ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
E46271

PERFORMANCE IMPROVEMENT OF ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRIC TECHNIQUE USING BISMUTH FILM WORKING ELECTRODE IN FLOW SYSTEM FOR DETERMINATION OF CADMIUM AND LEAD

WANITA POWSAKUL

MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY

THE GRADUATE SCHOOL
CHIANG MAI UNIVERSITY
OCTOBER 2011

b00256106

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
E46271

THE NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF THAILAND
RESEARCH LIBRARY

PERFORMANCE IMPROVEMENT OF ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRIC TECHNIQUE USING BISMUTH FILM WORKING ELECTRODE IN FLOW SYSTEM FOR DETERMINATION OF CADMIUM AND LEAD

WANITA POWSAKUL

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
OCTOBER 2011

PERFORMANCE IMPROVEMENT OF ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRIC TECHNIQUE USING BISMUTH FILM WORKING ELECTRODE IN FLOW SYSTEM FOR DETERMINATION OF CADMIUM AND LEAD

WANITA POWSAKUL

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

EXAMINING COMMITTEE

Y. Vaneesorn .....CHAIRPERSON

Asst. Prof. Dr. Yuthsak Vaneesorn

Ponlayuth Sooksamiti ..... MEMBER

Dr. Ponlayuth Sooksamiti

Jaroon Jakmunee ..... MEMBER

Assoc. Prof. Dr. Jaroon Jakmunee

J. Kritsana ..... MEMBER

Dr. Kritsana Jitmanee

THESIS ADVISOR

Jaroon Jakmunee .....

Assoc. Prof. Dr. Jaroon Jakmunee

25 October 2011

© Copyrigh by Chiang Mai University

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her sincere gratitude and is greatly indebted to her thesis advisor, Assoc. Prof. Dr. Jaroon Jakmunee, for his kind supervision, invaluable guidance, comments, suggestions and consistent motivation and constant encouragement throughout the study.

The author is grateful to Dr. Ponlayuth Sooksamiti (The Office of Primary Industry and Mine Region 3, Chiang Mai) for his valuable comments, guidance discussions, and support of water sample and some instruments.

The author is truly grateful to Asst. Prof. Dr. Yuthasak Vaneesorn and Dr. Kritsana Jitmanee for their valuable comments, suggestions and discussion.

The author gratefully acknowledges the Center of Excellence for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC) for granting the scholarship throughout her study. The Graduate School and Department of Chemistry is also acknowledged for partial support. She would like to thank her friends at the Flow Based Analysis Research group (FBA) and the Unit of Instrumentration and Electrochemistry (UIE) for their encouragements and friendship.

The author expresses her greatest gratitude to her parents, younger sister, and everyone whom may concern to her success for their endless love and continual encouragement even in a difficult time. Finally, She would like to thank those whose names are not listed here, who have one way or another contributed to the success of this work.

Wanita Powsakul

Thesis Title Performance Improvement of Anodic Stripping Voltammetric Technique Using Bismuth Film Working Electrode in Flow System for Determination of Cadmium and Lead

Author Miss Wanita Powsakul

Degree Master of Science (Chemistry)

Thesis Advisor Assoc. Prof. Dr. Jaroon Jakmunee

ABSTRACT

E46271

Heavy metals such as cadmium and lead are found naturally in small quantities in air, water and soil. They are well known metals seriously affecting on health. Therefore, quantitative determination of cadmium and lead is the great importance for quality of environmental and also health assessment.

In this work, an in-line preparation of in situ plated bismuth film on glassy carbon electrode was developed for anodic stripping voltammetric determination of cadmium and lead. This electrode is more environmentally friendly than the commonly used mercury working electrode. Bismuth film electrode should be conveniently used in flow system, thus improving analytical performance of metal analysis by voltammetry. In the developed system, standard or sample solution was mixed on-line with Bi(III) plating solution before entering a voltammetric cell. Then, the deposition of the metals was carried out by applying a constant potential of -1.50 V versus Ag/AgCl to the working electrode. Next, a square wave waveform was scanned from -1.50 to 0.60 V and a voltammogram was recorded. Finally, the peak

E46271

currents obtained were plotted against metal concentrations yielding a linear calibration graph.

Under the optimum condition, the linear ranges were 2 – 40 μg/L for both cadmium and lead. Relative standard deviations were in the ranges of 0.76-1.57% for 11-replicate injections of 5, 20 and 40 μg/L of both Cd(II) and Pb(II). The method had percentage recoveries for the determination of those metals in ranges of 104.9 –115.3 for Cd(II) and 106.0 –119.5 for Pb(II). A sample throughput was 13 $h^{-1}$and detection limits were 0.89 and 0.59 μg/L for Cd and Pb, respectively. This system was validated by ICP-OES method and successfully applied for the determination of cadmium and lead in real water samples. The proposed method provided high sensitivity and convenient operation for the determination of cadmium and lead at trace level.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การเพิ่มสมรรถภาพของเทคนิคแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีที่ใช้ขั้วไฟฟ้าทำงานชนิดฟิล์มบิสมัทในระบบการไหลสำหรับการหาปริมาณของแคดเมียมและตะกั่ว

ผู้เขียน นางสาววนิตา ปาวสกุล

ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.จรูญ จักร์มุณี

บทคัดย่อ

E46271

โลหะหนัก เช่น แคดเมียมและตะกั่วจะพบตามธรรมชาติในปริมาณน้อยในอากาศน้ำและดิน โลหะหนักดังกล่าวเป็นที่รู้จักกันดีว่าส่งผลกระทบต่อสุขภาพอย่างร้ายแรง ดังนั้นการหาปริมาณของแคดเมียมและตะกั่ว จึงมีความสำคัญอย่างยิ่งสำหรับการควบคุมคุณภาพสิ่งแวดล้อมและการตรวจประเมินด้านสุขภาพ

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาวิธีการเตรียมขั้วบิสมัทในท่อแบบ อิน- สิทู บนขั้วแกลสซิคาร์บอนเพื่อใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วด้วยเทคนิคแอโนดิก สทริปปิงโวลแทมเมตรี ขั้วนี้มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าขั้วปรอทที่นิยมใช้กัน ขั้วฟิล์มบิสมัทใช้งานได้สะดวกในระบบการไหลซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการวิเคราะห์โลหะโดยโวลแทมเมตรี ในระบบที่พัฒนาขึ้น สารลายมาตรฐานหรือสารละลายตัวอย่างถูกผสมในท่อกับสารละลายบิสมัทก่อนเข้าโวลแทมเมตริกเซลล์ หลังจากนั้นการสะสมของโลหะถูกดำเนินโดยการให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ -1.50 โวลต์ เทียบกับขั้ว Ag/AgCl แก่ขั้วทำงาน จากนั้นทำการสแกนศักย์แบบ สแควร์เวฟ จาก -1.50 ถึง 0.60 โวลต์ พร้อมทำการบันทึกโวลแทมโมแกรม ในที่สุดจะทำการพล็อตกระแสของพีคที่เกิดขึ้นเทียบกับความเข้มข้นของโลหะได้เป็นกราฟมาตรฐานที่เป็นเส้นตรง

ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลองได้กราฟที่เป็นเส้นตรงในช่วง 2 ถึง 40 ไมโครกรัมต่อลิตรสำหรับทั้งแคดเมียมและตะกั่ว ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.76 ถึง

E46271

1.57 เปอร์เซ็นต์สำหรับการฉีดซ้ำ 11 ครั้งของ 5, 20 และ 40 ไมโครกรัมต่อลิตรทั้งแคดเมียมและตะกั่ว วิธีนี้ให้ค่าร้อยละการกลับคืนของการวิเคราะห์โลหะที่ช่วง 104.9 ถึง 115.3 สำหรับแคดเมียมและ 106.0 ถึง 119.5 สำหรับตะกั่ว สามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างได้ 13 ครั้งต่อชั่วโมง ขีดจำกัดการตรวจวัดได้ที่ 0.89 และ 0.59 ไมโครกรัมต่อลิตรสำหรับแคดเมียมและตะกั่วตามลำดับ ความถูกต้องของระบบนี้มีการตรวจสอบด้วยเทคนิคอินดักทีฟลีคัปเปิลพลาสมาออฟติคอลอิมิสชันสเปกโทรเมตรี และประสบความสำเร็จสำหรับการหาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่างน้ำ วิธีที่พัฒนาขึ้นนี้ให้ความไวในการตรวจวัดและมีความสะดวกในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในระดับต่ำมาก

TABLE OF CONTENTS

	Page
ACKNOWLEDGEMENTS	**iii**
ABSTRACT (ENGLISH)	**iv**
ABSTRACT (THAI)	**vi**
TABLE OF CONTENTS	**viii**
LIST OF TABLES	**xiii**
LIST OF FIGURES	**xv**
ABBREVIATIONS AND SYMBOLS	**xvii**

CHAPTER 1 INTRODUCTION

1.1	Overview of the research	1
1.2	Introduction to cadmium and lead	3
	1.2.1 Occurrence and application of cadmium and lead	3
	1.2.2 Toxicology of cadmium and lead	3
1.3	Water pollution	6
1.4	Anodic Stripping Voltammetry	8
	1.4.1 Principle Anodic Stripping Voltammetry	8
	1.4.2 Working electrode	10
	1.4.3 Bismuth Film Working electrode	11
	1.4.4 Flow based anodic stripping voltammetry	13
1.5	Research objectives	15

CHAPTER 2 EXPERIMENTAL

2.1	Chemicals, apparatus and instruments		16
	2.1.1	Chemicals	16
	2.1.2	Software	17
	2.1.3	Materials and instruments	17
2.2	Preparation of reagents		18
	2.2.1	Acetate buffer solution	18
	2.2.2	Metal standard solution	18
	2.2.3	Working standard solution of Cd(II) and Pb(II)	18
	2.2.4	Nitric acid solution	19
	2.2.5	Bi(III) solution	19
2.3	Preparation of electrode		19
	2.3.1	Preparation of electrode before analysis	19
	2.3.2	Keep of electrode surface	19
2.4	Manifold of flow based anodic stripping voltammetric system for determination of cadmium and lead		20
2.5	Operational procedure of the system		21
2.6	Optimization of flow based- ASV system using bismuth film electrode As working electrode		24
	2.6.1	Concentration of cleaning solution	25
	2.6.2	Effect of times for polishing and storage of GCE	26

2.6.3 Concentration of acetate buffer pH 4.5 26

2.6.4 Effect of pH of acetate buffer solution 27

2.6.5 Effect of concentration Bi(III) plating solution 27

2.6.6 Flow rate 28

2.6.7 Stripping sweep mode 28

2.6.8 Deposition potential 29

2.6.9 Deposition time 30

2.6.10 The stability of sensitivity of the calibration graphs 30

2.7 Analytical characteristics of the procedure 31

2.7.1 Calibration curves and limit of detection 31

2.7.2 Precision study 32

2.7.3 Accuracy of the system 32

2.8 Preparation of sample for analysis 33

2.8.1 Water sample 33

CHAPTER 3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Optimization of flow based – ASV system using bismuth film electrode as a working electrode 34

3.1.1 Concentration of cleaning solution 34

3.1.2 Effect of times for polishing and storage of GCE 35

3.1.3 Concentration of acetate buffer pH 4.5 37

	3.1.4	Effect of pH of acetate buffer solution	38
	3.1.5	Effect of concentration Bi(III) plating solution	39
	3.1.6	Flow rate	41
	3.1.7	Sweep mode	42
	3.1.8	Deposition potential	45
	3.1.9	Deposition time	46
	3.1.10	The optimum operational conditions	47
	3.1.11	The stability of sensitivity of the calibration graphs	48
3.2	Analytical characteristics of the procedure		48
	3.2.1	Calibration curves and limit of detection	48
	3.2.2	Precision study	51
	3.2.3	Accuracy of the system	52
	3.2.4	Interferences	54
3.3	Real sample analysis		55
	3.3.1	Application of real sample water I	55
	3.3.2	Application of real sample water II	59

CHAPTER 4 CONCLUSION 62

REFERENCES 64

APPENDICES 69

Appendix A Calculation of detection limit of flow based – ASV system using bismuth film electrode as a working electrode 70

Appendix B The t-Test with multiples samples for the comparison of two methods 72

Appendix B Proceeding Article 74

CURRICULUM VITAE 75

THE RELEVANCY OF THE RESEARCH WORK TO THAILAND 79

LIST OF TABLES

Table		Page
1.1	Possible cadmium-induced health effect in adults	4
1.2	Threshold limit of heavy metals according to Thai Industrial Effluent Standards	7
1.3	Some methods based on flow anodic stripping voltammetry which employing BiFE as working electrode	14
2.1	Description of each operation step determination of cadmium and lead	22
2.2	The conditions for the study of effect of nitric acid	25
2.3	The conditions for the study the effect of concentration Bi(III) plating solution	27
2.4	The conditions for the study of effect of deposition potential	29
3.1	The effect of concentration nitric acid for cleaning of GCE (n=7)	35
3.2	The times of polish for normal storage of electrode within 1 day	36
3.3	The times of polish for special storage of electrode within 2 days	37
3.4	Optimization of FI-ASV system using bismuth film electrode as a working electrode for determination of Cd(II) and Pb(II)	47
3.5	The comparative stability of sensitivity of Cd(II) and Pb(II) two times and 2 days for determination of Cd(II) and Pb(II)	48
3.6	The precision study at the concentration of standard Cd(II) and Pb(II)	51
3.7	The recovery percentage of sample on spiked of Cd(II) and Pb(II) at 5-25 μg/L in samples	53

3.8	Determination of cadmium and lead inwater sample by proposed Flow-VA-BiFE method	55
3.9	Comparative determination of cadmium and lead in water sample by proposed Flow-VA-BiFE sytem method and ICP-OES	56
3.10	The according to t-test at 95% confident limit of Cd(II) and Pb(II)	57
3.11	Determination of cadmium and lead in water sample by proposed Flow-VA-BiFE method	59
3.12	Comparative determination of cadmium and lead in water sample by proposed Flow-VA-BiFE ststem method and ICP-OES	60
3.13	The according to t-test at 95% confident limit of Cd(II) and Pb(II)	61

LIST OF FIGURES

Figure		Page
1.1	Organ system affect by lead	5
1.2	Diagram of an electrochemical cell for a voltammetrc system	8
1.3	Operating step in anodic stripping voltammetric (ASV) method	9
1.4	Potential ranges of the different working electrodes	10
2.1	Manifold of flow base anodic stripping voltammetric system for determination of cadmium and lead	20
2.2	Flow direction of each operation step	23
2.3	Instrumentation set up for determination of cadmium and lead	24
3.1	Effect of concentration acetate buffer on sensitivity (slope) of Cd(II) and Pb(II) determination	38
3.2	Effect of acetate buffer pH on metal stripping at 20 µg/L each of Cd(II) and Pb(II)	39
3.3	Effect of Bi(III) concentration (10 and 30 µg/L each of Cd(II) and Pb(II))	40
3.4	Effect of flow rate of sample or standard solution on metal stripping at 20 µg/L each of Cd(II) and Pb(II)	41
3.5	Effect of of sweep mode on metal stripping at 20 µg/L each of Cd(II) and Pb(II)	44
3.6	Effect of deposition potential on metal stripping at 10 and 20 µg/L each of Cd(II) and Pb(II)	46

3.7	Effect of deposition potential on metal stripping at 10 and 20 μg/L each of Cd(II) and Pb(II)	47
3.8	Square wave anodic stripping voltammograms obtained from VA-BiFE system of solution containing Cd(II) and Pb(II) of increasing concentration, from 2-40 μg/L	50
3.9	Calibration graphs of Cd(II) and Pb(II) from VA-BiFE system of solution containing Cd(II) and Pb(II) of increasing concentration, from 2-40 μg/L	50
3.10	Correlation graphs of (a): Cd(II) and (b): Pb(II) contents determined by the proposed Flow-VA-BiFE method and ICP –OES method.	58
3.11	Correlation graphs of (a): Cd(II) and (b): Pb(II) contents determined by the proposed Flow-VA-BiFE method and ICP –OES method.	61

ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

AAS	atomic absorption spectrometry
AE	auxiliary or counter electrode
AFS	atomic fluorescence spectrometry
ASV	anodic stripping voltammetry
Ba	barium
BiCCE	cleaved bismuth capillary electrode
BiFE	bismuth film electrode
C_A	concentration of analyte
Cd	cadmium
COPD	chronic obstructive pulmonary disease
Cu	copper
C_L	concentration at limit of detection
cm	centimeter
DPASV	differential pulse anodic stripping voltametry
FC	electrochemical flow cell
FIA, FI	flow injection analysis
g	gram
GCE	glassy carbon working electrode
HDME	hanging drop mercury electrode
Hg	mercury

Hz	Hertz
i_d	diffusion current
ICP-OES	inductively coupled plasma-optical emission spectrometry
ICP-MS	inductively coupled plasma-mass spectrometry
L	liter
Mn	manganese
µA	microampere
µM	micro molar
µg/L	microgram per liter
mg/L	milligram per liter
mL	milliliter
mL/min	milliliter per minute
mm	millimeter
M	Molarity
Ni	nickel
Pb	lead
PC	personal computer
RE	reference electrode
RSD	relative standard deviation
%RSD	percentage relative standard deviation
s	second
SD	standard deviation
Se	selenium

SWASV	square wave anodic stripping voltammetry
SIA	sequential injection analysis
SI-LOV	sequential injection lab-on-valve
SI-MSFA	sequential injection monosegmented flow analysis
V	voltage
WE	working electrode
$\bar{x}$	mean
Zn	zinc