การสกัดไอออนของโลหะหนักในน้ำโดยใช้กรดฮิวมิกตรึงบนซิลิกา

นางสาวจุไรรัตน์ ธนะจารุภมร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EXTRACTION OF HEAVY METAL IONS IN WATER USING HUMIC ACIDS IMMOBILIZED ON SILICA

Miss. Churairat Thanacharuphamorn

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 2006

Copyright of Chulalongkorn University

492190

Thesis Title	Extraction of Heavy Metal Ions in Water using Humic Acids Immobilized on Silica
By	Miss. Churairat Thanacharuphamorn
Field of Study	Chemistry
Thesis Advisor	Assistant Professor Apichat Imyim, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Assistant Professor Fuangfa Unob, 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

(Assistant Professor Apichat Imyim, Ph.D.)

..... Thesis Co-advisor

(Assistant Professor Fuangfa Unob, Ph.D.)

..... Member

(Associate Professor Vithaya Ruangpornvisuti, Dr.rer.nat.)

..... Member

(Luxsana Dubas, Ph.D.)

จุไรรัตน์ ธนะจารุภมร : การสกัดไอออนของโลหะหนักในน้ำโดยใช้กรดฮิวมิกตรึงบนซิลิกา (EXTRACTION OF HEAVY METAL IONS IN WATER USING HUMIC ACIDS IMMOBILIZED ON SILICA) อ.ที่ปรึกษา: ผศ.ดร.อภิชาติ อิ่มยิ้ม, อ.ที่ปรึกษาร่วม ผศ.ดร. เฟื่องฟ้า อุ่นอบ, 69 หน้า.

เตรียมซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นกรดฮิวมิก (Si-HA) เพื่อใช้ศึกษาการสกัดไอออนของโลหะหนัก ได้แก่ เงิน(I) ทอง(III) แคดเมียม(II) โครเมียม(III) นิกเกิล(II) ตะกั่ว(II) และ สังกะสี(II) ในน้ำด้วยเทคนิคเฟสของแข็ง ใช้วิธีอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรเมตรีในการตรวจวัดหาปริมาณของโลหะหนัก ศึกษาการสกัดด้วยวัฏภาคของแข็งแบบแบทช์ และแบบคอลัมน์ พบว่าภาวะที่เหมาะสมในการสกัดโลหะหนักเป็นดังนี้ ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 4-6 สำหรับเงินและโครเมี่ยม 4-7 สำหรับแคดเมียม นิกเกิล ตะกั่ว และสังกะสี 3-5 สำหรับทอง เวลาที่เหมาะสมในการสกัด 30 นาทีเมื่อใช้ Si-HA 10 มิลลิกรัมและสารละลายโลหะเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 10 มิลลิลิตร พฤติกรรมการดูดซับของโลหะเป็นแบบแลงเมียร์ มีค่าความจุการดูดซับดังนี้ โครเมียม > ตะกั่ว ≈ ทอง > สังกะสี ≈ แคดเมียม > เงิน > นิกเกิล นำภาวะที่เหมาะสมในการสกัดแบบแบทช์ไปใช้ในการสกัดแบบคอลัมน์ พบว่าการสกัดอยู่ในระดับที่ดี โดยโลหะหนักถูกสกัดอยู่บน Si-HA ได้เกือบ 100 เปอร์เซ็นต์ ด้วยค่าอัตราการไหลผ่านคอลัมน์เท่ากับ 0.5-5.0 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณของ Si-HA มีผลต่อการสกัด โดยศึกษาการชะโลหะต่าง ๆ ออกจากคอลัมน์ด้วยสารละลายกรดไนทริกเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร พบว่าสามารถสกัดโลหะต่าง ๆ ได้ดี โดยมีร้อยละการได้กลับคืน 80-100 ยกเว้นโลหะทองซึ่งมีร้อยละการได้กลับคืนต่ำกว่า 50 เมื่อใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรเป็นตัวชะ และอัตราการไหลของตัวชะในช่วง 0.5-3.5 มิลลิลิตรต่อนาที ไม่มีผลต่อประสิทธิภาพการชะ เมื่อศึกษาถึงอิทธิพลของไอออนรบกวนต่าง ๆ ได้แก่ โซเดียม แคลเซียม แมกนีเซียม โพแทสเซียม คลอไรด์ ซัลเฟต และไนเตรท ที่ระดับความเข้มข้น 10-1000 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าไอออนต่างๆ ไม่มีผลต่อการสกัดโลหะหนักทุกชนิดแต่มีผลเพียงเล็กน้อยต่อประสิทธิภาพการชะ ในขณะที่คลอไรด์ไอออนมีผลต่อการสกัดไอออนเงิน และไอออนรบกวนทั้งหมดมีผลต่อการสกัดไอออนของทอง

ภาควิชา.....เคมี.....
สาขาวิชา.....เคมี.....
ปีการศึกษา.....2549.....

ลายมือชื่อนิสิต.....จุไรรัตน์ ธนะจารุภมร.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....Fuangfa Unob.....

4772488223 :MAJOR CHEMISTRY

KEY WORDS: HUMIC ACIDS/ IMMOBILIZATION/ AMINOPROPYL SILICA/ HEAVY METALS/ EXTRACTION

CHURAIRAT THANACHARUPHAMORN: EXTRACTION OF HEAVY METAL IONS IN WATER USING HUMIC ACIDS IMMOBILIZED ON SILICA. THESIS ADVISOR: ASST.PROF.APICHAT IMYIM, Ph.D., CO-ADVISOR: ASST.PROF.FUANGFA UNOB, Ph.D. 69 pp.

Humic acids immobilized on silica (Si-HA) was prepared for the extraction of heavy metal ions; Ag(I), Au(III), Cd(II), Cr(III), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) in water by solid phase extraction technique. Flame atomic absorption spectrometry was used for the determination of metal ion concentration. The optimum condition from batch system was as follow; pH value was 4-6 for Ag(I) and Cr(III), 4-7 for Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II), and 3-5 for Au(III). The optimum contact time was 30 minutes when a mixture of 10 mg of Si-HA, 5 mL of 10 mg L^{-1} of each metal ion has been tested. The adsorption isotherm of all the metal ions obeyed the Langmuir model. The calculated maximum sorption capacity order was Cr(III) > Pb(II) ≈ Au(III) > Zn(II) ≈ Cd(II) > Ag(I) > Ni(II). The column extraction was carried out. Almost 100% of metal ions were adsorbed on the Si-HA column when the loading flow rate was in the range of 0.5-5.0 mL min^{-1}. The amount of Si-HA affected the percent extraction. The elution was achieved using 10%(v/v) HNO_3, with the recoveries of 80-100%. The recovery of Au(III) was lower than 50% when using 10%(v/v) HCl as eluent. The elution flow rate in the range of 0.5-3.5 mL min^{-1} did not affect the elution efficiency. The interfering ions; sodium, potassium, calcium, chloride, nitrate and sulfate with concentrations of 10-1000 mg L^{-1} was considered. The interfering ions did not interfere the extraction but slightly decreased in the efficiency of elution. Chloride ions affected the extraction of Ag(I) and every interfering ions affected the extraction of Au(III).

Department.....Chemistry..... Student's Signature. Churairat Thanacharuphamorn

Field of Study... Chemistry..... Advisor's Signature.....

Academic Year .....2006..... Co-advisor's Signature...Fuangfa Unob.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The success of this research can be attributed to the extensive support and assistance from my advisor, Assistant Professor Dr. Apichat Imyim and my co-advisor, Assistant Professor Dr. Fuangfa Unob, for their suggestions, extensive support, extreme kindness and forgiveness for my mistakes. In addition, I would like to extend my appreciation to Associate Professor Dr. Sirirat Kokpol, Associate Professor Dr. Vithaya Ruangpornvisuti and Dr. Luxsana Dubas for their valuable suggestions as my thesis committees.

This work cannot be completed without kindness and helps of many people. I would like to thank Assistant Professor Dr. Wanlapa Aeungmaitrepirom, for her suggestions and helps. Next, I would like to thank all of people in Environmental Analysis Research Group for their friendship and their good supports. Furthermore, I would like to thank Mr. Wittaya Ngeontae for his support and his kindness.

Finally, I am grateful to my family for their support, entire care, encouragement and love. The usefulness of this work, I dedicate to my father, my mother and all the teachers who have taught me since my childhood.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	xi
LIST OF FIGURES	Xiii
LIST OF SCHEMES	xv
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS	xvi
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 Statement of the problem	1
1.2 Objectives and scope of the research	1
1.3 The benefits of this research	2
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW	3
2.1 Humic acid	3
2.1.1 Definition	3
2.1.2 Functional groups and intrinsic property	4
2.1.3 Chemical composition and characteristics	5
2.1.3.1 Carbon and nitrogen content	5
2.1.3.2 Atomic percentage	6
2.1.3.3 Aromaticity	6
2.1.3.4 Molecular Structures	6
2.1.4 Extraction, fractionation and characterization	10

Page

2.1.5 Metal complexation and chelation of humic acids..... 11
2.2 Heavy metals..... 13
2.2.1 Gold..... 13
2.2.2 Silver..... 13
2.2.3 Cadmium..... 14
2.2.4 Chromium..... 15
2.2.5 Nickel..... 15
2.2.6 Lead..... 16
2.2.7 Zinc..... 17
2.3 Solid-phase extraction..... 17
2.3.1 Mechanisms of retention of elements on the sorbent..... 19
2.3.1.1 Adsorption..... 19
2.3.1.2 Chelation..... 20
2.3.1.3 Ion-pairing..... 21
2.3.1.4 Ion-exchange..... 21
2.3.2 Selection of solid sorbent..... 21
2.4 Langmuir isotherms..... 24
2.5 Application of humic acids in heavy metal extraction..... 25
2.6 Conclusion..... 26

CHAPTER III EXPERIMENTAL SECTION..... 27
3.1 Apparatus..... 27
3.1.1 Flame atomic absorption spectrometer..... 27
3.1.2 pH meter..... 28
3.1.3 UV-Vis spectrophotometer..... 28
3.1.4 Manifold..... 28
3.1.5 Centrifuge..... 29
3.2 Chemicals..... 29

Page

3.3 Preparation of solution..... 30
3.4 Preparation of sorbent..... 30
3.5 Extraction study..... 32
3.5.1 Batch system..... 32
3.5.1.1 Effect of pH on metal extraction..... 32
3.5.1.2 Effect of contact time..... 32
3.5.1.3 Adsorption isotherm..... 33
3.5.2 Column system..... 34
3.5.2.1 Effect of sample flow rate..... 34
3.5.2.1.1 Effect of loading flow rate..... 34
3.5.2.1.2 Effect of elution flow rate..... 34
3.5.2.2 Effect of sorbent amount..... 35
3.5.2.3 Effect of interfering ions..... 35
3.6 Application for real sample..... 37

CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION..... 38
4.1 Characterization of humic acids immobilized on aminopropyl silica..... 38
4.2 Extraction study using batch system..... 40
4.2.1 Effect of pH on metal extraction..... 40
4.2.2 Effect of contact time..... 42
4.2.3 Adsorption isotherms..... 43
4.3 Extraction study using column system..... 48
4.3.1 Effect of sample flow rate..... 48
4.3.1.1 Effect of loading flow rate..... 48
4.3.1.2 Effect of elution flow rate..... 50
4.3.2 Effect of sorbent amount..... 52
4.3.3 Effect of interfering ions..... 54
4.4 Application for real sample..... 58

Page

CHAPTER V CONCLUSION..... 61

REFERENCES..... 64

VITA..... 69

LIST OF TABLES

Table		Page
2.1	Type of based sorbent and their advantages, disadvantages.....	23
3.1	FAAS conditions for determination of heavy metal concentration in solutions.....	25
3.2	Chemicals list.....	29
3.3	The volume of metal ions solution and the range of concentration used in sorption capacity study.....	33
3.4	Preparation of mixed metal ion solutions with interfering ions.....	36
4.1	Calculated Langmuir constants for metal ion adsorption onto Si-HA at 298 K.....	47
4.2	Effect of sorbent amount (0.1, 0.3 and 0.6 g) on metal ion sorption at flow rate of 3.5 mL min^{-1} metal ion concentration 10 mgL^{-1} 20 mL.....	53
4.3	Effect of sorbent amount (0.1, 0.3 and 0.6 g) on metal ion desorption at flow rate of 3.5 mL min^{-1} desoebed by 20 mL of 10% (v/v) nitric acid for metal ions and 10% (v/v) hydrochloric acid for Au(III).....	53
4.4	Effect of interfering ions concentration on metal ion sorption at flow rate of 3.5 mL min^{-1} sorbent amount 0.6 g and metal ion concentration 10 mgL^{-1} 20 mL.....	55
4.5	Effect of interfering ions concentration on metal ion desorption at flow rate of 3.5 mL min^{-1} sorbent amount 0.6 g and desoebed by 20 mL of 10% (v/v) nitric acid for metal ions and 10% (v/v) hydrochloric acid for Au(III).....	56
4.6	The optimized conditions for extraction of metal ions in real sample.....	58
4.7	Limit of Detection (LOD) of the studied metal ions from this method....	59

Table **Page**

4.8 Recovery of spiked method in wastewater from factory in Eastern Seaboard Estate by Si-HA-column..... 60

5.1 Summarized the condition for extraction of heavy metal ions by using humic acid immobilized on aminopropyl silica..... 62

LIST OF FIGURES

Figure		Page
2.1	Flow sheet for extraction of humic substances from soils, peat and other terrestrial deposits.....	4
2.2	Development of variable of changes in humic molecule by dissociation of protons from carboxyl groups at pH 3.0, and from phenolic-OH groups at pH 9.0.....	5
2.3	Supramolecular architecture of humic acid.....	6
2.4	Humic acid structures according to the lingo-protein concept.....	7
2.5	Structure models according to the phenol-protein theory.....	8
2.6	A structure model of humic acid based on the dimer concept of Stevenson (1994).....	8
2.7	A structure design showing the linkage of two glucosyamine molecule forming humic acid according the sugar amine condensation theory.....	9
2.8	A Black and white three-dimensional computer model of a hypothetical humic acid decamer structure.....	9
2.9	Infrared spectra of humic acids from different sources.....	11
2.10	Adsorption or electrostatic attraction by humic acid (top), complex or chelation reaction (middle), and water bridging or coadsorption (bottom). M^{n+} = cation with charge n+, and R = remainder of humic acid molecule.....	12
2.11	SPE operation steps.....	18
3.1	Visiprep ™ SPE Vacuum Manifold.....	28

Figure		Page
4.1	Infrared Spectra of A = Aminopropyl silica (SiAP), B = Humic acids (HA) and C = Humic acids immobilized on aminopropyl silica (Si-HA).....	39
4.2	Effect of pH of metal solutions on metal adsorption onto Si-HA (contact time 60 min).....	41
4.3	Effect of contact time on heavy metal ions adsorption onto Si-HA.....	42
4.4	Langmuir adsorption model of Ag(I) onto Si-HA at 298 K.....	43
4.5	Langmuir adsorption model of Au(III) onto Si-HA at 298 K.	44
4.6	Langmuir adsorption model of Cr(III) onto Si-HA at 298 K.	44
4.7	Langmuir adsorption model of Cd(II) onto Si-HA at 298 K.	45
4.8	Langmuir adsorption model of Ni(II) onto Si-HA at 298 K.	45
4.9	Langmuir adsorption model of Pb(II) onto Si-HA at 298 K.	46
4.10	Langmuir adsorption model of Zn(II) onto Si-HA at 298 K.	46
4.11	Effect of sample loading flow rate on sorption of 10.0 mg L^{-1} of metal ions; Ag(I), Cr(III), Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) onto Si-HA.....	49
4.12	Effect of sample loading flow rate on sorption of Au(III) onto Si-HA..	49
4.13	Effect of elution flow rate on 10 mg L^{-1} mixed metal ion recoveries from Si-HA column.....	51
4.14	Effect of elution flow rate on 10 mg/L Au(III) recovery from Si-HA column.....	51

LIST OF SCHEMES

Scheme		Page
3.1	Synthesis pathway of aminopropyl silica (SiAP).....	30
3.2	Synthesis pathway of humic acid immobilized on aminopropyl silica..	31

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

A	Absorbance
b	Langmuir constant
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectrometer
g	Gram
HA	Humic acid
µg	Microgram
M	Molar concentration
L	Liter
LLE	Liquid –liquid extraction
LOD	Limit of detection
min	Minute
mg	Milligram
mL	Milliter
N_f^s	Maximum sorption capacity
ppm	Part per million
rpm	Round per minute
r^2	correlation coefficient
%E	Extraction percentage
% R	Recovery percentage
SD	Standard deviation
SPE	Solid-phase extraction
SiAP	Aminopropyl silica
Si-HA	Humic acid immobilized oaminopropylsilica
UV-Vis	Ultraviolet-visible
v/v	Volume by volume