Thesis Title Development of Flow Injection System for Trace Metals Determination Using Electrochemical Detection

Author Prinya Masawat

Ph.D. Chemistry

Examining Committee

Asst. Prof. Dr. Saisunee Liawruangrath	Chairman
Assoc. Prof. Dr. Boonsom Liawruangrath	Member
Asst. Prof. Dr. Yuthsak Vaneesorn	Member
Prof. Dr. Alan Townshend	Member
Dr. Jonathan Mark Slater	Member

Abstract

Two types of electrochemical flow-through cells, the wall-jet and the thin-layer cells, have been designed and fabricated for use in conjunction with the flow injection (FI) system. The wall-jet configuration used a centrosymmetric radial flow thin-layer geometry with a stainless steel auxiliary electrode and a silver/silver chloride reference electrode without a salt bridge. A 5H pencil lead electrode and a gold disc electrode were utilized as the working electrodes in the wall-jet cells. The wall-jet cell with a 5H pencil lead electrode was used for the determination of acetaminophen in pharmaceutical formulations using cyclic voltammetry. Results

obtained are in excellent agreement with those investigated by using the commercial cell at glassy carbon electrode. The proposed laboratory-made electrochemical flow-through cell is inexpensive compared with a commercial cell.

The wall-jet cell designed in this study was used with a gold disc electrode for the determination of lead (II) in water samples. The results obtained were compared with those obtained with the specially fabricated thin-layer cell with gold-coated screen-printed carbon electrodes (SPCEs), a gold disc electrode and also by the gold rotating disc electrode (RDE) under identical conditions. The thin-layer configurations showed superior sensitivity over the wall-jet one. The specially fabricated thin-layer cell incorporating with the gold-coated SPCEs provides a viable method for lead (II) determination. Screen-printed sensors are promising devices for disposable, cheap and reliable environmental monitoring. As reported by previous workers the use of mercury-coated electrodes allows stripping voltammetry to be performed. In this work a disposable sputtered gold sensor which allows underpotential analyte preconcentration and avoids the environmental contamination associated with mercury-based sensors is described. The sensor consists of a screen-printed strip with three electrodes; gold-coated over carbon-silver ink as working electrode, silver/silver chloride ink as the pseudo reference electrode, and a carbon-silver ink as the counter electrode. The optimized flow injection system allows the convenient monitoring of micrograms per litre lead concentrations following short deposition times (detection limit 0.8 μg/l at 120 s deposition). The method was evaluated by determining lead in spiked drinking and tap water samples; the recoveries of lead (II) were 103 % (RSD 2.8%) and 97.9 % (RSD 7.1%), n=5,

respectively. Measurements in the presence of typical interferences such as copper(II), cadmium(II), zinc(II), iron(II), chromium(VI), and mercury are reported.

The thin-layer electrochemical flow-through cell with a gold disc electrode designed in this study performs favorably in comparison with a commercial cell for the trace analysis of copper (II) in river water samples using square-wave anodic stripping voltammetry. The proposed FI system was shown to be suitable for measurements with a detection limit of 0.8 μg/l and a determination time of less than 5 min per sample. This method is convenient to use, provides good sensitivity, and most importantly, avoids mercury-based sensors.

Part of this thesis has already been published in the form of two full papers, one oral paper and one poster paper.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Chiang Mai University

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การพัฒนาระบบโฟลอินเจคชันสำหรับการหาปริมาณโลหะปริมาณน้อย โดยใช้การตรวจวัดทางไฟฟ้าเคมี

ชื่อผู้เขียน นางสาวปริญญา มาสวัสดิ์

วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ผศ. ดร. สายสุนีย์ เหลี่ยวเรืองรัตน์	ประธานกรรมการ
รศ. ดร. บุญสม เหลี่ยวเรืองรัตน์	กรรมการ
ผศ. ดร. ยุทธศักดิ์ วณีสอน	กรรมการ
ศ. ดร. อลัน เทาวน์เซนด์	กรรมการ
ดร. โจนาธาน มาร์ค สเลเทอร์	กรรมการ

บทคัดย่อ

ได้ทำการออกแบบและสร้างโฟลธรูเซลล์สำหรับการตรวจวัดทางไฟฟ้าเคมีขึ้นสองแบบ คือ วอลเจ็ทเซลล์ และ ทินเลเยอร์เซลล์ เพื่อใช้ร่วมกับระบบโฟลอินเจคชัน โฟลธรูเซลล์แบบวอลเจ็ทมีรูปแบบการไหลผ่านของสารเป็นชั้นบาง ๆ หมุนวนเป็นวงกลมสมมาตรเหนือขั้วไฟฟ้าใช้งาน ร่วมกับการใช้เหล็กกล้าไร้สนิมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วยและใช้ ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ แบบไม่ใช้สะพานเกลือ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ใช้ในวอลเจ็ทเซลล์คือ ไส้ดินสอชนิด 5H และโลหะทอง โดยได้นำวอลเจ็ทเซลล์ที่ใช้ไส้ดินสอชนิด 5H เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน มาใช้สำหรับการหา

ปริมาณ อะเซตามิโนเฟนในตัวอย่างยาเตรียม ร่วมกับเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ผลการวิเคราะห์ที่ได้สอดคล้องกับผลที่ได้จากการใช้เซลล์มาตรฐานซึ่งใช้แกลสซีคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่สร้างขึ้นนี้ราคาถูกกว่าเซลล์มาตรฐานมาก

ได้ใช้วอลเจ็ทเซลล์ที่ใช้ทองเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานสำหรับการหาปริมาณตะกั่ว(II) ในตัวอย่างน้ำ โดยทำการเปรียบเทียบผลที่ได้จากวอลเจ็ทเซลล์นี้กับผลที่ได้จากการใช้เซลล์ชนิดพิเศษที่สร้างขึ้นสองเซลล์แบบทินเลเยอร์เซลล์ ซึ่งมีขั้วไฟฟ้าใช้งานเป็นทองที่เคลือบบาง ๆ อยู่บนคาร์บอนที่ถูกสกรีนท์บนแผ่นพรินท์ (เอส พี ซี อี) และโลหะทอง อีกทั้งยังได้เปรียบเทียบผลนี้กับผลที่ได้จากการใช้ขั้วไฟฟ้าโลหะทองชนิดหมุนได้ (อาร์ ดี อี) ภายใต้สภาวะการทดลองเดียวกัน พบว่าทินเลเยอร์เซลล์ให้ความไวในการตรวจวัดเหนือกว่าวอลเจ็ทเซลล์ และพบว่าการใช้ทินเลเยอร์เซลล์ที่มีขั้วไฟฟ้าใช้งานเป็นทองที่เคลือบบาง ๆ อยู่บนคาร์บอนที่ถูกสกรีนท์บนแผ่นพรินท์ เป็นวิธีที่ประสบความสำเร็จในการหาปริมาณตะกั่ว(II) ตัวตรวจวัดแบบสกรีนท์พรินท์นี้เป็นที่ยอมรับกันว่า เป็นเครื่องมือที่สามารถใช้แล้วทิ้งได้เลย ราคาถูกและเชื่อถือได้ในการตรวจวัดทางสิ่งแวดล้อม จากรายงานที่ผ่านมาพบว่า มีการใช้ปรอทเคลือบบาง ๆ บนขั้วไฟฟ้าใช้งานสำหรับการวิเคราะห์แบบสทริปปิงค์ โวลแทมเมตรี แต่ในงานวิจัยนี้หลีกเลี่ยงการปนเปื้อนทางสิ่งแวดล้อมจากการใช้ตัวตรวจวัดแบบใช้ปรอทโดยได้ใช้ตัวตรวจวัดเป็นทองที่เคลือบบนขั้วไฟฟ้าใช้งานแบบสปัทเทอร์ เพื่อให้เกิดการเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ต้องการจะวิเคราะห์แบบอันเดอร์โพเทนเชียล โดยตัวตรวจวัดนี้สามารถใช้แล้วทิ้งได้เลยโดยไม่เป็นอันตราย ตัวตรวจวัดประกอบด้วย แผ่นสกรีนท์พรินท์ที่มีขั้วไฟฟ้าสามขั้วอยู่บนแผ่นเดียวกัน คือ ทองที่เคลือบบาง ๆ บนหมึกคาร์บอน-ซิลเวอร์ ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน หมึกซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียม และหมึกคาร์บอน-ซิลเวอร์ ทำ

หน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย ระบบโฟลอินเจคชันที่เหมาะสมที่ได้ทำให้สามารถวิเคราะห์ตะกั่ว(II) ในระดับไมโครกรัมต่อลิตรได้อย่างสะดวกและใช้เวลาสั้น โดยให้ค่าต่ำสุดของการตรวจวัดเท่ากับ 0.8 ไมโครกรัมต่อลิตร ที่เวลาการเพิ่มความเข้มข้นเท่ากับ 120 วินาที ได้ประเมินวิธีที่ใช้โดยการหาร้อยละของการกลับคืนมาจากการเติมตะกั่ว(II) ลงไปในตัวอย่างน้ำดื่มและน้ำประปา พบว่า ค่าร้อยละของการกลับคืนมาเท่ากับ 103 % (ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ 2.8 %) สำหรับน้ำดื่ม และ 97.9 % (ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ 7.1 %) สำหรับน้ำประปา โดยทำการทดลอง 5 ครั้ง และยังได้รายงานผลอันเนื่องมาจากการเติมสารรบกวนที่พบทั่วไปได้แก่ ทองแดง(II) แคดเมียม(II) สังกะสี(II) เหล็ก(II) โครเมียม(VI) และปรอทด้วย

ได้ทำการประยุกต์ใช้เซลล์ตรวจวัดทางไฟฟ้าเคมีแบบทินเลเยอร์เซลล์ที่สร้างขึ้นที่มีขั้วไฟฟ้าใช้งานเป็นโลหะทอง ซึ่งให้ผลทัดเทียมกับเซลล์มาตรฐานสำหรับการตรวจวัดทองแดง(II) ปริมาณน้อยในตัวอย่างน้ำแม่น้ำโดยเทคนิคสแควเวฟ อะโนดิกสทริปปิงค์ โวลแทมเมตรี พบว่าระบบโฟลอินเจคชันที่ใช้ให้ค่าต่ำสุดของการตรวจวัดเท่ากับ 0.8 ไมโครกรัมต่อลิตร และใช้เวลาในการวิเคราะห์ต่อการวัดหนึ่งครั้งน้อยกว่าห้านาที และพบว่าวิธีนี้สะดวก ให้ความไวในการตรวจวัดดี และที่สำคัญที่สุดคือ หลีกเลี่ยงการใช้ตัวตรวจวัดที่ใช้ปรอท

ส่วนหนึ่งของงานวิทยานิพนธ์นี้ ได้ตีพิมพ์ในรูปแบบของบทความวิชาการนานาชาติ 2 เรื่อง และได้นำเสนอในรูปแบบการบรรยายและแบบโปสเตอร์