การเตรียมเส้นใยพอลิเมอร์อิเล็กโทรสปันเคลือบด้วย 2,4-ไดไนโตรเฟนิลไฮดราซีนสำหรับการตรวจวัดแอลดีไฮด์ในน้ำดื่ม

ห้องสมุดคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาฯ
FACULTY OF SCIENCE LIBRARY
CHULALONGKORN UNIVERSITY

นางสาวรุ่งทิพย์ มานะกิจ

3415508043

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5472080823

PREPARATION OF 2,4-DINITROPHENYLHYDRAZINE-COATED ELECTROSPUN POLYMER FIBERS FOR DETERMINATION OF ALDEHYDES IN DRINKING WATER

Miss Rungthip Manakit

3415506043

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title	PREPARATION OF 2,4-DINITROPHENYLHYDRAZINE-COATED ELECTROSPUN POLYMER FIBERS FOR DETERMINATION OF ALDEHYDES IN DRINKING WATER
By	Miss Rungthip Manakit
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Puttaruksa Varanusupakul, 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

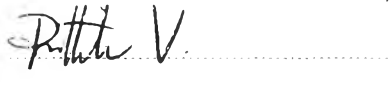
(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

3115506013

THESIS COMMITTEE

Chairman

(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

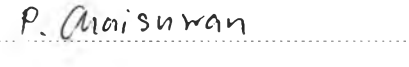


Thesis Advisor

(Puttaruksa Varanusupakul, Ph.D.)

Examiner

(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)



External Examiner

(Patcharin Chaisuwan, Ph.D.)

รุ่งทิพย์ มานะกิจ : การเตรียมเส้นใยพอลิเมอร์อิเล็กโทรสปันเคลือบด้วย 2,4-ไดไนโตรเฟนิลไฮดราซีนสำหรับการตรวจวัดแอลดีไฮด์ในน้ำดื่ม. (PREPARATION OF 2,4-DINITROPHENYLHYDRAZINE-COATED ELECTROSPUN POLYMER FIBERS FOR DETERMINATION OF ALDEHYDES IN DRINKING WATER) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ดร.พุทธรักษา วรานุศุภากุล, 72 หน้า.

ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมเส้นใยพอลิเมอร์ได้แก่ ไนลอน 6, พอลิสไตรีน และพอลิอะคริโลไนไตรล์ โดยกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงและเคลือบด้วย 2,4-ไดไนโตรเฟนิลไฮดราซีน (DNPH) เพื่อให้สร้างสารอนุพันธ์, เพิ่มความเข้มข้นของสารที่สกัดและสกัดแอลดีไฮด์ได้ในขั้นตอนเดียว แล้วทำการวิเคราะห์อนุพันธ์ของแอลดีไฮด์กับ DNPH เชิงปริมาณด้วยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโทกราฟีที่มีตัวตรวจวัดชนิด UV/VIS เส้นใยอิเล็กโทรสปันพอลิเมอร์ที่ได้มีลักษณะเส้นใยขนาดเล็กและมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย 100-200 นาโนเมตร สำหรับการเคลือบ DNPH บนเส้นใยอิเล็กโทรสปันพอลิเมอร์ได้ภาวะที่เหมาะสมคือ ใช้สารละลาย DNPH ความเข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร ในตัวทำละลายผสมของน้ำและอะซิโตไนไตรล์ ปริมาตร 3 มิลลิลิตร และอัตราการเคลือบ 100 ไมโครลิตรต่อนาที ซึ่งการเคลือบ DNPH บนเส้นใยอิเล็กโทรสปันพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ ไนลอน 6, พอลิสไตรีน และพอลิอะคริโลไนไตรล์ในภาวะนี้ได้ประสิทธิภาพในการเคลือบเท่ากัน จากนั้นนำเส้นใยอิเล็กโทรสปันพอลิเมอร์ที่เคลือบด้วย DNPH ไปใช้สกัดฟอร์มาลดีไฮด์, อะซีตัลดีไฮด์, โพรพานาล, บิวทานาล และเฮก-ซานาลในน้ำ ภาวะที่ได้ประสิทธิภาพการสกัดสูงสุดเมื่อใช้สารละลายตัวอย่างแอลดีไฮด์ 10 มิลลิลิตรคือผ่านสารละลายตัวอย่างด้วยอัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที ใช้อะซิโตไนไตรล์ 100 ไมโครลิตรในการชะสารด้วยอัตราการชะที่ 10 ไมโครลิตรต่อนาที พบว่า เส้นใยไนลอน 6 ให้ประสิทธิภาพการสกัดสูงกว่าเส้นใยพอลิสไตรีนและพอลิอะคริโลไนไตรล์ โดยค่าร้อยละการคืนกลับ (%recovery) ของการสกัดแอลดีไฮด์ในน้ำของเส้นใยไนลอน 6 พอลิสไตรีนและพอลิอะคริโลไนไตรล์ ที่เคลือบด้วย DNPH เท่ากับ 43.9-96.3%, 30.5-76.5% และ 16.2-63.8% ตามลำดับ ดังนั้นนำเส้นใยไนลอน 6 ที่เคลือบด้วย DNPH ชนิดเดียวมาวิเคราะห์หาปริมาณแอลดีไฮด์ในตัวอย่างน้ำดื่ม พบว่า ไม่พบการรบกวนจากองค์ประกอบอื่นในน้ำดื่ม และได้ค่า %recovery ของแอลดีไฮด์ในน้ำดื่มตัวอย่างในช่วง 42.3-83.8%

3415506043

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต รุ่งทิพย์ มานะกิจ

ปีการศึกษา 2556 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

5472080823 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORDS: ELECTROSPUN POLYMER FIBERS / DNPH / DERIVATIZATION / SOLID-PHASE EXTRACTION / ALDEHYDES

RUNGTHIP MANAKIT: PREPARATION OF 2,4-DINITROPHENYLHYDRAZINE-COATED ELECTROSPUN POLYMER FIBERS FOR DETERMINATION OF ALDEHYDES IN DRINKING WATER. ADVISOR: PUTTARUKSA VARANUSUPAKUL, Ph.D., 72 pp.

In this work, polymer fibers such as nylon6, polystyrene (PS) and polyacrylonitrile (PAN) were prepared by electrospinning process and coated with 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) for derivatization, preconcentration and extraction of aldehydes in one step. Then, aldehydes-DNPH derivatives were quantitatively analyzed by high-performance liquid chromatography (HPLC) with UV-Visible detector. The obtained electrospun polymer fibers were fine fibers with diameters of 100-200 nm. The optimum conditions for preparation of DNPH-coated electrospun polymer fibers were using 3 mL of 300 mg/L of DNPH in water-acetonitrile solution and coated at the rate of 100 µL/min. At this condition, the efficiencies of DNPH coating on all electrospun polymer fibers (nylon6, PS and PAN) were similar. Then, DNPH-coated electrospun polymer fibers were used for extraction of formaldehyde, acetaldehyde, propanal, butanal and hexanal in water. The highest extraction efficiency was achieved when 10 mL of aldehydes sample was loaded at 1 mL/min and desorbed with 100 µL of acetonitrile at the flow rate of 10 µL/min. Electrospun nylon6 fibers provided higher extraction efficiency than electrospun PS and PAN fibers. The %recovery of aldehydes using DNPH-coated nylon6 fibers, DNPH-coated PS fibers and DNPH-coated PAN fibers were 43.9-96.3%, 30.5-76.5% and 16.2-63.8%, respectively. Therefore, only DNPH-coated nylon6 fibers were applied for the analysis of aldehydes in drinking water samples. No matrix interference was observed. %Recoveries of aldehydes at 10 µg/L spiked in drinking water were ranged from 42.3-83.8% which were satisfied for method accuracy.

3415506043

Field of Study: Petrochemistry and Polymer Science

Academic Year: 2013

Student's Signature Rungthip Manakit

Advisor's Signature Puttaruksa V.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author thanks and appreciates many people for kindly providing about the knowledge in this study. My research can be successfully completed with helpfulness and support from my respectful advisor, Dr. Puttaruksa Varanusupakul who has been giving useful advisements for solving many problems through my experiment. I would like to extend my appreciation to Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri, Assistant Professor Dr. Varawut Tangpasuthadol and Dr.Patcharin Chaisuwan for their valuable suggestion as my thesis committees.

In addition, I would like to thank many people in Chromatography and Separation Research Unit (ChSRU) and members of 1205/1207 laboratory who gave helpfulness for doing my work until my research was completely finished. Thanks for your kindliness, regards, remission, listening and suggestion for the problems about my thesis. I felt that they are both my brothers, sisters and close friends, throughout the period that I really made my thesis. I'm very glad to have the chance to known everyone.

Finally, I would like to thank my beloved family; father and mother and my intimate friends for their unlimited supports, love, counsel, understanding and helpfulness.

3415506043

CONTENTS

Page

THAI ABSTRACT iv

ENGLISH ABSTRACT v

ACKNOWLEDGEMENTS vi

CONTENTS vii

LIST OF TABLES xi

LIST OF FIGURES xii

LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS xiv

CHAPTER I INTRODUTION 1

1.1 Statement of purpose 1

1.2 Objective of this research 3

1.3 Scopes of this research 3

1.4 Benefits of the research 3

CHAPTER II THEORY 4

2.1 Nylon6 4

2.2 Polystyrene 5

2.3 Polyacrylonitrile 6

2.4 Electrospinning 7

2.4.1 Electrospinning process 7

2.4.2 Parameters of electrospinning 8

2.4.2.1 Material parameters 8

2.4.2.1.1 Solution concentration 8

2.4.2.1.2 Surface tension 8

2.4.2.1.3 Dielectric constant (ε) 9

2.4.2.2 Process parameters 9

2.4.2.2.1 Applied electric potential 9

2.4.2.2.2 Distance from tip to collector 9

2.4.2.2.3 Flow rate 10

3415506043

Page

2.5 Solid-phase extraction 10
2.6 Sorption 11
2.7 Analysis of aldehydes 16
2.7.1 Analysis of aldehydes by HPLC 17
2.7.2 Derivatization with DNPH 17
CHAPTER III EXPERIMENTAL 20
3.1 Materials 20
3.1.1 Preparation of polymer fibers by electrospinning technique 20
3.1.2 Preparation of DNPH-coated polymer fibers 20
3.1.3 Extraction and elution of aldehydes in water 20
3.2 Methodology 21
3.2.1 Preparation of electrospun fibrous polymer membrane 21
3.2.1.1 Preparation of fibrous Nylon6 membrane 21
3.2.1.2 Preparation of fibrous PS membrane 22
3.2.1.3 Preparation of fibrous PAN membrane 22
3.2.2 Characterization of electrospun polymer fibers 23
3.2.2.1 Scanning Electron Microscopy (SEM) 23
3.2.2.2 Thermogravimetric analysis (TGA) 23
3.2.3 Solution preparation 23
3.2.3.1 DNPH solutions 23
3.2.3.2 Aldehydes solutions 24
3.2.4 Preparation of DNPH-coated electrospun polymer fibers 24
3.2.4.1 Procedure for coating DNPH on electrospun polymer fibers 24
3.2.4.2 Types of DNPH solvents 25
3.2.4.3 DNPH concentration 25
3.2.4.4 Coating rate 26
3.2.4.5 Efficiency of DNPH coating on electrospun polymer fibers 26

3415506043

Page

3.2.5 Analysis of aldehydes-DNPH derivative by HPLC 26
3.2.6 Extraction of aldehydes by DNPH-coated electrospun polymer fibers ... 27
3.2.6.1 Extraction procedure 27
3.2.6.2 Types of desorption solvent 27
3.2.6.3 Volume of the desorption solvent 27
3.2.6.4 Flow rate of sample 28
3.2.6.5 Recovery of aldehydes extraction 28
3.2.6.6 Extraction of aldehydes in drinking water 28
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION 29
4.1 Morphology and characterization of the electrospun polymer fibers 29
4.1.1 Morphology of electrospun polymer fibers 29
4.1.2 Thermogravimetric analysis (TGA) 31
4.2 Preparation of DNPH-coated membrane 33
4.2.1 DNPH solvents 33
4.2.2 DNPH concentration 35
4.2.3 DNPH coating rate 36
4.2.4 Efficiency of DNPH coating on electrospun polymer fibers 37
4.3 Extraction of aldehydes by DNPH-coated polymer fibers 37
4.3.1 Sample flow rate 37
4.3.2 Desorption solvent 39
4.3.3 Desorption volume 40
4.4 Effect of membrane material 42
4.5 Extraction of aldehydes in drinking water 44
CHAPTER V CONCLUSION 49
5.1 Conclusion 49
5.2 Suggestion of future work 51
REFERENCES 52

3415506043

APPENDIX 58

VITA 72

LIST OF TABLES

Table Page

2.1 The physical properties of polymers....6

2.2 Properties of DNPH....18

3.1 Parameters for fabrication of electrospun fibrous polymer membrane....23

3.2 HPLC conditions....26

4.1 Average diameter of polymer fibers and DNPH-coated polymer fibers....30

4.2 Comparison of different sorbents in the DNPH coating....37

4.3 Mass of analytes in different desorption volume....41

4.4 Recovery percentage of derivatization and extraction of aldehydes (10 µg/L) in water by different sorbents....43

4.5 Comparison of aldehydes recovery from other research....43

4.6 Percentage recoveries of aldehydes at 10 µg/L spiked in to drinking water sample1....47

4.7 Percentage recoveries of aldehydes at 10 µg/L spiked in to drinking water sample2....48

4.8 Percentage recoveries of aldehydes at 10 µg/L spiked in to drinking water sample3....48

3415506043

LIST OF FIGURES

Figure Page

2.1 Schematics of set up of electrospinning apparatus: (a) a typical vertical set up, (b) a typical horizontal setup....7

2.2 The model of polymer solution changing when electric potential increases....8

2.3 Solid phase extraction process....10

2.4 Schematic representation of (a) adsorptive and (b) absorptive extraction Processes....11

2.5 Schematic representation of porous regions of a sorbent....13

2.6 SPE cartridge format....15

2.7 SPE disk format....15

2.8 Schematic representation of flow paths within (a) disk and (b) cartridge microparticle sorbent beds....16

2.9 Reaction between DNPH and aldehyde/ketone....18

3.1 Schematic set up of the electrospinning process....21

3.2 Polymer membranes were cut in a circular format with a diameter of 13 mm....22

3.3 Steps of DNPH coating on polymer membrane....25

3.4 Steps of aldehydes extraction....27

4.1 Scanning electron microscope (SEM) images of polymer fibers: (a) Nylon6, (b) Polystyrene (PS) and (c) Polyacrylonitrile (PAN)....30

4.2 Scanning electron microscope (SEM) images of DNPH-coated polymer fibers: (a) Nylon6, (b) Polystyrene (PS) and (c) Polyacrylonitrile (PAN)....30

4.3 Thermogravimetric analysis (TGA) curves of (a) electrospun nylon6 fibers and (b) DNPH-coated nylon6 fibers....31

4.4 Thermogravimetric analysis (TGA) curves of (a) electrospun polystyrene (PS) fibers and (b) DNPH-coated PS fibers....32

4.5 Thermogravimetric analysis (TGA) curves of (a) electrospun polyacrylonitrile (PAN) fibers and (b) DNPH-coated PAN fibers....32

3415506043

Figure Page

4.6 Peak area of DNPH eluted from the sorbent coating with DNPH in acetonitrile (ACN) and DNPH in the mixture of water with acetonitrile (water-ACN).....34
4.7 Effect of DNPH concentration on DNPH coating.....35
4.8 Effect of coating rate.....36
4.9 Effect of sample flow rate for extraction.....38
4.10 Comparison of different desorption solvents.....39
4.11 Effect of desorption volume.....40
4.12 Effect of different sorbents in the extraction efficiency of SPE disk.....42
4.13 Chromatogram of eluted derivatized aldehydes from extraction of drinking water sample1.....44
4.14 Chromatogram of eluted derivatized aldehydes from extraction of drinking water sample1 was spiked aldehydes at 10 µg/L.....45
4.15 Chromatogram of eluted derivatized aldehydes from extraction of drinking water sample2.....45
4.16 Chromatogram of eluted derivatized aldehydes from extraction of drinking water sample2 was spiked aldehydes at 10 µg/L.....46
4.17 Chromatogram of eluted derivatized aldehydes from extraction of drinking water sample3.....46
4.18 Chromatogram of eluted derivatized aldehydes from extraction of drinking water sample3 was spiked aldehydes at 10 µg/L.....47
5.1 Flow chart of preparation of DNPH-coated polymer membrane.....50
5.2 Flow chart of derivatization and extraction aldehydes in water.....50

3415506043

LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

ACN	Acetonitrile
°C	degree Celcius
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazine
HCl	Hydrochloric acid
HPLC	High-performance liquid chromatography
kV	Kilovoltage
MeOH	Methanol
min	Minute
mL	Millilter
µL	Microliter
PS	Polystyrene
PAN	Polyacrylonitrile
SD	Standard deviation
SPE	Solid-phase extraction
UV/Vis	Ultraviolet/Visible

3415506043