

**ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์**                      การพัฒนาโพลีอินเจกชันอะนาไลซิสและเทคนิคที่เกี่ยวข้องสำหรับการหาปริมาณไอร์ออน(II)ไอร์ออน(III) และฟอสเฟต

**ผู้เขียน**    นายยุทธพงษ์ อุดแน่น

**ปริญญา**    วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (เคมี)

**คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์**

รศ. ดร. เกตุ กรุดพันธ์

ประธานกรรมการ

ดร. จริญญา จักรมณี

กรรมการ

ดร. พลยุทธ สุขสมิติ

กรรมการ

ศ. ดร. แกรี่ ดี. คริสเตียน

กรรมการ

ศ. ดร. โรเบิร์ต อี. ซิน โนเวค

กรรมการ

รศ. ดร. เอียน ดี. แมคเคลวี

กรรมการ

**บทคัดย่อ**

ได้พัฒนาวิธีวิเคราะห์โพลีอินเจกชันใหม่ สำหรับหาปริมาณไอร์ออน(III) โดยใช้กรดอะเซทิลซาลิไซลิกจากยาแก้ปวดซึ่งมีราคาถูกและหาง่าย สารประกอบเชิงซ้อนสีแดงได้ถูกติดตามอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องคลเลอร์มิเตอร์แอลอีดีสีเขียว(467 นาโนเมตร) ที่ทำขึ้นภายในห้องปฏิบัติการ กราฟมาตรฐานเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 1-20 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดเท่ากับ 0.46 มิลลิกรัมต่อลิตร และความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เท่ากับ 1.4-5.4 % (ทดลอง 3 ซ้ำสำหรับความเข้มข้น 1-20 มิลลิกรัมต่อลิตร) วิธีใหม่นี้ได้ถูกประยุกต์ในการหาปริมาณเหล็กในยาเตรียมซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับวิธีมาตรฐานยูเอสพี

ได้ศึกษาวิธีคาปิลลารีอิเล็กโตรโฟรีซิสมาใช้สำหรับการทำสเปกโตรสโกปีของไอร์ออน(II) และ ไอร์ออน(III) โดยใช้ 2,4-ไพริดีนไฮดรอกซีซอซินิกแอต (พาร์) เป็นคอมเพลกซิงเอเจนต์และใช้บอเรนบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ พีเอช 9 เป็นตัวพา สารประกอบเชิงซ้อนของไอร์ออน(II)และไอร์ออน(III) สามารถแยกออกจากกันได้ภายใต้สภาวะที่เสนอ แต่จะมีส่วนที่ได้มาจากไอร์ออน(II) เนื่องจากการรีดักชันของไอร์ออน(III) ที่เกิดจากพาร์เกิดขึ้นร่วมด้วย

ได้ใช้เทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลาริกราฟี ศึกษาพฤติกรรมทางโวลแทมเมตรีที่ขั้วปรอทแบบสแตติก(เอชเอ็มดีอี) ของไอร์ออน(II)และไอร์ออน(III) ในสารละลายโพสเฟตและไฮโดรเจนโพสเฟตเพื่อการทำสเปซเซชันของไอออนทั้งสอง ภายใต้สภาวะที่ใช้แม้ว่าสามารถทำให้พีคของไอร์ออน(II)และไอร์ออน(III)แยกจากกันได้ แต่จะมีสัญญาณที่สก็ฟไฟฟ้าเดียวกับไอร์ออน(III) เกิดขึ้นด้วยเสมอในโวลแทมโมแกรมของไอร์ออน(II) ทำให้ไม่สามารถทำสเปซเซชันของไอร์ออน(II)และไอร์ออน(III)ได้

ได้เสนอวิธีการใหม่สำหรับระบบ โพลอินเจกชันที่ใช้การตรวจวัดแบบแอมเปอโรเมตริกในการหาปริมาณโพสเฟตโดยการรีดักชันของ 12-โมลิลปีโดโพสเฟตที่ขั้วกลาสซีคาร์บอน โดยใช้สารละลายโปแตสเซียมคลอไรด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์เป็นตัวพา ภายใต้ชุดของสภาวะการทดลองที่เสนอ ได้ช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานอยู่ระหว่าง 50-1000 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยมีความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ 1.3 และ 9.5 % (ทดลอง 50 ซ้ำ สำหรับความเข้มข้น 50 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ) อิทธิพลเนื่องจากการหักเหแสงไม่มีผลดังที่เคยปรากฏในเอฟไอเอที่ใช้การตรวจวัดแบบสเปกโทรโฟโตเมตรี ได้ทำการศึกษาตัวรบกวนบางชนิด วิธีที่เสนอดังกล่าวสามารถประยุกต์ใช้กับน้ำทะเลที่มีปริมาณเกลือสูงได้ ได้เสนอการใช้คอลัมน์ที่บรรจุด้วยแอนไอออนเอกซ์เชนเจอร์ (เอจี-เอ็กซ์ 8) ในวาล์วสำหรับเพิ่มความเข้มข้นในท่อ ทำให้ได้ขีดจำกัดของการตรวจวัดลดต่ำลงถึง 0.18 ไมโครกรัมต่อลิตร และสามารถทำกราฟมาตรฐานที่ใช้สารมาตรฐานเพียงความเข้มข้นเดียวได้

ระบบใหม่สำหรับการกำจัดซัลไฟด์แบบออนไลน์ที่ใช้โปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนตได้ถูกนำมาใช้ร่วมกับระบบเอฟไอเอแบบสเปกโทรโฟโตเมตริกดั้งเดิมสำหรับการหาปริมาณโพสเฟตด้วยวิธีโมลิบดีนัมบลูที่ใช้กรดแอสคอร์บิกเป็นตัวรีดิวซ์ ซึ่งนำไปสู่การประยุกต์ใช้หาปริมาณโพสเฟตในน้ำเสีย

ได้เสนอวิธีใหม่ในการหาปริมาณโพสเฟตและซิลิเกตพร้อมกัน โดยใช้วิธีสตีปเอฟไอเอที่อาศัยการเกิดของโมลิบดีนัมบลูด้วยพฤติกรรมทางจลนศาสตร์ที่แตกต่างกันของไอออนทั้งสอง

นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาการตรวจวัดแบบการกระเจิงแสงสำหรับหาปริมาณซัลเฟตโดยวิธีเนฟิวโรเมตรีโพลอินเจกชัน และการพัฒนาเครื่องตรวจวัดแบบลิควิด-ลิควิดไดนามิกเซอเฟซเทชันด้วย

**Thesis Title** Development of Flow Injection Analysis and Related Techniques for the Determination of Fe(II) Fe(III) and Phosphate

**Author** Mr. Yuthapong Udnan

**Degree** Doctor of Philosophy (Chemistry)

**Thesis Advisory Committee**

Assoc. Prof. Dr. Kate Grudpan	Chairperson
Dr. Jaroon Jakmunee	Member
Dr. Ponlayuth Sooksamiti	Member
Prof. Dr. Gary D. Christian	Member
Prof. Dr. Robert E. Synovec	Member
Assoc. Prof. Dr. Ian D. McKelvie	Member

**ABSTRACT**

A new flow injection procedure for the determination of Fe(III) by using acetyl salicylic acid obtained from an antipyretic, which is a cheap and easily available reagent, was developed. A red complex was continuously monitored by a laboratory-made green LED colorimeter (467nm). A linear calibration was obtained in the range of 1-20 mg Fe l<sup>-1</sup> with a detection limit of 0.46 mg Fe l<sup>-1</sup> and RSDs of 1.4-5.4% (n = 3, for 1-20 mg Fe l<sup>-1</sup>). The new procedure was applied to assay iron contents in pharmaceutical preparations. The results were in good agreement with those of the USP standard method.

Capillary electrophoresis procedures were investigated for speciation of Fe (II) and Fe(III) by introducing 2,4-pyridylazo resorcinol (PAR) as a complexing agent and a borate buffer (pH 9, 0.1 M) as a carrier. Under the proposed condition set, complexes of Fe(II) and Fe(III) could be separated, but contribution due to Fe(II) produced by the reduction of Fe(III) by PAR was observed.

Using differential pulse polarography, voltammetric behaviors at a static mercury drop electrode (SMDE) of Fe(II) and Fe(III) in pyrophosphate and in hydrogen phosphate media were studied for speciation of the species. Under the employed conditions, two different peaks due to Fe(II) and Fe(III) occur at separate potentials in a voltammogram, but contribution from conversion of Fe(II) to Fe(III) causes additional signals. Speciation of Fe(II) and Fe(III) cannot be then achieved.

A new procedure employing a flow injection system with amperometric detection for phosphate by reduction of 12-molybdophosphate at a glassy carbon electrode was proposed. A 0.1 M KCl solution was used as a carrier. Under a proposed set of conditions, a wide linear calibration graph of 50-1000  $\mu\text{g P l}^{-1}$  was obtained with RSDs of 1.3 to 9.5% ( $n = 50$ , for 50 and 500  $\mu\text{g P l}^{-1}$ , respectively). No effect due to refractive index was encountered as there was when using a spectrophotometric FIA system. Some interference studies were made. The procedure can be applied to high salinity seawater samples. The proposed procedure was applied to reference materials and real seawater samples. An in-valve column packed with an ion-exchanger (AG1-X8) was introduced for on-line preconcentration. A detection limit down to 0.18  $\mu\text{g P l}^{-1}$  was achieved. A single standard calibration was possible.

A novel on-line sulfide removal system using potassium permanganate was incorporated with a conventional spectrophotometric FI system for phosphate determination using molybdenum blue with ascorbic acid as a reducing agent. This led to an application for the determination of phosphate in wastewater.

A new procedure for simultaneous determination of phosphate and silicate was proposed by stopped FIA using molybdenum blue with different kinetic behaviors of the two species.

In addition, a light scattering detector for flow injection nephelometric determination of sulfate, and development of liquid-liquid dynamic surface tension detector were also studied.