การหาปริมาณและสภาพทางเคมีของแคดเมียม ตะกั่วและทองแดง ในน้ำบริเวณปากแม่น้ำท่าจีน

นางสาว วิไลวรรณ ธรรมตระกูล

004831

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. ๒๕๒๓

I 17392925

Quantitative Determination and Chemical Speciation of Dissolved Cadmium, Lead and Copper in the Tha Chin River Estuary

Miss Wilaiwan Thumtrakul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1980

Thesis Title	Quantitative Determination and Chemical Speciation of Dissolved Cadmium, Lead and Copper in the Tha Chin River Estuary
By	Miss Wilaiwan Thumtrakul
Department	Chemistry
Thesis Advisor	Associate Professor Salag Dhabanandana, Ph.D.
	Associate Professor Suphachai Chaitiamvong, M.S.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in partial fulfillment of the requirements for the Master's degree.

..... S. Bunnag ..... Dean of Graduate School

(Associate Professor Supradit Bunnag, Ph.D.)

Thesis Committee

..... Chairman

(Associate Professor Pirawan Bhanthumnavin, Ph.D.)

..... Member

(Associate Professor Twesukdi Piyakarnchana, Ph.D.)

..... Member

(Associate Professor Manuwadi Hungspreugs, Ph.D.)

..... Member

(Associate Professor Suphachai Chaitiamvong, M.S.)

..... Member

(Associate Professor Salag Dhabanandana, Ph.D.)

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การหาปริมาณและสภาพทางเคมีของแคดเมียม ตะกั่วและทองแดง ในน้ำบริเวณปากแม่น้ำท่าจีน
ชื่อนิสิต	นางสาว วิไลวรรณ ธรรมตระกูล
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร.ศลักษณ์ ทรรพนันทน์
	รองศาสตราจารย์ ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	๒๕๒๒

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

ในการศึกษานี้ ได้มีการนำวิธีการวิเคราะห์หลายวิธีมาใช้ในการหาปริมาณของ แคดเมียม ตะกั่ว ทองแดง รวมทั้งแคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียม โปแตสเซียม และแอนอิออนอนินทรีย์ ที่พบโดยทั่วไปในบริเวณปากแม่น้ำท่าจีน พบว่าแคดเมียม ตะกั่วและทองแดง ที่ตำแหน่งต่างๆ ๔ ตำแหน่ง ตามลำแม่น้ำท่าจีนมีปริมาณ ๐.๓๒-๑.๒๕, ๔.๐๒-๘.๔๓ และ ๒.๐๐-๕.๙๕ ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตรตามลำดับ อาศัยข้อมูลจากการทดลองและโดยการคำนวณร่วมกับการนำเอาค่าคงที่ของความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนมาใช้ทำให้สามารถเสนอหุ่นจำลอง (model) ของสภาพทางเคมี สำหรับแคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงได้ ทั้งนี้ได้จำกัดขอบเขตของการพิจารณาว่า เฉพาะคลอไรด์ ซัลเฟต คาร์บอเนต ไฮโดรเจนคาร์บอเนตและไฮดรอกไซด์ อิออน เท่านั้นที่จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงได้ สภาพทางเคมีของแคดเมียมที่พบมากในน้ำที่นำมาทดลองคือ $CdCl^+$ $CdCl_2$ $CdCl_3^-$ $CdOHCl$ $Cd(OH)_2$ และCd^{2+} และสำหรับตะกั่วคือ Pb^{2+} $PbOH^+$ $Pb(OH)_2$ $PbOHCl$ และ $PbCl^+$ สำหรับทองแดงนั้นปรากฏว่า ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของ $Cu(OH)_2$ สภาพทางเคมีที่กล่าวถึงนี้โดยมากจะเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำ และยังพบว่าส่วนที่เป็นพิษนี้มีอยู่ในน้ำมากกว่าในทะเล

Thesis Title	Quantitative Determination and Chemical Speciation of Dissolved Cadmium, Lead and Copper in the Tha Chin River Estuary
Name	Miss Wilaiwan Thumtrakul
Thesis Advisor	Associate Professor Salag Dhabanandana, Ph.D. Associate Professor Suphachai Chaitiamvong, M.S.
Department	Chemistry
Academic Year	1979

ABSTRACT

The quantity of dissolved cadmium, lead and copper as well as calcium, magnesium, sodium, potassium, and simple inorganic anions in the Tha Chin River estuary were measured by various techniques. Total cadmium, lead and copper at 4 stations along the estuary were found by the differential pulse anodic stripping voltammetric technique to be 0.32-1.25, 4.02-8.43, 2.00-5.95 $\mu g.dm^{-3}$, respectively. The chemical speciation model for cadmium, lead and copper was developed in which results from analyses complemented by calculations played a significant part. The important step of the calculation involved the ultilization of the published value of stability constant of each complex by assuming that in water sample only chloride, sulphate, carbonate, hydrogencarbonate and hydroxide ions formed complexes with the metal ions. It was found that the predominant species for cadmium were $CdCl^{+}$, $CdCl_2$, $CdCl_3^{-}$, CdOHCl, $Cd(OH)_2$ and Cd^{2+} and for lead were Pb^{2+},$PbOH^{+}$,$Pb(OH)_2$,PbOHCl,and $PbCl^{+}$ while

almost all of copper ions existed as $Cu(OH)_2$. Unfortunately, most of the predominant species were reported to be toxic to aquatic organisms and seem to exist at a higher level in river water than in sea water.

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her deep gratitude to Associate Professor Salag Dhabanandana for her helpful guiding, advising and encouraging throughout this work. She is very much obliged to Associate Professor Manuwadi Hungspreugs and Associate Professor Suphachai Chaitiamvong for their guiding in the part of Marine Chemistry. Appreciation is expressed to Archan Sirichai Dharmvanij and Mr. Chaiyong Yaungtong for the collection of samples. Grateful acknowledgement is also accorded to Associate Professor Proespun Kanatharana for her guiding in the part of anodic stripping voltammetry. Finally, the author also wishes to thank the University Development Commission for granting scholarship.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (in Thai)..... iv

ABSTRACT..... v

ACKNOWLEDGEMENTS..... vii

LIST OF TABLES..... xi

LIST OF FIGURES..... xiii

CHAPTER

I INTRODUCTION

1.1 Sources of Heavy Metals in the Aquatic Environment.... 1

1.2 Toxicity of Cadmium, Lead and Copper to Aquatic Life.. 4

1.3 Previous Works..... 7

II EXPERIMENTS

2.1 Principle of Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV)..... 16

2.2 Collection and Preparation of Samples..... 18

2.3 Experimental

2.3.1 Anions Analyses..... 21

2.3.1.1 Determination of Sulphate Ion by Spectrophotometric Method 21

2.3.1.2 Determination of Chloride Ion by Potentiometric Method..... 24

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS (Continued)

PAGE

2.3.1.3 Determination of Carbonate and Hydrogencarbonate Ions by Potentiometric Method... 25

2.3.1.4 Calculation for Activity of Hydroxide Ion..... 27

2.3.2 Cations Analyses..... 27

2.3.2.1 Determination of Sodium and Potassium Ions by Flame Photometric Method..... 29

2.3.2.2 Determination of Calcium and Magnesium Ions by Atomic Absorption Spectrophotometric Method (AAS)..... 31

2.3.2.3 Determination of Cadmium, Lead and Copper Ions by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry..... 33

III RESULTS AND CALCULATIONS

3.1 Determination of Anions 39

3.1.1 Sulphate Ion..... 39

3.1.2 Chloride Ion..... 42

3.1.3 Carbonate and hydrogencarbonate Ions..... 44

3.1.4 Hydroxide Ion..... 47

3.2 Determination of Cations

3.2.1 Sodium and Potassium Ions..... 48

3.2.2 Calcium and Magnesium Ions..... 50

3.2.3 Cadmium, Lead and Copper Ions..... 52

CONTENTS (Continued)

PAGE

3.3 Calculations of the Distribution of Metal Species in Samples..... 61

IV DISCUSSION AND CONCLUSION

4.1 Reproducibility and Reliability of the Results..... 72

4.2 Chemical Speciation Model for Cadmium, Lead and Copper. 73

4.3 Conclusion..... 76

REFERENCES..... 78

APPENDIX I..... 86

APPENDIX II..... 89

APPENDIX III..... 93

VITA..... 95

LIST OF TABLE

TABLE		PAGE
1.1	Distribution of major dissolved species in seawater of chlorinity 19‰	10
2.1	Operating Conditions for AAS analyses	33
3.1	Concentrations of sulphate ions in samples	41
3.2	Concentrations of chloride ions in samples	42
3.3	Concentrations of hydrogencarbonate and carbonate ions in samples	46
3.4	Activities of hydroxide ions in samples	47
3.5	Concentrations of sodium and potassium ions in samples	48
3.6	Concentrations of calcium and magnesium ions in samples	50
3.7	Data for DPASV analyses of cadmium ions in samples at 0.16 $mol.dm^{-3}$ HNO_3	55
3.8	Data for DPASV analyses of cadmium ions in samples at natural pH	56
3.9	Data for DPASV analyses of lead ions in samples at 0.16 $mol.dm^{-3}$ HNO_3	57
3.10	Data for DPASV analyses of lead ions in samples at natural pH	58
3.11	Data for DPASV analyses of copper ions in samples at 0.16 $mol.dm^{-3}$ HNO_3	59
3.12	Data for DPASV analyses of copper ions in samples at natural pH	60

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	The differential pulse stripping wave form.....	19
2.2	Sampling stations in the Tha Chin River estuary.....	20
2.3	Linear dependence of Kw on salinity.....	28
2.4	The H cell used in DPASV analysis.....	35
3.1	Calibration curve for the determination of sulphate ion by UV spectrophotometry.....	40
3.2	I : The Titration curve of E vs. $AgNO_3$ added II and III : The Gran's plot (F_1 and F_2 vs. $AgNO_3$ added respectively).....	43
3.3	I : The titration curve of HCl vs. CO_3^{2-} and HCO_3^- in water sample II and III : The Gran's plot (F_1 and F_2 vs. HCl added respectively).....	45
3.4	Calibration curve for the determination of sodium ion by flame photometry.....	49
3.5	Calibration curve for the determination of potassium ion by flame photometry.....	49
3.6	Calibration curve for the determination of calcium ion by atomic absorption spectrophotometry.....	51
3.7	Calibration curve for the determination of magnesium ion by atomic absorption spectrophotometry.....	51

LIST OF FIGURES (Continued)

FIGURE PAGE

3.8 Differential pulse stripping voltammogram for cadmium, lead and copper ion..... 53

3.9 Linear dependence of peak heights on concentrations of DPASV analyses of cadmium, lead and copper ion in water sample

A) at natural pH B) at 0.16 mol.dm^{-3} HNO_3..... 54

4.1 Relationship of $[Cl^-]$, $[SO_4^{2-}]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[Na^+]$, $[K^+]$, $[Ca^{2+}]$ and $[Mg^{2+}]$ with salinity of sample 74