

TABLE OF CONTENTS

	Page
ABSTRACT	i
ABSTRACT	iii
LIST OF TABLES	xiii
LIST OF FIGURES	xv
LIST OF ABBREVIATIONS	xviii
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 BACKGROUNDS TO ARSENIC COMPOUNDS	1
1.1.1 Chemistry of arsenic compounds	1
1.1.2 Uses of arsenic compounds	4
1.1.3 Toxicity of arsenic compounds	5
1.2 ANALYTICAL METHODS FOR ARSENIC COMPOUNDS	6
1.2.1 Spectrophotometric methods	6
1.2.2 Chromatographic methods	7
1.3 AIMS AND SCOPES OF THIS PROJECT	13
CHAPTER II EXPERIMENTAL	15
2.1 INTRODUCTION	15
2.2 INSTRUMENTATION	15
2.2.1 High performance liquid chromatography	15

	Page
2.2.2 Spectrophotometer	17
2.2.3 pH meter	17
2.3 CHEMICAL AND STANDARD SOLUTIONS	18
2.3.1 Chemicals	18
2.3.2 Synthesis of sodium methyl arsonate	19
2.3.3 Standard arsenic compounds	20
2.3.4 10% Bi(NO ₃) ₃ solution	20
2.3.5 50 mM K ₂ S ₂ O ₈ solution	20
2.3.6 Standard Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ and NO ₃ ⁻ solution	20
2.4 ELUENTS	21
2.5 POST - COLUMN REAGENT	21
2.6 THE PREPARATION OF SAMPLE	21
CHAPTER III CHROMATOGRAPHIC BEHAVIOR OF	22
ARSENIC COMPOUNDS	
3.1 INTRODUCTION	22
3.2 EXPERIMENTAL	23
3.2.1 Instrumentation	23
3.2.2 Chemical solutions and working standard	24
3.2.2.1 Potassium chloride solution	24

	Page
3.2.2.2 Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) solution	24
3.2.3 Eluents	24
3.2.3.1 4 - Hydroxybenzoate system	24
3.2.3.2 Ammonium buffer system	25
3.3 RESULTS AND DISCUSSIONS	27
3.3.1 Chromatographic behaviors of arsenic compounds in the 4-hydroxybenzoate system	27
3.3.1.1 The optimum concentration of 4-hydroxybenzoate	28
3.3.1.2 The optimum concentration of KHP	31
3.3.1.3 Effect of pH of the eluent on the speciation of arsenic compounds	33
3.3.1.4 Calibration curves and detection limits of arsenic compounds	35
3.3.2 Chromatographic behavior of arsenic compounds in the ammonium buffer system	39
3.3.2.1 Effect of pH of the eluent on the speciation of arsenic compounds	39

	Page
3.3.2.2 The optimum concentration of ammonium buffer	41
3.3.2.3 The optimum concentration of potassium chloride	43
3.3.2.4 The Optimum concentration of EDTA	45
3.3.2.5 Interference effects	47
3.3.2.6 Calibration curves and detection limits of arsenic compounds	53
3.4 CONCLUSION	57
CHAPTER IV PRELIMINARY STUDIES OF SPECTROSCOPIC BEHAVIOR OF ARSENIC COMPOUNDS	59
4.1 INTRODUCTION	59
4.2 EXPERIMENTAL	60
4.2.1 Instrumentation	60
4.2.2 Chemicals and procedures	60
4.2.2.1 Ammonium buffer reagent	60
4.2.2.2 Ammoniumheptamolybdate reagent	61
4.2.2.3 Nitric acid	61
4.2.2.4 Ascorbic acid	61
4.2.2.5 Bismuth (III) nitrate	61

	Page
4.2.2.6 Procedures	62
4.3 RESULTS AND DISCUSSIONS	63
4.3.1 Effect of nitric acid concentration on post-column reaction of arsenate and heteropolymolybdic reagent	63
4.3.2 Effect of ascorbic acid concentration on post-column reaction of arsenate and heteropolymolybdic reagent	65
4.3.3 Effect of bismuth (III) nitrate concentration on post-column reaction of arsenate and heteropolymolybdic reagent	67
4.3.4 Effect of the ratio of ammonium buffer reagent and heteropolymolybdic acid on the post-column reaction of arsenate and heteropolymolybdic reagent	69
4.3.5 Oxidation of arsenite prior to analysis of arsenate by post -column reaction	71
4.3.6 Interference effects	73
4.3.7 Calibration curves of arsenic compounds	76
4.3 CONCLUSIONS	80

	Page
CHAPTER V IMPROVEMENT OF ION CHROMATOGRAPHIC	81
IMPROVEMENT OF ARSENIC COMPOUNDS	
BY POST-COLUMN DERIVATIZATION	
5.1 INTRODUCTION	81
5.2 INSTRUMENTAL	82
5.2.1 Instrumentation	82
5.2.2 Chemical	83
5.2.2.1 Eluent	83
5.2.2.2 Post-column reagent	84
5.2.2.3 Potassium persulfate	84
5.2.2.4 Procedure	84
5.3 RESULTS AND DISCUSSIONS	85
5.3.1 Optimization of potassium persulfate concentration	85
5.3.2 Calibration curves and detection limits of arsenic compounds	88
5.3.3 Application to real samples	92
5.4 CONCLUSIONS	101

Page

CHAPTER VI CONCLUSION	102
BIBLIOGRAPHY	106

ชื่อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาการวิเคราะห์สารหนูโดยเทคนิคไอออนโครมาโตกราฟีและการนำไปใช้ในตัวอย่างสิ่งแวดล้อม
ผู้วิจัย	สายรุ้ง อวยพรกชกร
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมีวิเคราะห์และเคมีอินทรีย์ประยุกต์)

กรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์

ชัชวลิ	กะลัมพะเหติ	Ph.D.
ประพิณ	วิไลรัตน์	Ph.D.
ยุวดี	เชี่ยววัฒนา	Ph.D.
ลัดดาวัลย์	ผดุงทรัพย์	Ph.D.

วันสำเร็จการศึกษา	8 พฤษภาคม พ.ศ. 2540
-------------------	---------------------

บทคัดย่อ

สารหนูเป็นหนึ่งในสารพิษที่พบในธรรมชาติ สารหนูแต่ละชนิดจะมีความเป็นพิษแตกต่างกัน โดย As(III) จะมีความเป็นพิษมากกว่า As(V) ส่วนสารหนูที่รวมตัวกับสารประกอบอินทรีย์ เช่น DMA และ MMA จะมีความเป็นพิษน้อยมาก ไอออนโครมาโตกราฟีเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์ต่อการแยกสารประกอบที่มีวาเลนซ์ต่างกันและได้นำมา

ใช้ในการศึกษานี้ การแยกสารหนูด้วยเทคนิคนี้แบ่งออกเป็น 2 ระบบ ระบบแรกจะแยกสารหนูโดยใช้คอลัมน์ Wescan Anion/R (ขนาด 250 x 4.1 มิลลิเมตร) ซึ่งจะใช้สารละลายชะที่ประกอบด้วยสารละลาย 4-ไฮดรอกซีเบนโซเอทเข้มข้น 1.00 มิลลิโมลาร์ และสารละลาย KHP เข้มข้น 1.50 มิลลิโมลาร์ ส่วนในระบบที่สอง จะใช้คอลัมน์ IC-Pak Anion (ขนาด 4.6 x 50 มิลลิเมตร) กับสารละลายสำหรับชะที่ประกอบด้วยสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์เข้มข้น 0.50 มิลลิโมลาร์, สารละลาย EDTA เข้มข้น 2.50×10^{-3} มิลลิโมลาร์ และสารละลายแอมโมเนียมบัฟเฟอร์ pH 9.00 แล้วตรวจวัดโดยเครื่องตรวจวัดชนิดวัดการหักเหของแสง ซึ่งพบว่ามีประสิทธิภาพที่ดีกว่าเครื่องตรวจวัดชนิดวัดการนำไฟฟ้า จากระบบที่กล่าวมาข้างต้นพบว่าในระบบแรกสามารถหาขีดจำกัดของการตรวจวัดของ AsO_2^- , HAsO_4^{2-} และ H_2AsO_3^- เท่ากับ 0.38, 2.05 และ 3.91 ส่วนในล้านส่วน ส่วนในระบบหลังสามารถหาขีดจำกัดของการตรวจวัดของ MMA และ HAsO_4^{2-} เท่ากับ 0.27 และ 0.77 ส่วนในล้านส่วน จากการศึกษาพบว่าเทคนิคดังกล่าวนี้จะมีการรบกวนโดยสารเจือปนเมื่อนำมาใช้วิเคราะห์ในตัวอย่างจริง ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาระบบการตรวจวัดให้ดียิ่งขึ้นโดยใช้สารละลายเฮเทอร์โรโพลีโมลิบดิกในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนหลังจากการแยกสารหนู และตรวจวัดที่ความยาวคลื่น 730 นาโนเมตร เนื่องจากเทคนิคนี้สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเฉพาะสารหนูชนิด HAsO_4^{2-} หรือ As(V) เท่านั้นดังนั้นจึงต้องมีการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันก่อนด้วยสารละลายโพแทสเซียมเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 10.0 มิลลิโมลาร์สำหรับสารหนูชนิดอื่นพบว่า เทคนิคนี้มีข้อดีคือ สามารถลดการรบกวนจากสารเจือปนและสามารถวิเคราะห์สารหนูในระดับส่วนในพันล้านส่วน

Thesis Title **Development of Ion Chromatographic Method
for the Analysis of Arsenic and its Application
to Environmental Samples**

Name **Sairoong Ouypornkochagorn**

Degree **Master of Science**
(Applied Analytical and Inorganic Chemistry)

Thesis Supervisory Committee

Chatvalee	Kalambaheti	Ph.D.
Prapin	Wilairat	Ph.D.
Juwadee	Shiowatana	Ph.D.
Laddawan	Pdungsap	Ph.D.

Date of Graduation **8 May B.E. 2540 (1997)**

ABSTRACT

Arsenic compounds are one of the many toxicant elements easily found in the natural environment. The toxicity of each arsenic compound is different according to its valency. For example, As(V) is less toxic than As(III), whereas both DMA and MMA were by far the least toxic arsenic compounds. Consequently, a number of analytical techniques are used to determine and

speciate the arsenic compounds. One of the well known techniques, ion chromatography was used by the researcher for this study.

The speciation of arsenic compounds were carried out by using two different chromatographic conditions. In the first system, 1.00 mM of 4-hydroxybenzoate and 1.50 mM KHP adjusted to pH 9.00 were employed to obtain the separation on Wescan Anion/R column (250 x 4.1 mm i.d.). The second system, was conducted on IC-Pak Anion column (50 x 4.6 mm i.d.) using 0.50 mM of KCl, 2.50×10^{-3} mM EDTA and 7.48 mM ammonium buffer, pH 9.00. Additionally, compounds were later detected by using a differential refractometer which offered better sensitivity than the conductivity detector. Results showed that both systems had similar disadvantages, such as interferent effect of chloride, nitrate and sulphate. The detection limits of the first system for AsO_2^- were 0.38 ppm, 2.05 ppm for HAsO_4^{2-} , and 3.91 ppm for H_2AsO_3^- . The second system had the detection limits of 0.27 ppm for MMA, and 0.77 ppm for HAsO_4^{2-} .

A new detection technique was applied with heteropolymolybdic reagent as a post-column reagent after separation of arsenic compound. The arsenic compound was detected at 730 nm. However, this technique required a pre-oxidizing step with 10.0 mM of potassium persulfate. More importantly only HAsO_4^{2-} , or As(V), could be derivatized with the post-column reagent.

Consequently, this detection system had less interfering effects and provided lower detection limit at the subppb level.