

การสกัดระดับจุลภาคของสารประเภทโพลีนิวเคลียร์ อะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน



นางสาว วิญญู ตยานนท์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2531

ISBN 974-568-612-3

013859

i 17562491

Microextraction of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons

Miss Winyu Tiyanon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1988

ISBN 974-568-612-3

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University.

Thesis Title Microextraction of Polynuclear Aromatic
Hydrocarbons
By Miss Winyu Tiyanon
Department Chemistry
Thesis Advisor Sittichai Leepipatpiboon, Ph.D.



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

Thavorn Vajrabhaya Dean of Graduate School
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

R. Phongbetchara Chairman
(Rucha Phongbetchara, Ph.D.)

M. Amorasit Member
(Associate Professor Maen Amorasit)

Pipat Karntiang Member
(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.)

S. Leepipatpiboon Member
(Sittichai Leepipatpiboon, Ph.D.)



วิทยานิพนธ์ : การสกัดระดับจุลภาคของสารประเภทโพลีนิวเคลียร์ อะโรมาติก
ไฮโดรคาร์บอน (Microextraction of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons)
อ.ที่ปรึกษา : ดร. สิทธิชัย สิริพัฒน์ไพบูลย์, 129 หน้า.

การพัฒนาวิธีการสกัดระดับจุลภาคเพื่อนำมาใช้ในการสกัด สารประเภทโพลีนิวเคลียร์
อะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน ที่มีปริมาณน้อย ๆ อาทิเช่น เอซีแนฟทีน ฟลูออรีน พิแนนทริน
ฟลูออแรนทีน และไพรีน จากตัวอย่างน้ำ ก่อนที่จะนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโดยใช้เครื่อง
แก๊สโครมาโตกราฟี ที่ใช้เฟลมไอออนเซชันดีเทคเตอร์ (FID) ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของ
การสกัดด้วยวิธีนี้ ได้แก่ ชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัด ซึ่งได้เลือกใช้คาร์บอนไดซัลไฟด์
(CS₂) เมทิลีนคลอไรด์ (CH₂Cl₂) และไซโคลเฮกเซน (C₆H₁₂) อัตราส่วนของปริมาณสาร
ตัวอย่างกับตัวทำละลาย ซึ่งอัตราส่วนที่ได้ศึกษา คือ 9:1, 5:5 และ 2:8 นอกจากนี้ยังศึกษาผลจาก
การเติมเกลือ โดยได้ศึกษาทั้งเกลือโซเดียมคลอไรด์ และเกลือโซเดียมซัลเฟต ผลการศึกษาพบว่า
การสกัดสารโพลีนิวเคลียร์ อะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอนในตัวอย่างน้ำ ด้วยคาร์บอนไดซัลไฟด์ที่อัตราส่วน
9:1 และใช้เกลือโซเดียมซัลเฟต เป็นวิธีที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการสกัดระดับจุลภาคนี้ โดยที่
ประสิทธิภาพของการสกัดที่ได้จากการศึกษามีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง 96.62-104.88% และมีค่าเบี่ยงเบน
มาตรฐานสัมพัทธ์ (% RSD) ระหว่าง 0.56-6.78% ในการทดสอบความถูกต้องของวิธีการสกัด พบว่า
มีความคลาดเคลื่อนอยู่ในช่วง 0.22-1.72% วิธีการสกัดดังกล่าวนี้สามารถนำไปใช้สกัดกับสารประเภท
โพลีนิวเคลียร์ อะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน แม้ว่าจะมีสารนี้อยู่ในสารละลายตัวอย่างเพียง 20 ส่วน
ในพันล้านส่วน (ppb)

ภาควิชา เคมี
สาขาวิชา เคมี
ปีการศึกษา 2530

ลายมือชื่อนิติ *ศิริพัฒน์ไพบูลย์*
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา *ศิริพัฒน์ไพบูลย์*



WINYU TIYANON : Microextraction of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.
THESIS ADVISOR : SITTICHAI LEEPIPATPAIBOON, Ph.D. 129 PP.

Microextraction has been developed for extracting trace polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs), i.e., acenaphthene, fluorene, phenanthrene, flouranthene and pyrene from water samples prior to the determination by gas chromatograph equipped with flame ionization detector (FID). The factors having the effect on % recovery, i.e., the extracting solvents, e.g., carbon disulfide, cyclohexane and methylene chloride, the sample to solvent ratios, e.g., 9:1, 5:5 and 2:8 and the salting out with sodium chloride and sodium sulfate were studied. The carbon disulfide, the sample to solvent ratio of 9:1 and salting out with sodium sulfate should be considered as suitable combination for microextraction of PAHs in water samples. The % recoveries obtained from this study ranged from 96.62-104.88% with % RSD 0.58-6.78%. The accuracy of this technique was studied and the results of % errors of PAHs were in the ranges of 0.22-1.72%. The aqueous samples contained as low as 20 ppb of these PAHs could be easily determined.

ภาควิชา เคมี
สาขาวิชา เคมี
ปีการศึกษา 2530

ลายมือชื่อนิสิต *Winyu Tiyanon*
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา *Sittichai Leepipatpaiboon*



ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her deepest gratitude to her advisor Dr. Sittichai Leepipatpiboon. This thesis will not be successful without the kindness, guidance and assistance from him. She is grateful to Dr. Rucha Phongbetchara for her suggestions, understanding and encouragement throughout the course of this thesis, Dr. Surachai Nimjirawat, Department of Chemistry, Silpakorn University, who advised on the synthesis of internal standard. Appreciations are also expressed to Archan Ponwason Eamchan, Mr. Somnuek Chitsamphandhvej, graduate students at Department of Chemistry, Chulalongkorn University and Department of Chemistry, Chulalongkorn University for their helpful and their encouragement. She also thanks to for encouragement, Thai Asahi Caustic Soda Co. Ltd., Institute of Environmental Research, and The Graduate School, Chulalongkorn University, for thier financial support for this thesis, the laboratory of Metropolitan Water Work Authority, who provided the water samples and the thesis committee for their comments.

In addition, deep affectionate gratitude is acknowledged to her parents for their encouragement and support throughout the entire study.



| | PAGE |
|-------------------------------------|------|
| ABSTRACT (IN THAI)..... | IV |
| ABSTRACT (IN ENGLISH)..... | V |
| ACKNOWLEDGEMENTS..... | VI |
| CONTENTS..... | VII |
| LIST OF TABLES..... | X |
| LIST OF FIGURES..... | XII |
| CHAPTER I: INTRODUCTION..... | 1 |
| 1.1 MICROEXTRACTION..... | 1 |
| 1.2 THE PURPOSES OF THIS STUDY..... | 3 |
| 1.3 HISTORICAL..... | 4 |
| CHAPTER II: THEORY..... | 16 |
| 2.1 GIBBS' PHASE RULE..... | 16 |
| 2.2 NERNST DISTRIBUTION LAW..... | 17 |
| 2.3 DISTRIBUTION RATIO..... | 20 |
| 2.4 EXTRACTION EFFICIENCY..... | 21 |
| 2.5 SALTING OUT EFFECT..... | 22 |
| 2.6 CHOICE OF SOLVENT..... | 25 |
| CHAPTER III: EXPERIMENT..... | 27 |
| 3.1 APPARATUSES..... | 27 |
| 3.2 CHEMICALS..... | 27 |
| 3.2.1 Standards of PAHs..... | 27 |
| 3.2.2 Organic Solvents..... | 28 |
| 3.2.3 Reagents..... | 28 |

| | PAGE |
|---|------|
| 3.3 PREPARATION OF STANDARD SOLUTIONS..... | 29 |
| 3.3.1 The Standard Solutions of PAHs..... | 29 |
| 3.3.2 The Standard Solutions of PAHs in Methanol..... | 29 |
| 3.3.3 The standard Solutions of Internal Standard..... | 29 |
| 3.4 STUDY VARIOUS EFFECTS ON % RECOVERY OF MICROEXTRACTION..... | 30 |
| 3.4.1 Study of the Shaking Time..... | 30 |
| 3.4.2 Determination of the Optimum Amount of Sodium Chloride Used in the Extraction.. | 31 |
| 3.4.3 Determination of the Optimum Amount of Sodium Sulfate Used in the Extraction... | 31 |
| 3.4.4 Microextraction Procedure..... | 32 |
| 3.5 INTERNAL STANDARDIZATION METHOD..... | 33 |
| 3.6 GAS CHROMATOGRAPHIC CONDITIONS..... | 41 |
| 3.6.1 Gas Chromatographic Conditions for Studying the Single Component Solutions..... | 41 |
| 3.6.2 Gas Chromatographic Conditions for Studying the Mixture Solution..... | 43 |
| CHAPTER IV: RESULT AND DISCUSSION..... | 51 |
| 4.1 THE STUDY OF SHAKING TIME..... | 51 |
| 4.2 DETERMINATION OF THE OPTIMUM AMOUNT OF SODIUM CHLORIDE USED IN THE EXTRACTION..... | 60 |

| | PAGE |
|--|------|
| 4.3 DETERMINATION OF THE OPTIMUM AMOUNT OF SODIUM SULFATE USED IN THE EXTRACTION..... | 60 |
| 4.4 MICROEXTRACTION OF PAHs IN SINGLE COMPONENT SOLUTIONS..... | 77 |
| 4.5 MICROEXTRACTION OF PAHs IN MIXTURE SOLUTIONS... | 95 |
| 4.6 THE MINIMUM DETECTABLE LEVEL (MDL) OF PAHs SOLUTIONS..... | 112 |
| 4.7 THE ACCURACY OF MICROEXTRACTION METHOD..... | 114 |
| 4.8 THE DETERMINATION OF PAHs IN REAL WATER SAMPLES | 116 |
| CHAPTER V: CONCLUSION..... | 121 |
| REFERENCES..... | 123 |
| VITA..... | 129 |

LIST OF TABLES

| TABLE | | PAGE |
|-------|---|------|
| 4.1 | The results of the effect of shaking time on % recovery of acenaphthene in various solvents..... | 52 |
| 4.2 | The results of the effect of shaking time on % recovery of fluorene in various solvents..... | 53 |
| 4.3 | The results of the effect of shaking time on % recovery of phenanthrene in various solvents..... | 54 |
| 4.4 | The results of the effect of shaking time on % recovery of fluoranthene in various solvents..... | 55 |
| 4.5 | The results of the effect of shaking time on % recovery of pyrene in various solvents..... | 56 |
| 4.6 | The results of the effect of sodium chloride added on % recovery of acenaphthene in various solvents.. | 61 |
| 4.7 | The results of the effect of sodium chloride added on % recovery of fluorene in various solvents..... | 62 |
| 4.8 | The results of the effect of sodium chloride added on % recovery of phenanthrene in various solvents.. | 63 |
| 4.9 | The results of the effect of sodium chloride added on % recovery of fluoranthene in various solvents.. | 64 |
| 4.10 | The results of the effect of sodium chloride added on % recovery of pyrene in various solvents..... | 65 |
| 4.11 | The results of the effect of sodium sulfate added on % recovery of acenaphthene in various solvents.. | 69 |
| 4.12 | The results of the effect of sodium sulfate added on % recovery of fluorene in various solvents..... | 70 |

| TABLE | PAGE |
|-------|--|
| 4.13 | The results of the effect of sodium sulfate added on % recovery of phenanthrene in various solvents.. 71 |
| 4.14 | The results of the effect of sodium sulfate added on % recovery of fluoranthene in various solvents.. 72 |
| 4.15 | The results of the effect of sodium sulfate added on % recovery of pyrene in various solvents..... 73 |
| 4.16 | The microextraction of acenaphthene solution..... 80 |
| 4.17 | The microextraction of fluorene solution..... 82 |
| 4.18 | The microextraction of phenanthrene solution..... 84 |
| 4.19 | The microextraction of fluoranthene solution..... 86 |
| 4.20 | The microextraction of pyrene solution..... 88 |
| 4.21 | The microextraction of acenaphthene in mixture solution..... 96 |
| 4.22 | The microextraction of fluorene in mixture solution 98 |
| 4.23 | The microextraction of phenanthrene in mixture solution..... 100 |
| 4.24 | The microextraction of fluoranthene in mixture solution..... 102 |
| 4.25 | The microextraction of pyrene in mixture solution.. 104 |
| 4.26 | The minimum detectable level of PAHs in various solvents..... 113 |
| 4.27 | The minimum detectable level of PAHs mixture in various solvents..... 113 |
| 4.28 | The results of the analysis of synthetic unknown solutions..... 115 |

LIST OF FIGURES

| FIGURE | | PAGE |
|--------|--|------|
| 2.1 | The effect of the solvent to water ratio on both the % recovery and the relative concentration of analytes with different distribution coefficients (K_d)..... | 23 |
| 3.1 | Relative calibration curve..... | 33 |
| 3.2 | The calibration curve of acenaphthene in various solvents..... | 36 |
| 3.3 | The calibration curve of fluorene in various solvents..... | 37 |
| 3.4 | The calibration curve of phenanthrene in various solvents..... | 38 |
| 3.5 | The calibration curve of fluoranthene in various solvents..... | 39 |
| 3.6 | The calibration curve of pyrene in various solvents..... | 40 |
| 3.7 | Gas chromatograms of acenaphthene in CS_2 (A), in cyclohexane (B) and in CH_2Cl_2 (C)..... | 44 |
| 3.8 | Gas chromatograms of fluorene in CS_2 (A), in cyclohexane (B) and in CH_2Cl_2 (C)..... | 45 |
| 3.9 | Gas chromatograms of phenanthrene in CS_2 (A), in cyclohexane (B) and in CH_2Cl_2 (C)..... | 46 |
| 3.10 | Gas chromatograms of pyrene in CS_2 (A) and fluoranthene in CS_2 (B)..... | 47 |
| 3.11 | Gas chromatogram of PAHs mixture in CS_2 | 48 |

| FIGURE | | PAGE |
|--------|---|------|
| 3.12 | Gas chromatogram of PAHs mixture in cyclohexane.... | 49 |
| 3.13 | Gas chromatogram of PAHs mixture in CH ₂ Cl ₂ | 50 |
| 4.1 | The effect of shaking time on % recovery of each PAH with carbon disulfide as solvent..... | 57 |
| 4.2 | The effect of shaking time on % recovery of each PAH with cyclohexane as solvent..... | 58 |
| 4.3 | The effect of shaking time on % recovery of each PAH with methylene chloride as solvent..... | 59 |
| 4.4 | The effect of sodium chloride added on % recovery of each PAH with carbon disulfide as solvent..... | 66 |
| 4.5 | The effect of sodium chloride added on % recovery of each PAH with cyclohexane as solvent..... | 67 |
| 4.6 | The effect of sodium chloride added on % recovery of each PAH with methylene chloride as solvent..... | 68 |
| 4.7 | The effect of sodium sulfate added on % recovery of each PAH with carbon disulfide as solvent..... | 74 |
| 4.8 | The effect of sodium sulfate added on % recovery of each PAH with cyclohexane as solvent..... | 75 |
| 4.9 | The effect of sodium sulfate added on % recovery of each PAH with methylene chloride as solvent..... | 76 |
| 4.10 | The microextraction of acenaphthene solution..... | 90 |
| 4.11 | The microextraction of fluorene solution..... | 91 |
| 4.12 | The microextraction of phenanthrene solution..... | 92 |
| 4.13 | The microextraction of fluoranthene solution..... | 93 |
| 4.14 | The microextraction of pyrene solution..... | 94 |

| FIGURE | | PAGE |
|--------|--|------|
| 4.15 | The microextraction of acenaphthene in mixture solution..... | 106 |
| 4.16 | The microextraction of fluorene in mixture solution..... | 107 |
| 4.17 | The microextraction of phenanthrene in mixture solution..... | 108 |
| 4.18 | The microextraction of fluoranthene in mixture solution..... | 109 |
| 4.19 | The microextraction of pyrene in mixture solution.. | 110 |
| 4.20 | Gas chromatogram of a real sample collected from Sam Lae Station..... | 117 |
| 4.21 | Gas chromatogram of a real sample collected from Samsen Station..... | 118 |
| 4.22 | Gas chromatograms of blank solution (A) and a real sample collected from Bangkok Noi Station (B)..... | 119 |
| 4.23 | Gas chromatograms of di-tert butylnaphthalene (A), phenanthrene (B) and a real sample collected from Samsen Station (C)..... | 120 |