

<b>Thesis Title</b>	Ion Chromatography of Some Geological Materials		
<b>Author</b>	Miss Kongthong Thongkhao-on		
<b>M.S.</b>	Chemistry		
<b>Examining Committee :</b>	Asst. Prof. Dr. Mongkon	Raranakorn	Chairman
	Asst. Prof. Dr. Surasak	Watanesk	Member
	Asst. Prof. Dr. Yuthsak	Vaneesorn	Member

### Abstract

The analysis of anions and cations in this study was performed by two systems of ion chromatography (IC), namely suppressed anion chromatography and the post-column derivatization. In the suppressed anion chromatographic system, mixtures of seven anions, i.e.  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  and  $SO_4^{2-}$  were separated on an IonPac AS4A column with 1.80 mM  $Na_2CO_3$ / 1.70 mM  $NaHCO_3$  at the flow rate 2.0 ml/min as eluent employing a conductivity detector at output range 3  $\mu$ S. The over all analysis time was usually less than 8 min and the linearity ranges obtained from the optimum conditions for  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  and  $SO_4^{2-}$  were found to be 0.2-100, 0.2-300, 0.2-300, 0.2-300, 0.2-300, 1.2-600 and 0.2-300 ng/ $\mu$ l, respectively. The detection limits of these anions were found to be 0.03, 0.05, 0.62, 0.21, 0.16, 0.20 and 0.06 ng, respectively. The relative standard deviations of peak areas were found to be between 0.81-5.41 %. The geological water samples such as hot spring water, river water and rain water were filtered through a 0.45  $\mu$ m membrane and analysed for anions under the optimum conditions.  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  and  $SO_4^{2-}$  were found in these samples. The results obtained were compared with the spectrophotometric technique

or the ion selective electrode technique; it was found that they were not significantly different except in the case of  $\text{SO}_4^{2-}$ . For the preparation of coal samples performed in this work, water was found to be a suitable leaching medium. Sulphate was found to be the main anion found in these coal samples.

In the post-column derivatization system, mixtures of five transition metals, i.e.,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  were separated on an IonPac CS5 column with 7.5 mM pyridine-2, 6-dicarboxylic acid (PDCA) pH 4.1 as eluent and 0.36 mM 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) in 3.52 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ / 1.0 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  as post-column reagent at 1.0 and 0.5 ml/ min, respectively, together with the UV/vis detector wavelength at 530 nm. The linearity range obtained from the optimum conditions for  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  were found to be 0.08-8.0, 0.08-8.0, 0.08-8.0, 0.08-8.0 and 0.08-8.0 ng/ $\mu\text{l}$ , respectively. The detection limits of these metal ions were found to be 0.008, 0.010, 0.025, 0.004 and 0.037 ng, respectively. The relative standard deviations of peak areas were found to be between 0.29-2.63 %. The amounts of some of the metal ions found in the geological water samples investigated were found to be in low levels. For the geological reference materials, i.e., soil and river sediment, they were prepared using various acids. The results obtained indicated that the amount of  $\text{Fe}^{3+}$  affected the results of the analysis of other metal ions. These results were found to be not significantly different, when compared with results from the atomic absorption spectrophotometry and inductively coupled plasma spectrophotometry.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	ไอออนโครมาโทกราฟีของตัวอย่างทางธรณีวิทยาบางชนิด		
ชื่อผู้เขียน	นางสาวก่องทอง ทองเขาอ่อน		
วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต	สาขาวิชาเคมี		
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ :	ผศ.ดร. มงคล	รายนาค	ประธานกรรมการ
	ผศ.ดร. สุรศักดิ์	วัฒนศักดิ์	กรรมการ
	ผศ.ดร. ยุทธศักดิ์	วณีสอน	กรรมการ

### บทคัดย่อ

ในการวิจัยนี้ได้นำไอออนโครมาโทกราฟี (ไอซี) 2 รูปแบบ คือ แบบซัพเพรสต์แอนไอออนโครมาโทกราฟี และแบบที่ทำให้เกิดอนุพันธ์ใหม่ภายหลังออกจากคอลัมน์ มาใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณของแอนไอออนและแคตไอออนบางชนิด ในส่วนของระบบซัพเพรสต์แอนไอออนโครมาโทกราฟีใช้วิเคราะห์สารผสมของไอออน 7 ชนิด คือ ฟลูออไรด์, คลอไรด์, ไนไตรต์, โบรไมด์, ไนเตรต, ฟอสเฟต และซัลเฟต ซึ่งถูกแยกโดยคอลัมน์ไอออนแพค เอเอส4เอ ที่มีสารละลายผสมระหว่างโซเดียมคาร์บอเนตเข้มข้น 1.80 มิลลิโมลาร์ กับ โซเดียมไบคาร์บอเนตเข้มข้น 1.70 มิลลิโมลาร์เป็นอีลูเอนต์ภายใต้อัตราการไหล 2.0 มิลลิลิตร/นาที และใช้เครื่องตรวจวัดชนิดนำไฟฟ้าที่ระดับตรวจวัดเป็นไมโครซีเมนส์ ในการวิเคราะห์ใช้เวลาน้อยกว่า 8 นาที และภายใต้ภาวะการทดลองที่เหมาะสมพบว่าช่วงความเป็นเส้นตรงของ ฟลูออไรด์, คลอไรด์, ไนไตรต์, โบรไมด์, ไนเตรต, ฟอสเฟต และซัลเฟต อยู่ระหว่าง 0.2-100, 0.2-300, 0.2-300, 0.2-300, 0.2-300, 1.2-600 และ 0.2-300 นาโนกรัม/ไมโครลิตร ตามลำดับ ขีดต่ำสุดที่จะวิเคราะห์แอนไอออนเหล่านี้ได้ เป็น 0.03, 0.05, 0.62, 0.21, 0.16, 0.20 และ 0.06 นาโนกรัม ตามลำดับ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของพื้นที่ใต้พีคของแอนไอออนเหล่านี้อยู่ระหว่าง ร้อยละ 0.81-5.41 ตัวอย่างน้ำทางธรณีวิทยาได้แก่ น้ำพุร้อน, น้ำจากแม่น้ำ และน้ำฝน ถูกกรองผ่านเมมเบรนขนาด 0.45 ไมครอน และวิเคราะห์ปริมาณแอนไอออนต่างๆภายใต้ภาวะการวิเคราะห์ที่เหมาะสม พบว่ามี ฟลูออไรด์, คลอไรด์, ไนเตรต และซัลเฟต อยู่ในตัวอย่างเหล่านี้ ปริมาณที่ได้นำมาเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคสเปกโทรโฟโตเมตรีหรือเทคนิคไอออนซีเลคทีฟอิเล็กโทรดไม่มีความแตกต่างกัน ยกเว้นในกรณีของซัลเฟต

สำหรับวิธีเตรียมตัวอย่างถ่านหินในงานวิจัยนี้พบว่าน้ำเป็นตัวชะที่เหมาะสม ในตัวอย่างถ่านหินพบว่า มีซัลเฟตเป็นแอนไอออนหลักขององค์ประกอบทั้งหมด

ในระบบที่ทำให้เกิดอนุพันธ์ใหม่ภายหลังจากคอลัมน์ สารผสมของโลหะทรานซิชัน 5 ชนิด คือเหล็ก(III), ทองแดง(II), สังกะสี(II), โคบอลต์(II) และแมงกานีส(II) ถูกแยกโดยคอลัมน์ ไอออนแพค ซีเอส5 ที่มีสารละลายกรดไพริดีน-2, 6 ไดคาร์บอกซิลิก เข้มข้น 7.5 มิลลิโมลาร์ พีเอช 4.1 เป็นอีลูเอนต์ และมีสารละลาย 4-(2-พริดีลเอโซ)รีเซอร์ซินอล (พาร์) เข้มข้น 0.36 มิลลิโมลาร์ในสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 3.52 โมลาร์และสารละลายกรดอะซีติกเข้มข้น 1.0 โมลาร์เป็นสารละลายโพสต์คอลัมน์ โดยอัตราการไหลของอีลูเอนต์และของรีเอเจนต์เป็น 1.0 และ 0.5 มิลลิลิตร/นาที ตามลำดับ และใช้ความยาวคลื่นของเครื่องตรวจวัดชนิดยูวี/วิสิเบิล เป็น 530 นาโนเมตร ภายใต้ภาวะการวิเคราะห์ที่เหมาะสมพบว่าช่วงความเป็นเส้นตรงของเหล็ก (III), ทองแดง(II), สังกะสี (II), โคบอลต์ (II) และแมงกานีส (II) อยู่ระหว่าง 0.08-8.0, 0.08-8.0, 0.08-8.0, 0.08-8.0, 0.08-8.0 นาโนกรัม/ไมโครลิตร ตามลำดับ ซีดต่ำสุดที่จะวิเคราะห์โลหะ ไอออนเหล่านี้ได้เป็น 0.008, 0.010, 0.025, 0.004 และ 0.037 นาโนกรัม ตามลำดับ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ระหว่าง ร้อยละ 0.29-2.63 มีปริมาณโลหะในตัวอย่างน้ำทางธรณีวิทยาที่สนใจอยู่ในระดับต่ำ สำหรับตัวอย่างทางธรณีวิทยาอ้างอิงได้แก่ ดิน และตะกอนที่องน้ำ ถูกเตรียมด้วยสารละลายกรดหลายชนิด พบว่า ปริมาณของเหล็ก (III) มีผลต่อการวิเคราะห์โลหะไอออนตัวอื่นๆ เมื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์กับเทคนิคอะตอมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตเมตรีและเทคนิคอินดักทีฟเพลสพลาสมาสเปกโทรโฟโตเมตรีไม่มีความแตกต่างกัน