

Thesis Title Fully Automated Flow Injection and Sequential Injection Spectrophotometric Methods for Determination of Lead(II) Ions in Wastewater Samples

Author Miss Titinan Wajeasing

Degree Master of Science (Chemistry)

Thesis Advisory Committee

Dr. Urai Tengjaroenkul	Advisor
Dr. Sakchai Satienerakul	Co-advisor
Associate Professor Dr. Saisunee Liawruangrath	Co-advisor

ABSTRACT

A flow injection analysis (FIA) system with spectrophotometric detection was developed for lead(II) determination. It was based on the formation of chromogenic complex between lead(II) and *o*-phenanthroline with eosinY in a 0.3 mol L⁻¹ acetate buffer (pH 4.5) solution, yielding an intense pink complex product (lead (II)-eosinY-*o*-phenanthroline) with a maximum absorption at 558 nm. The optimum chemical and FIA variables for determination of lead(II) were investigated by univariation method. The method involved the injection of 100 μL of standard or sample solution containing lead(II) into a flowing carrier stream of 0.3 mol L⁻¹ acetate buffer (pH 4.5) solution. It was then merged down stream with the mixed-reagent solution, consisting of 3.0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ eosinY with 5.0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ *o*-phenanthroline. The deep pink complex of lead(II)-eosinY-*o*-phenanthroline was formed in the reaction coil. Consequently, the increase in absorbance as peak height, arising from the complex, was monitored at 558 nm. Using the FIA procedure under optimum conditions, calibration curve according to Beer's Law was established over the concentration

range of 0.06-2.20 mg L⁻¹ lead(II) with the regression equation of $Y = 0.0614x + 0.0093$ and a correlation coefficient of 0.9995. A detection limit (3σ) was found to be 0.0146 mg L⁻¹ of lead(II). The method was very reproducible with the relative standard deviation for replicate injection of 0.073% (n=12) for 1.10 mg L⁻¹ of lead(II) standard solution and rapid with a sampling rate of 58 h⁻¹. The proposed method was applied to the determination of lead(II) in wastewater samples collected from Northern Region Industrial Estate; Lamphun, Rojana Industrial Park; Ayutthaya and Hi-Tech Industrial Estate; Ayutthaya. The concentration of lead(II) was found to be over the range of 0.281-0.560 mg L⁻¹ which were in good agreement with the results obtained by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) method at the 95 % confidence level.

A sequential injection analysis (SIA) spectrophotometric method was developed for lead(II) determination. The method was based on the formation of chromogenic complex between lead(II) and *o*-phenanthroline with eosinY in the presence of 0.3 mol L⁻¹ acetate buffer (pH 4.5) solution, yielding in a pink complex product with a maximum absorption at 558 nm as described earlier for FIA. The SIA parameters that influence the signal response were optimized in order to obtain the best sensitivity and minimum reagent consumption. The aspirated volumes of acetate buffer, mixed-reagent and sample were 125, 125 and 100 μ L, respectively. The flow rate was set at 100 μ L s⁻¹. A linear relationship between the relative peak heights and concentrations was obtained over the concentration range of 0.04 – 2.10 mg L⁻¹ with a correlation coefficient of 0.9996. The limit of detection (LOD, defined as 3σ) was 0.0056 mg L⁻¹. The relative standard deviations (n=12) was over the range of 0.180% -0.234% of lead(II) ranging from 0.07-2.10 mg L⁻¹. The proposed method was applied to the determination of lead(II) in wastewater samples with a sampling rate of 36 h⁻¹. The results were found to be in good agreement with those obtained by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) method at the 95% confidence level.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	วิธีโพลวอินเจกชันและวิธีซีแควนเซียลอินเจกชันสเปกโทรโฟโตเมตริกแบบอัตโนมัติสมบูรณ์สำหรับการหาปริมาณ ไอออนตะกั่ว(II) ในตัวอย่างน้ำเสีย	
ผู้เขียน	นางสาวธิดินันท์ วชิรังษี	
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)	
คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ดร.อุไร เต็งเจริญกุล	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
	ดร.ศักดิ์ชัย เสถียรพีระกุล	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
	รองศาสตราจารย์ ดร.สายสุนีย์ เหลี้ยวเรืองรัตน์	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

ระบบโพลวอินเจกชันที่มีการตรวจวัดด้วยสเปกโทรโฟโตเมตริกถูกพัฒนาขึ้นเพื่อหาปริมาณตะกั่ว(II) โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาระหว่างตะกั่ว(II) กับอโโทปีแนนโทรลิน และอีโอซินไวในสารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 เข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร เกิดเป็นสารประกอบสีชมพู ซึ่งดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 558 นาโนเมตร ได้ทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมของตัวแปรทางเคมีและทางเอฟไอเอสำหรับหาปริมาณตะกั่ว ด้วยวิธียูนิแวนิเอท โดยวิธีนี้สามารถสรุปขั้นตอนได้ว่าสารละลายมาตรฐานตะกั่วหรือสารละลายตัวอย่างที่มีองค์ประกอบของตะกั่ว จะถูกฉีดเข้าสู่กระแสตัวพาของสารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ที่ความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร หลังจากนั้นจะไปผสมกับกระแสของสารละลายมิกซ์รีเอเจนซ์ (3.0×10^{-4} โมลต่อลิตร อีโอซินไว กับ 5.0×10^{-4} โมลต่อลิตร ออโโทปีแนนโทรลิน) เพื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นในรีแอคชันคอลลี และวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยแปลสัญญาณเป็นค่าความสูงพีคที่ความยาวคลื่น 558 นาโนเมตร จากการหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับหาปริมาณตะกั่ว ได้กราฟมาตรฐานเป็นไปตามกฎของเบียร์ในช่วงความเข้มข้นคือช่วงความเข้มข้น 0.06-2.20 มิลลิกรัมต่อลิตรของตะกั่ว โดยมีสมการถดถอยเชิงเส้นเท่ากับ $Y = 0.0614x + 0.0093$ ด้วยค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เท่ากับ 0.9995 วิธีนี้มีขีดจำกัดต่ำสุดในการ

ตรวจวัดตะกั่วที่มีความเข้มข้น 0.0146 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เท่ากับ 0.073 เปอร์เซ็นต์ สำหรับตะกั่วที่มีความเข้มข้น 1.10 มิลลิกรัมต่อลิตร (ทำการทดลองซ้ำ 12 ครั้ง) และมีอัตราเร็วของการวิเคราะห์ 58 ตัวอย่างต่อชั่วโมง ได้นำวิธีที่พัฒนาขึ้นมาประยุกต์สำหรับหาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำเสีย ความเข้มข้นของตะกั่วที่พบอยู่ในช่วง 0.281-0.560 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งผลการวิเคราะห์เป็นที่ยอมรับที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับวิธีเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรเมทรี

วิธีสีเคเวนเซียลอินเจกชันอะนาลิซิส (เอสไอเอ) ที่มีการตรวจวัดด้วยสเปกโทรโฟโตเมทรีถูกพัฒนาขึ้นเพื่อหาปริมาณตะกั่ว(II) โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาระหว่างตะกั่วกับอโทฟีแนนโทรลีนและอีโอซินวายในสารละลายอะซีเตตบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 เข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร เกิดเป็นสารเชิงซ้อนสีชมพู ซึ่งดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 558 นาโนเมตร ได้ทำการหาสภาวะที่เหมาะสมของตัวแปรทางเอสไอเอที่มีผลต่อสัญญาณการตรวจวัด เพื่อให้ได้สภาพไวที่ดีที่สุดและลดการใช้รีเอเจนต์ ซึ่งพบว่าความเข้มข้นของอะซีเตตบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 คือ 0.3 โมลต่อลิตร และมิกซ์รีเอเจนต์ (3.0×10^{-4} โมลต่อลิตร อโทฟีแนนโทรลีน และ 5.0×10^{-4} โมลต่อลิตร อีโอซินวาย) ปริมาตรของสารละลายอะซีเตตบัฟเฟอร์ที่พีเอช 4.5 มิกซ์รีเอเจนต์ และ สารละลายตัวอย่าง คือ 125, 125 และ 100 ไมโครลิตร ตามลำดับ อัตราการไหล 100 ไมโครลิตรต่อวินาที จากความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างความสูงพีคกับความเข้มข้น ในช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วงความเข้มข้น 0.04-2.10 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ 0.9996 วิธีนี้มีขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด (3 ซิกมา) เท่ากับ 0.0056 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ช่วง 0.180 ถึง 0.234 เปอร์เซ็นต์ สำหรับความเข้มข้นตะกั่วในช่วง 0.07 และ 2.10 มิลลิกรัมต่อลิตร (ทำการทดลองซ้ำ 12 ครั้ง) และมีอัตราเร็วของการวิเคราะห์ 36 ตัวอย่างต่อชั่วโมง ได้ประยุกต์วิธีที่พัฒนา ขึ้นสำหรับหาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำเสีย ซึ่งผลการวิเคราะห์เป็นที่ยอมรับที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับวิธีเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรเมทรี