling along the east coast of Thai Gulf..... | 22 |
| 3.2 | Varian-Techtron model AA-6..... | 28 |
| 3.3-3.6 | Calibration curves for Cd, Cu, Pb and Zn.. | 41 |
| 4.1-4.4 | Effect of pH on the recovery yield of Cd, Cu, Pb and Zn through chelex-100..... | 54 |
| 4.5-4.8 | Effect of nitric acid concentration on the stripping of Cd, Cu, Pb and Zn from chelex-100..... | 57 |
| 4.9-4.12 | Elution patterns of Cd, Cu, Pb and Zn with 2M HNO ₃ | 59 |
| 4.13-4.21 | Effect of pH on the recovery yield of Cd, Cu, Pb and Zn by reverse phase chromatography..... | 64, 69, 71 |
| 4.22-4.25 | Effect of particle size of the solid support on the recovery yield of Cd, Cu, Pb and Zn by reverse phase chromatography..... | 73 |
| 4.26-4.29 | Effect of flow rates on the recovery yield of Cd, Cu, Pb and Zn by reverse phase chromatography..... | 77 |
| 4.30-4.33 | Effect of Eluting agents on the recovery yield of Cd, Cu, Pb and Zn by reverse phase chromatography..... | 80 |

FIGURE

PAGE

| | | |
|-----------|--|-------|
| 4.34-4.41 | Effect of acid concentration on the stripping of Cd, Cu, Pb and Zn from chloroform..... | 84,87 |
|-----------|--|-------|