

การตรวจวัดอาร์เซนิกอนินทรีย์ในสารละลายน้ำด้วยตาเปล่าโดยใช้
ไดฟลูออโรโบรอน-เคอร์คูมิน



นางสาวสิรินญา ศิรวชิรินทร์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



5472128323

NAKED EYE DETECTION OF INORGANIC ARSENIC IN AQUEOUS SOLUTION USING
DIFLUOROBORON-CURCUMIN

Miss Sirinya Sirawatcharin



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemistry

Department of Chemistry

Faculty of Science

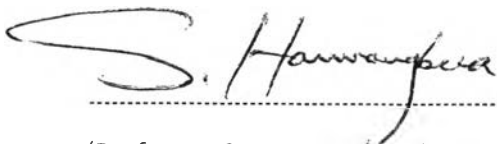
Chulalongkorn University

Academic Year 2013

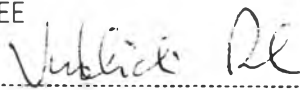
Copyright of Chulalongkorn University

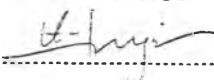
Thesis Title	NAKED EYE DETECTION OF INORGANIC ARSENIC IN AQUEOUS SOLUTION USING DIFLUOROBORON- CURCUMIN
By	Miss Sirinya Sirawatcharin
Field of Study	Chemistry
Thesis Advisor	Assistant Professor Apichat Imyim, Ph.D.
Thesis Co-Advisor	Assistant Professor Narong Praphairaksit, Ph.D.

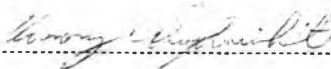
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

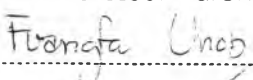

.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

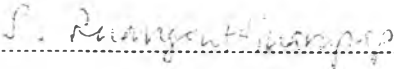
THESIS COMMITTEE


.....Chairman
(Associate Professor Vudhichai Parasuk, Ph.D.)


.....Thesis Advisor
(Assistant Professor Apichat Imyim, Ph.D.)


.....Thesis Co-Advisor
(Assistant Professor Narong Praphairaksit, Ph.D.)




.....Examiner
(Assistant Professor Fuangfa Unob, Ph.D.)


.....External Examiner
(Associate Professor Somluck Ruangsuttinarupap, Ph.D.)

สิรินญา ศิรวชิรินทร์ : การตรวจวัดอาร์เซนิกอนินทรีย์ในสารละลายน้ำด้วยตาเปล่าโดยใช้ไดฟลูออโรโบรอน-เคอร์คูมิน. (NAKED EYE DETECTION OF INORGANIC ARSENIC IN AQUEOUS SOLUTION USING DIFLUOROBORON-CURCUMIN) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.อภิชาติ อิ่มยิ้ม, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ. ดร. ณรงค์ ประไพรัชสิทธิ์, 66 หน้า.

งานวิจัยนี้นำเสนอวิธีการใหม่สำหรับการตรวจวัดอาร์เซนิกด้วยตาเปล่าในตัวอย่างน้ำ โดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงสีและค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายไดฟลูออโรโบรอน-เคอร์คูมิน ซึ่งเป็นสารละลายสีส้มที่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 509 นาโนเมตร ในสารละลายตัวอย่างที่มีอาร์เซนิก สีของสารละลายไดฟลูออโรโบรอน-เคอร์คูมินจะเปลี่ยนจากสีส้มเป็นสีฟ้า และมีค่าการดูดกลืนแสงที่ 632 นาโนเมตรซึ่งสามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตเมตรี วิธีการนี้สามารถใช้งานได้ทั้งในรูปแบบสารละลายไดฟลูออโรโบรอน-เคอร์คูมินและเม็ดพอลิเมอร์ที่เคลือบด้วยไดฟลูออโรโบรอน-เคอร์คูมิน เมื่อวิเคราะห์อาร์เซนิกภายใต้ภาวะที่เหมาะสมขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดสำหรับสารละลายอาร์เซนิก(III) โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตเมตรี เทคนิคการสังเกตด้วยตาเปล่าในสารละลายไดฟลูออโรโบรอน-เคอร์คูมิน และบนเม็ดพอลิเมอร์ที่เคลือบด้วยสารละลายไดฟลูออโรโบรอน-เคอร์คูมินคือ 0.26, 25 และ 30 ไมโครโมลาร์ ตามลำดับ นอกจากนี้วิธีการนี้ยังสามารถใช้ตรวจวัดสารละลายอาร์เซนิกรวม (total arsenic) ได้ทั้งในตัวอย่างน้ำและน้ำเสีย ซึ่งให้ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตเมตรี และเทคนิคการสังเกตด้วยตาเปล่าบนเม็ดพอลิเมอร์ที่เคลือบด้วยสารละลายไดฟลูออโรโบรอน-เคอร์คูมินคือ 0.26 ไมโครโมลาร์ และ 0.1 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ ข้อดีของวิธีการใหม่สำหรับการวิเคราะห์อาร์เซนิกในตัวอย่างน้ำคือง่าย รวดเร็ว ราคาประหยัด และสามารถตรวจวัดได้ด้วยตาเปล่า

ภาควิชา เคมี
สาขาวิชา เคมี
ปีการศึกษา 2556

ลายมือชื่อนิสิต สิรินญา ศิรวชิรินทร์
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก 
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม 

5472128323 : MAJOR CHEMISTRY

KEYWORDS: DIFLUOROBORON-CURCUMIN; ARSENIC; COLORIMETRY

SIRINYA SIRAWATCHARIN: NAKED EYE DETECTION OF INORGANIC ARSENIC IN AQUEOUS SOLUTION USING DIFLUOROBORON-CURCUMIN. ADVISOR: ASST. PROF. APICHAT IMYIM, Ph.D., CO-ADVISOR: ASST. PROF. NARONG PRAPHAIRAKSIT, Ph.D., 66 pp.

This research presented a new naked eye detection method for the determination of arsenic (As) in water samples. The method is based on changes in the color and visible absorbance of difluoroboron-curcumin (BF_2 -curcumin), which yielded an orange solution with the maximum absorbance at 509 nm. In the presence of arsenic, the color of BF_2 -curcumin solution changed from orange to blue and the absorbance was measured by UV-visible spectrophotometry at 632 nm. This method was applicable in both BF_2 -curcumin solution and BF_2 -curcumin coated resin. Under the optimal conditions, the detection limits of As(III) achieved by means of UV-visible spectrometry, naked-eye detection with BF_2 -curcumin solution and naked-eye detection with BF_2 -curcumin-coated resin were found to be 0.26, 25 and 30 μM , respectively. In addition, this method can be applied to determine total As in water samples and waste water samples. The limit of detection of total As were 0.26 μM and 0.1 mM for UV-visible spectrophotometry and naked eye detection with BF_2 -curcumin-coated resin, respectively. The advantages of this new colorimetric method are simple, rapid, low cost and applicable for naked-eye determination of As in water samples.

Department: Chemistry

Field of Study: Chemistry

Academic Year: 2013

Student's Signature Sirinya Sirawatcharin

Advisor's Signature Apichat Imyim

Co-Advisor's Signature Narong Praphairaksit



ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to convey my gratitude and appreciation to my advisors, Assistant Professor Dr. Apichat Imyim and Assistant Professor Dr. Narong Praphairaksit for advice, support, encouragement and supervision during the time of thesis. In addition, I am grateful to my committees Associate Professor Dr. Vudhichai Parasuk; Assistant Professor Dr. Fuangfa Unob and Associate Professor Dr. Somluck Ruangsuttinarupap for their comments and offered suggestions for improvement.

Many thanks go to all Environmental Analysis Research Unit (EARU) members for their familiarity and the suggestions on solving some research problems. Special thanks go to Mr. Eakkasit Punrat, Miss Warangkha Khaodee and Miss Amornrat Saithongdee for their suggestion regarding my thesis. Next, I would like to thank the 1234 laboratory members for cheer and great supports. This thesis was financially supported by the Higher Education Research Promotion and National Research University Project of Thailand, Office of the Higher Education Commission (FW0652I-56).

Finally, many thanks go to my family and my friends for love, care, understanding and encouragement throughout my graduate study.



CONTENTS

	Page
THAI ABSTRACT	iv
ENGLISH ABSTRACT	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	xi
LIST OF ABBREVIATIONS	xiv
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Statement of the problem	1
1.2 Objectives and scopes of the research.....	2
1.3 Benefit of the research	2
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW	3
2.1 Arsenic.....	3
2.1.1 Chemical properties	3
2.1.2 Toxicity of arsenic	5
2.2 Arsenic determination.....	6
2.3 Naked eye detection of arsenic.....	7
2.3.1 Naked eye detection in solution system	8
2.3.2 Naked eye detection in solid system	10
2.4 Amberlite XAD-2 resin.....	11
2.5 Difluoroboron-curcumin (BF ₂ -curcumin)	13
CHAPTER III EXPERIMENTAL.....	16
3.1 Apparatus	16
3.2 Chemicals	17
3.3 Synthesis of difluoroboron-curcumin (BF ₂ -curcumin)	18
3.4 Preparation of solutions	19
3.5 Colorimetric and naked eye detections of arsenic in solution system....	19



	Page
3.5.1 Preliminary study for naked eye detection of arsenic	19
3.5.2 Effect of concentration of BF ₂ -curcumin solution	20
3.5.3 Effect of pH	20
3.5.4 Sampling time	20
3.5.5 Interferences study	21
3.5.6 Method validation	21
3.6 Naked eye detections of arsenic in solid system	22
3.6.1 Pretreatment of Amberlite XAD-2 resin	22
3.6.2 Preparation and characterization of BF ₂ -curcumin coated resin	23
3.6.3 Effect of pH	23
3.6.4 Effect of concentration of BF ₂ -curcumin for resin coating	24
3.6.5 Method validation	24
3.6.6 Regeneration of BF ₂ -curcumin coated resin	25
3.7 Application in real samples	25
3.7.1 Determination of As(III) in water samples	25
3.7.1.1 Solution system	25
3.7.1.2 Solid system	26
3.7.2 Determination of total As in water samples	26
3.7.2.1 Solution system	26
3.7.2.2 Solid system	27
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION	28
4.1 Preliminary study of the naked eye detection of arsenic	28
4.2 Colorimetric and naked eye detections of arsenic in solution system	30
4.2.1 Effect of concentration of BF ₂ -curcumin solution	30
4.2.2 Effect of pH	31
4.2.3 Sampling time	33
4.2.4 Interferences study	35



	Page
4.2.5 Method validation	37
4.3 Naked eye detection of arsenic in solid system	42
4.3.1 Characterization of BF ₂ -curcumin coated resin	42
4.3.2 Effect of pH	46
4.3.3 Effect of concentration of BF ₂ -curcumin for coating resin	47
4.3.4 Method validation	48
4.3.5 Regeneration of BF ₂ -curcumin coated resin	50
4.4 Application in real samples	50
4.4.1 Determination of As(III) in water samples	50
4.4.1.1 Solution system	50
4.4.1.2 Solid system	53
4.4.2 Determination of total As in water samples	55
4.4.2.1 Solution system	55
4.4.2.2 Solid system	55
CHAPTER V CONCLUSION	58
5.1 Conclusion	58
5.2 Suggestions for future work	59
REFERENCES	60
VITA	66



3993521003

LIST OF TABLES

Table	page
2.1 Acidic dissociation reaction of As(III) species and its pKa	5
2.2 Acidic dissociation reaction of As(V) species and its pKa.....	5
2.3 Physical properties of Amberlite XAD-2 resin.....	12
3.1 The ICP-OES operating conditions for As determination	17
3.2 Chemicals list	18
4.1 Concentration of As(III) after reduction with 5% KI-ascorbic acid found by this method	41
4.2 Effect of concentration of BF ₂ -curcumin solution for As(III) determination at pH 10.....	48
4.3 Concentration of As(III) in spiked bottled water sample found by this method.....	51
4.4 Analyte recovery and precision at different concentration	52
4.5 Concentration of total As in spiked bottled water sample by this method	55
4.6 The ICP-OES measurement of the waste water samples	57



LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Arsenic species found in water.....	3
2.2 Distribution of (a) arsenite (As(III)) and (b) arsenate (As(V)) species at various pH.	4
2.3 The chemical structure of chelating resin having β -hydroxypropyl- di(β -hydroxyethyl) amino moiety.....	11
2.4 The color change of the resin with different concentrations of As(V): 0, 1×10^{-6} , 1×10^{-5} , 2×10^{-5} , 1×10^{-4} , 2×10^{-4} M, from left to right.	11
2.5 The chemical structure of Amberlite XAD-2 resin.....	12
2.6 Structure of a hydrophobic, macroreticular Amberlite XAD-2 resin bead.....	13
2.7 The synthesis of BF ₂ -curcumin.	13
2.8 The negative charges transfer process of BF ₂ -curcumin after adding cyanide	14
4.1 The UV-visible spectra of (a) BF ₂ -curcumin solution, (b) in the presence of 100 μ M of As(III) and (c) in the presence of 100 μ M of As(V).....	29
4.2 The color of BF ₂ -curcumin solutions in presence of 0-100 μ M of (a) As(III) and (b) As(V) solution.....	29
4.3 The effect of the concentration of BF ₂ -curcumin in various concentration of As(III) from 0-200 μ M.....	30
4.4 The color of BF ₂ -curcumin solutions in various concentrations of As(III) solution from 0-100 μ M.....	31
4.5 The color of BF ₂ -curcumin in 50 μ M As(III) solution and DI water at pH 3-10.....	32
4.6 The plot between absorbance at 632 nm of BF ₂ -curcumin in As(III) solution compared with DI water at pH 3-10.....	33



4.7	The absorbance at 632 nm of BF ₂ -curcumin with 10, 50 and 80 μM As(III) at various sampling times (0–30 min)	34
4.8	The absorbance at 509 nm of BF ₂ -curcumin with 10, 50 and 80 μM As(III) at various sampling times (0–30 min)	35
4.9	Absorbance at 632 nm of BF ₂ -curcumin solution with 100 μM As(III) standard solution and BF ₂ -curcumin solution with 1mM of various anions.....	36
4.10	The color of BF ₂ -curcumin with 100 μM As(III) and 1mM of various anions.....	36
4.11	The color of BF ₂ -curcumin solutions in various concentration of As(III) solution from 0-500 μM.....	37
4.12	The color calibration chart for naked eye detection of As(III) in solution system.	38
4.13	The UV-visible spectra of BF ₂ -curcumin solution with varying concentrations of As(III) 0-100 μM	39
4.14	The calibration curve of BF ₂ -curcumin solution with As(III) 2-100 μM obtained under optimal condition.....	40
4.15	The absorption spectra of BF ₂ -curcumin with the addition of As(III) compared with As(V) in the concentration range 0-70 μM	42
4.16	IR spectra of (a) Amberlite XAD-2 resin, (b)-(g) BF ₂ -curcumin coated resin with various concentrations of 5, 10, 20, 30, 50 and 70 μM and (h) BF ₂ -curcumin.....	43
4.17	Raman spectra of (a) Amberlite XAD-2 resin, (b)-(e) BF ₂ -curcumin coated resin with various concentrations of 10, 30, 50 and 70 μM.....	44
4.18	DR-UV-Vis spectra of BF ₂ -curcumin-coated resin with various concentration of BF ₂ -curcumin for the preparation of the coated resin.....	45
4.19	The color of BF ₂ -curcumin coated resin in As(III) solution and DI water at pH range 3-10.....	46



4.20	The color of coated resin with various concentration of BF ₂ -curcumin solution.	47
4.21	The colors of BF ₂ -curcumin-coated resin in the standard solutions containing different concentrations of As(III) from 0, 1x10 ⁻⁷ , 1x10 ⁻⁶ , 1x10 ⁻⁵ , 3x10 ⁻⁵ , 5x10 ⁻⁵ , 1x10 ⁻⁴ , 5x10 ⁻⁴ , 1x10 ⁻³ and 5x10 ⁻³ M, from left to right.....	49
4.22	The color calibration chart for naked eye detection of total As in solid system.	50
4.23	The color of BF ₂ -curcumin solution applied with the spiked pond water and drinking water.....	53
4.24	The color of BF ₂ -curcumin-coated resin applied with the spiked pond water.	54
4.25	The color of BF ₂ -curcumin-coated resin applied for the waste water samples.	56



LIST OF ABBREVIATIONS

%	Percent
°C	Degree celsius
µL	Microlitres
µM	Micromolar
µm	Microns
Abs.	Absorbance
DR-UV-Vis	Diffuse reflectance ultraviolet visible spectrophotometer
FT-IR	Fourier Transforms Infrared Spectroscopy
FT-Raman	Fourier Transforms Raman Spectroscopy
g	Grams
g/L	Grams per litre
g/mL	Grams per millilitre
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometer
L/min	Litres per minutes
lb/ft ³	Pounds per cubic foot
LOD	Limit of detection
M	Molar
m ² /g	Square meter per gram
mg	Milligrams
mg/L	Milligrams per litre
mL	Millilitres
mM	Millimolar
mmol	Millimole
nm	Nanometers
rpm	Revolutions per minute
v/v	Volume by volume

