

**Thesis Title** Development of Flow Injection Analysis with Sample Pretreatment and Speciation of Selected Ions

**Author** Pattanapong Ampan

**Ph.D.** Chemistry

**Examining Committee**

Associate Professor Dr. Kate Grudpan	Chairman
Assistant Professor Dr. Mongkon Rayanakorn	Member
Dr. Jaroon Jakmunee	Member
Dr. Ponlayuth Sooksamiti	Member
Associate Professor Dr. Udom Sriyotha	Member
Professor Dr. Frantisek Turecek	Member

**ABSTRACT**

Novel procedures based on flow injection (FI) analysis and its further generation techniques with sample pretreatment and speciation have been developed for titanium, phosphate, iron and lead. They involve continuous-FI, stopped-FI, sequential injection (SI), bead injection (BI) and lab-on-valve (L-O-V).

Speciation by sequential determination of Ti(III) and Ti(IV) is for the first time proposed using FI spectrophotometry, with the same easy-to-operate manifold and same wavelength for measurements. Ti(III) in a mixture of Ti(III) and Ti(IV) reacts with Fe(III) carrier, which leads to reduced formation of the Fe(III) – thiocyanate complex. Total Ti forms a yellow product with hydrogen peroxide as reagent. The Ti(IV) content is obtained from the difference. Conditions for the system were studied, including acidity and stability of Ti(III). The proposed procedure has been demonstrated for application to catalyst samples taken from a petrochemical plant.

A very simple manually operated stopped-FI system was employed to obtain kinetic information for the phosphate-molybdate-ascorbic acid reaction. Various parameters

(concentrations of reagents, flow rate, mixing coils, and volume of flow cell) were investigated for determination of phosphate using the reagents by stopped-FI. A simple and low-cost stopped-FI system should be arranged both for the lowest degree of mixing (of reactants) and dispersion so that good signals of changes (rate) due to the zone, stopped at the flow cell of the detector for the further reaction progress, will be observed.

Three FI systems were investigated for determination of trace iron in beer: a FI-in-valve column-flame atomic absorption spectrophotometry (FI-FAAS) system, a spectrophotometric FI system with a column placed at the detection point, and a FI-spectrophotometric system with bead injection (FI-BI). Dowex-50W X8 and Chelex-100 were employed for the FI-FAAS and FI-spectrophotometric systems, respectively. The FI-in-valve column enhances the FAAS performance. No eluent has been found to be suitable for the FI system with a column placed at the detection point based on the formation of iron(II)-1,10-phenanthroline complex sorbed onto the resin. The FI-BI has been proven to be an effective alternative. The novel procedures of FI-FAAS and FI-BI provide on-line sample pre-separation and pre-concentration for determination of iron in beer. The procedures also involve sample preparation (decarbonation and suppression of tannin interference by adding ascorbic acid) and standard addition. The detection limits of the FI-FAAS and FI-BI were 0.1  $\mu\text{g}$  and 0.01  $\mu\text{g}$ , respectively. The results obtained by the FI-FAAS and the FI-BI agree with those of the AOAC spectrophotometric method.

SI-BI with lab-on-valve (L-O-V) was novelly exploited for determination of trace lead using electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A renewable microcolumn incorporated within the L-O-V system was investigated by using Sephadex G-25 impregnated by dithizone. Lead solution was passed through the impregnated beads. The beads were directly propelled into a graphite tube where they were pyrolyzed and lead ions were subsequently atomized. Conditions of the ETAAS measurement were studied including chemical modifiers (palladium, molybdenum and tartaric acid). The SI system for trapping of lead on the beads in the L-O-V could be operated in parallel to the ETAAS operation. The relative standard deviation was  $\pm 6\%$ . The detection limit ( $3\sigma$ ) was 0.4 ng.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การพัฒนาโพลีอินเจกชันอะนาไลซิสที่มีวิธีการเตรียมสารตัวอย่างและการทำสเปซเซชันของไอออนที่เลือก	
ชื่อผู้เขียน	นายพัฒนพงษ์ อัมพันธ์	
วิทยาศาสตร์ดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาเคมี		
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	รองศาสตราจารย์ ดร. เกตุ กรุดพันธ์	ประธานกรรมการ
	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มงคล ราชะนาคร	กรรมการ
	ดร. จรูญ จักรมูณี	กรรมการ
	ดร. พลยุทธ สุขสมบัติ	กรรมการ
	รองศาสตราจารย์ ดร. อุดม ศรีโยธา	กรรมการ
	ศาสตราจารย์ ดร. แฟรนติเชก ทูเรเชค	กรรมการ

#### บทคัดย่อ

ได้พัฒนาวิธีวิเคราะห์ใหม่ โดยอาศัยเทคนิคโพลีอินเจกชันอะนาไลซิส และเทคนิคที่ได้รับการพัฒนาขึ้นในรุ่นต่อมา ร่วมกับวิธีการเตรียมตัวอย่างและการทำสเปซเซชัน สำหรับหาปริมาณไททาเนียม ฟอสเฟต เหล็ก และตะกั่ว วิธีที่พัฒนานี้ เกี่ยวข้องกับเทคนิคโพลีอินเจกชันอะนาไลซิสแบบต่อเนื่อง เทคนิคสโตปโพลีอินเจกชัน ซีแควนเชียลอินเจกชัน บีคอินเจกชัน และแล็ป-ออน-วาล์ว

ได้เสนอวิธีการทำสเปซเซชัน เพื่อหาปริมาณอย่างเป็นลำดับของไทเทเนียม(III) และไทเทเนียม(IV) เป็นครั้งแรกโดยใช้เทคนิคโพลีอินเจกชันสเปกโทรโฟโตเมตรี ในระบบเดียวกัน และวัดที่ความยาวคลื่นเดียวกัน ไทเทเนียม(III) ในสารผสมของไทเทเนียม(III) และไทเทเนียม(IV) ทำปฏิกิริยากับ เหล็ก(III) ที่ใช้เป็นตัวพา ทำให้การเกิดสารเชิงซ้อนของเหล็ก (III) กับไซโอไซยานเดทลดลง ไทเทเนียมทั้งหมดถูกเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีสีเหลือง โดยทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ ปริมาณไทเทเนียม(IV)ได้จากค่าความแตกต่าง ระหว่างไทเทเนียมทั้งหมดกับไทเทเนียม(III) ได้ศึกษาสภาวะของระบบ ได้แก่ ความเป็นกรด และความเสถียรของไทเทเนียม(III) วิธีที่นำเสนอนี้ได้นำไปประยุกต์กับตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาจากโรงงานปิโตรเคมี

ได้ใช้ระบบสโตปโพลีอินเจกชันอย่างง่ายแบบควบคุมโดยผู้ทดลอง ในการหาข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่าง ฟอสเฟต-โมลิบดีนัม-กรดแอสคอร์บิก ได้ศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณฟอสเฟตโดยเทคนิคสโตปโพลี ได้แก่ ความเข้มข้น

ของสารเข้าทำปฏิกิริยา อัตราการไหล ความยาวของท่อสำหรับการผสม และปริมาตรของโพลีเซลล์ ระบบสตีปโพลอย่างง่ายและราคาถูกนี้ มีการปรับให้ได้ระดับการผสมและการแพร่ต่ำ เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสัญญาณอย่างชัดเจน ของโซนที่หยุดนิ่งในโพลีเซลล์ของตัวตรวจวัด เมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไป

ได้ศึกษาระบบโพลีอินเจกชัน 3 ระบบ เพื่อวิเคราะห์เหล็กที่มีปริมาณน้อยในเบียร์ ได้แก่ ระบบโพลีอินเจกชันแบบอิน-วาล์วคอลลัมน์-เฟลมอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรเมตรี (เอฟไอ-เอฟเอเอส) ระบบสเปกโทรโฟโตเมตริกโพลีอินเจกชัน ที่มีคอลลัมน์ในตำแหน่งของจุดตรวจวัด และระบบสเปกโทรโฟโตเมตริกโพลีอินเจกชันร่วมกับบีดอินเจกชัน (เอฟไอ-บีไอ) ได้ใช้โดเว็กซ์-50-คัมเบิลยู เอ็กซ์ 8 และ คีเล็กซ์-100 สำหรับ ระบบเอฟไอ-เอฟเอเอส และ ระบบสเปกโทรโฟโตเมตริกโพลีอินเจกชัน ตามลำดับ เอฟไอ-อิน-วาล์วคอลลัมน์สามารถเพิ่มสมรรถนะของเครื่องเอฟเอเอสได้ สำหรับระบบสเปกโทรโฟโตเมตริกโพลีอินเจกชัน ที่มีคอลลัมน์ในตำแหน่งของจุดตรวจวัด ซึ่งอาศัยการเกิดสารเชิงซ้อนของเหล็ก(II)-1,10-ฟีแนนโทรีนที่ถูกจับไว้บนเรซิน ไม่พบว่ามีตัวชะที่เหมาะสม ส่วนวิธีเอฟไอ-บีไอเป็นวิธีทางเลือกที่ได้ผล วิธีการใหม่ ของ เอฟไอ-เอฟเอเอส และ เอฟไอ-บีไอ สามารถใช้ได้กับการแยก และการเพิ่มความเข้มข้นแบบออนไลน์ สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณเหล็กในเบียร์ วิธีทั้งสองนี้เกี่ยวข้องกับการเตรียมตัวอย่าง(โดยการดีคาร์บอเนชัน และการลดการรบกวนจากแทนนินด้วยการเติมกรดแอสคอร์บิก) และวิธีการเติมสารมาตรฐาน บีดจำกัดการตรวจวัดของ ระบบเอฟไอ-เอฟเอเอส และ เอฟไอ-บีไอ เป็น 0.1 และ 0.01 ไมโครกรัม ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างโดยวิธีเอฟไอ-เอฟเอเอส และเอฟไอ-บีไอ สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โดยใช้วิธีทางสเปกโทรโฟโตเมตริกของวิธีมาตรฐานเอไอเอส

ได้ใช้ระบบใหม่ของเอสไอ-บีไอ ร่วมกับแล็ป-ออน-วาล์ว (แอล-โอ-วี) สำหรับการวิเคราะห์ตะกั่วที่มีปริมาณน้อยโดยวิธีอิเล็กโทรเทอร์มัลอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรเมตรี (อีทีเอเอส) ได้ศึกษาระบบคอลลัมน์ขนาดเล็กชนิดเปลี่ยนใช้ใหม่ได้ ที่อยู่ในแอล-โอ-วี โดยใช้บีดชนิดเซฟาเดกซ์ จี-25 ที่ถูกตรึงด้วยโคโรโซน เมื่อผ่านสารละลายตะกั่วบนบีด จากนั้นนำบีดไปยังท่อกราไฟท์เพื่อเผาด้วยความร้อนสูงและทำให้เป็นอะตอมอิสระ ได้ศึกษาสภาวะการวัดด้วยอีทีเอเอส รวมถึงเคมีคัลมอดิไฟเออร์ (พาลาเดียม โมลิบดีนัม และกรดทาร์ทาริก) การทำงานของระบบเอสไอเพื่อจับตะกั่วไว้บนบีดนี้ จะควบคู่ไปกับการทำงานของเครื่องอีทีเอเอส ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เป็น  $\pm 6\%$  และขีดจำกัดการตรวจวัด เป็น 0.4 นาโนกรัม