

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ



E41020

**DEVELOPMENT OF FLOW INJECTION AND SEQUENTIAL INJECTION
METHODS FOR CADMIUM DETERMINATION USING RHODAMINE B**

SIRIWAN UANTHUAM

**MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY**

**THE GRADUATE SCHOOL
CHIANG MAI UNIVERSITY
MARCH 2011**



**DEVELOPMENT OF FLOW INJECTION AND SEQUENTIAL
INJECTION METHODS FOR CADMIUM DETERMINATION
USING RHODAMINE B**

SIRIWAN UANTHUAM



**A THESIS SUBMITTED TO THE GRADUATE SCHOOL IN
PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY**

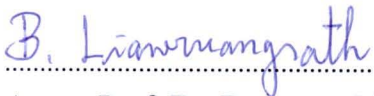
**THE GRADUATE SCHOOL
CHIANG MAI UNIVERSITY
MARCH 2011**


**DEVELOPMENT OF FLOW INJECTION AND SEQUENTIAL INJECTION
METHODS FOR CADMIUM DETERMINATION USING RHODAMINE B**

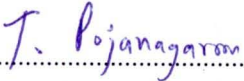
SIRIWAN UANTHUAM

THIS THESIS HAS BEEN APPROVED
TO BE A PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY

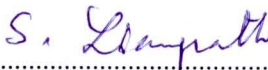
EXAMINING COMMITTEE

 CHAIRPERSON
Assoc. Prof. Dr. Boonsom Liawruangrath

 MEMBER
Assoc. Prof. Dr. Saisunee Liawruangrath

 MEMBER
Asst. Prof. Dr. Teraboon Pojanagaroon

THESIS ADVISOR


Assoc. Prof. Dr. Saisunee Liawruangrath

24 March 2011

© Copyright by Chiang Mai University

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to my supervisor, Associate Professor Dr. Saisunee Liawruangrath for her supervision, guidance, continual encouragement and helpful suggestions throughout this research work.

I wish to express my thanks to “Center for Innovation in Chemistry: Postgraduate Education and Research Program in Chemistry (PERCH-CIC) Commission on Higher Education (CHE), Ministry of Education” for the partial support. I also thank the Graduate School of Chiang Mai University for their partial funding for presenting part of my work national conferences. Thanks are also due to the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University for providing all laboratory facilities.

I would like to thank Mr. Senee Kruanetr, Mr. Supachok Upalee, Mr. Naraphat Rannurags and Alpha Flow Research Group for their guidance for solving flow analysis problems.

I would like to express my deepest gratitude to my parents and my brother for their tender love, continuous care and encouragement.

Finally, I would like to thank those whose names are not listed here, who have one way or another contributed to the success of this work.

Siriwan Uanthuam

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

Author Miss Siriwan Uanthuam

Degree Master of Science (Chemistry)

Thesis Advisor Associate Professor Dr. Saisunee Liawruangrath

ABSTRACT

E 41020

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 การพัฒนาวิธีโพล์อินเจกชันและซีเควนเชียลอินเจกชันสำหรับการหา
 ปริมาณแคดเมียมโดยใช้โรดามีนบี

ผู้เขียน นางสาว ศิริวรรณ อ้วนท้วม

ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รองศาสตราจารย์ ดร.สายสุนีย์ เหลี้ยวเรืองรัตน์

บทคัดย่อ

E41020

ได้ทำการพัฒนาระบบโพล์อินเจกชันอะนะไลซิส (เอฟไอเอ) ที่มีการตรวจวัดด้วยสเปกโตรโฟโตเมตรีขึ้นเพื่อหาปริมาณแคดเมียม(II) โดยอาศัยหลักการพื้นฐานของการทำปฏิกิริยาระหว่างแคดเมียมกับโรดามีนบี และมีโพแทสเซียมไอโอไดด์อยู่ด้วย ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พีเอช 3.0 ซึ่งมีความเข้มข้น 0.10 โมลต่อลิตร เกิดเป็นไตรภาคเชิงซ้อนสีม่วง ซึ่งดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 612 นาโนเมตร ได้ทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมของตัวแปรทางเคมีและทางเอฟไอเอสำหรับหาปริมาณแคดเมียมด้วยวิธียูนิแวลเธท วิธีนี้มีการคิดสารละลายมาตรฐานแคดเมียมหรือสารละลายตัวอย่างที่มีแคดเมียม(II) ละลายอยู่ ปริมาตร 200 ไมโครลิตร เข้าสู่กระแสดั้วพาของสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ที่มีความเข้มข้น 0.07 โมลต่อลิตร ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พีเอช 3.0 ซึ่งมีความเข้มข้น 0.10 โมลต่อลิตร หลังจากนั้นจะไปผสมกับสารละลายโรดามีนบีที่มีความเข้มข้น 2.5×10^{-4} โมลต่อลิตร และเกิดสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นในรีแอคชันคอยล์ 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 และได้ค่าร้อยละการคืนกลับของแคดเมียมที่เดิมลงในตัวอย่างน้ำมีค่าเท่ากับร้อยละ 101.31 พบว่าในตัวอย่างน้ำเสียมีแคดเมียมอยู่ในช่วงความเข้มข้น 0.015-0.069 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีเอฟไอเอเป็นที่ยอมรับที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซนต์ เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐานของไอซีพี-เอ็มเอส

ได้พัฒนาวิธีเควินเซียนลอนเจกชันอะนาไลซิส (เอสไอเอ) ที่ตรวจวัดด้วยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรีสำหรับหาปริมาณแคดเมียม(II) การตรวจวัดด้วยวิธีนี้อาศัยหลักการพื้นฐานของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแคดเมียม(II) โพแทสเซียมไอโอไดด์ และโรดามีนบี เกิดสารประกอบเชิงซ้อนสีม่วงในสารละลายกรดที่พีเอช 3.0 ซึ่งดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 612 นาโนเมตร ได้ทำการหาสภาวะที่เหมาะสมของตัวแปรทางเอสไอเอที่มีผลต่อสัญญาณการตรวจวัดเพื่อให้ได้สภาพัวที่ดีที่สุดและมีการใช้รีเอเจนต์น้อยที่สุด ซึ่งพบว่าความเข้มข้นของฟอสเฟสบัฟเฟอร์ พีเอช 3.0 โพแทสเซียมไอโอไดด์ และโรดามีนบี คือ 0.15, 0.11 และ 3.0×10^{-4} โมลต่อลิตร ตามลำดับ ปริมาตรที่เหมาะสมของสารละลายฟอสเฟสบัฟเฟอร์ที่พีเอช 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 และได้ค่าร้อยละการคืนกลับของแคดเมียมที่เดิมลงในตัวอย่างน้ำมีค่าเท่ากับร้อยละ 100.54 ความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ที่ตรวจพบในตัวอย่างน้ำเสียอยู่ในช่วง 0.015-0.065 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีเอสไอเอเป็นที่ยอมรับที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซนต์ เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐานของไอซีพี-เอ็มเอส

TABLE OF CONTENTS

	Page
ACKNOWLEDGEMENTS	iii
ABSTRACT (ENGLISH)	iv
ABSTRACT (THAI)	vi
TABLE OF CONTENTS	viii
LIST OF TABLES	xvi
LIST OF FIGURES	xx
ABBREVIATIONS AND SYMBOLS	xxiv
 CHAPTER 1 INTRODUCTION	
1.1 Flow Injection Analysis (FIA)	1
1.1.1 Principle of FIA	2
1.1.2 Modes of FIA	4
1.1.3 Dispersion	5
1.1.4 FIA instrumentation	9
1.2 Sequential Injection Analysis (SIA)	12
1.2.1 Programmable Flow of SIA	13
1.2.2 Sequential Injection Analysis	14
1.2.3 SIA Dispersion Zones	18

1.2.4	Mixing and Zone Overlap of SIA	21
1.3	Cadmium	22
1.3.1	Physical and chemical properties	22
1.3.2	Sources and Uses	22
1.3.3	Toxicology	23
1.3.4	Determination of Cadmium	24
1.3.5	Application of FIA and SIA for Cadmium(II) Determination	28
1.4	Rhodamine B	32
1.5	Research Aims	33

CHAPTER 2 EXPERIMENTAL

2.1	Instruments and Apparatus	34
2.2	Chemicals	35
2.3	Preparation of Standard and Reagent Solutions	37
2.3.1	Preparation of standard and reagent solutions of FIA and SIA systems	37
2.3.1.1	Cadmium(II) stock standard solution 100 mg L ⁻¹	37
2.3.1.2	Rhodamine B stock solution 0.01 mol L ⁻¹	37
2.3.1.3	Potassium iodide (KI) stock solution 1.0 mol L ⁻¹	38
2.3.1.4	Hydroxylamine HCl stock solution 0.01 mol L ⁻¹	38

2.3.1.5	Phosphate buffer solution 0.10 mol L ⁻¹ pH 3.0	38
2.3.1.6	Phosphate buffer solution 0.15 mol L ⁻¹ pH 3.0	38
2.4	Sample Preparation	39
2.5	Preliminary Studies of Spectrophotometric Determination of Cadmium(II) by Using Rhodamine B as A Complexing Agent	39
2.5.1	Absorption Spectra	39
2.6	Study of the Composition of the Cd(II)-Iodide-Rhodamine B Complex by the Mole-Ratio Method	40
2.7	Procedure	40
2.7.1	FIA spectrophotometric determination of cadmium(II) using rhodamine B as a complexing agent	40
2.7.1.1	Optimization of the flow injection (FI) system	43
2.7.1.2	Analytical characteristics of FIA method for determination of cadmium(II)	44
2.7.1.2.1	Linearity	44
2.7.1.2.2	Calibration curve	45
2.7.1.2.3	Precision	45
2.7.1.2.4	Detection limit	45
2.7.1.2.5	Accuracy of the proposed FIA method	46
2.7.1.3	Interference studies	46

2.7.1.4	Determination of cadmium(II) in wastewater samples using standard addition method by FIA method	47
2.7.1.5	Comparison with ICP-MS method and validation method	47
2.7.2	SIA spectrophotometric determination of cadmium(II) using rhodamine B as a complexing agent	48
2.7.2.1	Sequential injection (SI) procedure	50
2.7.2.2	Optimization of the SI system	54
2.7.2.3	Analytical characteristics of SIA method for determination of cadmium(II)	57
2.7.2.3.1	Linearity	57
2.7.2.3.2	Calibration curve	57
2.7.2.3.3	Precision	57
2.7.2.3.4	Detection limit	57
2.7.2.3.5	Accuracy of the proposed SIA method	58
2.7.2.4	Interference studies	58
2.7.2.5	Determination of cadmium(II) in wastewater samples using standard addition method by SIA method	58
2.7.2.6	Comparison with ICP-MS method and validation method	59

CHAPTER 3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Preliminary Study of Absorption Spectra	60
3.2 Stoichiometry of The Complexes using Mole-Ratio Method	61
3.3 FIA Spectrophotometric Determination of Cadmium(II) using Rhodamine B as A Complexing Agent	67
3.3.1 Optimization of the FIA system by univariate method	67
3.3.1.1 Optimum wavelength	67
3.3.1.2 Effect of pH	69
3.3.1.3 Effect of KI concentration	71
3.3.1.4 Efeect of hydroxylamine HCl concentration	72
3.3.1.5 Effect of rhodamine B concentration	74
3.3.1.6 Effect of flow rate	75
3.3.1.7 Effect of reaction coil inner diameter (i.d.)	77
3.3.1.8 Effect of reaction coil length	78
3.3.1.9 Effect of sample volume	80
3.3.1.10 Summary of the studied range and optimum conditions of FIA method for the determination of cadmium(II)	82
3.3.2 Analytical characteristics of the FIA method for determination of cadmium(II) using rhodamine B	82
3.3.2.1 Linearity	82

3.3.2.2	Calibration curve	84
3.3.2.3	Precision	87
3.3.2.4	Detection limit	88
3.3.2.5	Accuracy	89
3.3.3	Interference studies	90
3.3.4	Determination of cadmium(II) in wastewater samples using standard addition method by FIA method	95
3.3.5	Comparative determination of cadmium(II) in wastewater samples of the proposed FIA method with ICP-MS method and validation method	96
3.4	SIA Spectrophotometric Determination of Cadmium(II) using Rhodamine B as A Complexing Agent	98
3.4.1	Study the aspiration order	98
3.4.2	Optimization of the SIA system by univariate method	99
3.4.2.1	Effect of pH	99
3.4.2.2	Effect of concentration of phosphate buffer pH 3.0	101
3.4.2.3	Effect of KI concentration	102
3.4.2.4	Effect of hydroxylamine HCl concentration	104
3.4.2.5	Effect of rhodamine B concentration	105

3.4.2.6	Effect of the aspiration volumes of phosphate buffer pH 3.0	107
3.4.2.7	Effect of the aspiration volumes of KI	108
3.4.2.8	Effect of the aspiration volumes of rhodamine B	110
3.4.2.9	Effect of the aspiration volumes of sample	111
3.4.2.10	Effect of flow rate	113
3.4.2.11	Effect of holding time	114
3.4.2.12	Summary of the studied range and optimum conditions of SIA method for the determination of cadmium(II)	116
3.4.3	Analytical characteristics of the SIA method for determination of cadmium(II) using rhodamine B	117
3.4.3.1	Linearity	117
3.4.3.2	Calibration curve	119
3.4.3.3	Precision	122
3.4.3.4	Detection limit	123
3.4.3.5	Accuracy	124
3.4.4	Interference studies	125
3.4.5	Determination of cadmium(II) in wastewater samples using standard addition method by SIA method	130

3.4.6	Comparative determination of cadmium(II) in wastewater samples	131
	of the proposed SIA method with ICP-MS method and validation	
	method	

CHAPTER 4	CONCLUSIONS AND SUGGESTION FOR FURTHER	133
	WORK	
REFERENCES		138
APPENDICES		145
APPENDIX A		146
APPENDIX B		148
APPENDIX C		154
CURRICULUM VITAE		155

LIST OF TABLES

Table	Page
1.1 A brief review of the methods for the determination of cadmium(II)	25
1.2 Applications of the FIA and SIA methods for the determination of cadmium	28
2.1 The studied range for the optimization of FIA parameters	43
2.2 Preliminary experimental conditions of FIA for studying optimum wavelength of Cd(II)-Iodide-Rhodamine B	44
2.3 The sequence experimental of SIA method for determination of cadmium(II) in wastewater samples	52
2.4 The studied range for the optimization of all parameters of SIA method	55
2.5 Preliminary experimental conditions of SIA for studying optimum conditions for determination of cadmium(II)	56
3.1 Effect of rhodamine B concentrations for mole-ratio of Cd(II)-Rhodamine B- Iodide complex	63
3.2 Effect of KI concentrations for mole-ratio of Cd(II)-Rhodamine B-Iodide complex	64
3.3 Effect of wavelengths on the sensitivity	68
3.4 Effect of pH on the sensitivity	70
3.5 Effect of KI concentration on the sensitivity	71

3.6	Effect of hydroxylamine HCl concentration on the sensitivity	73
3.7	Effect of rhodamine B concentration on the sensitivity	74
3.8	Effect of flow rate on the sensitivity	76
3.9	Effect of the reaction coil inner diameter (i.d.) on the sensitivity	77
3.10	Effect of the reaction coil length on the sensitivity	79
3.11	Effect of sample volume on the sensitivity	80
3.12	Univariate optimum conditions for the FI determination of cadmium(II) using rhodamine B	82
3.13	Study of linearity at Δ peak height of various cadmium(II) concentrations	83
3.14	Δ Peak height for calibration curve by FIA method	85
3.15	Precision of verification using 0.2 mg L ⁻¹ cadmium(II) standard solution	87
3.16	The detection limit of FIA method from blank signal resulting of 12 injections	88
3.17	The %recovery by using standard addition method for cadmium(II) by FIA method	89
3.18	Interference studies for 0.1 mg L ⁻¹ standard cadmium(II) by FIA method	90
3.19	Summary of interference effects of some ions on the response obtained from 0.1 mg L ⁻¹ of cadmium(II) by FIA method	95
3.20	Determination of cadmium(II) in wastewater samples using standard addition method by FIA method	96

3.21	Comparative determination of cadmium(II) in wastewater samples by the proposed FIA method and ICP-MS method	97
3.22	Aspiration order on the sensitivity	99
3.23	Effect of pH on the sensitivity	100
3.24	Effect of concentration of phosphate buffer pH 3.0 on the sensitivity	101
3.25	Effect of KI concentration on the sensitivity	103
3.26	Effect of hydroxylamine HCl concentration on the sensitivity	104
3.27	Effect of rhodamine B concentration on the sensitivity	106
3.28	Effect of the aspiration volumes of 0.15 mol L ⁻¹ of phosphate buffer pH 3.0 on the sensitivity	107
3.29	Effect of the aspiration volumes of 0.11 mol L ⁻¹ of KI on the sensitivity	109
3.30	Effect of the aspiration volumes of 3.0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ rhodamine B on the sensitivity	110
3.31	Effect of the aspiration volumes of sample on the sensitivity	112
3.32	Effect of flow rate on the sensitivity	113
3.33	Effect of holding time on the sensitivity	115
3.34	Univariate optimum conditions for SI determination of cadmium(II) using Rhodamine B	116
3.35	Study of linearity at Δ peak height of various cadmium(II) concentrations	118
3.36	Δ Peak height for calibration curve	120

3.37	Precision of verification using 0.2 mg L ⁻¹ cadmium(II) standard solution of the SIA method	122
3.38	The detection limit of SIA method from blank signal resulting of 12 injections	123
3.39	The %recovery by using standard addition method for cadmium(II) by SIA method	124
3.40	Interference studies for 0.1 mg L ⁻¹ standard cadmium(II) by SIA method	125
3.41	Summary of interference effects of some ions on the response obtained from 0.1 mg L ⁻¹ of cadmium(II) by SIA method	130
3.42	Determination of cadmium(II) in wastewater samples using standard addition method by SIA method	131
3.43	Comparative determination of cadmium(II) in wastewater samples by the proposed SIA method and ICP-MS method	132
4.1	Comparison of the analytical characteristics between FIA and SIA method	137

LIST OF FIGURES

Figure		Page
1.1	The simplest FIA system	3
1.2	General types of transport in closed tubes and the recorded profiles at the detector	5
1.3	Effect of convection and diffusion on concentration profiles of analyses at the detector	6
1.4	Dispersed sample zone in flow system	7
1.5	Relationship between the rollers of peristaltic pump and the pump tube	10
1.6	The microreactor geometries most frequently used in FIA	11
1.7	Structure of injected zones and concentration profiles as seen by the detector	14
1.8	Schematic flow diagram of a sequential injection analyzer	15
1.9	Dispersed sample zones of SIA system	18
1.10	Forward reversal flow of SIA system	21
1.11	Chemical structure of rhodamine B	32
2.1	Flow injection system for the determination of cadmium(II)	42
2.2	The SIA system for determination of cadmium(II)	49
2.3	SIA manifold for the determination of cadmium(II) using rhodamine B	49

2.4	Senee SIA software for plot the SIA grams	51
2.5	FIALab for windows 5.0 software	51
3.1	The absorption spectra of reagent and complex solutions	61
3.2	Mole-ratio study of Cd(II)-Rhodamine B-Iodide system; effect of rhodamine B concentration	63
3.3	Mole-ratio study of Cd(II)-Rhodamine B-Iodide system; effect of KI concentration	65
3.4	The complexation of Cd(II)-Iodide-Rhodamine B	66
3.5	Relationship between various wavelengths and sensitivity of the calibration curve	69
3.6	Relationship between pH and sensitivity of the calibration curve	70
3.7	Relationship between KI concentration and sensitivity of the calibration curve	72
3.8	Relationship between hydroxylamine HCl concentration and sensitivity of the calibration curve	73
3.9	Relationship between rhodamine B concentration and sensitivity of the calibration curve	75
3.10	Relationship between flow rate and sensitivity of the calibration curve	76
3.11	Relationship between the reaction coil inner diameter (i.d.) and sensitivity of the calibration curve	78

3.12	Relationship between the reaction coil length and sensitivity of the calibration curve	79
3.13	Relationship between sample volume and sensitivity of the calibration curve	81
3.14	Linearity and relationship between net peak height and various concentrations of cadmium(II)	84
3.15	Calibration signal of FI spectrophotometric determination of cadmium(II) 0.00-1.00 mg L ⁻¹	85
3.16	Calibration curve of FI spectrophotometric determination of cadmium(II) 0.00-1.00 mg L ⁻¹	86
3.17	Relationship between various pH and sensitivity of the calibration curve	100
3.18	Relationship between concentration of phosphate buffer pH 3.0 and sensitivity of the calibration curve	102
3.19	Relationship between KI concentrations and sensitivity of the calibration curve	103
3.20	Relationship between hydroxylamine HCl concentrations and sensitivity of the calibration curve	105
3.21	Relationship between rhodamine B concentrations and sensitivity of the calibration curve	106

3.22	Relationship between various aspiration volumes of 0.15 mol L ⁻¹ of phosphate buffer pH 3.0 and sensitivity of the calibration curve	108
3.23	Relationship between various aspiration volumes of 0.11 mol L ⁻¹ of KI and sensitivity of the calibration curve	109
3.24	Relationship between various aspiration volumes of 3.0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ rhodamine B and sensitivity of the calibration curve	111
3.25	Relationship between various aspiration volumes of sample and sensitivity of the calibration curve	112
3.26	Relationship between various flow rate and sensitivity of the calibration curve	114
3.27	Relationship between various holding time and sensitivity of the calibration curve	115
3.28	Linearity and relationship between net peak height and various concentrations of cadmium(II)	119
3.29	Calibration signal of SI spectrophotometric determination of cadmium(II) 0.00-1.00 mg L ⁻¹	120
3.30	Calibration curve of SI spectrophotometric determination of cadmium(II) 0.00-1.00 mg L ⁻¹	121

ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

AAS	atomic absorption spectrometry
AU	absorbance unit
cm	centimeter
ET-AAS	electro thermal atomic absorption spectrometry
FIA	flow injection analysis
FAAS	flame atomic absorption spectrometry
g	gram
GF-AAS	graphite furnace atomic absorption spectrometry
h	hour
HPLC	high performance liquid chromatography
ICP-AES	inductive coupled plasma atomic emission spectrometry
ICP-MS	inductive coupled plasma mass spectrometry
i.d.	inner diameter
in.	inch
L	liter
LOD	limit of detection
LOQ	limit of quantitation
mg	milligram
mg L ⁻¹	milligram per liter

min	minute
mL	milliliter
mm	millimeter
mol L ⁻¹	mole per liter
mV	millivolt
ND	not detected
nm	nanometer
PC	personal computer
PE	polyethylene
P.H.	peak height
RSD	relative standard deviation
s	second
SD	standard deviation
SIA	sequential injection analysis
UV	ultraviolet
UV-VIS	ultraviolet visible spectrophotometry
\bar{x}	mean
λ	wavelength
μL	microliter
ϵ	molar absorption coefficient