

Thesis Title Development of Flow Injection and Sequential Injection Methods for Cadmium Determination Using Rhodamine B

Author Miss Siriwan Uanthum

Degree Master of Science (Chemistry)

Thesis Advisor Associate Professor Dr. Saisunee Liawruangrath

ABSTRACT

A flow injection analysis (FIA) system with spectrophotometric detection was developed for cadmium(II) determination. Cadmium(II) was determined based on the formation of chromogenic complex between cadmium(II) and rhodamine B with potassium iodide (KI) in 0.10 mol L⁻¹ phosphate buffer (pH 3.0) solution, yielding a violet colored complex product (Cd(II)-Iodide-Rhodamine B) with a maximum absorption at 612 nm. The optimum values of chemical and FIA variables for determination of cadmium(II) were investigated by univariate method. The method involved injection of 200 µL of standard or sample solution containing cadmium(II) into a following carrier stream of 0.07 mol L⁻¹ KI in 0.10 mol L⁻¹ phosphate buffer (pH 3.0) solution. Then, it was merged with 2.5×10⁻⁴ mol L⁻¹ rhodamine B solution resulting in the soluble colored complex of Cd(II)-Iodide-Rhodamine B in the reaction coil. Consequently, the complex was carried through the flow-cell of the spectrophotometer where the absorbance as peak height was monitored at 612 nm. Using the FIA procedure under the optimum conditions, the calibration curve according to Beer's Law was established over the concentration range of 0.00-1.00 mg L⁻¹ with the regression equation of $y = 0.824x - 0.0137$ and a correlation coefficient of 0.9996. A detection limit (3σ) and a limit of quantification (10σ) were found to be 0.007 and 0.013 mg L⁻¹ of cadmium(II), respectively. The method was very reproducible with the relative standard deviation for replicate injection of 0.2 mg L⁻¹ of cadmium(II) standard solution of 1.08 % (n=11).

The proposed FIA method was applied to the determination of cadmium(II) in wastewater samples with a sampling rate 60 h^{-1} . The percentage recovery of the added cadmium(II) in wastewater samples was 101.31%. The concentration of cadmium(II) were found to be over the range $0.015\text{-}0.069 \text{ mg L}^{-1}$ which were in good agreement with the results obtained from an ICP-MS method at the 95 % confidence level.

A sequential injection analysis (SIA) spectrophotometric method has also been developed for the determination of cadmium(II). The method was based on the formation of chromogenic complex between cadmium(II), KI and Rhodamine B, yielding in a violet colored complex (Cd(II)-Iodide-Rhodamine B) in an acid solution pH 3.0 with an absorption maximum at 612 nm. The SIA parameters that influence the signal response have been optimized in order to obtain the best sensitivity and minimum reagent consumption. The results showed that the concentration of phosphate buffer pH 3.0, KI and rhodamine B solutions were 0.15, 0.11 and $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectively. The aspirated volumes of phosphate buffer pH 3.0, KI, rhodamine B and sample were 125, 150, 150, and 200 μL , respectively. The flow rate was set at $175 \mu\text{L s}^{-1}$. A linear relationship between the relative peak height and concentrations were obtained over the concentration range of $0.00\text{-}1.00 \text{ mg L}^{-1}$ with the regression equation of $y = 1.3968x + 0.0146$ and a correlation coefficient of 0.9997. The limit of detection (LOD defined as 3σ) and the limit of quantitation (LOQ defined as 10σ) were 0.005 and 0.010 mg L^{-1} of cadmium(II), respectively. The relative standard deviations ($n=11$) was found to be 0.16% of cadmium(II). The proposed SIA method was applied to the determination of cadmium(II) in wastewater samples with a sampling rate 50 h^{-1} . The percentage recoveries of the added cadmium(II) in wastewater samples was 100.54%. The concentration of cadmium(II) were found to be in the range $0.015\text{-}0.065 \text{ mg L}^{-1}$ The results were found to be in good agreement with those obtained by ICP-MS method at the 95% confidence level.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การพัฒนาวิธีโพล์อินเจกชันและซีควนเซียลอินเจกชันสำหรับการหาปริมาณแคดเมียมโดยใช้โรดามีนบี
ผู้เขียน	นางสาว ศิริวรรณ อ้วนท้วม
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รองศาสตราจารย์ ดร.สายสุนีย์ เหลี้ยวเรืองรัตน์

บทคัดย่อ

ได้ทำการพัฒนาระบบโพล์อินเจกชันอะนะไลซิส (เอฟไอเอ) ที่มีการตรวจวัดด้วยสเปกโตรโฟโตเมตรีขึ้นเพื่อหาปริมาณแคดเมียม(II) โดยอาศัยหลักการพื้นฐานของการทำปฏิกิริยาระหว่างแคดเมียมกับ โรดามีนบี และมีโพแทสเซียมไอโอไดด์อยู่ด้วย ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พีเอช 3.0 ซึ่งมีความเข้มข้น 0.10 โมลต่อลิตร เกิดเป็นไตรภาคเชิงซ้อนสีม่วง ซึ่งดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 612 นาโนเมตร ได้ทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมของตัวแปรทางเคมีและทางเอฟไอเอสำหรับหาปริมาณแคดเมียมด้วยวิธียูนิแวนิเอท วิธีนี้มีการนิตสารละลายมาตรฐานแคดเมียมหรือสารละลายตัวอย่างที่มีแคดเมียม(II) ละลายอยู่ ปริมาตร 200 ไมโครลิตร เข้าสู่กระแสตัวพาของสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ที่ความเข้มข้น 0.07 โมลต่อลิตร ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พีเอช 3.0 ซึ่งมีความเข้มข้น 0.10 โมลต่อลิตร หลังจากนั้นจะไปผสมกับสารละลายโรดามีนบีที่มีความเข้มข้น 2.5×10^{-4} โมลต่อลิตร และเกิดสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นในรีแอคชันคอกซ์ สารประกอบเชิงซ้อนที่ได้จะถูกส่งผ่านไปยังโพล์เซลล์ที่ซึ่งมีการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยแปลสัญญาณเป็นค่าความสูงพีคที่ความยาวคลื่น 612 นาโนเมตร จากการหาปริมาณแคดเมียมด้วยวิธีเอฟไอเอภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ได้กราฟมาตรฐานเป็นไปตามกฎของเบียร์ในช่วงความเข้มข้น 0.00-1.00 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีสมการถดถอยเชิงเส้นเท่ากับ $y = 0.824x - 0.0137$ ด้วยค่า อาร์สแควร์เท่ากับ 0.9996 วิธีนี้มีขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดและขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์เชิงปริมาณแคดเมียมที่ความเข้มข้น 0.007 และ 0.013 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ วิธีนี้มีความแม่นยำดีมากซึ่งมีค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เท่ากับ 1.08 เปอร์เซ็นต์ สำหรับแคดเมียมที่มีความเข้มข้น 0.2 มิลลิกรัมต่อลิตร (ทำการทดลองซ้ำ 11 ครั้ง) ได้นำวิธีเอฟไอเอที่พัฒนาขึ้นมาประยุกต์สำหรับหาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างน้ำเสียด้วยอัตราเร็ว

ของการวิเคราะห์ 60 ตัวอย่างต่อชั่วโมง และได้ค่าร้อยละการคืนกลับของแคดเมียมที่เติมลงในตัวอย่างน้ำมีค่าเท่ากับร้อยละ 101.31 พบว่าในตัวอย่างน้ำเสียมีแคดเมียมอยู่ในช่วงความเข้มข้น 0.015-0.069 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีเอชไอเอเป็นที่ยอมรับที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซนต์ เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐานของไอซีพี-เอ็มเอส

ได้พัฒนาวิธีเคาน์เตอร์อินเจกชันอะนาลิซิส (เอสไอเอ) ที่ตรวจวัดด้วยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรีสำหรับหาปริมาณแคดเมียม(II) การตรวจวัดด้วยวิธีนี้อาศัยหลักการพื้นฐานของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแคดเมียม(II) โพแทสเซียมไอโอไดด์ และโรดามีนบี เกิดสารประกอบเชิงซ้อนสีม่วงในสารละลายกรดที่พีเอช 3.0 ซึ่งดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 612 นาโนเมตร ได้ทำการหาสภาวะที่เหมาะสมของตัวแปรทางเอสไอเอที่มีผลต่อสัญญาณการตรวจวัดเพื่อให้ได้สภาพไวที่ดีที่สุดและมีการใช้รีเอเจนต์น้อยที่สุด ซึ่งพบว่าความเข้มข้นของฟอสเฟตบัพเฟอร์ พีเอช 3.0 โพแทสเซียมไอโอไดด์ และโรดามีนบี คือ 0.15, 0.11 และ 3.0×10^{-4} โมลต่อลิตร ตามลำดับ ปริมาณที่เหมาะสมของสารละลายฟอสเฟตบัพเฟอร์ที่พีเอช 3.0 โพแทสเซียมไอโอไดด์ โรดามีนบี และสารละลายตัวอย่าง คือ 125, 150, 150, และ 200 ไมโครลิตร ตามลำดับ อัตราการไหลตั้งไว้ที่ 175 ไมโครลิตรต่อวินาที จากความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างความสูงพีคกับความเข้มข้นในช่วงความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 0.00-1.00 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีสมการถดถอยเชิงเส้นเท่ากับ $y = 1.3968x - 0.0146$ ด้วยค่าอาร์สแควร์ 0.9997 วิธีนี้มีขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด (3 ซิกมา) และขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (10 ซิกมา) เท่ากับ 0.005 และ 0.010 มิลลิกรัมต่อลิตร และพบว่าวิธีนี้มีความแม่นยำมากซึ่งมีค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เท่ากับ 0.16 เปอร์เซนต์ สำหรับความเข้มข้นแคดเมียมที่ 0.2 มิลลิกรัมต่อลิตร (ทำการทดลองซ้ำ 11 ครั้ง) ได้นำวิธีเอสไอเอที่พัฒนาขึ้นมาประยุกต์สำหรับหาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างน้ำเสียด้วยอัตราเร็วของการวิเคราะห์ 50 ตัวอย่างต่อชั่วโมง และได้ค่าร้อยละการคืนกลับของแคดเมียมที่เติมลงในตัวอย่างน้ำมีค่าเท่ากับร้อยละ 100.54 ความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ที่ตรวจพบในตัวอย่างน้ำเสียอยู่ในช่วง 0.015-0.065 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีเอสไอเอเป็นที่ยอมรับที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซนต์ เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐานของไอซีพี-เอ็มเอส