

Thesis Title Development of Flow and Microflow Injection Analysis Systems for
Determining Some Metals in Water Samples

Author Mr.Narabhats Rannurags

Degree Doctor of Philosophy (Chemistry)

Thesis Advisory Committee

Associate Professor Dr. Saisunee Liawruangrath Advisor

Associate Professor Dr. Boonsom Liawruangrath Co-advisor

Dr. Urai Tengjaroenkul Co-advisor

ABSTRACT

A simple and inexpensive spectrophotometric flow injection analysis system were developed and fabricated for determination of nickel. The injection, propelling and detection system were exactly controlled and collected data by using the computer software programmed in our laboratory. This method is based on measurement of the absorbance of the Ni(II)-niroso-R salt complexes resulting in a orange colored of product at 490 nm in ammonium acetate buffer pH 8.5. The optimum conditions for determination of Ni(II) were investigated by means of univariate method. The linear ranges of calibration were over the range of 0.25- 3.5 mg L⁻¹ of Ni(II) with the correlation coefficients (r^2) of 0.9998. The relative standard deviation for 11-replicate injections were found to be 1.76% for 1.0 mg L⁻¹ of Ni(II). The detection limit (3σ) and quantification limit (10σ) were 0.08 and 0.27 mg L⁻¹, respectively. The home-made FIA analyzer has been successfully applied to the determination of Ni(II) in water samples from electroplating industry. Results

obtained by both the proposed FIA and FAAS methods were in good agreement which verified by using student's t-test.

Modification of the mini-computer numerical control (mini-CNC) machine with low cost diode laser for fabrication of a polymethyl methacrylate (PMMA) chip has been demonstrated. The maximum power of diode laser was 5 W at wavelength of 808 nm. The scanning speed was 1.0-10.0 mm s⁻¹ by the combined moving of X-Y stages. The patterns of microchannel on chip were designed using the drawing software and then applied to KCAM program that controlled the operation of the mini-CNC machine. The parameters that affect on channel depth, width and smoothness were studied by varying laser power and movement speed of PMMA sheet. Chips that obtained from laser technique had channel depths from 74 to 554 µm and width from 147 to 393 µm on 4.0 x 6.0 cm² PMMA sheet with a thickness of 0.1 cm. It was found that the higher laser power generated the wider microchannel would be obtained, but the depth of microchannel decreased with the increase in movement speed of PMMA sheet. The suitable dimensions of PMMA microchannel from diode laser was the width of 226 µm and the depth of 202 µm that using the diode laser power at 5 W and the speed of X-Y movement of 3 mm s⁻¹. Due to the depth and the width of microchannel are similar sizes resulting in the best form of dispersion zone in flow system. The microchannel was sealed with PMMA cover plate by thermal bonding at 140°C for 15 min and applied to microflow analysis system for determination of Fe(III) in water.

An automatic microflow system with optical sensor for the determination of Zn(II) was designed, fabricated and investigated. This system consisted of a low-cost polymethyl methacrylate (PMMA) chip that is designed as Y-junction patterns using

drawing software and fabricated using the CO₂ laser machine. A fiber optic probe was fixed in a PMMA cover plate as the optical sensor opposite to light emitting diode (LED) as light source for detection with mini-spectrometer. The fabricated microflow analyzer has been applied for determination of zinc. This method is based on measurement the absorbance of the Zn(II)-xylenol orange complexes in the tiny channel of a chip at 590 nm in the present of quinine hydrochloride solution as photosensitizer. Optimum conditions for determination of Zn(II) using the proposed microflow system was investigated with univariate method. The linear of calibration graph over the range of 0.10 - 1.5 mg L⁻¹ was obtained with the correlation coefficients (r^2) of 0.9996. The limit of detection (3σ) and limit of quantification (10σ) were 0.06 and 0.19 mg L⁻¹, respectively. The relative standard deviation (RSD) was less than 2 % (n=11) with the percentage recovery in the range of 98.25 to 102.8. The proposed method was applied to the determination of Zn(II) in natural water samples with a sample throughput of 40 h⁻¹. Results obtained were in good agreement with those obtained by the official FAAS method at the 95% confidence level.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การพัฒนาระบบโพลีและการวิเคราะห์แบบไมโครโพลีอินเจกชันเพื่อ
การหาปริมาณโลหะบางชนิดในตัวอย่างน้ำ

ผู้เขียน นายณรภัฏ รัญญักษ์

ปริญญา วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (เคมี)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รองศาสตราจารย์ ดร. สายสุนีย์ เหลี้ยวเรืองรัตน์	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
รองศาสตราจารย์ ดร. บุญสม เหลี้ยวเรืองรัตน์	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
ดร. อุไร เต้งเจริญกุล	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

ได้พัฒนาและสร้างวิธีโพลีอินเจกชันสเปกโทรโฟโตเมตริกแบบง่ายและราคาไม่แพงสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณโลหะนิกเกิล ระบบการฉีดและการตรวจวัดรวมถึงการรวบรวมข้อมูลถูกควบคุมอย่างแม่นยำด้วยคอมพิวเตอร์ซอฟต์แวร์ที่ใช้อยู่ในห้องปฏิบัติการ วิธีนี้อยู่บนพื้นฐานของการตรวจวัดการดูดกลืนแสงสารเชิงซ้อนของนิกเกิลกับไนโตรโซ อาร์ ซอลท์ เกิดเป็นสีส้มที่ความยาวคลื่น 490 นาโนเมตร ในสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมอะซิเตต พี เอช 8.5 ได้ทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการหาปริมาณนิกเกิลด้วยวิธียูนิแวนิเอท ได้กราฟมาตรฐานเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 0.25-3.5 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์เท่ากับ 0.9998 ค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ซึ่งทำการทดลองซ้ำ 11 ครั้ง เท่ากับ 1.76 เปอร์เซ็นต์ ที่ความเข้มข้น 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตรของนิกเกิล ปีดจำกัดต่ำสุดของการวัด (3 σ) เท่ากับ 0.08 มิลลิกรัมต่อลิตรและค่าขีดจำกัดของการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (10 σ) เท่ากับ 0.27 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ระบบเอฟไอ เอ แบบทำเองประสบความสำเร็จในการนำไปใช้หาความเข้มข้นของนิกเกิลในน้ำตัวอย่างจากโรงงานอิเล็กทรอนิกส์ ผลที่ได้จากการวิเคราะห์โดยวิธี เอฟ ไอ เอ ที่พัฒนาขึ้น มีค่าใกล้เคียงกับผลที่วิเคราะห์โดยวิธี เอฟ เอ เอ เอส ประเมินโดยวิธีทดสอบแบบที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95 เปอร์เซ็นต์

การดัดแปลงเครื่องซีเอ็นซีขนาดเล็กด้วยไดโอดเลเซอร์ราคาถูก เพื่อใช้สำหรับการสร้างชิพบนแผ่นพีเอ็มเอ็มเอ ไดโอดเลเซอร์ให้พลังงานสูงสุด 5 วัตต์ ที่ความยาวคลื่น 808 นาโนเมตร มีความเร็วในการเคลื่อนที่ร่วมกันในแนวแกนเอ็กซ์ แกนวาย 1.0-10.0 มิลลิเมตรต่อวินาที รูปแบบของร่องขนาดเล็กของชิพออกแบบโดยใช้โปรแกรมเขียนแบบ และนำไปประยุกต์ใช้กับโปรแกรมเกแคม ซึ่งเป็นโปรแกรมที่ควบคุมการทำงานของเครื่องซีเอ็นซีขนาดเล็ก พารามิเตอร์ซึ่งส่งผลต่อ

ความลึก ความกว้างและความเรียบของร่องขนาดเล็ก สามารถศึกษาได้โดยการเปลี่ยนกำลังของเลเซอร์และความเร็วในการเคลื่อนที่ของแผ่นพีเอ็มเอ็มเอ ซิปซึ่งทำจากเทคนิคการยิงด้วยเลเซอร์ได้ ร่องขนาดเล็กมีความลึก 74-554 ไมโครเมตร และมีความกว้าง 147-393 ไมโครเมตรบนแผ่นพีเอ็มเอ็มเอขนาดกว้าง 4, ยาว 6 และหนา 0.1 เซนติเมตร จากการทดลองพบว่ากำลังของเลเซอร์สูง ทำให้ร่องขนาดเล็กกว้างขึ้น แต่ความลึกของร่องขนาดเล็ก จะลดลงถ้าความเร็วในการเคลื่อนที่ของแผ่นพีเอ็มเอ็มเอเพิ่มขึ้น ขนาดที่เหมาะสมของร่องขนาดเล็กบนแผ่นพีเอ็มเอ็มเอที่ได้จากเทคนิคไดโอดเลเซอร์คือมีความกว้าง 226 ไมโครเมตร ความลึก 202 ไมโครเมตร ซึ่งใช้พลังงานของเลเซอร์ 5 วัตต์ ด้วยอัตราเร็วในการเคลื่อนที่แกนเอ็กซ์-วาย เท่ากับ 3 มิลลิเมตรต่อวินาที เนื่องจากความลึกและความกว้างของร่องขนาดเล็กมีขนาดใกล้เคียงกัน ซึ่งทำให้เกิดโซนดิสเพนสชันที่ดีในระบบโพล ร่องขนาดเล็กถูกปิดด้วยแผ่นพีเอ็มเอ็มเออีกแผ่นโดยใช้ความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที และนำซิปไปประยุกต์ใช้ในระบบการวิเคราะห์แบบไมโครโพลเพื่อหาปริมาณเหล็กในน้ำ

ได้ออกแบบ ประดิษฐ์ และนำเสนอระบบไมโครโพลแบบอัตโนมัติที่มีระบบตรวจวัดทางแสงสำหรับวิเคราะห์ปริมาณสังกะสี ระบบนี้ประกอบด้วยแผ่นซิปทำจากพีเอ็มเอ็มเอที่มีราคาถูกซึ่งถูกออกแบบให้มีจุดเชื่อมต่อร่องขนาดเล็กเป็นแบบตัววาย โดยใช้โปรแกรมเขียนแบบและประดิษฐ์ขึ้นด้วยเครื่องเลเซอร์คาร์บอนไดออกไซด์ แผ่นพีเอ็มเอ็มเอที่นำมาเชื่อมต่อนี้มีหัวสำหรับตรวจวัดทางแสงฝังอยู่ตรงข้ามกับหลอดแอลอีดีซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดแสงสำหรับตรวจวัดด้วยเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ขนาดเล็ก เครื่องไมโครโพลที่ประดิษฐ์ขึ้นนี้ได้นำไปประยุกต์ใช้ในการหาปริมาณสังกะสี วิธีนี้อาศัยหลักการของการวัดการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนระหว่างสังกะสีกับไซลิโนลลอรีเรนจ์ในร่องขนาดเล็กของซิป ที่ความยาวคลื่น 590 นาโนเมตร ในสารละลายที่มีควินินไฮโดรคลอไรด์เป็นโฟโตเซ็นซิทีเซอร์ สภาวะที่เหมาะสมสำหรับหาปริมาณสังกะสีด้วยระบบไมโครโพลที่สร้างขึ้นได้ศึกษาโดยใช้วิธียูนิแวกริเอต ได้กราฟมาตรฐานเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 0.10 - 1.5 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์เท่ากับ 0.9996 บิดจำกัดค่าสุดของการวัด (3 σ) เท่ากับ 0.06 มิลลิกรัมต่อลิตรและค่าขีดจำกัดของการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (10 σ) เท่ากับ 0.19 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์น้อยกว่า 2 เปอร์เซ็นต์ (ทดลองซ้ำ 11 ครั้ง) ได้ร้อยละการกลับคืนมาอยู่ในช่วง 98.25 – 102.8 เปอร์เซ็นต์ นำวิธีที่พัฒนาขึ้นนี้มาประยุกต์กับการหาปริมาณสังกะสีในน้ำธรรมชาติ โดยมีอัตราเร็วของการวิเคราะห์ 40 ตัวอย่างต่อชั่วโมง ผลที่ได้จากการวิเคราะห์โดยระบบไมโครโพลที่พัฒนาขึ้นให้ค่าใกล้เคียงกับผลที่วิเคราะห์โดยวิธี เอฟ เอ เอ เอส ประเมินโดยวิธีทดสอบแบบที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95 เปอร์เซ็นต์