การพัฒนาวิธีตรวจวัดอาร์เซนิกและปรอทด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กซัน-แอโนดิกสทริปปิง โวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง



นายเอกสิทธิ์ ปั้นรัตน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2556 ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



METHOD DEVELOPMENT FOR DETERMINATION OF ARSENIC AND MERCURY BY SEQUENTIAL INJECTION-ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY USING GOLD FILM ELECTRODE

Mr. Eakkasit Punrat

88400

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy Program in Chemistry

Department of Chemistry

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title

METHOD DEVELOPMENT FOR DETERMINATION OF
ARSENIC AND MERCURY BY SEQUENTIAL
INJECTION-ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY
USING GOLD FILM ELECTRODE

Mr. Eakkasit Punrat
Field of Study
Chemistry
Thesis Advisor
Professor Orawon Chailapakul, Ph.D.

Assistant Professor Suchada Chuanuwatanakul,
Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Doctoral Degree

Dean of the Faculty of Science (Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

THESIS(COMMITTEE A- SUITANJEUM Chairman
	(Assistant Professor Aroonsiri Shitangkoon, Ph.D.) ——————————————————————————————————
	(Professor Orawon Chailapakul, Ph.D.) ——————————————————————————————————
	(Assistant Professor Suchada Chuanuwatanakul, Ph.D.) N . Ngama anawam (h. Examiner
	(Associate Professor Nattaya Ngamrojanavanich, Ph.D.)
	(Assistant Professor Narong Praphairaksit, Ph.D.) **Decirca Siaugpich** External Examiner**
	(Assistant Professor Weena Siangproh. Ph.D.)

เอกสิทธิ์ ปั้นรัตน์: การพัฒนาวิธีตรวจวัดอาร์เซนิกและปรอทด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็ก ซัน-แอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง. (METHOD DEVELOPMENT FOR DETERMINATION OF ARSENIC AND MERCURY BY SEQUENTIAL INJECTION-ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY USING GOLD FILM ELECTRODE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ศ. ดร.อรวรรณ ชัยลภากุล, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ. ดร.สุชาดา จูอนุวัฒนกุล, 108 หน้า.

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้รายงานการพัฒนาวิธีวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิกและปรอทด้วย เทคนิคซีเคว็นเชียลอินเจ็กชั้นร่วมกับแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์ สกรีนดัดแปรด้วยทอง ระบบซีเคว็นเซียลอินเจ็กชันเป็นระบบฐานการไหลอัตโนมัติที่มีความ อเนกประสงค์มาก พร้อมทั้งมีความเที่ยงและความทนทานสูง ระบบนี้ยังประสบความสำเร็จใน การทำงานร่วมกับอุปกรณ์ตรวจวัดหลายชนิด การตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้แอโนดิกสทริปปิง โวลแทมเมตรี เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพมากเทคนิคหนึ่งสำหรับใช้ตรวจวัดโลหะเนื่องจากมี ความไวและความจำเพาะสุง ดังนั้น จึงได้พัฒนาการนำระบบซีเคว็นเชียลอินเจ็กชันมาใช้ร่วมกับ เทคนิคแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีเพื่อวิเคราะห์ปริมาณโลหะที่เป็นพิษสูง เช่น อาร์เซนิกและ ปรอท โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยทอง ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนซึ่งเป็นที่ รู้จักกันดีว่าเป็นขั้วไฟฟ้าราคาไม่แพงสามารถสร้างขึ้นได้เองในห้องปฏิบัติการด้วยเทคโนโลยีการ พิมพ์สกรีน แล้วดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยทองโดยการตกสะสมด้วยวิธีเคมีไฟฟ้าจากสารละลาย ของทอง(III) โดยใช้วิธีการที่ควบคมด้วยคอมพิวเตอร์ผ่านระบบซีเคว็นเชียลอินเจ็กชั้น จากนั้น ได้ ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์อาร์เซนิกและปรอทโดยเทคนิคซีเคว็นเชียลอินเจ็ก ชั้น-แอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยทอง อีกทั้งยัง ได้ศึกษาวิธีการเพิ่มเติมเพื่อให้ขั้วไฟฟ้าดังกล่าวใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ เช่น การทำให้ขั้วไฟฟ้า คาร์บอนพิมพ์สกรีน ดัดแปรด้วยทองซ้ำได้ และการเก็บรักษาทองที่ดัดแปรลงบนขั้วไฟฟ้าให้มี สมบัติคงทน เป็นด้น ทั้งนี้ ภายใต้ภาวะที่เหมาะสม สามารถวิเคราะห์รูปแบบทางเคมีของอาร์เช นิก(III) และอาร์เซนิก(V) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยท้องที่มีสมบัติคงทนได้โดย มีขีดจำกัดการตรวจวัดเป็น 0.03 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับอาร์เซนิก(III) และ 2.3 ไมโครกรัมต่อ ลิตร สำหรับอาร์เชนิก(V) และยังสามารถวิเคราะห์ปริมาณปรอท(II) ได้โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอน พิมพ์สกรีนแบบที่ดัดแปรด้วยทองซ้ำได้โดยมีขีดจำกัดการตรวจวัดปรอทอยู่ที่ 0.22 ไมโครกรัมต่อ ลิตร นอกจากนี้ วิธีที่พัฒนาขึ้นนี้ยังประสบความสำเร็จในการใช้วิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิก(III) อาร์เซนิก(V) และปรอท(II) ในตัวอย่างจริงโดยมีความแม่นสูงอีกด้วย

ภาควิชา เคมี

สาขาวิชา เคมี

ปีการศึกษา 2556

ลายมือชื่อนิสิต <u>ไบก่สติ นี้นร์ตน์</u> ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก <u>ดูเบา ชื่อ</u> ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม <u>พี่หา </u> โดงตัวนารว # # 5172566223 : MAJOR CHEMISTRY

KEYWORDS: SEQUENTIAL INJECTION / ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY / GOLD-MODIFIED ELECTRODE / SCREEN-PRINTED CARBON ELECTRODE / MERCURY / ARSENIC

> EAKKASIT PUNRAT: METHOD DEVELOPMENT FOR DETERMINATION OF ARSENIC AND MERCURY BY SEQUENTIAL INJECTION-ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY USING GOLD FILM ELECTRODE, ADVISOR: PROF. ORAWON Ph.D., CO-ADVISOR: ASST. PROF. **SUCHADA** CHAILAPAKUL, CHUANUWATANAKUL, Ph.D., 108 pp.

This dissertation reported on the method development for the determinations of arsenic (As) and mercury (Hg) by sequential injection (SI) coupled with anodic stripping voltammetry (ASV) using gold-modified screenprinted carbon electrodes (Au-SPCEs). An SI system is a very versatile automated flow-based system with very good precision and robustness. developed to be compatible with numerous detection devices. An electrochemical detection called ASV is one of powerful techniques for metal detection due to its high sensitivity and selectivity, therefore, the combination of SI and ASV has been developed for the determination of highly toxic metals such as As and Hg using Au-SPCE. SPCE, which is well-known as an inexpensive electrode, can be prepared in our laboratory by screen-printing technology, and the modification of Au on the electrode surface was performed by electrochemical deposition from Au(III) solution under a computer-controlled procedure via SI system. The conditions for the determinations of As and Hg by SI-ASV using the Au-SPCE have been optimized. Besides, the additional methods for efficient uses of the Au-SPCEs were attentively investigated such as a renewal of Au-SPCE and a preservation of the modified Au on SPCE with a long-lasting property. Under the optimal conditions, the speciation of As(III) and As(V) has been achieved by SI-ASV using the long-lasting Au-SPCE with the detection limits of 0.03 µg/L for As(III) and 2.3 µg/L for As(V), whereas Hg(II) can be determined by renewable Au-SPCE with the detection limit of 0.22 µg/L. Furthermore, this developed method has successfully determined As(III), As(V) and Hg(II) in real samples with high accuracy.

Department: Chemistry

Field of Study: Chemistry

Student's Signature Edkust Purnt

Advisor's Signature B. dich-

Academic Year: 2013

Co-Advisor's Signature Suchada Chiaminatanakul

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I owe my deepest gratitude to my advisor, Prof. Dr. Orawon Chailapakul, and my co-advisor, Asst. Prof. Dr. Suchada Chuanuwatanakul, who always encourage, guidance, support and give the great opportunity throughout my dissertation. They have consistently provided valuable guidance and supported moral principles, knowledge and experiences, since I was a senior student. They also conveyed a spirit of adventure in regard to research and scholarship. In addition, I would like to thank my committee members, Asst. Prof. Dr. Aroonsiri Shitangkoon, Assoc. Prof. Dr. Nattaya Ngamrojanavanich, Asst. Prof. Dr. Narong Praphairaksit and Asst. Prof. Dr. Weena Siangproh, who give helpful comments and advices in this dissertation.

Special thanks are also extended to my oversea co-advisors, Prof. Dr. Shoji Motomizu and Prof. Dr. Takashi Kaneta from Okayama University (Japan), and Prof. Dr. Toshio Takayanagi from Tokushima University (Japan), for their support, advice, suggestions, and belief in my spirit over the year of conducting research.

I would like to gratefully acknowledge the financial support from the Thailand Research Fund and Chulalongkorn University through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (Grant No. PHD/0320/2551), the 90th Anniversary of Chulalongkorn University Fund (Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund), and Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials. I also would like to show my gratitude to the members of Electrochemistry and Optical Spectroscopy Research Unit, Department of Chemistry, Chulalongkorn University and the members of Analytical Chemistry Group at Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, for being my great friends and providing their help throughout my research.

Finally, I am affectionately thankful to my family for their sincere unlimited support, understanding, belief, and respect throughout my education.



CONTENTS

	Page
THAI ABSTRACT	iv
ENGLISH ABSTRACT	V
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	xi
LIST OF FIGURES	xii
LIST OF ABBREVIATIONS	xvi
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 Introduction	1
1.2 Research Objective	3
1.3 Scope of Research	4
1.4 Research Utilization	5
CHAPTER II THEORY	6
2.1 Flow Analysis	6
2.1.1 Flow Injection Analysis	6
2.1.2 Sequential Injection Analysis	7
2.1.3 Lab-on-Valve	8
2.2 Electrochemical Technique	9
2.3 Electroanalytical Chemistry	10
2.3.1 Voltammetry	11
2.3.2 Cyclic Voltammetry	13
2.3.3 Square Wave Voltammetry	15
2.3.4 Stripping Voltammetry	17
CHAPTER III DETERMINATION OF ARSENIC(III) BY SEQUENTIAL INJECTION/ANODIC	
STRIPPING VOLTAMMETRY (SI/ASV) USING IN-SITU THIN FILM-MODIFIED SCREEN-	10
PRINTED CARBON ELECTRODE (SPCE)	
Abstract	20



Page





		=
w	=	≡
69		
8		=
5	_	=
84		
0		-

Pa	age
5.3.2 Chloride effect and on-line medium exchange	4
5.3.3 Electrode Cleaning Step	5
5.3.4 Two-step Deposition Potential and Flow Pattern of the Sequentially Injected Solutions70	6
5.3.5 Analytical Characteristics7	9
5.3.6 Interference Study8	10
5.3.7 Determination of Hg ²⁺ in Real Samples8	31
5.4 Conclusions8	12
Acknowledgements8	3
CHAPTER VI CONCLUSIONS AND FUTURE PERSPECTIVE8	34
6.1 Conclusions8	34
6.2 Future Perspective8	36
REFERENCES	37
APPENDIX)4
VITA	8(

LIST OF TABLES

Table		Page
3.1	Step sequence for the determination of As(III) using in-situ gold-plating SPCE	25
3.2	Optimal conditions for As(III) measurement using SI/ASV method.	34
4.1	Step sequence for Au modification of the SPCE by electrolysis using SI system.	.4 5
4.2	Step sequence for determination of As(III) using SI/ASV.	. 46
4.3	Optimized experimental conditions for determination of As(III) using SI/ASV	. 48
4.4	Procedures and results of the changes in the flow parameters with a fixed sample volume of 1.0 mL using the SI system and linear sweep anodic stripping voltammetry for the determination of As(III)	. 53
4.5	Determination of the As(III) concentration in real water samples using SI/ASV with an Au-modified SPCE	. 59
4.6	Determination of the As(III) and As(V) concentrations in mixed standard solutions using SI/ASV with an Au-modified SPCE.	. 62
5.1	Step sequence for the <i>in-situ</i> Au film preparation and the determination of Hg(II) by SI/SWASV.	. 70
5.2	Summary of optimized experimental conditions for the determination of Hg(II) by SI/SWASV using <i>in-situ</i> Au film SPCE.	. 77
5.3	Determination of Hg(II) concentration in real samples by SI/SWASV using <i>in-situ</i> Au film SPCE	. 82
6.1	Comparison of the conditions used in each Chapter for the determinations of the metal ions by SI-ASV using Au-SPCE	85



LIST OF FIGURES

Figur	e	Page
2.1	Typical manifold of flow injection analysis.	6
2.2	Transient signal of FIA output.	7
2.3	Typical manifold of sequential injection analysis.	8
2.4	Typical manifold of Lab-on-valve.	9
2.5	Time-dependent potential waveforms used in various voltammetry	. 12
2.6	Typical cyclic voltammogram of a reversible redox couple	14
2.7	Waveform and measurement scheme for a square wave voltammetry	16
2.8	Theoretical forward current (i_f) , reverse current (i_r) and net current (i_{net}) of a square wave voltammogram for a reversible process	16
2.9	Summary diagram of anodic stripping voltammetry for determination of metals: the potential-time waveform (top), along with the typical square wave voltammogram (bottom)	17
3.1	Schematic diagram of sequential injection (SI) system with anodic stripping voltammetry for in-situ gold-film preparation and determination of As(III)	23
3.2	A SPCE with silver electrical contact (left) and a SPCE with gold electrical contact (right) were in-house prepared	28
3.3	Cyclic voltammograms on SPCE in different solutions using 1 M HCl as supporting electrolyte. CV's potential range is -1.5 to +1.5 V vs Ag/AgCl, potential step is 10 mV and scan rate is 0.1 V s	29
3.4	Bar-graph of the determination of As(III) at the concentration of 3 mg L ⁻¹ in 1 M HCl by LS-ASV without cleaning and re-preparation of gold-film (a) and using <i>in-situ</i> gold-film (b) plotted between number of analysis time and anodic stripping peak height of arsenic	30



3.5	Effects of potential scan rate (a), supporting electrolyte's concentration (b),	
	deposition potential (c) and concentration of gold plating solution (d)	
	on linear sweep anodic stripping peak current of solution containing 3 mg L^{-1}	
	of As(III) in 1 M HCl (standard deviations were included)	
3.6	Typical linear sweep voltammogram of solution containing As(III) 5 mg L	
	in 1 M HCl using <i>in-situ</i> gold-film SPCE by SI system controlled by following	
	the step sequence in Table 3.1. Electrochemical parameters and others	
	were used at optimal conditions shown in Table 3.2	
4.1	Schematic diagram of the SI/ASV used for the electrode modification	
	and the determination of the arsenic concentration44	
4.2	The effect of the amount of Au on the modified SPCE demonstrated through	
	the effect of the volume of the Au(III) solution on the As stripping peak	
	current of a solution containing 3 mg L ⁻¹ As(III) in 1 M HCl49)
4.3	(a) Typical linear sweep anodic stripping voltammograms (the dotted line	
	is a voltammogram of the blank solution.) and (b) the anodic stripping peak	
	currents of the 20 analysis times on the Au-modified SPCE of a solution	
	containing 3 mg L^{-1} in 1 M HCl using an Au(III) solution volume of 0.3 mL	
	for the modification of SPCE without renewal of the Au layer51	
4.4	Microscopic images of (a) the bare SPCE and (b) the Au-modified SPCE	
	prepared from Table 4.152)
4.5	Determination of the As(III) concentration in real water samples using SI/ASV	
	with an Au-modified SPCE54	1
4.6	A typical linear sweep anodic stripping voltammogram of a solution	
4.0	containing 10 μ g L ⁻¹ As(III) in 1 M HCl and in the presence of 100 μ g L ⁻¹ Cu ²⁺	
	(solid line) compared to the voltammogram of a blank solution (dotted line)	
	and the voltammogram of a solution containing 10 µg L ⁻¹ As(III) without	
	interfering ions (dashed line) on an Au-modified SPCE using Au(III) solution	
	volume of 9.2 mL56)

Page

	directly injected into the SI/ASV (dashed line), a solution pretreated using
	a TE-3 SPE cartridge (solid line) and a blank solution (dotted line)
	on an Au-modified SPCE using Au(III) solution volume of 9.2 mL57
4.8	Typical linear sweep anodic stripping voltammograms on an Au-modified SPCE of the pretreated river water samples (Chao Phraya river, Nakhonsawan Province) with a variation in spiked As(III) concentration; 0.00 μ g L ⁻¹ (dotted line), 11.5 μ g L ⁻¹ (dashed line) and 23.0 μ g L ⁻¹ (solid line)
4.9	The effect of the deposition potential on the As stripping peak current of solution containing 10 µg L ⁻¹ As(V) in 1 M HCl under the optimal conditions by SI/ASV using Au-modified SPCE
5.1	Schematic diagram of the SI/SWASV system used for the <i>in-situ</i> Au film preparation and the determination of Hg ²⁺ concentration71
5.2	Typical square wave anodic stripping voltammograms on the <i>in-situ</i> Au-SPCE of $5\bar{0}$ µg L ⁻¹ Hg ²⁺ in 1 M electrolyte solutions of HCl (dotted line), HClO ₄ (dashed line) and HNO ₃ (solid line)
5.3	Effect of the HNO ₃ electrolyte concentration on the anodic stripping peak current of 50 μ g L ⁻¹ Hg ²⁺ by SI/SWASV
5.4	Typical square-wave anodic stripping voltammograms on the <i>in-situ</i> Au-SPCE of 50 μ g L ⁻¹ Hg ²⁺ in 1 M HCl, either following the medium exchange method to remove Cl [±] ion (solid line) or without the medium exchange method (dashed line).
5.5	Schematic diagrams of the likely different flow pattern obtained

by the three injection methods of the Au-sample with a separating

Typical linear sweep anodic stripping voltammograms of a mixed standard

solution containing 10 μ g L $^{-1}$ Cu(II) and 10 μ g L $^{-1}$ As(III) in 1 M HCl that was



Figure

4.7

Figure	е	Page
5.6	Typical square wave anodic stripping voltammograms on the <i>in-situ</i> Au-SPCE of 20 μ g L ⁻¹ Hg ²⁺ in 1 M HNO ₃ with a Au-sample separating 1 M HNO ₃ interlayer of 0 (solid line), 200 (dashed line) and 500 (dotted line) μ L	79
5.7	Typical square wave anodic stripping voltammograms on the <i>in-situ</i> Au-SPCE of 20 μ g L ⁻¹ Hg ²⁺ alone (solid line), or supplemented with 100 μ g L ⁻¹ Cu ²⁺ without (dashed line), or with after pretreatment using a TE-3 SPE cartridge	
	(dotted line).	. 81



LIST OF ABBREVIATIONS

A ampere

A electrode area

AAS atomic absorption spectroscopy

AFS atomic fluorescence spectroscopy

As arsenic

ASV anodic stripping voltammetry

Au gold

Au-SPCE gold-modified screen-printed carbon electrode

BI-LOV bead injection-lab-on-valve

Cd cadmium

Cl chloride ion

Cr chromium

CV cyclic voltammetry

CVD chemical-vapor deposition

D diffusion coefficient

DNA deoxyribonucleic acid

DPV differential pulse voltammetry

E_{clean} cleaning potential

E_{dep} deposition potential

 E^0 standard-state potential

 E_{p} peak potential

 E_{pa} anodic peak potential

 E_{pc} cathodic peak potential



F Faraday's contant (96,487 coulombs)

FIA flow injection analysis

Hg mercury

ICP-MS inductively coupled plasma-mass spectrometry

*i*_p peak current

 i_{pa} anodic peak current

*i*_{pc} cathodic peak current

L liter

LOV lab-on-valve

LSASV linear sweep anodic stripping voltammetry

mV millivolt

Pb lead

RSD relative standard deviation

SD standard deviation

SI sequential injection

SIA sequential injection analysis

SPCE screen-printed carbon electrode

SW square wave

SWASV square wave anodic stripping voltammetry

V volt

µg microgram

μL microliter

v scan rate

