

**Thesis Title** Design and Fabrication of the Advanced Flow Analysis Systems for the Determination of Some Inorganic Species in Waters

**Author** Mr. Tapparath Leelasattarakul

**Degree** Doctor of Philosophy (Chemistry)

**Thesis Advisory Committee**

Associate Professor Dr. Saisunee Liawruangrath	Chairperson
Assistant Professor Dr. Mongkon Rayanakorn	Member
Associate Professor Dr. Boonsom Liawruangrath	Member
Dr. Winai Oungpipat	Member
Dr. Gillian M. Greenway	Member

**ABSTRACT**

Sequential injection lab on valve, micro flow system and ultrasonic flow injection chemiluminescence were developed for determination of some inorganic species in water to achieve “Greener Analytical Procedures”.

A sequential injection lab-on-valve system with air segmentation was proposed for determining copper(II) using spectrophotometric detection. The procedure is based on the reaction of copper(II) and 2-carboxy-2'-hydroxy-5'-sulfoformazyl benzene (Zincon) in a weak alkaline solution between air zones. The method involved the aspiration of standard or sample solutions containing copper(II) and reagent to mix between the air zones in the holding coil by using the distribution valve which is controlled by a computer. Copper(II) and zincon in an alkaline condition were reacted resulting in a blue copper(II)-zincon complex between the air zones. Then the product zone was dispensed through the detector, consisting of a fiber optics spectrometer with a tungsten lamp light source where the light was

conveyed through the fiber optic cable to irradiate the sample in the flow cell on the distribution valve. Subsequently, the signal was measured spectrophotometrically. The calibration graph was linear over the range of 0.5 – 2.0  $\mu\text{g ml}^{-1}$  copper(II) with a correlation coefficient 0.9991. The relative standard deviation was 2.0 % for a series of 10 measurements of 0.5  $\mu\text{g ml}^{-1}$  copper(II) solution. The detection limit (3  $S/N$ ) and the quantification limit (LOQ) were 0.05 and 0.17  $\text{mg l}^{-1}$ , respectively. This method has been successfully applied to the determination of copper(II) in wastewater. The method is superior to the batchwise method in that it provides fully automation, rapidity, less reagents and sample consumption with little waste generation.

A micro flow system with a 3 dimensional optical sensor for the determination of copper(II) was designed and investigated. This system consisted of a planar glass chip with a poly(dimethylsiloxane) (PDMS) top plate with a fixed fiber optic probe as the optical sensor for monitoring of copper(II) that reacted with 2-carboxy-2'-hydroxy-5'-sulfoformazyl benzene (zincon) in the tiny channel on a chip. This design gave a satisfactory sensitivity with a linear calibration graph in the range of 0.1 – 3.0  $\mu\text{g ml}^{-1}$  copper(II) and a correlation coefficient of 0.9991. The percentage relative standard deviation was 2.5 for 10-replicate measurements of 0.5  $\mu\text{g ml}^{-1}$  copper(II) solution and the limit of detection was 0.1  $\mu\text{g ml}^{-1}$ . This system has been successfully applied to the determination of copper(II) in wastewater from the electroplating industry with less reagent and sample consumption and diminutive waste generation.

A novel ultrasonic flow injection chemiluminescence (FI-CL) manifold for determining hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) has been designed and evaluated. The

method was based on the enhancement of chemiluminescence signal on the Co(II)-catalyzed chemiluminescence (CL) reaction between luminol and hydrogen peroxide by ultrasound. The enhancement of the chemiluminescence signal is believed to occur through a process involving the sonochemically generated hydroxyl radical ( $\text{HO}^\bullet$ ) in a sample zone which leads to the more production of radical to reach in luminol-Co(II) system resulting in an increased chemiluminescence signal of hydrogen peroxide. The system was developed for determining ultra trace levels of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and a calibration curve was obtained with a linear portion over the range of 10 - 200  $\text{nmol l}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$  (correlation coefficient 0.9945). The detection limit ( $3\sigma$ ) and the quantification limit (LOQ) were found to be  $1 \times 10^{-9}$  and  $3.3 \times 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ , respectively and the relative standard deviation was 1.37 % for  $2 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$  ( $n=10$ ). The method was satisfactorily applied to the determination of trace amounts of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in purified water and natural water samples.

**ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์** การออกแบบและการสร้างระบบโฟลอะนาไลซิสขั้นสูงสำหรับการหาปริมาณสารอนินทรีย์บางชนิดในน้ำ

**ผู้เขียน** นายเพชรรัตน์ ลีลาสัตตรัตน์กุล

**ปริญญา** วิทยาศาสตร์คุษฎีบัณฑิต (เคมี)

**คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์**

รองศาสตราจารย์ ดร. สายสุนีย์ เหลี้ยวเรืองรัตน์	ประธานกรรมการ
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มงคล ราชนะนาคร	กรรมการ
รองศาสตราจารย์ ดร. บุญสม เหลี้ยวเรืองรัตน์	กรรมการ
ดร. วินัย อวงพิพัฒน์	กรรมการ
ดร. จิตเลียน กรีนเวย์	กรรมการ

### บทคัดย่อ

ได้ทำการพัฒนาระบบซีเควนเทียลอินเจกชันแเล็ป-ออน-วาล์ว ระบบไมโครโพล และอัลตราโซนิกโฟลอินเจกชันเคมีลูมินเนสเซนส์แบบใหม่สำหรับหาปริมาณสารอนินทรีย์บางชนิด ในน้ำ ซึ่งนำไปสู่วิธีเคมีวิเคราะห์แบบสะอาด

ได้นำเสนอระบบซีเควนเทียลอินเจกชันแเล็ป-ออน-วาล์วที่มีช่วงอากาศันสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงโดยใช้วิธีตรวจวัดทางสเปกโทรโฟโตเมตรี วิธีนี้อาศัยหลักการของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างทองแดงกับ 2-คาร์บอกซี-2'-ไฮดรอกซี-5'-ซัลโฟฟอร์มมาซิลเบนซีน (ซิงคอน) ในสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นเบสอ่อนระหว่างโซนของอากาศ ในการวิเคราะห์ได้ทำการดูดสารละลายมาตรฐานทองแดงหรือตัวอย่างและรีเอเจนต์ให้ผสมกันระหว่างโซนของอากาศในท่อพักโดยใช้วาล์วที่ควบคุมการทำงานทางคอมพิวเตอร์ ทองแดงและซิงคอนจะเกิดปฏิกิริยาได้สารประกอบเชิงซ้อนสีน้ำเงินของทองแดง-ซิงคอนระหว่างโซนของอากาศ จากนั้นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะถูกผลักเข้าสู่ระบบตรวจวัดซึ่งประกอบด้วยไฟเบอร์ออปติคสเปกโตรมิเตอร์และแหล่งกำเนิดแสงทั้งสแตนท์ที่ตั้งอยู่บนวาล์วเพื่อตรวจวัดสัญญาณ กราฟมาตรฐานมีช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วงความเข้มข้นของทองแดง 0.5-2.0 ไมโครกรัมต่อลิตร ได้ค่าอาร์สแควร์ 0.9991 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์สำหรับการตรวจวัดสารละลายทองแดงความเข้มข้น 0.5 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร จำนวน 10 ครั้ง มีค่าเท่ากับ 2.0 เปอร์เซ็นต์ จีดีจำกัดของการตรวจวัดและขีดจำกัดของ

การหาปริมาณมีค่าเท่ากับ 0.05 และ 0.17 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ วิธีนี้ได้นำไปประยุกต์ใช้สำหรับวิเคราะห์ปริมาณทองแดงในตัวอย่างน้ำเสีย วิธีนี้มีข้อดีเหนือกว่าวิธีแบบทฤษฎีเคมีที่เป็นระบบอัตโนมัติอย่างสมบูรณ์แบบ รวดเร็ว ใช้ปริมาณรีเอเจนต์และสารตัวอย่างน้อย ก่อให้เกิดของเสียจากระบบการวิเคราะห์เพียงเล็กน้อย

ได้ออกแบบและนำเสนอระบบไมโครโพลที่มีระบบตรวจวัดทางแสงแบบสามมิติสำหรับวิเคราะห์ปริมาณทองแดง ระบบนี้ประกอบด้วยแผ่นซีพที่ทำจากแก้วประกบอยู่กับพอลิเมอร์พีดีเอ็มเอสที่มีหัวสำหรับตรวจวัดทางแสงฝังอยู่เพื่อตรวจวัดทองแดงที่ทำปฏิกิริยากับ 2-คาร์บอกซี-2'-ไฮดรอกซี-5'-ซัลโฟฟอร์มาซิลเบนซีน(ซึ่งคอน)ในร่องขนาดเล็กบนซีพ การออกแบบนี้ให้สภาพไวในการตรวจวัดปริมาณทองแดงเป็นที่น่าพอใจ โดยให้การตอบสนองเชิงเส้นสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงในช่วงความเข้มข้น 0.1-3.0 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตรและมีค่าอาร์สแควร์ 0.9991 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์สำหรับการตรวจวัดสารละลายทองแดงความเข้มข้น 0.5 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร จำนวน 10 ครั้ง มีค่าเท่ากับ 2.5 เปอร์เซ็นต์ ข้อจำกัดของการวิเคราะห์มีค่าเท่ากับ 0.1 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร วิธีนี้ได้นำไปประยุกต์ใช้สำหรับวิเคราะห์ปริมาณทองแดงในตัวอย่างน้ำเสียจากอุตสาหกรรมชุบเคลือบด้วยไฟฟ้าได้สำเร็จ โดยที่ใช้สารตัวอย่างและรีเอเจนต์จำนวนน้อยและก่อให้เกิดของเสียจากการวิเคราะห์เพียงเล็กน้อย

ได้ออกแบบและศึกษาวิธีอัลตราโซนิกโพลีอินเจกชันเคมีลูมิเนสเซนส์แบบใหม่สำหรับหาปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ วิธีนี้อาศัยการเพิ่มสัญญาณเคมีลูมิเนสเซนส์ในปฏิกิริยาระหว่างลูมินอลและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งมีโลหะโคบอลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้คลื่นเสียงเป็นตัวกระตุ้น การเพิ่มขึ้นของสัญญาณเคมีลูมิเนสเซนส์เกี่ยวข้องกับกระบวนการสร้างไฮดรอกซิลเรดิคัล (HO<sup>•</sup>) โดยคลื่นเสียงในโซนของสารตัวอย่าง ซึ่งเป็นการเพิ่มปริมาณของเรดิคัลที่เข้าทำปฏิกิริยาในระบบลูมินอล-โคบอลต์ ส่งผลให้สัญญาณเคมีลูมิเนสเซนส์ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีขนาดเพิ่มขึ้น ระบบดังกล่าวได้ออกแบบสำหรับหาปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในระดับความเข้มข้นที่ต่ำมาก ๆ โดยมีช่วงการตอบสนองเชิงเส้นในช่วงความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 10-100 นาโนโมลาร์ (ค่าอาร์สแควร์ 0.9945) ข้อจำกัดของการวิเคราะห์และข้อจำกัดของการตรวจวัดมีค่าเท่ากับ 1 และ 3 นาโนโมลาร์ ตามลำดับ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์สำหรับการตรวจวัดสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น  $2 \times 10^{-7}$  โมลาร์ จำนวน 10 ครั้ง มีค่าเท่ากับ 1.37 เปอร์เซ็นต์ วิธีนี้ได้นำไปประยุกต์ใช้สำหรับหาปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณน้อยในตัวอย่างน้ำบริสุทธิ์และน้ำธรรมชาติได้ผลเป็นที่น่าพอใจ