การปรับปรุงวิธีการสกัดโลหะปริมาณน้อยในน้ำทะเล ด้วยตัวทำละลาย

นาย วัฒนา สุขเกษม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิทยาศาสตร์ทางทะเล
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2532

ISBN 974-576-541-4

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

015291

IMPROVEMENT OF SOLVENT EXTRACTION METHOD FOR TRACE METALS IN SEAWATER

Mr. Watana Sukasem

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Marine Science

Graduate School

Chulalongkorn University

1989

ISBN 974-576-541-4

Thesis Title	Improvement of Solvent Extraction Method for Trace Metals in Seawater
By	Mr. Watana Sukasem
Department	Marine Science
Thesis Advisors	Sirichai Dharmvanij, Ph.D.
	Associated Professor Manuwadi Hungspreugs, Ph.D.

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

..... Dean of Graduate School

(Professor Thavorn Vajarabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

..... Chairman

(Professor Twesukdi Piyakarnchana, Ph.D.)

..... Thesis Advisor

(Sirichai Dharmvanij, Ph.D.)

..... Thesis Co-advisor

(Associated Professor Manuwadi Hungspreugs, Ph.D.)

..... Member

(Wilaiwan Utoomprurkporn, Ph.D.)

..... Member

(Suchada Silpipat, M.S.)

วัฒนา สุขเกษม : การปรับปรุงวิธีการสกัดโลหะปริมาณน้อยในน้ำทะเลด้วยตัวทำละลาย (IMPROVEMENT OF SOLVENT EXTRACTION METHOD FOR TRACE METALS IN SEA-WATER) อ.ที่ปรึกษา : ดร.ศิริชัย ธรรมวานิช และ รศ.ดร.มนูวดี หังสพฤกษ์, 135 หน้า

การศึกษาเกี่ยวกับวิธีการสกัดโลหะปริมาณน้อยในน้ำทะเลด้วยตัวทำละลายในครั้งนี้ มีวัตถุประสงค์ เพื่อทำการปรับปรุงวิธีการสกัดให้เหมาะสมมากยิ่งขึ้น โดยพิจารณาเลือกใช้ข้อดีในแต่ละขั้นตอนของวิธีการสกัดที่ได้รับการพัฒนามาจากในอดีตจนถึงปัจจุบัน

ในการศึกษาครั้งนี้ เลือกใช้วิธีการสกัดแบบ APDC-MIBK และทำการสกัดซ้ำด้วยกรดไนตริก ในการวิเคราะห์ ทองแดง นิเกิล ตะกั่ว และ สังกะสี ในน้ำทะเลตัวอย่าง ปริมาณ 100 มล. ผลจากการศึกษาครั้งนี้ พบว่า ประสิทธิภาพการสกัดที่เหมาะสมที่สุด จะใช้ปริมาณของสารละลาย APDC ปริมาณ 5 มล. ที่ความเข้มข้น 2 % (w/v) ปริมาณ MIBK ที่ใช้เท่ากับ 5 มล. และเวลาที่ใช้ในการเขย่าเพื่อทำการสกัดครั้งแรก เท่ากับ 4 นาที จะให้ผลในการสกัดโลหะปริมาณน้อยได้ดี นอกจากนี้ ขั้นตอนในการสกัด จะต้องทำการปรับค่า pH ของสารละลายตัวอย่างก่อนที่จะทำการเติมสารละลาย APDC และ MIBK ช่วงของ pH ที่เหมาะสมในการสกัดโลหะตัวที่ศึกษา คือ 4-6 สำหรับการสกัดในครั้งที่สอง นั้น ปริมาณของกรดไนตริกความเข้มข้น 4 นอร์มัล ที่ใช้ คือ 5 มล. และเวลาที่ใช้ในการเขย่าเพื่อทำการสกัดครั้งที่สอง เท่ากับ 5 นาที

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิทยาศาสตร์ทางทะเล ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา สมุทรศาสตร์สกายะและเคมี

ปีการศึกษา 2531 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

WATANA SUKASEM : IMPROVEMENT OF SOLVENT EXTRACTION METHOD FOR TRACE METALS IN SEAWATER. THESIS ADVISOR : SIRICHAI DHARMVANIJ,Ph.D. AND ASSO. PROF.MANUWADI HUNGSPREUGS,Ph.D. 135 PP.

The solvent extraction of trace metals in seawater has been investigated in order to improve the method by collating the good points of every procedures of solvent extraction proposed for the analysis of seawater.

The APDC-MIBK Extraction System followed by back extraction with nitric acid is chosen for this study. It is found that the optimized conditions for first extraction of Cu, Ni, Pb and Zn in 100 ml treated seawater sample are as follows : the concentration of APDC is 5 ml 2%(w/v), the volume of organic solvent, MIBK, is 5 ml and shaking time for the first extraction is 4 min. The optimium pH of seawater is in the range 4-6 which should be adjusted prior to the addition of APDC and MIBK. For the back extraction,5 ml of 4N nitric acid is used and shaking time for the back extraction is 5 min.

ภาควิชา วิทยาศาสตร์ทางทะเล ..... ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา สมุทรศาสตร์สกายะและเคมี .....

ปีการศึกษา 2531 ..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express the extremely grateful acknow ledgement to his advisor Dr. Sirichai Dharmvanij, and his co-advisor Associated Professor Dr. Manuwadi Hungspreugs for their helpful guidance, advice and of valuable criticism throughout this work.

The author would like to express his appreciation to Dr. Wilaiwan Utoomprurkporn for her suggestion and help towards his thesis. Miss Penjai Sompongchaiyakul and Mr. Chaiyong Yuangthong are also specially thanked for their assistance to the work.

This thesis would not have been succeeded if it had no help from Miss Phaka Udomnithikul, who helped me both practically and spiritually for this thesis.

The thesis's financial supports is from Graduate School supporting reasearch program of Chulalongkorn University. And last but not least, the author would also like to thank Miss Cherdchan Sirivong and Mr. Kanok Suksomsung for their devotion in preparation and typing of the manuscript. Many people have contributed to this work in which the author is most grateful.

CONTENTS

Page

Abstract (Thai) iv

Abstract (English) v

Acknowledgement vi

Contents vii

List of Tables viii

List of Figures xi

Chapter

I Introduction 1

II Theory 40

III Experiment 49

IV Results 76

V Discussion 102

References 109

Appendixes 123

Biography 135

List of Tables

Table Page

1.1 Analytical techniques and their detection limits for determining trace metal (1) 3

1.2 Concentration of the major ions in seawater of various salinities (g/kg) (2).....3

1.3 Maximum possible contamination by 47 mm Millipore HA (0.45 μm) filters using a 10 l water sample (9).....8

1.4 Properties and suitabilities of materials for use in trace metal work (22).....8

1.5 Trace metal content (ppb) of some materials commonly used in trace metal sampling and storage (23-24).....11

1.6 Typical trace metal concentrations (ppb) in some reagents and solvents (from instrumental neutron activation) (23)... .11

1.7 Average impurity concentration (ppb) in double distilled acids (the method of analysis based on isotope-dilution spark source mass spectrometry (ID-SSMS)) (30).....13

1.8 Influence of Laboratory Environment on the Determination of some trace elements in seawater (35).....15

1.9 Concentration (ppb) of some trace metals in seawater.....17

1.10 Estimated cost of various analytical techniques for trace metals(1).....17

1.11 Some chelating ligands commonly used in solvent extraction (6,45).....21

Table Page

1.12 Solvent extraction systems of proved or possible used for concentrating trace elements in seawater.....26
1.13 Impurity concentration in ppb by weight (ng/g) of elements in acids (30).....31
1.14 Efficiency of back-extraction with hydrochloric acid instead of nitric acid (48).....31
1.15 Determination of trace metal in seawater with flameless atomic absorption spectrophotometry.....34
1.16 Range of pH of aqueous solutions at the time of extraction.....36
1.17 Range of the chelating agent (APDC) concentrations and its used in the solvent extraction.....37
1.18 Various conditions of back extraction by nitric acid.....38
3.1 Instrumental parameters for GFAAS.....53
3.2 Instrumental parameters for Flame AAS Model 2380.....53
4.1 The concentrations and percentage extractions of Copper from the Experiment 1 using Process 1A and 1B.....82
4.2 The concentrations and percentage extractions of Copper at the various concentrations of APDC (Experiment 2).....84
4.3 The concentrations and percentage extractions of Copper at the various volume of MIBK (Experiment 3).....84
4.4 The concentrations and percentage extractions of Copper at various pH's (Experiment 4).....87
4.5 The concentrations and percentage extractions at various shaking times for the back extraction of Copper (Experiment 5).....87

Table Page

4.6 The concentrations and percentage extractions of Copper at the various volumes of 4N Nitric acid (Experiment 6).....90

4.7 The concentrations and percentage extractions of Nickel at various pH's (Experiment 7).....90

4.8 The concentrations and percentage extractions of Lead at various pH's (Experiment 8).....93

4.9 The concentrations and percentage extractions of Zinc at various shaking times (Experiment 9).....93

4.10 The concentrations and percentage extractions of Zinc at various pH's (Experiment 10).....96

4.11 The stability (in weeks) of Cu, Ni, Pb and Zn after extracted with 4N Nitric acid by back extraction method (Experiment 11).....98

4.12 The percentage extraction of Cu, Ni, Pb and Zn from Dithizone-Chloroform Extraction system at various pH's from 1 to 8 (Experiment 12).....100

4.13 Results of validation for Improved APDC-MIBK Extraction System with the certified reference materials.....101

List of Figures

Figure Page

2.1 Relationship between percent extraction and distribution ratio.....43

2.2 Relationship between percent extraction and extraction ratio.....43

3.1 General outline of steps involved in Solvent Extarction Method.....56

3.2 Diagram showing the step of solvent extraction method to be investigated.....57

3.3 Experimental design for investigation of the appropriate sequence and optimum shaking time of the first extraction....59

3.4 Experimental design for investigation of the appropriate concentration of chelating agent of the first extraction.....62

3.5 Experimental design for investigation of the optimum volume of the organic solvent of the first extraction.....65

3.6 Experimental design for investigation of the optimum pH of the aqueous phase.....66

3.7 Experimental design for investigation of the optimum shaking time of back extraction.....68

3.8 Experimental design for investigation of the optimum volume of nitric acid for back extraction.....69

3.9 Flowchart of Improved Solvent Extraction followed by Back Extraction with Nitric Acid.....73

Figure Page

4.1 Percentage extraction of Copper by varying shaking time and process of pH adjustment from Experiment 1.....83

4.2 Percentage extraction of Copper by varying concentration of APDC from Experiment 2.....85

4.3 Percentage extraction of Copper by varying volume of MIBK from Experiment 3.....86

4.4 Percentage extraction of Copper by varying pH of the reated seawater from Experiment 4.....88

4.5 Percentage extraction of Copper by varying shaking time from Experiment 5.....89

4.6 Percentage extraction of Copper by varying volume of 4N nitric acid for back extraction from Experiment 6.....91

4.7 Percentage extraction of Nickel by varying pH of treated seawater from Experiment 7.....92

4.8 Percentage extraction of Lead by varying pH of trated seawater from Experiment 8.....94

4.9 Percentage extraction of Lead by varying shaking time from Experiment 9.....95

4.10 Percentage extraction of Zinc by varying pH of treated seawater from Experiment 10.....97

4.11 Stability time (week) of Cu, Ni, Pb and Zn in nitric acid extracted by APDC-MIBK Extraction System from Experiment 11..99

4.12 Average percentage extraction of Cu, Ni, Pb and Zn from Dithizone-Chloroform Extraction System by varying pH of treated seawater from Experiment12.....99