

การสกัดระดับจุลภาคด้วยวิทยาของเหลวโดยใช้สนามไฟฟ้าสำหรับตรวจวัดโครเมตไอออน



นางสาวณัฐพร ฉันทศักดิ์ดา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



5471967323

ELECTRICAL FIELD ASSISTED LIQUID PHASE MICROEXTRACTION FOR
DETERMINATION OF CHROMATE ION

Miss Nattaporn Chanthasakda

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 2013

Copyright of Chulalongkorn University

ณัฐพร ฉันทศักดิ์ดา : การสกัดระดับจุลภาคด้วยวิทยาการของเหลวโดยใช้สนามไฟฟ้า สำหรับการตรวจวัดโครเมตไอออน. (ELECTRICAL FIELD ASSISTED LIQUID PHASE MICROEXTRACTION FOR DETERMINATION OF CHROMATE ION) อ.ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.ปกรณ วรานุศุภากุล, 69 หน้า.

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาวิธีการสกัดโลหะในรูปแอนไอออนในตัวอย่างน้ำด้วยเทคนิคการสกัดระดับจุลภาคด้วยวิทยาการของเหลวโดยใช้สนามไฟฟ้า โดยงานนี้ได้เลือกโครเมียม(VI) เป็นต้นแบบในการศึกษา ภายใต้สนามไฟฟ้าสารที่สนใจในรูปประจุสามารถเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนเร็วขึ้นเนื่องจากแรงกระทำทางไฟฟ้าและกลไกแลกเปลี่ยนไอออน เพื่อให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนแล้วเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนเหลวได้ง่ายขึ้น หลังการสกัด วิทยาการรับถูกทำให้เกิดสารเชิงซ้อนกับไดฟีนิลคาร์บาไซด์และตรวจวัดด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่มีความยาวคลื่น 544 นาโนเมตร สำหรับตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดวิทยาการของเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง คือ 1-เฮปทานอลผสมกับอะลิควอท 336 ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการสกัด ได้แก่ ความเข้มข้นของอะลิควอท 336, องค์ประกอบของวิทยาการรับ, เวลาที่ใช้ในการสกัด, ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสกัด, ความเร็วในการคน และผลกระทบของไอออนรบกวน ในการตรวจสอบความถูกต้องของวิธีการสกัดพบว่า ช่วงความเป็นเส้นตรงในการสกัดโครเมียม (VI) อยู่ในช่วงความเข้มข้น 3 ถึง 15 ไมโครกรัมต่อลิตร ($R^2 > 0.99$) ความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดอยู่ในช่วงความเข้มข้น 1.0 ถึง 3.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ในน้ำมีลิวและน้ำดื่ม นอกจากนี้ความแม่นยำและความเที่ยงของวิธีการสกัดเป็นที่ยอมรับ โดยพิจารณาจากเปอร์เซ็นต์การกลับคืนอยู่ในช่วง 87.7% ถึง 104.3% ในตัวอย่างน้ำดื่มและเปอร์เซ็นต์การเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ซึ่งอยู่ในช่วง 4.11-11.87% ตามลำดับ ค่าเอนรีจเมนต์แฟคเตอร์ที่บ่งบอกถึงความสามารถในการเพิ่มความเข้มข้นของวิธีอยู่ในช่วง 185 - 220 การใช้ไฟฟ้าช่วยเร่งการสกัดทำให้ใช้เวลาในการสกัดเร็วกว่าการสกัด แบบวิทยาการของเหลวระดับจุลภาคด้วยเส้นใยกลวง สามารถเพิ่มความเข้มข้นของสารที่สนใจได้อย่างมีประสิทธิภาพ และราคาถูก

ภาควิชา เคมี

สาขาวิชา เคมี

ปีการศึกษา 2556

ลายมือชื่อนิสิต ณัฐพร ฉันทศักดิ์ดา

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

5471967323 : MAJOR CHEMISTRY

KEYWORDS: ELECTROMEMBRANE EXTRACTION / LIQUID PHASE MICROEXTRACTION / CHROMIUM(VI)

NATTAPORN CHANTHASAKDA: ELECTRICAL FIELD ASSISTED LIQUID PHASE MICROEXTRACTION FOR DETERMINATION OF CHROMATE ION. ADVISOR: ASST. PROF. PAKORN VARANUSUPAKUL, Ph.D., 69 pp.

An electrical field assisted liquid phase microextraction (LPME) was studied and developed for extraction of metal oxoanion in aqueous samples. Chromium(VI) was chosen as a model analyte. Electrical field can enhance the transportation of ionic analyte across the organic liquid hollow fiber membrane. The transportation of ionic analyte was mainly based on electrokinetic migration and ion-exchange mechanism. After extraction, chromium(VI) was determined by complexing with 1,5-diphenylcarbazide and detected by a fiber optic UV-Vis spectrophotometer with z-flow cell at 544 nm. 1-heptanol mixed with ionic carrier (methyltrialkyl-ammonium chloride, Aliquat336) was chosen as extracting solvent. Aliquat336 concentration, composition of acceptor solution, extraction time, applied voltage, stirring rate and matrix effect were investigated and optimized. The working range of 3 to 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ chromium(VI) was obtained with 5 min extraction with good linearity ($R^2 > 0.99$). Limits of detection were 1.0 and 3.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ for milli Q water and drinking water, respectively. The recovery of spiked Cr(VI) in drinking water was in the range of 86.7% to 104.3%. The relative standard deviation was in the range of 4.11-11.87%. The method provided high enrichment factor in the range of 185-220. The method is faster, provides higher preconcentration and cheaper than the traditional hollow fiber membrane liquid phase microextraction.

Department: Chemistry

Field of Study: Chemistry

Academic Year: 2013

Student's Signature *Nattaporn Chanthasakda*

Advisor's Signature *Pakorn Varanusupakul*

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my great appreciation to my advisor, Assistant Professor Dr. Pakorn Varanusupakul, for his valuable advices, enthusiastic encouragement and kind assistances towards this research work. Many grateful thanks are also extended to my thesis committees, Associate Professor Dr. Vudhichai Parasuk, Assistant Professor Dr. Suchada Chuanuwatanakul and Dr. Waraporn Threeprom for their valuable comments and useful suggestion for improvement.

Special thanks are given to all members in Chromatography and Separation Research Unit (ChSRU). Assistances provided by Acting Sub Lt. Sira Nitiyanontakit and Rungaroon Pimparu have been greatly appreciated. I would like to acknowledge the courtesy supplement of the inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) provided by SciSpec Co., Ltd.

I would like to thank the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Department of Chemistry, Chulalongkorn University for financial support during my study and the Higher Education Research Promotion and National Research University Project of Thailand, Office of the Higher Education Commission (FW6521) for partial support of this work.

Finally, I would like to offer my special thanks to my parents for their sustenance, support, loves and encouragement throughout my study.

CONTENTS

	Page
THAI ABSTRACT	iv
ENGLISH ABSTRACT	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLE	x
LIST OF FIGURES	xi
LIST OF ABBREVIATION.....	xiii
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Motivation of proposer.....	1
1.2 Literature review.....	2
1.3 Objective and scope of this research.....	12
1.4 The benefit of this research	13
CHAPTER II THEORY	14
2.1 Liquid phase microextraction.....	14
2.1.1 General principle.....	14
2.1.2 Single drop microextraction (SDME).....	15
2.1.3 Hollow fiber membrane-liquid phase microextraction (HFM-LPME).....	16
2.1.4 Electrical field assisted hollow fiber membrane liquid phase Microextraction.....	21
2.2 Ion-exchange mechanism	23
2.3 Chromium.....	26
2.3.1 Properties and toxicity.....	26
2.3.2 Cr(VI)-DPC colorimetric method.....	27
CHAPTER III EXPERIMENTAL.....	29
3.1 Chemicals and reagents	29
3.2 Instrument and equipment	29
3.3 Experiment.....	30

	Page
3.3.1 Preparation of chemical solutions	30
3.3.1.1 Stock solution potassium dichromate solution; 1000 ppm	30
3.3.1.2 1,5-diphenylcarbazide; 6.5 mM	30
3.3.1.3 Sulfuric acid; 4 M	30
3.3.1.4 Sodium hydroxide; 1 M	31
3.3.2 Electrical field assisted liquid phase microextraction procedure	31
3.3.3 Chromium determination method	31
3.3.4 Method optimization	32
3.3.4.1 Types of organic extracting solvent	32
3.3.4.2 Aliquat 336 (ionic carrier) concentration	32
3.3.4.3 Types and concentration of acceptor solution	32
3.3.4.4 Extraction time and applied voltage	33
3.3.4.5 Stirring speed	33
3.3.5 Method evaluation for extraction	33
3.3.5.1 Calibration curve, linearity and limit of detection	33
3.3.5.2 Precision and accuracy	34
3.3.5.3 Enrichment factor	34
3.3.5.4 Matrix effect	34
3.3.6 Real samples	35
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION	36
4.1 Method optimization	36
4.1.1 Types of organic extracting solvent	36
4.1.2 Concentration of Aliquat336	38
4.1.3 Type and concentration of acceptor solution	39
4.1.4 Extraction time and applied voltage	42
4.1.5 Stirring speed	43
4.2 Method evaluation	45

	Page
4.2.1 Evaluation of extraction in pure milli Q water	45
4.2.2 Matrix effect	47
4.2.3 Evaluation of extraction in water samples	48
4.2.4 Comparison between the proposed method and the standard method (ICP-OES) for extraction and determination of Cr(VI).....	51
CHAPTER V CONCLUSION	52
5.1 Conclusion	52
5.2 Suggestion of future work.....	53
REFERENCES	54
APPENDIX.....	60
VITA.....	69

LIST OF TABLE

Table	Page
2.1 Types of carriers	25
4.1 Properties of organic solvent.....	38
4.2 Optimum conditions of electrical field assisted LPME for determination of chromate ion	45
4.3 Analytical merits of electrical field assisted LPME of Cr(VI) spiked milli Q water ..	46
4.4 Analytical merits of electrical field assisted LPME of Cr(VI) spiked samples.....	50
4.5 Conductivity ($\mu\text{s cm}^{-1}$) of sample solution	50
4.6 Comparison of the amount of Cr(VI) in drinking water samples determined by the proposed method and the standard method (U.S. EPA method 200.7)	51
A.1 t-Test : Comparison between the proposed method and the standard method (ICP-OES) (drinking water A, n=3, confidential level 95%).....	60
A.2 t-Test : Comparison between the proposed method and the standard method (ICP-OES) (drinking water B, n=3, confidential level 95%).....	61
A.3 Calculation of standard deviation of slope of calibration curve.....	63
A.4 Analysis of Variance (ANOVA)	64
A.5 ANOVA (one-way).....	65
A.6 SUMMARY OUTPUT FOR MILLI Q WATER.....	66
A.7 SUMMARY OUTPUT FOR DRINKING WATER A.....	67
A.8 SUMMARY OUTPUT FOR DRINKING WATER B.....	68

LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1 Schematic setup of typical electro membrane extraction (EME)	3
1.2 Schematic diagram of ion-exchange mechanism in 3-phase HFM-LPME; I = ionic carrier , M ⁺ = cationic analyte, N ⁺ = cationic counter ion	4
1.3 Schematic setup of electromembrane extraction (EME) with common battery....	5
1.4 Schematic setup of electromembrane extraction (EME) with three parallel extraction.....	6
1.5 Schematic setup of electromembrane extraction (EME) with long cathode	7
1.6 Schematic setup of on-chip EME	8
1.7 Schematic setup of electromembrane extraction (EME) with long hollow fiber ...	9
1.8 Schematic setup of EME with home-made glass vial	9
1.9 Schematic diagram of PEME setup.....	10
1.10 Scheme of electromembrane surrounded solid phase microextraction (EM-SPME)	11
1.11 Scheme of dual electromembrane extraction	12
2.1 Scheme of single drop microextraction a) direct immersion SDME and b) headspace SDME	16
2.2 Hollow fiber membrane in a) cross section and b) transportation of analyte	17
2.3 Scheme of HF-LPME; a) three-phase HFM-LPME; and b) two-phase HFM-LPME..	18
2.4 Active transport in HFM-LPME	20
2.5 Scheme of electromembrane extraction.....	21
2.6 Schematic classification of transport of ionic analyte in three-phase HFM-LPME	23
2.7 Cationic symport transport	24
2.8 Cationic antiport transport	24
2.9 Anionic antiport transport	25
2.10 Structures of a) chromate ion (CrO ₄ ²⁻), b) dichromate ion (Cr ₂ O ₇ ²⁻) and c) hydrochromate ion.....	27
2.11 Species distribution diagram of Cr(VI) at different pH values	27
2.12 Cr(V)-DPC colorimetric method.....	28
3.1 Electrical field assisted liquid phase microextraction	31
4.1 Effect of types of organic extracting solvent on enrichment factor for electrical field assisted LPME of Cr(VI) in aqueous donor solution (Cr(VI) 30 µg L ⁻¹ ; n=3;	

acceptor solution: NaOH 0.5 M; extraction time: 5 min; applied voltage: 30 V; stirring speed: 1000 rpm).....	37
4.2 Effect of concentration of Aliquat336 in 1-heptanol on enrichment factor for electrical field assisted LPME of Cr(VI) in aqueous donor solution. (Cr(VI) $10 \mu\text{g L}^{-1}$; n=3; acceptor solution: NaOH 0.5 M; extraction time: 5 min; applied voltage: 30 V; stirring speed: 1000 rpm).....	39
4.3 Effect of types of counter ion in acceptor solution on enrichment factor for electrical field assisted LPME of Cr(VI) in aqueous donor solution. (Cr(VI) $10 \mu\text{g L}^{-1}$; n=3; organic membrane: 5% Aliquat336 in 1-heptanol; extraction time: 5 min; applied voltage: 30 V; stirring speed: 1000 rpm).....	41
4.4 Effect of Concentration of NaOH on enrichment factor for electrical field assisted LPME of Cr(VI) in aqueous donor solution. (Cr(VI) $10 \mu\text{g L}^{-1}$; n=3; organic membrane: 5% Aliquat336 in 1-heptanol; extraction time: 5 min; applied voltage: 30 V; stirring speed: 1000 rpm).....	41
4.5 Effect of extraction time and applied voltage on enrichment factor for electrical field assisted LPME of Cr(VI) in aqueous donor solution. (Cr(VI) $5 \mu\text{g L}^{-1}$; n=3; organic membrane: 5% Aliquat336 in 1-heptanol; acceptor solution: NaOH 0.5 M; stirring speed: 1000 rpm).....	43
4.6 Effect of stirring speed on enrichment factor for electrical field assisted LPME of Cr(VI) in aqueous donor solution. (Cr(VI) $3 \mu\text{g L}^{-1}$; n=3; organic membrane: 5% Aliquat336 in 1-heptanol; acceptor solution: NaOH 1.0 M; extraction time: 10 min; applied voltage: 30 V).....	44
4.7 Working range of Cr(VI) determined by electrical field assisted LPME in milli Q water.....	45
4.8 Effect of concentration of interfering ion (Cl^- , SO_4^{2-} and HPO_4^{2-}) on enrichment factor for electrical field assisted LPME of Cr(VI) in aqueous donor solution. (Cr(VI) $3 \mu\text{g L}^{-1}$; n=3; organic membrane: 5% Aliquat336 in 1-heptanol; acceptor solution: NaOH 1.0 M; extraction time: 10 min; applied voltage 30 V; stirring rate: 500 rpm).....	48
A.1 Working range of Cr(VI) determined by electrical field assisted LPME in drinking water A.....	62
A.2 Working range of Cr(VI) determined by electrical field assisted LPME in drinking water B.....	62

LIST OF ABBREVIATION

LLE	Liquid-liquid extraction
LPME	Liquid-phase microextraction
SDME	Single-drop microextraction
DSDME	Directly-suspended droplet microextraction
HFM-LPME	Hollow-fiber membrane liquid phase microextraction
EME	Electromembrane extraction
PEME	Pulsed electromembrane extraction
EM-SPME	Electromembrane surrounded solid phase microextraction
SLM	Supported liquid membrane
PP	Polypropylene
NPOE	2-nitrophenyloctyl ether
DEHP	bis (2-ethylhexyl) phosphate
Aliquat336	methyltrioctylammonium chloride
DPC	1,5-diphenylcarbazide
HPLC	High performance liquid chromatography
CE	Capillary electrophoresis
MS	Mass spectrophotometry
EPA	United States Environmental Protection Agency
EF	enrichment factor
E	extraction efficiency
RSD	Relative standard deviation
ng mL ⁻¹	nanogram per milliliter
mg L ⁻¹	milligram per liter
µg L ⁻¹	micro per liter
µA	microampere
°C	degree Celsius
µm	micrometer
mm	millimeter
cm	centimeter
mL	milliliter
µL	microliter
g	gram
rpm	revolutions per minute
min	minute