

บทที่ ๒**การทดลอง****๒.๑ เครื่องมือและอุปกรณ์**

-PSU 20 Potentiometric Stripping Unit, Radiometer, Copenhagen, Denmark

-SAM 20 Sample Station, Radiometer, Copenhagen, Denmark
พร้อมด้วย mechanical stirrer

-Three-Electrode System, Radiometer, Copenhagen, Denmark
พร้อมด้วยอิเล็กโทรดคือ

Glassy Carbon Working Electrode

Platinum Wire Couter Electrode

Saturated Calomel Reference Electrode

-Personal Computer (PC) แบบ IBM-compatible

-ISS 820 Ion Scanning System, Radiometer, Copenhagen, Denmark

-Magnetic Stirrer

-Three-Electrode System

Glassy Carbon Electrode, Radiometer, Copenhagen, Denmark

Platinum Electrode, Radiometer, Copenhagen, Denmark

Silver/Silver Chloride Reference Electrode, Orion Research, Boston, USA

-Finnpipet 0.1-2.5 μ L

-Finnpipet 0.5-10 μ L

-Finnpipet 5-40 μL

-Finnpipet 40-200 μL

-Finnpipet 200-1000 μL

-Finnpipet 1000-5000 μL

-ถังแช่เก็บรักษาตัวอย่างน้ำ (field work)

-ตู้แช่เก็บรักษาตัวอย่างน้ำ (laboratory work)

-เครื่องกลั่นกรด แบบ Sub-Boiling Distillation

-Nanopure[®] Water Purification System

-Water Filtration System

-Analytical Balance

-AA 680G Flamless Atomic Absorption Spectrometer, Shimadzu,
Tokyo, Japan

-GFA-4B Graphite Furnace Atomizer, Shimadzu, Tokyo, Japan

-ASC-60G Automatic Sample Changer, Shimadzu, Tokyo, Japan

-Hollow Cathode Lamps (single-element type) L-233 Series,
Hamamatsu Photonics, K.K., Japan

-Water Cooling System

-Solvent Extraction Set

๒.๒ สารเคมีและวัสดุ

- 1000 ppm Cd(II) standard solution
- 1000 ppm Pb(II) standard solution
- 1000 ppm Zn(II) standard solution
- 1000 ppm Cu(II) standard solution
- 1000 ppm Hg(II) standard solution
- Potassium permanganate, AR grade
- Hydrochloric acid, Suprapur grade
- Nitric acid, AR grade
- Ethanol, AR grade
- Acetone, AR grade
- Diamond paste
- Paper for TLS 20 Printer
- Paper for ISS 820 Strip Chart Recorder

- Ammoniumpyrrolidinedithiocarbamate (APDC)
- Diethylammoniumdiethyldithiocarbamate (DDDC)
- 1,1,2-trichloro-2,2,1-trifluoroethane (Freon-TF)

- Polypropylene Beakers
- Pyrex Glass Beakers
- Pipet Tips for Finnpijets
- High Purity (Oxygen-Free) Nitrogen gas
- High Purity Argon gas
- High Density Graphite Tubes

- High Sensitivity Pyrolytic Graphite Tubes
- Thermal Paper for GFAAS Strip Chart Recorder
- Millipore HA Filters (0.45 μm)

๒.๓ การศึกษาสภาวะต่าง ๆ ทางเครื่องมือและทางการทดลอง

-PSA Measurement by TracéLab System

จากการศึกษาหาสภาวะต่าง ๆ ทางเครื่องมือและทางการทดลองที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ Cd(II), Pb(II), Zn(II), และ Cu(II) ได้ผลดังนี้

Electrolysis potential -1150 mV vs SCE for Cd(II) & Pb(II)

 -1250 mV vs SCE for Zn(II)

 -400 mV vs SCE for Cu(II)

Electrolysis time 520 s for Cd(II) & Pb(II)

 60 s for Zn(II)

 60 s for Cu(II)

Modifying solution (A):

20 mM HCl as acidifying solution

50 ppm Hg(II) as plating solution and chemical oxidant

- PSA Measurement by Ion Scanning System

จากการศึกษาหาสภาวะต่าง ๆ ทางเครื่องมือและทางการทดลองที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ Hg(II) ได้ผลดังนี้

Electrolysis potential	-700 mV vs Ag/AgCl
Electrolysis time	180 min
Sensitivity	2 V / full scale
Chart Feed	1 s/cm
Resolution	10 mV

Modifying solution (B):

50 mM HCl as acidifying solution

50 ppb Cu(II) as plating solution

60 μ M KMnO₄ as chemical oxidant

Mixture of 250 mM HOAc, 250 mM NaOAc and 2.5 M NaCl

as supporting electrolyte

- GFAAS Measurement by AA 680G Flameless AAS System

จากการศึกษาหาสภาวะต่าง ๆ ทางเครื่องมือและทางการทดลอง
ที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ Zn, Cd, Cu, และ Pb ได้ผลดังนี้

	Zn	Cd	Cu	Pb
Drying temperature, °C	120	120	120	120
Drying time, s	40	40	40	40
Gas flow, a.u.	3	3	3	3
Charing temperature, °C	300	250	500	300
Charing time, s	20	20	20	20
Gas flow, a.u.	3	3	3	3
Atomzing temperature, °C	1400	1100	2300	1200
Atomzing time, s	4	4	4	4
Gas flow, a.u.	3	0	0	0
Cleaning temperature, °C	2400	2400	2400	2400
Cleaning time, s	4	4	4	4
Gas flow, a.u.	3	3	3	3

๒.๔ การเก็บตัวอย่างน้ำและการเตรียมเพื่อการวิเคราะห์

๒.๔.๑ การเก็บตัวอย่างน้ำ

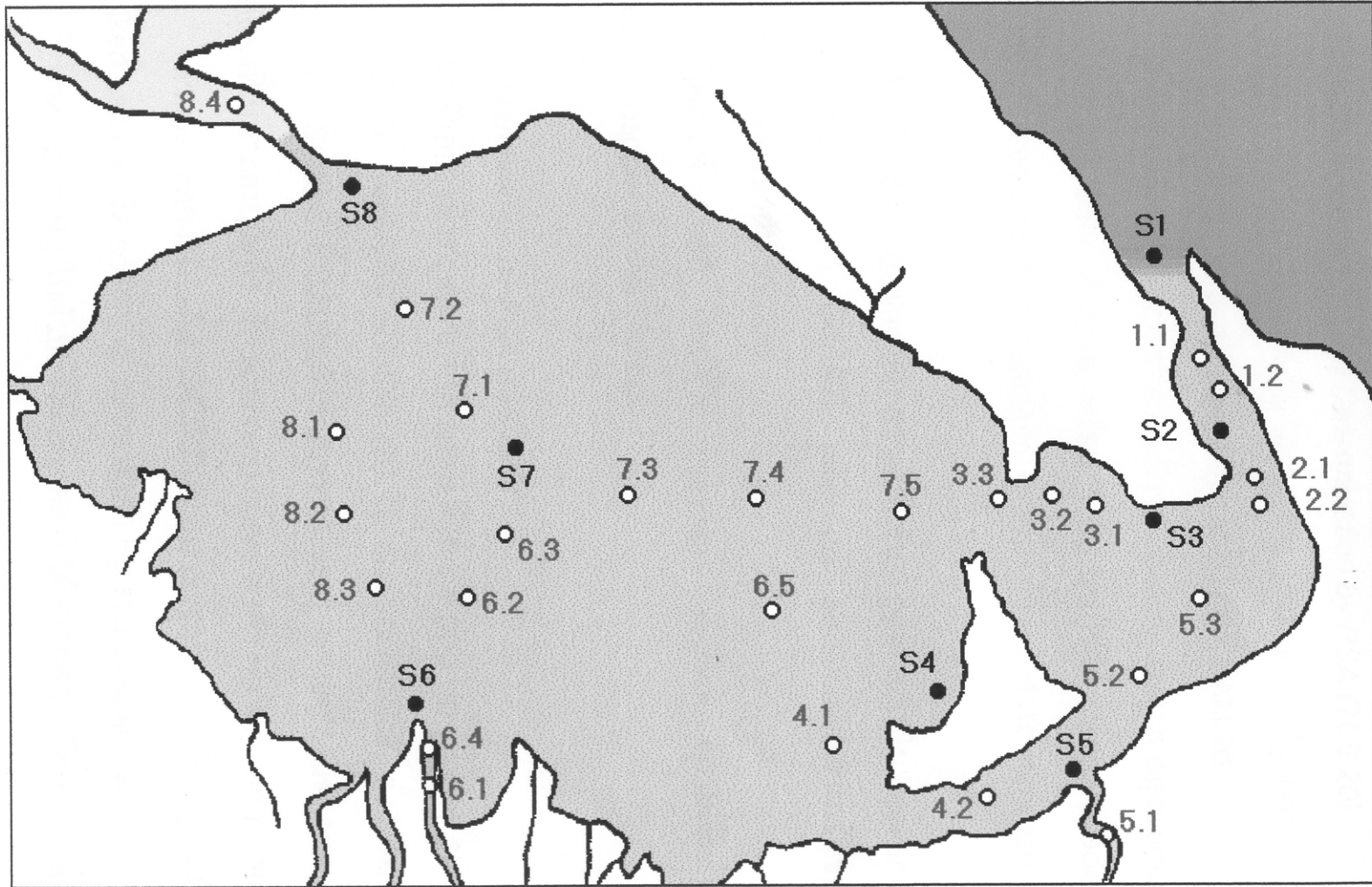
สวมถุงมือพลาสติก (polyethylene) ยาวจนถึงหัวไหล่ เก็บตัวอย่างน้ำทะเลสาบสงขลาแต่ละสถานีและจุดเก็บดังแสดงในรูปที่ 2 โดยการจุ่มขวดเก็บตัวอย่างที่ปิดฝาอยู่ลงไปใต้ผิวน้ำประมาณ 1 ฟุต แล้วให้เปิดฝาขวดเก็บตัวอย่าง เมื่อน้ำเต็มขวด ปิดฝาให้แน่นสนิท ยกขึ้นมาเหนือผิวน้ำ เปิดฝาขวด เทน้ำทิ้งไปให้หมด ทำซ้ำอีก 3 ครั้ง โดยครั้งสุดท้ายไม่เปิดฝาขวดเททิ้ง แต่ให้ปิดฝาเกลียวให้แน่นสนิทจริง ๆ ใส่ในถุงพลาสติกที่เตรียมไว้ ปิดปากถุงให้ดี แล้วเก็บไว้ในถังแช่ (อุณหภูมิ 4 °C) นำกลับมาที่ห้อง chemical clean laboratory ย้ายตัวอย่างน้ำทั้งหมดเก็บแช่เย็นในตู้เย็นขนาดใหญ่เพื่อรอการทำ sample pretreatment ต่อไป

๒.๔.๒ การเตรียมเพื่อการวิเคราะห์

ทำการกรองตัวอย่างน้ำทะเลสาบโดยใช้ acid washed 0.45 μm Millipore HA filters ใน Sartorius polycarbonate pressure filter system หลังจากกรองเสร็จ เติม sub-boiled diluted nitric acid (1 mL/1 L sample)

Nanopure water blank ก็ต้องทำ pretreatment เหมือนกันกับตัวอย่าง

น้ำ



รูปที่ 2 สถานีและจุดเก็บตัวอย่างน้ำในทะเลสาบสงขลา

๒.๕ กระบวนการวิเคราะห์

Cd(II), Pb(II), Zn(II), and Cu(II) Determination by PSA (TLS 20)

ผสมตัวอย่างน้ำทะเลสาบกับ Modifying solution (A) ใน beaker แบบ polypropylene ที่สะอาด (acid cleaned) นำไปวางที่ SAM 20

เคลือบ mercury thin film ลงบนผิวของ glassy carbon electrode

วิเคราะห์ Cd(II) & Pb(II) พร้อม ๆ กัน โดยใช้วิธี standard addition ความเข้มข้นของ standard cadmium เท่ากับ 1 ppb ส่วน standard lead เท่ากับ 10 ppb

เติมสารละลาย gallium(III) ความเข้มข้น 2 ppm ลงไปใน beaker

วิเคราะห์ Zn(II) โดยใช้วิธี standard addition ความเข้มข้นของ standard zinc เท่ากับ 50 ppb

วิเคราะห์ Cu(II) โดยใช้วิธี standard addition ความเข้มข้นของ standard copper เท่ากับ 100 ppb

Hg(II) Determination by PSA (ISS 820)

นำตัวอย่างน้ำทะเลสาบที่ได้ spike ด้วย 0.5 ppb Hg (spiked sample) มาผสมกันกับ modifying solution (B) ใน electrochemical cell ของ Ion Scanning System ซึ่งได้ปรับตั้งค่าสภาวะต่าง ๆ ทางเครื่องมือและทางการทดลองที่เหมาะสมไว้แล้ว วัด scanning curve หาค่า Hg stripping signal

ทำการทดลองแบบเดิม แต่ให้เติมสารมาตรฐาน 1 ppb Hg ลงไปใน spiked sample วัด scanning curve หาค่า Hg stripping signal

หาค่า ppb Hg ในตัวอย่างน้ำทะเลสาบได้จากผลการวัด Hg stripping signals และข้อมูลข้างต้น

Zn, Cd, Cu, และ Pb Determination by GFAAS (AA 680G)

รีเอเจนต์ผสม: ผสมสารละลาย 1.1 และ 1.2 ในสัดส่วนที่เท่ากัน รีเอเจนต์ผสมนี้เก็บได้ 3 วัน

1.1 นำ 0.5 กรัม ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC) และ 0.5 กรัม diethylammoniumdiethyldithiocarbamate (DDDC) ละลายในน้ำ 100 มิลลิลิตร ทำให้สะอาดโดยเขย่ากับฟร็อน 30 มิลลิลิตร นาน 2 นาที เรียกสารละลายนี้ว่า สารละลายสำหรับสกัด (Extractant solution)

1.2 สารละลายบัฟเฟอร์ (2 โมลาร์ ฮิสเตด) เตรียมโดยผสม 118 มิลลิลิตร ของ 96% กรดออกซาลิก และ 225 มิลลิลิตร ของ 25% สารละลายแอมโมเนีย ในน้ำ 500 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากันและเจือจางด้วยน้ำจนมีปริมาตร 1 ลิตร

ตัวอย่างน้ำที่กรองแล้วทำการวิเคราะห์โดยวิธีการสกัดด้วย ฟร็อน-ไดไทโอคาร์บาเมต (Freon-dithiocarbamate extraction) และสกัดกลับอยู่ในกรด (back extraction) ตามวิธีของ Danielsson *et al.* (1982) ดังนี้

1. ตัวอย่างน้ำ 100 มิลลิลิตร เทใส่ separatory funnel ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมฟร็อน 20 มิลลิลิตร รีเอเจนต์ผสม 1 มิลลิลิตร เขย่าอย่างแรง 2 นาที ทิ้งให้แยกชั้น ไซฟร็อนเก็บไว้ เติมฟร็อน 10 มิลลิลิตร ในชั้นน้ำ เขย่าอย่างแรง 30 วินาที ทิ้งให้แยกชั้น ไซฟร็อนเก็บรวมกับของเดิม
2. การสกัดกลับ เติม 100 ไมโครลิตร กรดไนตริกเข้มข้นในฟร็อนที่เก็บไว้ ปิดฝาภาชนะให้แน่น เขย่า 2-3 วินาที ทิ้งไว้ 5 นาที เติมน้ำ 4.9 มิลลิลิตร เขย่าอย่างแรงและทิ้งไว้มากกว่า 30 นาที สารละลายนี้เก็บได้นานหลายเดือน ก่อนนำไปวิเคราะห์เขย่าขวดแรง ๆ 30 วินาที

สารละลาย blank: ทำการสกัดดังข้อ 1 โดยใช้ น้ำสะอาดแทนน้ำตัวอย่าง

การหาปริมาณโลหะ: หาจากกราฟสารละลายมาตรฐาน (standard calibration method)