

การพัฒนาวิธีตรวจวัดโลหะหนักเกิดด้วยเทคนิคซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-โวลแทมเมตรี
โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

Method development for determination of Ni(II) by sequential injection-voltammetry
using screen-printed carbon electrode



นางสาวกานต์ธีรา เอี่ยมใส รหัสนิสิต 533 30592 23

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2556

เรื่อง การพัฒนาวิธีตรวจวัดโลหะหนักเกิดด้วยเทคนิคซีเควินเซียลอินเจกชัน-โวลแทมเมตรี
โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

โดย นางสาวกานต์ธีรา เอี่ยมใส

เลขประจำตัว 533 30592 23

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ



ประธานกรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร.อรรธรณ ชัยลภากุล)

อาจารย์ที่ปรึกษา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุชาดา จุณนุวัฒน์กุล)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิวัฒน์ วชิรวงศ์กวิน)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดย หัวหน้าภาควิชาเคมี

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.....

ชื่อโครงการ การพัฒนาวิธีตรวจวัดโลหะหนักเกิดด้วยเทคนิคซีเควินเซ็ลอินเจ็กชัน-
 โวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวกานต์ธีรา เอี่ยมใส เลขประจำตัว 533 30592 23

อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุชาดา จุณวัฒน์กุล

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2556

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาวิธีวิเคราะห์ปริมาณนิกเกิล(II) ด้วยซีเควินเซ็ลอินเจ็กชันร่วมกับเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ได้ทดลองหาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณนิกเกิล(II) คือ ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1200 ไมโครลิตร อัตราการไหลของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 28 ไมโครลิตรต่อวินาที อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 0.100 โวลต์ต่อวินาที พบว่า ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณกับความเข้มข้นของนิกเกิล(II) มีความเป็นเส้นตรงในช่วง 1-30 ไมโครโมลาร์ โดยมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9740 และ 0.9803 สำหรับสัญญาณแอนโอดิกและสัญญาณแคโทดิกตามลำดับ มีค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดเท่ากับ 0.57 ไมโครโมลาร์ และ 0.55 ไมโครโมลาร์ เมื่อตรวจวัดด้วยสัญญาณแอนโอดิกและสัญญาณแคโทดิกตามลำดับ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ระดับความเข้มข้น 1 μM มีค่าเป็นร้อยละ 19.91 และ 40.87 สำหรับการตรวจวัดด้วยสัญญาณแอนโอดิกและแคโทดิกตามลำดับ

คำสำคัญ : นิกเกิล(II), การวิเคราะห์ซีเควินเซ็ลอินเจ็กชัน, โวลแทมเมตรี, ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

Title Method development for determination of Ni(II) by sequential injection-voltammetry using screen-printed carbon electrode

Student name Miss Kanteera Iamsai ID 533 30592 23

Advisor Assist. Prof. Dr. Suchada Chuanuwatanakul

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University,
Academic year 2013

Abstract

The method for the determination of nickel(II) by sequential injection analysis coupled with cyclic voltammetry using screen-printed carbon electrode has been developed. The experimental conditions were optimized under the optimal conditions, a volume of sodium hydroxide solution of 1200 μL , an injection flow rate of 28 $\mu\text{L/s}$ and a CV potential scan rate of 0.100 V/s, it was found that the relationship between peak height and concentration of Ni(II) was linear in the range of 1-30 μM with R^2 of 0.9740 and 0.9803 for anodic peak current and cathodic peak current, respectively. The limits of detection were 0.57 μM and 0.55 μM and relative standard deviation were 19.91% and 40.87% for Ni(II) detection using anodic signal and cathodic signal, respectively.

Keyword : nickel(II), sequential injection analysis, voltammetry, screen-printed carbon electrode

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและรายงานฉบับนี้จะไม่สำเร็จ หากไม่ได้รับความกรุณาอย่างสูงจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุชาดา จุอนวัฒน์กุล อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำ กำลังใจที่ดีเยี่ยม และแนวทางในการดำเนินงานวิจัยนี้ อีกทั้งสละเวลาในการให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ มาโดยตลอด ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร. อรรวรรณ ชัยลภากุล และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิวัฒน์ วชิรวงศ์กวิน ที่สละเวลาในการตรวจทานแก้ไข ให้เกียรติเป็นประธานและกรรมการในการสอบงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ นายเอกสิทธิ์ ปันรัตน์ นางสาวปิยนันท์ น้อยรอด และนางสาวสุรินทร์ยา ไตรภพ นิสิตปริญญาเอก ที่ให้คำแนะนำ คำปรึกษา รวมถึงให้ความรู้เกี่ยวกับเทคนิค วิธีการทำวิจัยครั้งนี้ ตลอดจนจนสมาชิกในหน่วยปฏิบัติการวิจัยเคมีไฟฟ้าและแสง (Electrochemistry and Optical Spectroscopy Research Unit) ที่ได้ให้ความรู้เกี่ยวกับเทคนิคต่าง ๆ การดูแลรักษาเครื่องมือและเอื้อเพื่ออุปกรณ์และสารเคมีที่จำเป็น

ขอขอบพระคุณ โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนสนับสนุนในการดำเนินงานในครั้งนี้

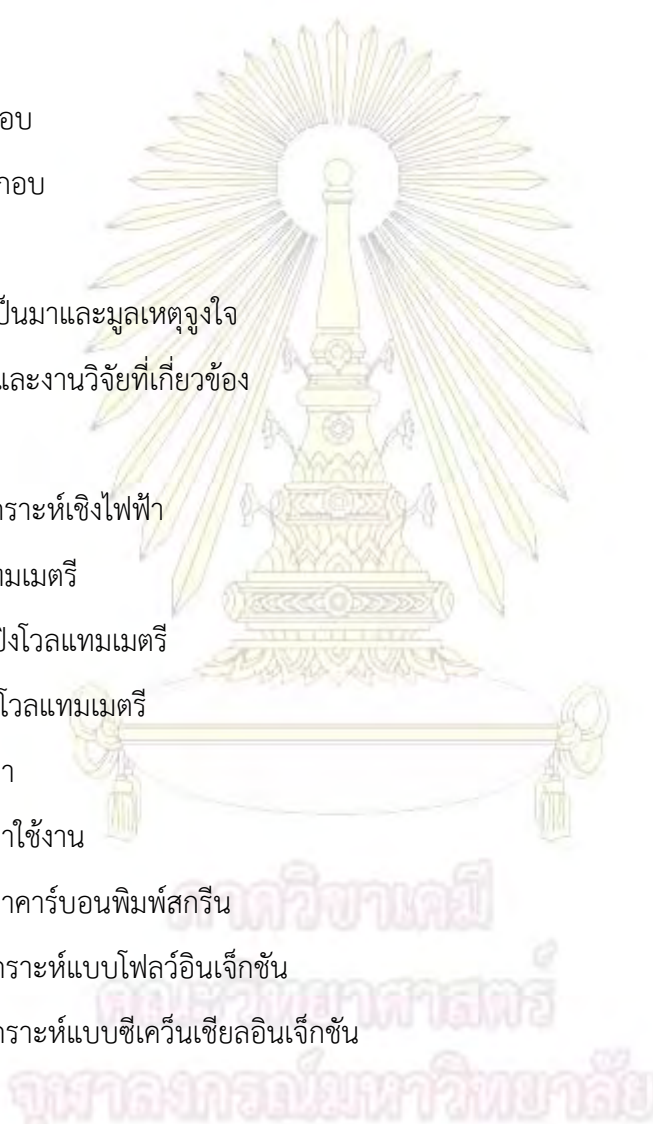
ขอขอบพระคุณกำลังใจและความช่วยเหลือจากคุณพ่อ คุณแม่ และครอบครัว รวมทั้งเพื่อน ๆ พี่ ๆ น้อง ในภาควิชาเคมี ผู้วิจัยขอระลึกในความกรุณาของท่านที่ได้กล่าวมาข้างต้นและบุคคลที่ไม่ได้เอ่ยนาม ณ ที่นี้

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผู้วิจัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตารางประกอบ	ฉ
สารบัญรูปภาพประกอบ	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ	1
1.2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
บทที่ 2 ทฤษฎี	5
2.1 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า	5
2.2 โวลแทมเมตรี	7
2.3 สหรีปึงโวลแทมเมตรี	7
2.4 ไสคลิกโวลแทมเมตรี	8
2.5 ขั้วไฟฟ้า	10
2.6 ขั้วไฟฟ้าใช้งาน	11
2.7 ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน	12
2.8 การวิเคราะห์แบบโพล์อินเจกชัน	14
2.9 การวิเคราะห์แบบซีเควินเซียลอินเจกชัน	15
บทที่ 3 การทดลอง	17
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	17
3.2 สารเคมี	17
3.3 การเตรียมสารละลาย	18
3.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้า	19



ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

	หน้า
3.4.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	19
3.4.2 สารเคมี	19
3.4.3 การพิมพ์สกรีนขั้วไฟฟ้า	20
3.5 การเตรียมโพลีเมอร์เซลล์	20
3.5.1 การเตรียมโพลีเมอร์เซลล์สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี	20
3.5.2 การจัดเครื่องมือสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคซีเควินเซียลอินเจกชัน	23
3.6 การให้ศักย์ไฟฟ้าและการวัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าโดยใช้เทคนิคโวลแทมเมตรี	24
3.7 การศึกษาหาระดับความเข้มข้นของ Ni(II) ที่ให้โวลแทมโมแกรมได้ชัดเจน	26
3.8 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ Ni(II) ด้วยซีเควินเซียลอินเจกชัน- ไซคลิกโวลแทมเมตรี	26
3.8.1 การศึกษาอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า (scan rate) ที่เหมาะสม	26
3.8.2 การศึกษาปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่เหมาะสม	27
3.8.3 การศึกษาอัตราการไหลของสารละลาย NaOH ที่เหมาะสม	27
3.9 การทดสอบประสิทธิภาพของวิธีวิเคราะห์	27
3.9.1 การสร้างกราฟเทียบมาตรฐาน (calibration curve) และหาช่วงของ ความเป็นเส้นตรงของการวัด Ni(II)	27
3.9.2 การหาขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (detection limit)	28
3.9.3 การหาสภาพทำซ้ำได้ของการตรวจวัด (repeatability)	28
บทที่ 4 ผลการทดลอง	29
4.1 การศึกษาหาระดับความเข้มข้นของ Ni(II) ที่เหมาะสม	29
4.2 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ Ni(II) ด้วยซีเควินเซียลอินเจกชัน- ลิเนียร์สวิตโวลแทมเมตรี	30
4.2.1 ผลการศึกษาอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า (scan rate) ที่เหมาะสม	30
4.2.2 ผลการศึกษาปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่เหมาะสม	34
4.2.3 ผลการศึกษาอัตราการไหลของสารละลาย NaOH ที่เหมาะสม	37
4.3 การทดสอบประสิทธิภาพของวิธีวิเคราะห์	41

	หน้า
4.3.1 การสร้างกราฟเทียบมาตรฐานและหาช่วงของความเป็นเส้นตรง ของการวัด Ni(II)	41
4.3.2 การหาขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD)	44
4.3.3 การหาสภาพทำซ้ำได้ของการตรวจวัด (Repeatability)	45
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	46
เอกสารอ้างอิง	48
ประวัติผู้วิจัย	49



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตารางประกอบ

	หน้า
ตารางที่ 3.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน Nickel(II) ความเข้มข้นต่าง ๆ	19
ตารางที่ 3.2 พารามิเตอร์ในการวัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าโดยใช้ไซคลิกโวลแทมเมตรี	24
ตารางที่ 3.3 ลำดับขั้น (step sequence) สำหรับการหาปริมาณ Ni(II) ด้วย ซีเควินเซียลอินเจ็กชันไซคลิกโวลแทมเมตรี	25
ตารางที่ 4.1 ความสูงของพีกจากโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน NaCl 0.6 M ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิก โวลแทมเมตรีโดยใช้สารละลาย NaOH 1600 μL และใช้อัตราการเปลี่ยน ศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ กัน	32
ตารางที่ 4.2 ความสูงของพีกจากโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน NaCl 0.6 M ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิก โวลแทมเมตรีโดยใช้สารละลาย NaOH ปริมาตรต่าง ๆ กัน	35
ตารางที่ 4.3 ความสูงของพีกจากโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน NaCl 0.6 M ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิก โวลแทมเมตรีโดยใช้อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 0.100 V/s และใช้สารละลาย NaOH 1200 μL ที่อัตราการไหลต่าง ๆ กัน	39
ตารางที่ 4.4 ความสูงของพีก Ni(II) จากโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์สารละลาย Ni(II) เข้มข้น 1-30 μM ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนที่เหมาะสม	43
ตารางที่ 5.1 ภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ Ni(II) ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิก โวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน	46

สารบัญรูปภาพประกอบ

	หน้า
รูปที่ 2.1 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นด้วยวิธีสทริปปิงโวลแทมเมตรี (stripping voltammetry)	7
รูปที่ 2.2 โวลแทมโมแกรมที่ได้จากวิธีแอนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี	8
รูปที่ 2.3 รูปแบบของศักย์ไฟฟ้าที่ให้ในไซคลิกโวลแทมเมตรี	9
รูปที่ 2.4 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม	10
รูปที่ 2.5 โครงสร้างของคาร์บอนลักษณะต่าง ๆ	13
รูปที่ 2.6 ระบบการวิเคราะห์แบบฟลว์อินเจกชัน (flow injection analysis, FIA)	14
รูปที่ 2.7 ระบบการวิเคราะห์แบบซีเควินเซียลอินเจกชัน (sequential injection analysis, SIA)	15
รูปที่ 3.1 (ก) อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมโพล์เซลล์สำหรับการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี	21
รูปที่ 3.1 (ข) ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน (screen-printed carbon electrode, SPCE)	21
รูปที่ 3.1 (ค) ขั้วไฟฟ้าทั้งสามชนิดที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี	22
รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการประกอบโพล์เซลล์	23
รูปที่ 3.3 แผนภาพระบบการวิเคราะห์ซีเควินเซียลอินเจกชัน (sequential injection analysis, SIA)	23
รูปที่ 3.4 การเชื่อมต่อขั้วไฟฟ้าทั้งสามชนิดกับเครื่อง potentiostat	24
รูปที่ 4.1 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) ความเข้มข้นต่าง ๆ ใน NaCl 0.6 M ด้วยซีเควินเซียลอินเจกชันควบคู่กับไซคลิกโวลแทมเมตรี	29
รูปที่ 4.2 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน NaCl 0.6 M ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเซียลอินเจกชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีเปรียบเทียบกับแบลนด์	30
รูปที่ 4.3 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน NaCl 0.6 M ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเซียลอินเจกชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้สารละลาย NaOH 1600 μL และใช้อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ กัน	31

รูปที่ 4.4 ผลของอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าต่อสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้ด้วย ซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรี	33
รูปที่ 4.5 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μ M ใน NaCl 0.6 M ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ สารละลาย NaOH 1600 μ L และใช้อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม คือ 0.100 V/s	34
รูปที่ 4.6 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μ M ใน NaCl 0.6 M ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้อัตรา การเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 0.100 V/s และใช้สารละลาย NaOH ปริมาตรต่าง ๆ กัน	35
รูปที่ 4.7 ผลของปริมาตรสารละลาย NaOH ต่อสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้ด้วย ซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรี	36
รูปที่ 4.8 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μ M ใน NaCl 0.6 M ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้อัตรา การเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 0.100 V/s และใช้สารละลาย NaOH ปริมาตรที่เหมาะสม คือ 1200 μ L	37
รูปที่ 4.9 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μ M ใน NaCl 0.6 M ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้อัตรา การเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 0.100 V/s และใช้สารละลาย NaOH 1200 μ L ที่อัตรา การไหลต่าง ๆ กัน	38
รูปที่ 4.10 ผลของอัตราการไหลของสารละลาย NaOH ต่อสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัด ได้ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรี	40
รูปที่ 4.11 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μ M ใน NaCl 0.6 M ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้อัตรา การเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 0.100 V/s และใช้สารละลาย NaOH 1200 μ L ที่อัตรา การไหลที่เหมาะสม คือ 28 μ L/s	41

หน้า

- รูปที่ 4.12 โวลแทมโมแกรมที่ได้จากการตรวจวัดสารละลาย Ni(II) เข้มข้น 1-30 μM ใน 0.6 NaCl ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนที่ภาวะเหมาะสม 42
- รูปที่ 4.13 กราฟเทียบมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณ Ni(II) ในช่วงความเข้มข้น 1-30 μM ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ที่ภาวะที่เหมาะสม 44



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการนำเสนอโครงการ

โลหะหนักในสิ่งแวดล้อม อาหาร และน้ำเป็นพิษต่อระบบต่าง ๆ ของร่างกายมนุษย์ ทั้งระบบประสาท ระบบภูมิคุ้มกัน ระบบทางเดินอาหาร เป็นต้น จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการพัฒนาวิธีตรวจวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักปริมาณน้อยมาก (trace heavy metals) ในอาหาร และน้ำ เพื่อลดความเสี่ยงจากพิษของโลหะหนัก

โลหะนิกเกิลได้มาจากการถลุงสินแร่ nickliferous limonite และ pentlandite แล้วผ่านกระบวนการสกัดให้ได้นิกเกิลที่บริสุทธิ์ด้วยกระบวนการ Mond's process ในกระบวนการนี้มีการใช้นิกเกิลคาร์บอนิล ซึ่งเป็นของเหลวที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่ระคายเคือง และระเหยได้ง่าย (จุดเดือด 44 องศาเซลเซียส) Mond's process เป็นกระบวนการที่มีความเสี่ยงในการสัมผัสนิกเกิลและเกิดอันตรายต่อคนงาน นิกเกิลเป็นโลหะที่มีสีเงิน มันวาว การใช้งานมักนำมาทำเหล็กกล้าและอัลลอยนำมาใช้ประโยชน์ดังนี้ คือ ทำแม่เหล็ก เครื่องยนต์ เคลือบโลหะ ทำเหรียญกษาปณ์ ทำเครื่องประดับ แบตเตอรี่ อุปกรณ์ทางการแพทย์ และทันตกรรม เช่น ฟันเทียม และครอบฟัน เป็นต้น นอกจากนี้เครื่องกระตุ้นหัวใจชนิดฝังในตัวผู้ป่วยมีโลหะนิกเกิลเป็นส่วนประกอบที่มีสมบัติพิเศษหลายอย่าง ได้แก่ ความเงา ความทนต่อการกัดกร่อน ความทนต่อความร้อน และเป็นโลหะที่ยืดงอได้ ด้วยเหตุนี้จึงมีการนำนิกเกิลมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลายและทำให้เกิดผลต่อสุขภาพได้ อันตรายที่เกิดจากนิกเกิล ได้แก่

1) นิกเกิลอาจถูกดูดซึมเข้าสู่ร่างกาย ทางการหายใจ ทางผิวหนัง และทางเดินอาหาร ภาวะพิษของนิกเกิล เกิดจากการรับสัมผัสทางการหายใจ และจากอาชีพเป็นหลัก โดยความสามารถในการถูกดูดซึมขึ้นกับความสามารถในการละลายน้ำของสารประกอบนิกเกิล สารที่ละลายน้ำได้ดี ได้แก่ นิกเกิลคาร์บอนิล เป็นสารประกอบที่ถูกดูดซึมได้ดีกว่าสารประกอบที่ละลายในน้ำได้ไม่ดี เช่น นิกเกิลออกไซด์ และนิกเกิลซัลไฟด์ นิกเกิลถูกกำจัดออกจากร่างกายทางปัสสาวะ

2) การสัมผัสกับผิวหนังที่ผิวหนังอาจทำให้เกิดภาวะผิวหนังอักเสบเป็นผื่นสัมผัส (contact dermatitis) หรือเป็นผื่นแพ้ในส่วนต่าง ๆ ของร่างกาย ซึ่งผู้ป่วยที่เป็นภูมิแพ้จะเกิดผื่นได้แม้สัมผัสกับผิวหนังเพียงเล็กน้อย

3) การสัมผัสกับคาร์บอนิลทางการหายใจ ทำให้เกิดอาการไอ เจ็บหน้าอก หายใจลำบาก ปวดศีรษะ หลังจากนั้น 12-36 ชั่วโมง อาจเกิดภาวะปอดอักเสบเฉียบพลัน ซึ่งอาจทำให้ผู้ป่วยเสียชีวิตจากภาวะการหายใจล้มเหลว การฟื้นตัวจากภาวะปอดอักเสบนี้ ใช้เวลาหลายสัปดาห์ถึงหลายเดือน ซึ่งผู้ป่วยจะยังคงมีอาการอ่อนเพลียและเหนื่อยง่ายในระยะยาว

4) ผู้ที่ดื่มน้ำที่มีการปนเปื้อนของนิกเกิล อาจมีอาการคลื่นไส้ อาเจียน ปวดมวนท้อง และท้องเสีย มีรายงานอุบัติการณ์ของมะเร็งในโพรงจมูกและปอดเพิ่มขึ้นในกลุ่มคนงานที่รับสัมผัสกับนิกเกิลตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข กำหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำเพื่อบริโภคให้มีนิกเกิลได้ไม่เกิน 0.02 มิลลิกรัมต่อลิตร

ในปัจจุบันวิธีการตรวจวัดนิกเกิลมีหลายวิธี ได้แก่ อินดักทีฟพลาสมา-แมสสเปกโตรเมตรี (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS) อะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption spectroscopy, AAS) และโวลแทมเมตรี (Voltammetry)

โวลแทมเมตรีเป็นเทคนิคที่นิยมใช้เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ให้ขีดจำกัดการตรวจวัด (detection limit) ต่ำ ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณและความเข้มข้นเป็นเส้นตรงในช่วงกว้าง สามารถตรวจวัดโลหะหลายชนิดพร้อม ๆ กันได้ เครื่องมือขนาดเล็ก ใช้งานง่าย ราคาไม่แพง บำรุงรักษาง่าย และเหมาะแก่การทำให้เป็นระบบวิเคราะห์อัตโนมัติ มีรายงานการพัฒนาขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการวิเคราะห์โลหะด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ให้ดีขึ้น ทดแทนการใช้ขั้วไฟฟ้าปรอทที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

การใช้เทคนิคโวลแทมเมตรีร่วมกับระบบการไหล (flow injection system) มีข้อดีหลายประการ ได้แก่ ทำการวิเคราะห์โดยระบบอัตโนมัติได้รวดเร็ว มีความแม่นยำและความเที่ยงเพิ่มขึ้น และลดความเสี่ยงในการปนเปื้อนของสารตัวอย่าง

การวิเคราะห์ด้วยระบบซีควีนเชียลอินเจกชัน (sequential injection analysis, SIA) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้องกับการไหล (flow-based analysis) SIA มีลักษณะเด่นที่พัฒนามาจากเทคนิค flow injection analysis (FIA) โดยปรับปรุงระบบให้ดียิ่งขึ้น สามารถใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น ช่วยให้การปฏิบัติงานง่ายขึ้น เพราะทำงานเป็นระบบอัตโนมัติควบคุมด้วยระบบ

คอมพิวเตอรื จึงเหมาะสำหรับการขนส่งตัวอย่างที่ต้องทำหลายขั้นตอน และทำงานได้สะดวกรวดเร็ว ข้อดีของ SIA คือ มีความเที่ยง ลดภาระค่าใช้จ่าย ประหยัดแรงงานในการเตรียมตัวอย่าง ประหยัดสารเคมี และเครื่องมือมีขนาดเล็ก ในการตรวจหาโลหะหนักในสิ่งแวดล้อม อาหาร และน้ำ SIA จะลดความเสี่ยงของผู้วิเคราะห์จากพิษของโลหะหนัก จึงทำให้มีการใช้เทคนิค SIA แพร่หลายมากขึ้น

งานวิจัยนี้จะศึกษาเกี่ยวกับการวิเคราะห์ปริมาณนิกเกิลโดยใช้เทคนิคซีเควินเซียลอินเจกชัน (SIA) และตรวจวัดด้วยโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน (screen-printed carbon electrode) ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ง่าย ราคาถูก เพื่อเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) เพื่อพัฒนาวิธีวิเคราะห์หาปริมาณนิกเกิลอย่างรวดเร็ว มีสภาพไวและความเที่ยงสูง ประหยัดสารเคมี และสารตัวอย่าง อีกทั้งยังเป็นการลดมลพิษทางสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

1.2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 2013 Keawkim และคณะ^[1] รายงานการวิเคราะห์ตะกั่วและแคดเมียมในตัวอย่างข้าวด้วยซีเควินเซียลอินเจกชัน-แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (sequential injection-anodic stripping voltammetry, SI-ASV) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนที่ดัดแปรด้วยควรวาน์อีเทอร์/แนฟฟิออนที่เคลือบด้วยฟิล์มบิสมัท โดยการตกสะสม (deposition) ตะกั่วและแคดเมียมที่ศักย์ไฟฟ้า -1.2 โวลต์ เป็นเวลา 180 วินาที แล้วตรวจวัดด้วยสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณกับความเข้มข้นของโลหะเป็นเส้นตรงในช่วง 0.5-60 $\mu\text{g/L}$ ขีดจำกัดการตรวจวัด ($S_b/S = 3$) มีค่า 0.11 และ 0.27 $\mu\text{g/L}$ สำหรับการวิเคราะห์ตะกั่วและแคดเมียมตามลำดับ วิธีนี้มีความสามารถในการทำซ้ำได้ดี ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นมีเสถียรภาพดี และประสบความสำเร็จในการตรวจวัดปริมาณตะกั่วและแคดเมียมในข้าวและผลิตภัณฑ์จากข้าว

ในปี ค.ศ. 2007 Economou และคณะ^[5] รายงานการวิเคราะห์โลหะหนักด้วยสทริปปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับระบบการวิเคราะห์ไฮบริดโฟลว์อินเจกชัน/ซีเควินเซียลอินเจกชัน (hybrid flow-injection/sequential-injection analysis, FIA/SIA) ซึ่งเป็นระบบอัตโนมัติ ทำให้การวิเคราะห์ทำได้ง่าย ค่าใช้จ่ายน้อย รวดเร็ว และประหยัดสาร ขั้วไฟฟ้าใช้งานคือขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัท สามารถนำวิธีที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์แคดเมียมและตะกั่วได้โดยขีดจำกัดการตรวจวัดมีค่า 2 และ 1 $\mu\text{g/L}$ ตามลำดับ และ RSD เป็น 5.3% และ 4.7% ตามลำดับ จากการทดลองสรุปได้ว่า

ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัทสามารถใช้ได้ดีกับเครื่องตรวจวัดแบบไหลผ่านสำหรับการวิเคราะห์ด้วยสทริปปิง โวลแทมเมตรี และเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่ใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัทแทนขั้วไฟฟ้าปรอทซึ่งเป็นพิษ

ในปี ค.ศ. 2012 Neodo^[6] และคณะ รายงานการวิเคราะห์นิกเกิลด้วยดิฟเฟอเรนเชียลสแควร์แวนดิทโวลแทมเมตรี ขั้วไฟฟ้าใช้งานคือ ขั้วไฟฟ้าโบรอนโดปโดมอนด์ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์นิกเกิลได้ในสภาวะที่เป็นกรด โดยการวัดสามารถทำได้ในช่วง pH 8-4 ซีดจำกัดการตรวจวัดมีค่า 26.1 μM งานวิจัยนี้เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่ใช้ขั้วไฟฟ้าโบรอนโดปโดมอนด์แทนขั้วไฟฟ้าปรอทซึ่งเป็นพิษ สมการที่เกี่ยวข้องคือ



หลังจากโลหะนิกเกิลที่เกาะติดอยู่ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าถูก strip กลายเป็น Ni(II) แล้วไฮดรอกไซด์จะเข้าไปทำปฏิกิริยากับ Ni(II) เกิดเป็น Ni(OH)₂ ซึ่งมีลักษณะเป็นชั้นบาง ๆ เคลือบที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า จากนั้นจะกลายเป็น NiOOH ซึ่งนิกเกิลในสารเชิงซ้อนนี้คือ Ni(III) ทำให้สามารถตรวจวัดอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาได้

ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะพัฒนาวิธีวิเคราะห์หาปริมาณนิกเกิลด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน และได้นำเทคนิคการวิเคราะห์ซีเควินเซียลอินเจกชันมาใช้เพื่อทำให้ระบบการวิเคราะห์เป็นระบบอัตโนมัติควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ จึงทำให้การขนส่งตัวอย่างมีความเที่ยงสูง ประหยัดสารเคมี ลดของเสียอันตราย สะดวก รวดเร็ว และปลอดภัยต่อผู้วิเคราะห์เนื่องจากไม่ต้องสัมผัสกับสารเคมีอันตรายมากนัก

บทที่ 2

ทฤษฎี

เคมีไฟฟ้าเป็นศาสตร์แขนงหนึ่งของวิชาเคมีที่ศึกษาการถ่ายโอนประจุ (charge transfer) ระหว่างสารละลายกับผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างไฟฟ้ากับการเปลี่ยนแปลงทางเคมี หลักการดังกล่าวนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในทางเคมี เช่น การศึกษากลไกและจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ และที่สำคัญคือการใช้เคมีไฟฟ้าในทางเคมีวิเคราะห์ ซึ่งแตกต่างจากเคมีวิเคราะห์วิธีอื่น คือสามารถใช้วิธีการทางเคมีไฟฟ้าในการควบคุมทิศทางการเกิดปฏิกิริยาเคมีได้

2.1 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า

เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าเป็นการนำหลักการทางเคมีไฟฟ้ามาประยุกต์ใช้ในคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์ โดยอาศัยการตอบสนองทางไฟฟ้าของสารตัวอย่างอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารนั้น เทคนิคนี้มีข้อดีกว่าวิธีวิเคราะห์อื่น ๆ คือ สามารถใช้วิธีการทางไฟฟ้าควบคุมขอบข่ายและทิศทางของการเกิดปฏิกิริยาเคมีได้

เซลล์ไฟฟ้าเคมี คือวงจรไฟฟ้าที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า (electrode) สองขั้วจมอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ขั้วไฟฟ้าขั้วหนึ่งทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน เรียกว่า ขั้วแอโนด (anode) หรือครึ่งเซลล์แอโนดิก (anodic half-cell) และอีกขั้วหนึ่งทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน เรียกว่า ขั้วแคโทด (cathode) หรือครึ่งเซลล์แคโทดิก (cathodic half-cell) ส่วนประกอบของเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั่วไปประกอบด้วย

1. สารละลายตัวอย่างหรือสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ สารตัวอย่างนั้นจะต้องอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึ่งสามารถนำไฟฟ้าได้
2. ขั้วไฟฟ้า (electrode) ทำหน้าที่เป็นขั้วที่ให้กระแสไฟฟ้าผ่านเข้าและออกจากเซลล์ไฟฟ้าเคมี โดยทั่วไปขั้วไฟฟ้าประกอบด้วยสองส่วน คือตัวนำไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ (electronic conductor)

ได้แก่ ขั้วโลหะนำไฟฟ้า และตัวนำไฟฟ้าอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte conductor) ได้แก่ สารละลายอิเล็กโทรไลต์

3. อุปกรณ์ตรวจวัดสัญญาณไฟฟ้า อาจเป็นการตรวจวัดศักย์ไฟฟ้า หรือกระแสไฟฟ้า

เซลล์ไฟฟ้าเคมี มี 2 ชนิด คือ

1. เซลล์กัลวานิก (galvanic cell) คือ เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่เปลี่ยนปฏิกิริยาเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เอง กระแสที่เกิดขึ้นเป็นผลจากปฏิกิริยารีดอกซ์ และคงมีอยู่ตลอดเวลาที่องค์ประกอบทั้งหมดยังคงมีอยู่

2. เซลล์อิเล็กโทรไลต์ (electrolyte cell) คือ เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ เมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าหรือกระแสไฟฟ้าจากภายนอก

เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า แบ่งเป็น 2 เทคนิคหลัก คือ

1. โพลเทนซิอเมตรี (potentiometry) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีเชิงไฟฟ้าวิธีหนึ่งที่น่ามาประยุกต์ใช้สำหรับการทำปริมาณวิเคราะห์ ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายตัวอย่างภายใต้เงื่อนไขที่ไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่าน ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในเซลล์เคมีไฟฟ้าเป็นผลที่เกิดขึ้น เนื่องมาจากการปรับตัวเข้าสู่สภาวะสมดุลของปฏิกิริยาเคมี เซลล์เคมีไฟฟ้าของเทคนิคโพลเทนซิอเมตรีจัดเป็นเซลล์กัลวานิก ซึ่งปฏิกิริยาทางเคมีสามารถเกิดขึ้นได้เองที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า เซลล์เคมีไฟฟ้าประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าแอโนดต่ออยู่กับขั้วลบ และขั้วไฟฟ้าแคโทดเป็นขั้วบวก ค่าความต่างศักย์เกิดขึ้นระหว่างขั้วแอโนดและขั้วแคโทด เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าเซลล์ (E_{cell}) ซึ่งในสภาวะมาตรฐานสมการแสดงค่าศักย์ไฟฟ้าเซลล์ คือ

$$E_{cell} = E_{cathode} - E_{anode} + E_j$$

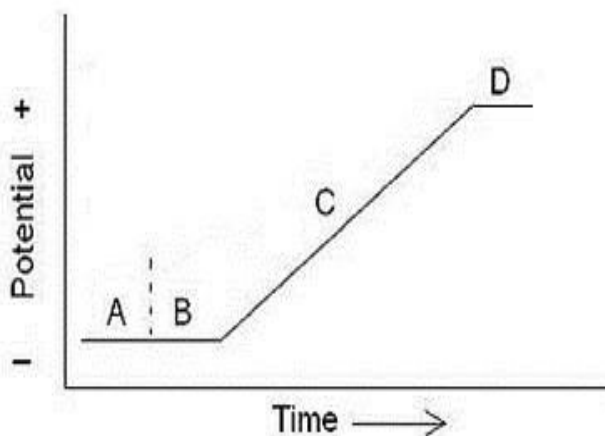
2. โวลแทมเมตรี (voltammetry) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีที่ต้องให้ศักย์ไฟฟ้าที่คงที่เข้าไปในวงจรและวัดกระแสที่เกิดขึ้น เซลล์เคมีไฟฟ้าของเทคนิคโวลแทมเมตรีจัดเป็นเซลล์อิเล็กโทรไลต์ สำหรับขั้วไฟฟ้าที่ใช้สำหรับเทคนิคนี้จะต่างจากเทคนิคโพลเทนซิอเมตรีคือมีการใช้ขั้วไฟฟ้าช่วย (auxiliary electrode) เช่น ขั้วไฟฟ้าช่วยแพลตินัม (platinum wire auxiliary electrode) นอกจากนี้ ขั้วไฟฟ้าใช้งานสำหรับเทคนิคนี้มักเป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาค (microelectrode) ทั้งนี้เพื่อให้เกิดโพลาริเซชันที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน เทคนิคที่สำคัญสำหรับการวิเคราะห์โดยโวลแทมเมตรี ได้แก่ โพลาริกราฟี แอมเพอโรเมตรี พัลส์โวลแทมเมตรี สหรีบึงโวลแทมเมตรี

2.2 โวลแทมเมตรี

โวลแทมเมตรีเป็นวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า ข้อมูลของการวิเคราะห์ที่ได้จากการวัดกระแส ณ ศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับวงจรภายใต้สภาวะการทดลองที่เกิดโพลาริเซชันที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าต้องมีขนาดเล็ก มีผิวสัมผัสน้อยมาก พื้นที่ไม่กี่ตารางมิลลิเมตร โวลแทมเมตรีเกี่ยวข้องกับการให้ศักย์ไฟฟ้าที่ควบคุมได้จากวงจรภายนอกแก่ขั้วไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมี ศักย์ไฟฟ้านี้ทำให้ขั้วไฟฟ้าใช้งานมีศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งจะทำการบางชนิดที่อยู่ในสารละลายรอบขั้วไฟฟ้าใช้งานสามารถเกิดปฏิกิริยาถ่ายเทอิเล็กตรอน (electron transfer reaction) บนผิวของขั้วไฟฟ้าได้ นั่นคือ มีการให้หรือรับอิเล็กตรอนที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลผ่าน กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนี้จะถูกตรวจวัดโดยวงจรภายนอก ซึ่งค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้สัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารที่เกิดปฏิกิริยา

2.3 สหรีปึงโวลแทมเมตรี

เทคนิคสหรีปึงโวลแทมเมตรีเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์หาปริมาณของโลหะหนัก ซึ่งเป็นที่นิยมอย่างแพร่หลายเพราะสามารถทำได้อย่างรวดเร็ว ใช้เวลาสั้น และใช้ปริมาณสารตัวอย่างน้อย เทคนิคนี้มีความไวในการวิเคราะห์สูงสุดเมื่อเทียบกับเทคนิคต่าง ๆ ในโวลแทมเมตรีปัจจุบัน ประกอบด้วยขั้นตอนที่เรียกว่า accumulation หรือ deposition ซึ่งทำให้โลหะที่เจือจางเกิดการยึดเกาะที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงาน ทำให้มีความเข้มข้นมากขึ้นซึ่งเพิ่มความไวให้การวิเคราะห์



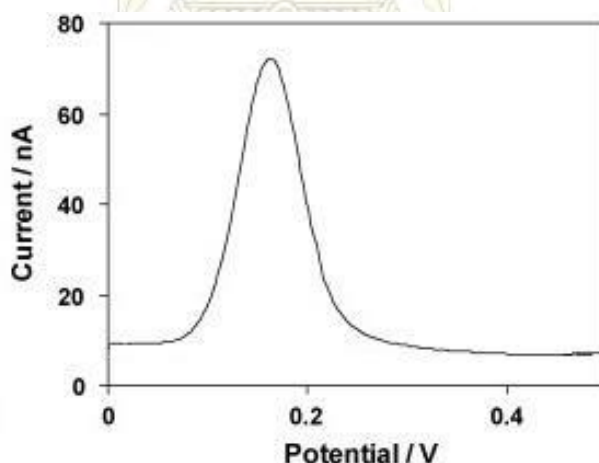
รูปที่ 2.1 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นด้วยวิธีสหรีปึงโวลแทมเมตรี (stripping voltammetry)

เทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนหลักคือ

1. ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้น ขั้นตอนนี้สารที่จะวิเคราะห์จะเข้าไปยึดเกาะที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (electrodeposition)
2. ขั้นตอนการวัด (stripping) ขั้นตอนนี้จะให้ศักย์ไฟฟ้าเพื่อทำให้สารที่เกาะอยู่ที่ผิวขั้วไฟฟ้าออกมาสู่สารละลาย

การเขียนกราฟระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ให้แกขั้วไฟฟ้า (E_{applied}) กับกระแสไฟฟ้าที่วัดได้เรียกว่า สทริปปิงโวลแทมโมแกรม การวัดความสูงของพิกทำได้หลายแบบ เช่น การวัดแบบลากเส้นตรงผ่านฐานหน้า (linear front base line) วัดแบบฐานหน้าถึงฐานหลัง (whole base line) หรือวัดแบบการลากเส้นตรงฐานหลัง (linear rear base line)

สทริปปิงโวลแทมโมแกรมที่ได้สามารถบอกถึงคุณภาพวิเคราะห์ (qualitative analysis) และปริมาณวิเคราะห์ (quantitative analysis) โดยคุณภาพวิเคราะห์สามารถดูได้จากตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าของพิกที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ส่วนปริมาณวิเคราะห์ทำได้โดยการวัดความสูงกระแสไฟฟ้าของพิก แล้วนำกระแสไฟฟ้าที่ได้ไปแปรผลเพื่อหาความเข้มข้นของสารตัวอย่าง



รูปที่ 2.2 โวลแทมโมแกรมที่ได้จากวิธีแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี

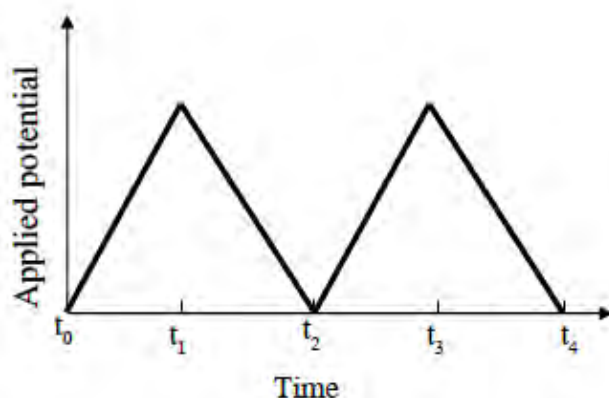
2.4 ไสคลิกโวลแทมเมตรี

ไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry) เรียกย่อ ๆ ว่า CV เป็นเทคนิคหนึ่งที่น่าสนใจกันอย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (quantitative analysis) ทางด้านสาขาเคมีและสาขา

อื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง นอกจากนี้ยังมีการนำมาศึกษาในด้านที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการรีดอกซ์ (redox process) การเกิดสารตัวกลาง (intermediates) และความคงตัวของสารผลิตภัณฑ์ เป็นต้น

รูปแบบศักย์

ไซคลิกโวลแทมเมตรีมีการให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นไซเคิลที่มีลักษณะเป็นสามเหลี่ยมไปยังขั้วไฟฟ้าที่จุ่มอยู่ในสารละลายที่อยู่นิ่งแล้ววัดกระแสที่เกิดขึ้น ศักย์ที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานจะถูกควบคุมเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าคาโลเมลอิ่มตัว (saturated calomel electrode : SCE) หรือขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (silver/silver chloride) เมื่อพล็อตกราฟระหว่างศักย์ไฟฟ้า (แกนตั้ง) และเวลาเมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปในเซลล์ (แกนนอน) เมื่อเวลาผ่านไปศักย์ที่ให้จะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เรียกศักย์ไฟฟ้านี้ว่า การสแกนไปข้างหน้า (forward scan) เมื่อสแกนไปถึงจุดหนึ่งที่กำหนดไว้ แล้วศักย์ไฟฟ้าก็จะเริ่มลดลงด้วยอัตราการสแกนเท่าเดิมเรียกว่า การสแกนย้อนกลับ (reverse scan) จนกระทั่งศักย์ไฟฟ้ามีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นจะได้เป็นหนึ่งไซเคิลดังรูปที่ 2.3

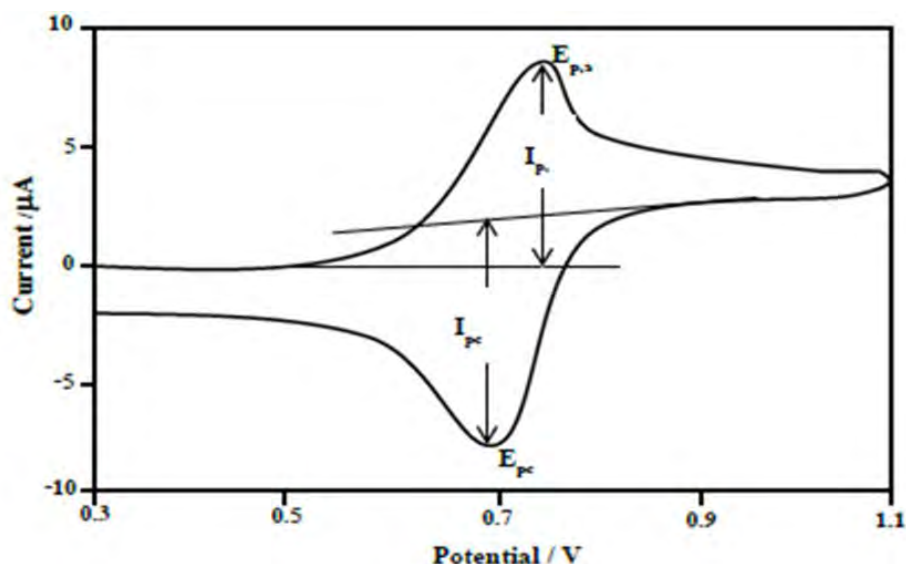


รูปที่ 2.3 รูปแบบของศักย์ไฟฟ้าที่ให้ในไซคลิกโวลแทมเมตรี

ไซคลิกโวลแทมโมแกรม

ไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่วัดได้จากกระแสที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานในระหว่างการสแกนศักย์ เมื่อนำมาพล็อตกราฟระหว่างกระแส (แกนตั้ง) กับศักย์ไฟฟ้า (แกนนอน) จะได้ดังรูปที่ 2.4 เมื่อพิจารณาพิกัดด้านบนจากจุดยอดของพิกัดเส้นมาตัดแกนศักย์จะได้ตำแหน่งศักย์ของพิกแอโนดิก (anodic peak potential) ซึ่งมีค่าเป็นบวก ในทำนองเดียวกัน พิกัดด้านล่างจากจุดยอดของพิกัดเส้นมาตัดแกนศักย์จะได้ตำแหน่งศักย์ของพิกแคโทดิก (cathodic peak potential) ส่วนความสูงของพิก

ด้านบนคือกระแสของพีคแอโนดิก (anodic peak current) และความสูงของพีคด้านล่างเป็นกระแสของพีคแคโทดิก (cathodic peak current) กระแสของพีคจะแปรผันตามความเข้มข้นของสาร และตำแหน่งศักย์ของพีคเป็นค่าเฉพาะของสารแต่ละชนิดเหมือนกับเทคนิคอื่น ๆ



รูปที่ 2.4 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม

2.5 ขั้วไฟฟ้า

ขั้วไฟฟ้าเป็นองค์ประกอบหนึ่งในครึ่งเซลล์ไฟฟ้าเคมี ทำหน้าที่เชื่อมต่อระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์และอุปกรณ์วัดสัญญาณไฟฟ้า โดยทั่วไป วงจรจำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้ว คือ แอโนดและแคโทด ขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะมีหน้าที่แตกต่างกัน ขั้วไฟฟ้าหนึ่งใช้เป็นเพียงขั้วที่ต่อให้ครบวงจร เรียกขั้วไฟฟ้านี้ว่า **ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode)** ขั้วไฟฟ้านี้ถูกต่อไว้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต้องมีสมบัติเฉพาะตัวคือ มีค่าศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอน ไม่แปรผันไปตามการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในวงจร ไม่ขึ้นกับส่วนประกอบของสารตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต้องมีส่วนประกอบคงตัวไม่เปลี่ยนแปลงง่าย เมื่อเก็บไว้และไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ การเปลี่ยนแปลงใด ๆ ในสารละลายอันเกิดผลจากการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างจะไม่มีผลต่อศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง อีกขั้วไฟฟ้าหนึ่งซึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทดของเซลล์ เรียกว่า **ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) หรือ ขั้วไฟฟ้าชี้บอก (indicating electrode)** ลักษณะเฉพาะของขั้วไฟฟ้าใช้งานคือ ต้องสามารถตอบสนองอย่างรวดเร็วและสม่ำเสมอต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนหรือ

กลุ่มไอออนของสารที่วิเคราะห์ ในบางเทคนิคจำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าต่อเข้ากับวงจร 3 ขั้ว เช่น เทคนิคโวลแทมเมตรี เรียกขั้วไฟฟ้าที่เพิ่มมานี้ว่า **ขั้วไฟฟ้าช่วย (auxiliary electrode) หรือขั้วไฟฟ้าร่วม (counter electrode)** ขั้วไฟฟ้าช่วยนี้มีหน้าที่ช่วยในการส่งผ่านอิเล็กตรอนหรือกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใช้งานโดยไม่ต้องผ่านขั้วไฟฟ้าอ้างอิงของวงจร เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่ โดยขั้วไฟฟ้าช่วยไม่มีส่วนเกี่ยวข้องหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ เกิดขึ้นในขณะเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างระหว่างการวิเคราะห์ ขั้วไฟฟ้าช่วยจึงมักมีพื้นผิวมาก ๆ เพื่อให้หน้าไฟฟ้าได้ดี ขั้วไฟฟ้าทั้งสามคือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าใช้งาน และขั้วไฟฟ้าช่วย ทำหน้าที่ในวงจรเซลล์ไฟฟ้าเคมีต่างกัน ทั้งนี้เพราะส่วนประกอบที่ใช้ในการทำขั้วไฟฟ้าไม่เหมือนกัน ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการใช้งาน

2.6 ขั้วไฟฟ้าใช้งาน

ในกลุ่มวิเคราะห์โวลแทมเมตรี ขั้วไฟฟ้าใช้งานจะแตกต่างจากการวิเคราะห์อื่น ๆ เพราะขนาดของขั้วไฟฟ้าต้องเล็ก ซึ่งมักเรียกเป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาค ทั้งนี้เพื่อให้พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าที่สัมผัสกับสารตัวอย่างมีน้อย เกิดภาวะโพลาไรเซชันตลอดเวลา ขั้วไฟฟ้าจุลภาคที่ใช้กันในทางปฏิบัติมักเป็นโลหะเฉื่อย เช่น แพลทินัม ทอง ไพลโรไลต์กราฟต์ กลาสซีคาร์บอน และปรอท รูปแบบของขั้วไฟฟ้าที่ผลิตออกสู่ท้องตลาดแตกต่างกันไปขึ้นกับชนิดของส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าที่กะทัดรัดเหมาะแก่การใช้งานวิเคราะห์ทั่วไปหรือการนำไปประยุกต์ใช้กับการวิเคราะห์อื่น ๆ เช่น ขั้วไฟฟ้าที่ส่วนประกอบอัดเป็นแผ่นแบนเล็ก ๆ อาจเป็นแพลทินัมหรือคาร์บอน โดยแผ่นที่ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้านี้ถูกฝังอยู่ในแท่งวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้า เช่น เทฟลอน และมีลวดตะกั่วเป็นตัวนำไฟฟ้าเสียบติดไว้เพื่อต่อกับวงจรของเซลล์ไฟฟ้าเคมี ปรอทสามารถนำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นได้ โดยการทำเป็นแผ่นฟิล์มเคลือบแผ่นโลหะ

ปัจจุบันนี้เทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี ถือเป็นเทคนิควิเคราะห์ที่มีประสิทธิภาพในการตรวจวิเคราะห์โลหะปริมาณน้อยมากในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม ทางคลินิก และทางอุตสาหกรรม ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่นิยมใช้กันมาแต่เดิมสำหรับวิธีวิเคราะห์ด้วยแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีนั้น ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าเคลือบฟิล์มปรอท (mercury film electrode) และขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว (hanging mercury drop electrode) ทั้งนี้เนื่องจากสมบัติของปรอทที่มีศักย์เกินตัวของไฮโดรเจนสูงมาก

ทำให้ปรอทมีขีดจำกัดศักย์ด้านลบได้ถึง -2.0 โวลต์ หรือมากกว่าตามแต่สารละลายเกลือหนุ่ที่ใช้ อย่างไรก็ตาม ปรอทมีความเป็นพิษและอันตรายสูง ผู้ใช้จึงเสี่ยงที่จะได้รับพิษของปรอทเพิ่มขึ้น ทั้งจากการใช้งาน การควบคุมจัดการ และการกำจัดของเสียจากปรอทที่เกิดขึ้น ทำให้ในบางประเทศ ห้ามใช้ปรอทโดยเด็ดขาด อีกทั้งปัจจุบันเทคนิควิธีการตรวจวิเคราะห์ก็มีทิศทางไปในลักษณะที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ทำให้เกิดการพัฒนาและค้นคว้าเพื่อหาวัสดุที่จะนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้า ทางเลือกซึ่งไม่ก่อให้เกิดพิษต่อสิ่งแวดล้อมและให้ผลการวิเคราะห์ที่แม่นยำและเที่ยง ได้แก่ ขั้วไฟฟ้า ดัดแปรเคมี (chemically modified electrode) ขั้วไฟฟ้าโบรอนโดปไดมอนด์ (boron-doped diamond electrode) และขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน (screen-printed electrode) เพื่อที่จะนำมาใช้แทนขั้วไฟฟ้าปรอทในเทคนิควิธีวิเคราะห์แบบสทริปปิง และเมื่อไม่นานมานี้ได้มีการพัฒนา ขั้วไฟฟ้าเคลือบฟิล์มบิสมัทบางสะสมอยู่บนคาร์บอนซึบสเทรต โดยขั้วไฟฟ้าเคลือบฟิล์มบิสมัทนี้มี ประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ในเทคนิคแอนดิกสทริปปิงโวลเทมเมตรีที่เทียบเคียงได้กับขั้วไฟฟ้า เคลือบฟิล์มปรอท เนื่องจากบิสมัทสามารถเกิดเป็นโลหะผสม (alloy) กับโลหะชนิดต่าง ๆ ได้ เหมือนกับปรอทที่สามารถเกิดเป็นโลหะผสม (amalgam) กับโลหะหนักหลายชนิดได้

2.7 ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

ธาตุคาร์บอนจัดเป็นธาตุองค์ประกอบหลักของสิ่งมีชีวิต ธาตุคาร์บอนมีหลายอัญรูป แต่อัญรูปหลัก ๆ ที่ส่วนใหญ่รู้จักกันเป็นอย่างดีและถูกนำมาใช้ในชีวิตประจำวันเป็นเรื่องปกติคือ ถ่าน หรือ แกรไฟต์ และเพชร แม้จะประกอบขึ้นจากอะตอมของธาตุคาร์บอนเหมือนกัน แต่มีการจัดเรียงตัวที่ต่างกัน ส่งผลให้สมบัติของอัญรูปทั้งสองนี้แตกต่างกันด้วย

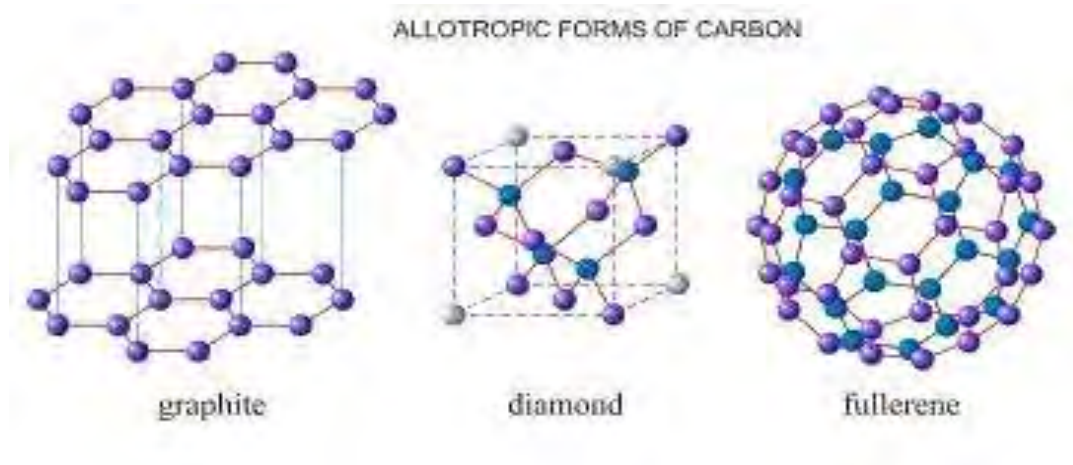
ปกติอะตอมของคาร์บอนจะสามารถเกิดพันธะได้ถึง 4 พันธะ สำหรับแกรไฟต์นั้น พันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมในชั้นเดียวกันนั้นจะเกิดพันธะแบบโคเวเลนต์ ซึ่งมีความแข็งแรงสูงและมีระยะสั้นมากคือ 142 พิโกเมตร แต่ระหว่างชั้นเชื่อมกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ซึ่งมีความอ่อนแอและมีความยาวถึง 335 พิโกเมตร ทำให้แกรไฟต์มีความเปราะมากเพราะพันธะระหว่างชั้นไม่แข็งแรง รูปทรงการสร้างพันธะในชั้นเดียวกันเป็นแบบ hexagonal

สมบัติของแกรไฟต์คือ มีความสามารถในการนำไฟฟ้าตามแนวระนาบของชั้นเนื่องจากมี อิเล็กตรอนอิสระที่ไม่เกิดพันธะ ทำให้สามารถนำไฟฟ้าได้ ความแข็งแรงของแกรไฟต์วัดตามค่าของโมดูลัส

(Mohs scale) อยู่ที่ระดับ 1-2 แกรไฟต์หลอมเหลวที่อุณหภูมิ 3652-3697 องศาเซลเซียส และจุดเดือดที่อุณหภูมิ 4200 องศาเซลเซียส แกรไฟต์จัดเป็นฉนวนกันความร้อนได้ดี มีความหนาแน่น 2.27 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

เพชรเป็นอีกรูปหนึ่งของคาร์บอนและเป็นผลึกโคเวเลนต์ในโครงสร้างของเพชร คาร์บอนแต่ละอะตอมใช้เวเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมดสร้างพันธะโคเวเลนต์กับอะตอมอีก 4 อะตอมที่อยู่ล้อมรอบ เพชรจึงไม่นำไฟฟ้า มีความยาวพันธะ C-C 154 พิโกเมตร การจัดอะตอมในผลึกเพชรคล้ายตาข่ายโยกันทั้ง 3 มิติ เป็นผลให้อะตอมของคาร์บอนยึดกันไว้นาน เพชรจึงมีความแข็งสูงที่สุด มีจุดหลอมเหลวสูงถึง 3550 °C และมีจุดเดือดสูงมากถึง 4830 °C

ฟูลเลอร์ีน (Fullerene) เป็นอีกรูปหนึ่งของคาร์บอนที่เพิ่งค้นพบโดยตั้งชื่อตาม บักมินสเตอร์ ฟูลเลอร์ (Buckminster Fuller) ฟูลเลอร์ีนประกอบด้วยโมเลกุลของธาตุคาร์บอนทั้งหมด โดยมีรูปทรงเป็นทรงกลมกลวง ทรงรี หรือท่อ ฟูลเลอร์ีนทรงกลมนั้นบางครั้งก็เรียกว่า "บั๊กกี้บอล" (buckyballs) รูป C₆₀ นั้นมักจะถูกเปรียบเทียบกับลูกฟุตบอลสีขาวดำ สำหรับฟูลเลอร์ีนทรงกระบอกนั้น เรียกว่า "บั๊กกี้ทิว" หรือ "คาร์บอนนาโนทิว" ฟูลเลอร์ีนนั้นมีโครงสร้างคล้ายกับแกรไฟต์ ซึ่งประกอบด้วยแผ่นวงแหวนหกเหลี่ยม แต่มีวงแหวนห้าเหลี่ยม (หรือบางครั้งก็เป็นวงแหวนเจ็ดเหลี่ยม) ซึ่งกันมิให้แผ่นวงแหวนนั้นกลายเป็นแผ่นเรียบ

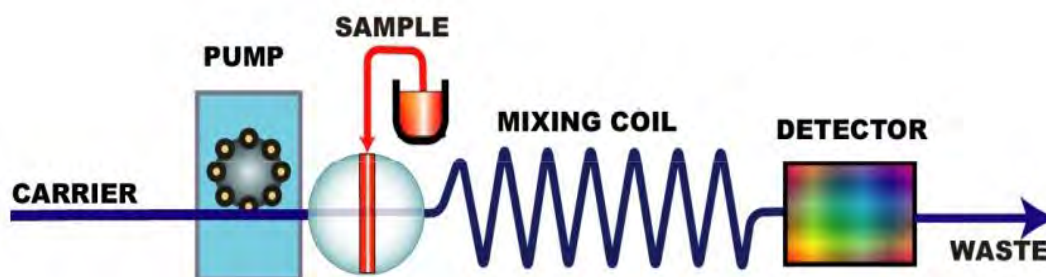


รูปที่ 2.5 โครงสร้างของคาร์บอนลักษณะต่าง ๆ

2.8 การวิเคราะห์แบบโพลว์อินเจกชัน

การวิเคราะห์แบบโพลว์อินเจกชันนั้น เริ่มต้นจากแนวคิดการฉีดสารตัวอย่างเข้าไปในกระแสไหลของเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography) โดยนักวิทยาศาสตร์รางวัลโนเบล James และ Martin แล้วจึงพัฒนาเป็นการวิเคราะห์แบบไม่ต่อเนื่อง (batch method) โดยพองอากาศ ที่คั่นอยู่เปรียบได้กับผนังของปีกเกอร์ ดังนั้นจึงเปรียบเสมือนปีกเกอร์หลาย ๆ ใบ ที่บรรจุสารต่าง ๆ อยู่ในท่อ ปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ จะต้องเกิดได้อย่างสมบูรณ์ในปีกเกอร์ แล้วจึงตรวจวัดจากเทคนิคดังกล่าวนี้ เมื่อการแยกพองอากาศออกไปจึงกลายเป็นระบบการวิเคราะห์แบบโพลว์อินเจกชัน การวิเคราะห์แบบโพลว์อินเจกชัน เริ่มต้นเมื่อ พ.ศ. 1974 โดย Ruzicka และ Hansen นักวิทยาศาสตร์ชาวเดนมาร์ก ซึ่งเป็นผู้ที่ให้ชื่อเทคนิคนี้ว่า Flow injection analysis หรือ FIA ทั้งนี้ Ruzicka มีความเห็นว่าโพลว์อินเจกชันนั้นคล้ายคลึงกับเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลว (liquid chromatography) มากกว่าแก๊สโครมาโทกราฟี

FIA เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีง่าย ๆ ซึ่งอาศัยหลักการฉีดสารละลายตัวอย่างปริมาณน้อย ๆ ในระดับไมโครลิตรเข้าสู่กระแสตัวพาซึ่งอาจเป็นรีเอเจนต์ ตัวทำละลาย หรือสารละลายบัฟเฟอร์ ซึ่งไหลอย่างต่อเนื่องภายในระบบท่อ (ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็ก) ด้วยอัตราการไหลที่เหมาะสมและคงที่ การพาสารเหล่านี้เข้าสู่ระบบจะอาศัยปั๊ม (peristaltic pump) สารตัวอย่างกับรีเอเจนต์จะทำปฏิกิริยาเคมีกันที่ mixing coil แล้วไหลเข้าสู่ flow cell ของเครื่องตรวจวัด (detector) ชนิดใด ๆ ซึ่งเป็นเครื่องมือพื้นฐานที่มีอยู่ในห้องปฏิบัติการ

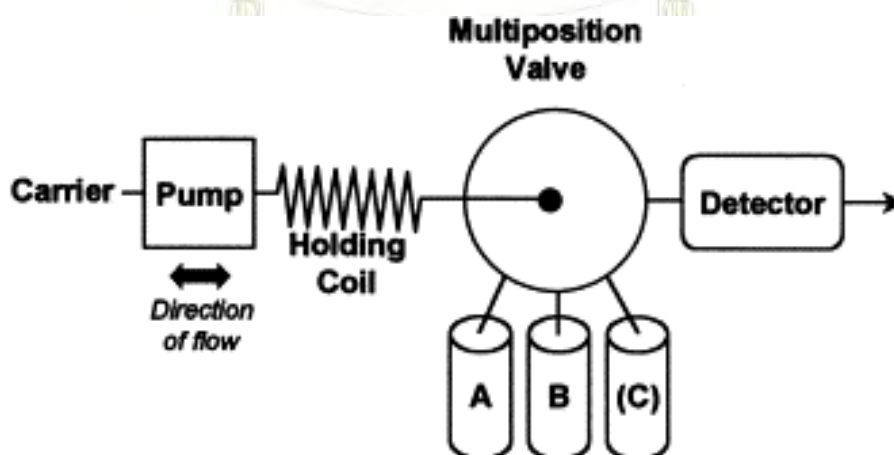


รูปที่ 2.6 ระบบการวิเคราะห์แบบโพลว์อินเจกชัน (flow injection analysis, FIA)

2.9 การวิเคราะห์แบบซีเควินเซียลอินเจ็กชัน

การวิเคราะห์แบบซีเควินเซียลอินเจ็กชัน (sequential injection analysis, SIA) เป็นวิธีการใหม่เพื่อใช้เป็นเครื่องมือสำหรับการขนถ่ายตัวอย่างและเตรียมตัวอย่างขั้นต้นก่อนการวิเคราะห์แบบออนไลน์ เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์บนพื้นฐานของการไหล (flow-based analysis) โดยจะมีลักษณะเด่นที่พัฒนาเพิ่มจาก FIA เพื่อปรับปรุงระบบให้ดีขึ้นและสามารถใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น กล่าวคือเทคนิค SIA จะมีการไหลของกระแสในทิศทางที่ไม่ต่อเนื่องกัน (bi-direction discontinuous flow) การใช้เทคนิค SIA ช่วยให้การปฏิบัติงานง่ายขึ้นเพราะทำงานเป็นระบบอัตโนมัติควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ จึงเหมาะสำหรับตัวอย่างที่ต้องทำหลายขั้นตอน ข้อดีของ SIA คือมีความเที่ยง เครื่องมือมีขนาดเล็ก ทำงานได้สะดวก รวดเร็ว และลดค่าใช้จ่าย ประหยัดการใช้สารเคมี ไม่ต้องใช้แรงงานในการเตรียมตัวอย่าง เหมาะสมกับการใช้แยกสารและทำให้สารละลายมีความเข้มข้นสูงขึ้น อีกทั้งยังสามารถกำหนดการทำงานของสารตัวอย่างได้หลากหลาย

เทคนิคนี้มีผู้ใช้กันมากในการวิเคราะห์ในสาขาวิชาต่าง ๆ เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ให้ความแม่นยำและความเที่ยงสูง ให้ข้อมูลที่เชื่อถือได้ ประหยัดต้นทุน ใช้สารเคมีในปริมาณน้อยสามารถทำให้เป็นอัตโนมัติได้ง่าย สะดวกในการวิเคราะห์ตัวอย่างจำนวนมากแบบต่อเนื่อง สามารถปรับปรุงและพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ได้ด้วยตนเอง โดยสามารถสร้างระบบการวิเคราะห์แบบซีเควินเซียลอินเจ็กชันได้เองด้วยวัสดุที่หาได้ง่ายและมีราคาถูก



รูปที่ 2.7 ระบบการวิเคราะห์แบบซีเควินเซียลอินเจ็กชัน (sequential injection analysis, SIA)

นับตั้งแต่ Ruzicka และ Hansen ได้เสนอเทคนิคโฟลว์อินเจกชันก็ได้มีรายงานวิจัยที่ใช้เทคนิคนี้เป็นจำนวนมากในวารสารวิชาการทางเคมีวิเคราะห์ หลังจากนั้น Ruzicka และ Marshall ได้เสนอเทคนิควิเคราะห์โฟลว์อินเจกชันรุ่นที่ 2 และ 3 ซึ่งรู้จักกันในชื่อของเทคนิคการวิเคราะห์แบบซีควีนเชียลอินเจกชัน (sequential injection analysis, SIA ค.ศ. 1990) และแลปออนวาล์ว (lab-on-valve, LOV ค.ศ. 2000) ในระหว่างนี้กลุ่มงานของ Cerda ได้เสนอเทคนิคการวิเคราะห์แบบมัลติซินริ่งโฟลว์อินเจกชัน (multisyringe flow injection analysis) นอกจากนี้นักเคมีจากประเทศตะวันออกไกล เช่น ญี่ปุ่นและไทย ก็ได้พัฒนาและนำเสนอเทคนิคอื่น ๆ ที่อาศัยการไหลเช่นเดียวกัน ในปี 2001 Itabashi ได้เสนอเทคนิคการวิเคราะห์แบบออลอินเจกชัน (all injection analysis) และในปี ค.ศ. 2004 กรุดพันธ์และคณะ จากมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ได้เสนอเทคนิคแลปแอทวาล์ว (lab-at-valve) ซึ่งเทคนิคดังกล่าวเหล่านี้ล้วนแล้วแต่ใช้อินเจกชันวาล์ว (injection valve) หรือซีเล็กชันวาล์ว (selection valve) ถึงแม้จะมีรายงานการนำของเหลวเข้าสู่ระบบวิเคราะห์แบบการไหลด้วยวิธีไฮดรอดนามิกมาบ้างแล้วก็ตาม แต่วิธีนี้ไม่ได้รับความนิยมมากนัก แต่นิยมใช้อินเจกชันวาล์วหรือซีเล็กชันวาล์วมากกว่า เนื่องจากการใช้วาล์วมีความเที่ยงมากกว่า

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่อง PalmSens potentiostat (Palm Instruments BV, The Netherlands)
2. Thin-layer cross flow cell (Bioanalytical Systems, Japan)
3. ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน (screen-print carbon electrode)
4. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode)
5. Faraday cage
6. ระบบซีเควินเซียลอินเจ็กชัน MGC Auto-Pret MP-014S (MGC, Japan) ประกอบด้วย
 - 6.1 Syringe pump (Hamilton, USA)
 - 6.2 8-port Selection valve พร้อมโมดูลควบคุม (Hamilton, USA)
 - 6.3 PTFE tubing
7. คอมพิวเตอร์ พร้อมโปรแกรม PSTrace สำหรับควบคุมเครื่อง potentiostat และโปรแกรม MGC LMPPro ver. 2.5 สำหรับควบคุมระบบซีเควินเซียลอินเจ็กชัน
8. เครื่องชั่งไฟฟ้าละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง (AT 200, Mettler Toledo, Thailand)
9. ไมโครปิเปตขนาดต่าง ๆ (Eppendorf, Germany)

3.2 สารเคมี

1. Nickel sulfate hexahydrate, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germany)
2. Sodium chloride (Carlo Erba, France)
3. Sodium hydroxide (Merck, Germany)
4. Hydrochloric acid, fuming 37% w/w (Merck, Germany)
5. น้ำบริสุทธิ์ ความต้านทาน $\geq 18.3 \text{ M } \Omega\text{cm}^{-1}$ จาก Milli-Q Ultrapure Water Purification Systems (Millipore, USA)

3.3 การเตรียมสารละลาย

1. สารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ความเข้มข้น 0.6 โมลาร์

ชั่งโซเดียมคลอไรด์ ($m_w = 58.44 \text{ g/mol}$) น้ำหนัก 34.8 กรัม ใส่ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำบริสุทธิ์

2. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 โมลาร์

ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ ($m_w = 40.0 \text{ g/mol}$) น้ำหนัก 20.00 กรัม ใส่ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำบริสุทธิ์

3. สารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 1 โมลาร์

ตวงสารละลายกรดไฮโดรคลอริกจากสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (ความหนาแน่น 37% โดยมวล) 41.5 มิลลิลิตร ใส่ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำบริสุทธิ์

4. สารละลายมาตรฐาน Nickel(II) ความเข้มข้น 100 มิลลิโมลาร์

ชั่งสารมาตรฐานนิกเกิลไนเทรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $m_w = 290.79 \text{ g/mol}$) 2.91 กรัม ใส่ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.6 โมลาร์

5. สารละลายมาตรฐาน Nickel(II) ความเข้มข้นต่าง ๆ

ปิเปตสารละลายมาตรฐาน Nickel(II) ใส่ในขวดกำหนดปริมาตร แล้วปรับปริมาตรด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.6 โมลาร์ ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน Nickel(II) ที่เตรียม ปริมาตรของสารละลายมาตรฐาน Nickel(II) ที่ใช้ และปริมาตรรวมของสารละลายที่เตรียม แสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน Nickel(II) ความเข้มข้นต่าง ๆ

ความเข้มข้นของ สารละลายมาตรฐาน Ni(II) ที่เตรียม (μM)	ปริมาตรสารละลายมาตรฐาน Ni(II) ที่ใช้ (μL)			ปริมาตรรวมของ สารละลายที่ เตรียม (mL)
	100 mM	300 μM	30 μM	
300	300	-	-	100
30	30	-	-	100
20	-	1667	-	25
10	-	833	-	25
5	-	-	4167	25
1	-	-	833	25

3.4 การสร้างขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

3.4.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. บล็อกสกรีนแม่แบบ
2. แผ่นยางปาด
3. แผ่นพลาสติกพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC)
4. เตอบ

3.4.2 สารเคมี

1. หมึกซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Acheson, USA)
2. หมึกคาร์บอน (carbon ink); (Acheson, USA)
3. 2-butoxyethyl acetate, 99% (Sigma-Aldrich, Germany)
4. diethyleneglycol monobutyl ether, 99% (Fluka, England)
5. acetone (Merck, Germany)
6. ethanol (Merck, Germany)

3.4.3 การพิมพ์สกรีนขั้วไฟฟ้า

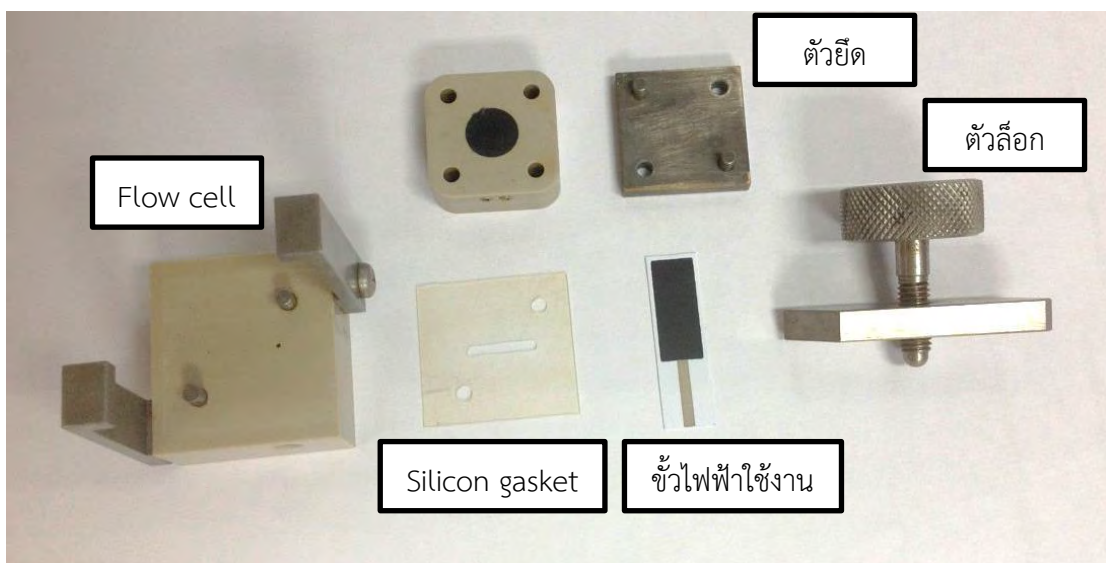
ศึกษาวิธีสร้างขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยเทคนิคการพิมพ์สกรีนมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

- 1) ตัดแผ่นพลาสติกพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) ให้ได้ขนาดตามต้องการเพื่อใช้เป็นซับสเตรต
- 2) เช็ดทำความสะอาดแผ่น PVC ที่ตัดแล้วด้วยเอทานอล
- 3) ทำความสะอาดบล็อกสกรีนแม่แบบและแผ่นยางปาดด้วยแอสีโตนนและเอทานอลตามลำดับ
- 4) วางบล็อกสกรีนแม่แบบสำหรับแถบนำไฟฟ้าลงบนแผ่นซับสเตรต PVC ตามแบบที่ตัดไว้ให้แนบสนิท
- 5) ใช้หมึกซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นหมึกพิมพ์สำหรับสร้างแถบนำไฟฟ้าโดยปาดหมึกผ่านสกรีนแม่แบบ 2-3 ครั้ง แล้วยกบล็อกสกรีนแม่แบบออก
- 6) นำแผ่นซับสเตรต PVC ที่พิมพ์หมึกแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 7) ทำความสะอาดบล็อกสกรีนแม่แบบและแผ่นยางปาดอีกครั้ง แล้วพิมพ์สกรีนตามข้อ 4)–6) โดยพิมพ์ให้ทับตำแหน่งเดิมเพื่อให้หมึกติดชัดเจนขึ้น
- 8) พิมพ์สกรีนขั้วไฟฟ้าคาร์บอนด้วยหมึกคาร์บอน โดยใช้บล็อกสกรีนแม่แบบสำหรับแถบคาร์บอน วางให้ซ้อนเหลื่อมกับแถบนำไฟฟ้าแล้วปาดหมึกคาร์บอนผ่านสกรีน นำขั้วไฟฟ้าไปอบและพิมพ์คาร์บอนซ้ำเช่นเดียวกับวิธีพิมพ์สกรีนแถบนำไฟฟ้าในข้อ 4) – 6)
- 9) เก็บรักษาขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนที่ทำเสร็จแล้วไว้ในตู้ดูดความชื้น

3.5 การเตรียมโพลีเมอร์

3.5.1 การเตรียมโพลีเมอร์สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี

อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมโพลีเมอร์สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี แสดงดังรูปที่ 3.1

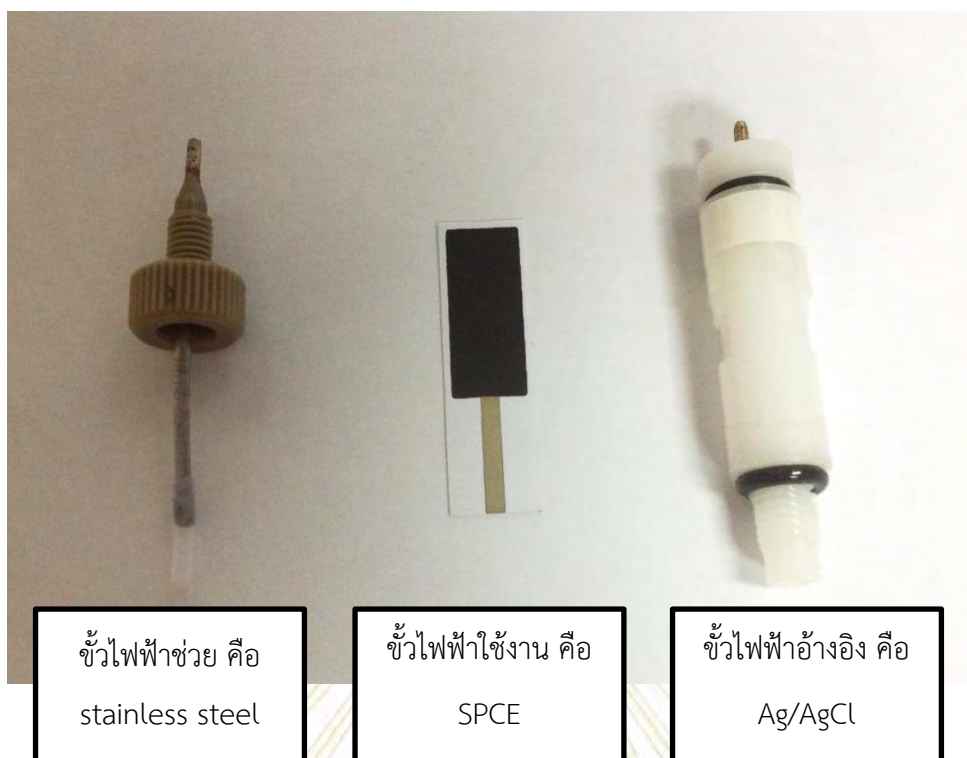


รูปที่ 3.1 (ก) อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมโพลีเมอร์เซลล์สำหรับการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี



รูปที่ 3.1 (ข) ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน (screen-printed carbon electrode, SPCE)

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ขั้วไฟฟ้าช่วย คือ
stainless steel

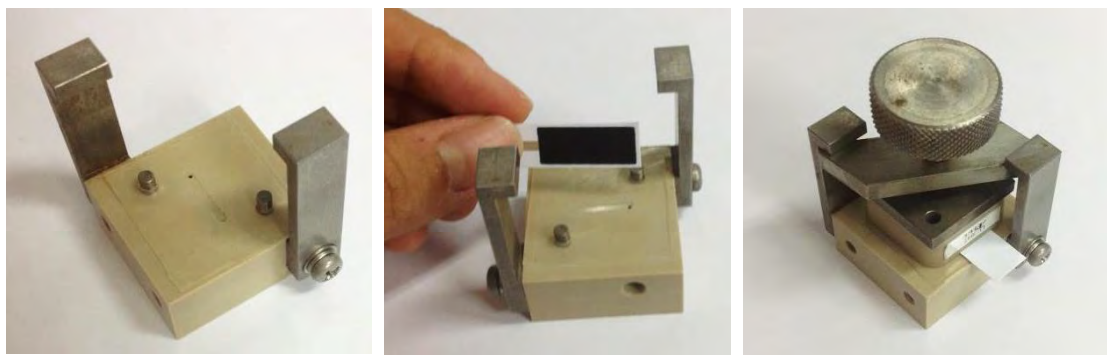
ขั้วไฟฟ้าใช้งาน คือ
SPCE

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง คือ
Ag/AgCl

รูปที่ 3.1 (ค) ขั้วไฟฟ้าทั้งสามชนิดที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี

ขั้นตอนการประกอบโพล์เซลล์สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี แสดงดังรูปที่ 3.2 ดังนี้

1. วางแผ่น silicone gasket ลงบน electrode block โดยให้ช่องว่างตรงกลางของ silicone gasket ครอบอยู่ระหว่างช่องสารเข้าและช่องสารออก
2. วางขั้วไฟฟ้าใช้งาน ปิดช่องว่างของ silicone gasket
3. วางตัวยึดและตัวล็อก เพื่อให้ขั้วไฟฟ้าใช้งานไม่ขยับเขยื้อน และป้องกันการรั่วซึมของสารละลายที่ผ่านเข้ามาในโพล์เซลล์



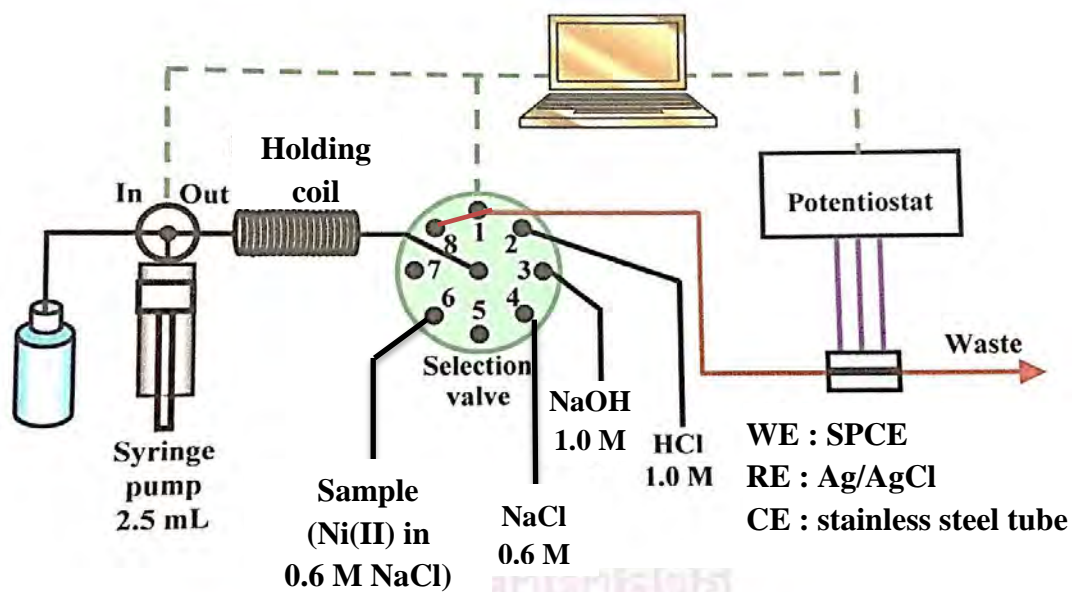
ขั้นที่ 1

ขั้นที่ 2

ขั้นที่ 3

รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการประกอบโพล์เซลล์

3.5.2 การจัดเครื่องมือสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคซีเควินเซียลอินเจกชัน



รูปที่ 3.3 แผนภาพระบบการวิเคราะห์ซีเควินเซียลอินเจกชัน (sequential injection analysis, SIA)

3.6 การให้ศักย์ไฟฟ้าและการวัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าโดยใช้เทคนิคโวลแทมเมตรี

1. เปิดเครื่อง potentiostat และเครื่องคอมพิวเตอร์ควบคุม
2. นำสายไฟของเครื่อง potentiostat สำหรับขั้วไฟฟ้าใช้งานต่อกับบริเวณที่เป็นซิลเวอร์ของขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน สายไฟของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต่อบริเวณหลอดทองแดงของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl และสายไฟสำหรับขั้วไฟฟ้าช่วยต่อกับท่อสแตนเลสสตีล ซึ่งใช้เป็นท่อนำสารออกจากโพลีเมอร์เซลล์และขั้วไฟฟ้าช่วย ดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 การเชื่อมต่อขั้วไฟฟ้าทั้งสามชนิดกับเครื่อง potentiostat

3. ตั้งค่าพารามิเตอร์ในการให้ศักย์ไฟฟ้าและวัดสัญญาณกระแสไฟฟ้า ดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 พารามิเตอร์ในการวัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าโดยใช้ไซคลิกโวลแทมเมตรี

พารามิเตอร์	การตั้งค่า
- ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (initial potential)	0.7 V
- ศักย์ไฟฟ้าสิ้นสุด (end potential)	-0.2 V
- ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น (step potential)	0.005 V
- อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า (scan rate)	0.010 V/s

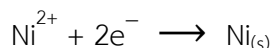
4. ทำการทดลองโดยใช้ลำดับขั้นตอน (step sequence) ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ลำดับขั้น (step sequence) สำหรับการหาปริมาณ Ni(II) ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไฮคลิกโวลแทมเมตรี

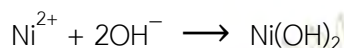
Step description	Selection valve (port no.)	Syringe pump status	Volume (μL)	Flow rate ($\mu\text{L s}^{-1}$)	Electrode potential (V)
1. Aspirate the sample (Ni(II)) in 0.6 M NaCl solution into the holding coil	6	Aspirate	2400	100	-
2. Dispense the sample solution into the flow cell	8	Dispense	2400	8	-1.5
3. Aspirate the 1.0 M NaOH solution into the holding coil	3	Aspirate	1200	100	-1.5
4. Dispense the 1.0 M NaOH solution into the flow cell	8	Dispense	1200	8	+0.7
5. Cyclic voltammetric measurement					+0.7 to -0.2
6. Aspirate the 1.0 M HCl solution into the holding coil	2	Aspirate	2400	100	-
7. Dispense the 1.0 M HCl solution into the flow cell	8	Dispense	2400	40	-

1) ทำความสะอาด holding coil โดยดูดน้ำ Milli-Q ผลักเข้าไปใน holding coil แล้วปล่อยออก จากนั้นทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าใช้งานโดยดูดสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) 1.0 M เข้าไปใน holding coil แล้วผลักเข้าไปยังโพล์เซลล์

2) ดูดสารละลาย Ni(II) ใน NaCl 0.6 M เข้าไปใน holding coil แล้วผลักเข้าไปยังโพล์เซลล์พร้อมกับให้ศักย์ไฟฟ้า -1.5 V เป็นเวลา 300 วินาที เพื่อรีดิวซ์ Ni(II) ให้เป็น Ni(s) ตกสะสมบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งาน



3) ดูดสารละลาย NaOH 1 M เข้าไปใน holding coil แล้วผลักเข้าไปยังโพล์เซลล์พร้อมกับให้ศักย์ไฟฟ้า +0.7 V เป็นเวลา 200 วินาที เพื่อออกซิไดส์ Ni ที่ตกสะสมบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งานให้เป็น Ni(OH)₂ และ NiOOH



4) วัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยใช้พารามิเตอร์ตามตารางที่ 3.2 คือ สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง +0.7 ถึง -0.2 V ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น (step potential) 0.005 V และอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า (scan rate) 0.010 V/s

5) ดูดสารละลาย HCl 1.0 M 2400 μL เข้าไปใน holding coil แล้วผลักเข้าไปยังโพล์เซลล์ เพื่อให้ Ni, Ni(OH)₂ และ NiOOH บนขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนหลุดออกจากขั้วไฟฟ้า

3.7 การศึกษาหาระดับความเข้มข้นของ Ni(II) ที่ให้โวลแทมโมแกรมได้ชัดเจน

ทำการทดลองการวิเคราะห์ Ni(II) ด้วยซีเควินเซียลอินเจกชันควบคู่กับไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) ต่าง ๆ โดยเริ่มตั้งแต่ความเข้มข้น 3 mM ใน 0.6 M NaCl แล้วลดความเข้มข้นลงเป็นลำดับ เพื่อหาช่วงความเข้มข้นที่ให้สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ชัดเจนและง่ายต่อการวิเคราะห์ที่สุด

3.8 การศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ Ni(II) ด้วยซีเควินเซียลอินเจกชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรี

3.8.1 การศึกษาอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า (scan rate) ที่เหมาะสม

ทำการทดลองวิเคราะห์ Ni(II) ในสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน 0.6 M NaCl ด้วยซีเควินเซียลอินเจกชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน เมื่อใช้อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ คือ 0.010, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100, 0.125 และ 0.130 V/s โดยการทดลอง 3 ซ้ำ วัดความสูงของสัญญาณกระแสไฟฟ้าจากไซคลิกโวลแทมโมแกรมเมื่อใช้อัตราการ

เปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าค่าต่าง ๆ หาค่าเฉลี่ย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) และเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่วัดได้กับอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า

3.8.2 การศึกษาปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่เหมาะสม

ทำการทดลองวิเคราะห์ Ni(II) ในสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน 0.6 M NaCl ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน เมื่อใช้ปริมาตรของสารละลาย NaOH ต่าง ๆ คือ 1600, 1200 และ 1000 μL โดยทำการทดลอง 3 ซ้ำ วัดความสูงของสัญญาณกระแสไฟฟ้าจากไซคลิกโวลแทมโมแกรมเมื่อใช้ปริมาตรของสารละลาย NaOH ต่าง ๆ หาค่าเฉลี่ย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) และเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่วัดได้กับปริมาตรของสารละลาย NaOH

3.8.3 การศึกษาอัตราการไหลของสารละลาย NaOH ที่เหมาะสม

ทำการทดลองวิเคราะห์ Ni(II) ในสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน 0.6 M NaCl ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน เมื่อใช้อัตราไหลของสารละลาย NaOH ต่าง ๆ คือ 8, 12, 16, 20, 24, 28 และ 32 $\mu\text{L/s}$ โดยทำการทดลอง 3 ซ้ำ วัดความสูงของสัญญาณกระแสไฟฟ้าจากไซคลิกโวลแทมโมแกรมเมื่อใช้อัตราไหลต่าง ๆ หาค่าเฉลี่ย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) และเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่วัดได้กับอัตราการไหลของสารละลาย NaOH

3.9 การทดสอบประสิทธิภาพของวิธีวิเคราะห์

3.9.1 การสร้างกราฟเทียบมาตรฐาน (calibration curve) และหาช่วงของความเป็นเส้นตรงของการตรวจวัด Ni(II)

ทำการทดลองวิเคราะห์ Ni(II) ในสารละลายมาตรฐาน Ni(II) ความเข้มข้นต่าง ๆ ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีที่ภาวะที่เหมาะสม วัดความสูงของสัญญาณกระแสไฟฟ้าจากไซ

คลิกโวลแทมโมแกรมที่ได้ สร้างกราฟเทียบมาตรฐานระหว่างความสูงของพีคกับความเข้มข้นของ Ni(II) ในสารละลาย

3.9.2 การหาขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (detection limit)

ทำการทดลองหาขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดสัญญาณของ Ni(II) โดยการวัดความสูงของสัญญาณกระแสไฟฟ้าของ Ni(II) จากสารละลายมาตรฐาน Ni(II) ความเข้มข้นต่ำที่สุดที่สามารถตรวจวัดได้ ที่อยู่ในช่วงความเป็นเส้นตรงจากการทดลอง นำมาหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน แล้วคำนวณขีดจำกัดของการตรวจวัดเป็นความเข้มข้นที่ให้สัญญาณเป็น 3 เท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (3SD/slope)

3.9.3 การหาสภาพทำซ้ำได้ของการตรวจวัด (repeatability)

จากการทดลองหาสภาพทำซ้ำได้ของการตรวจวัด Ni(II) ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยการวัดความสูงของสัญญาณกระแสไฟฟ้าของ Ni(II) จากสารละลายมาตรฐาน Ni(II) ความเข้มข้นต่ำที่สุดที่สามารถตรวจวัดได้ ที่อยู่ในช่วงความเป็นเส้นตรงจากการทดลอง นำมาหาคำนวนเบี่ยงเบนมาตรฐานและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

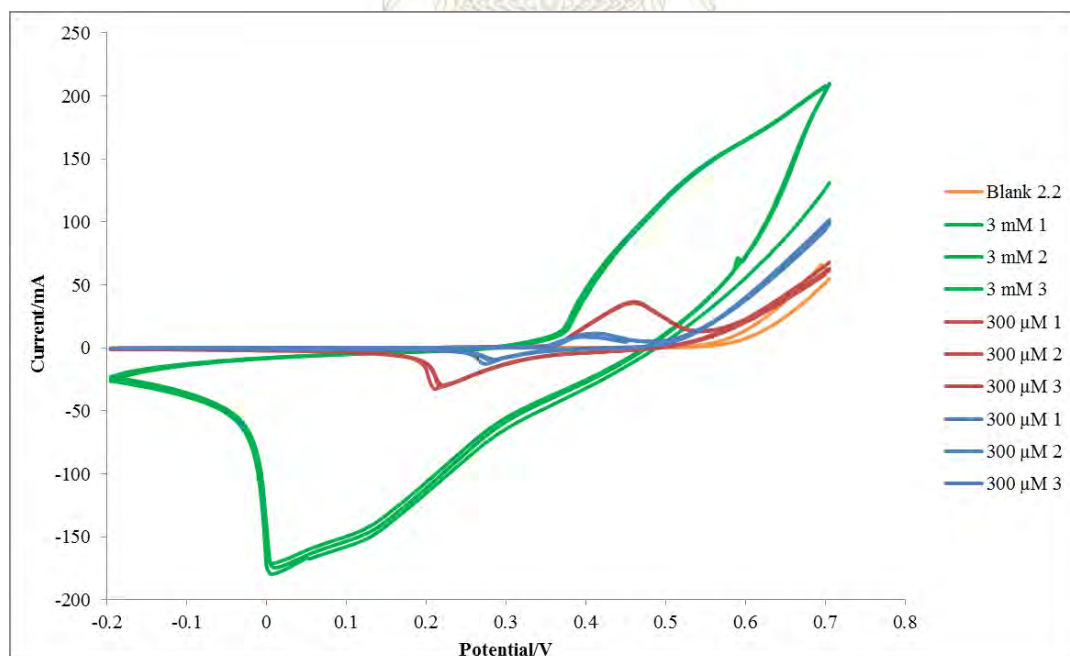
บทที่ 4

ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาวิธีวิเคราะห์ปริมาณ Ni(II) ด้วยซีเควินเซียลอินเจกชันร่วมกับเทคนิคโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ได้ทดลองหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ Ni(II) และทดสอบประสิทธิภาพของวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น

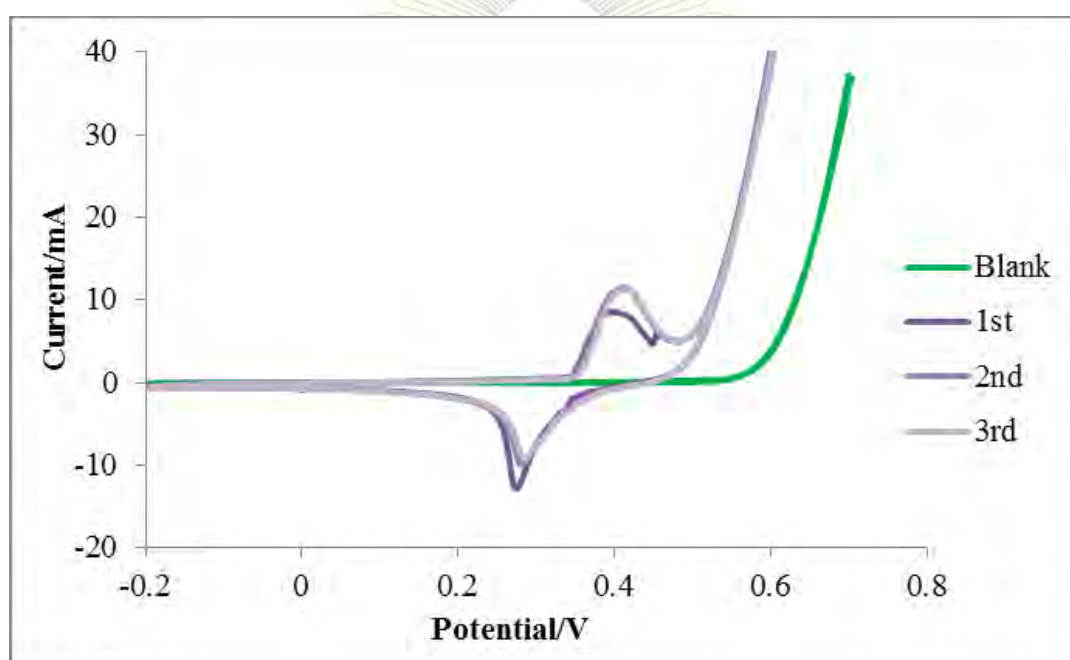
4.1 การศึกษาหาระดับความเข้มข้นของ Ni(II) ที่เหมาะสม

จากการทดลองการวิเคราะห์ Ni(II) ด้วยซีเควินเซียลอินเจกชันควบคู่กับไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน เมื่อใช้สารละลายมาตรฐาน Ni(II) ความเข้มข้น 3 mM, 300 μ M และ 30 μ M ได้ไซคลิกโวลแทมโมแกรม ดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) ความเข้มข้นต่าง ๆ ใน NaCl 0.6 M ด้วยซีเควินเซียลอินเจกชันควบคู่กับไซคลิกโวลแทมเมตรี

จากรูปที่ 4.1 จะเห็นว่า เมื่อใช้สารละลายมาตรฐาน Ni(II) ความเข้มข้นสูง คือ 3 mM สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ได้สูงมากจนไม่เป็นพีก ทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์ในเชิงปริมาณได้ ผู้ทดลองจึงค่อย ๆ ลดความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) ลง จนพบว่าที่ความเข้มข้น 30 μM เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมที่ไม่สูงจนเกินไป สามารถวิเคราะห์เชิงปริมาณได้ โวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน NaCl 0.6 M และไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ blank (สารละลาย NaCl 0.6 M) แสดงในรูปที่ 4.2



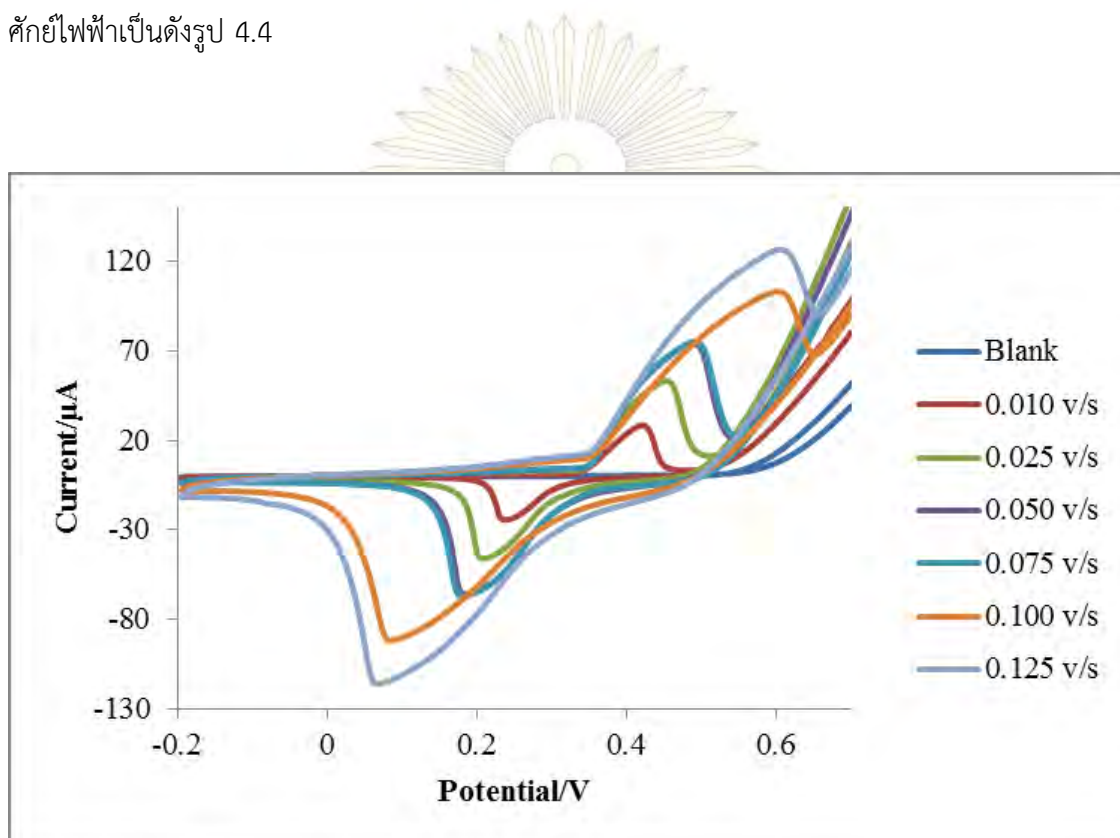
รูปที่ 4.2 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน NaCl 0.6 M ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเซียลอินเจกชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีเปรียบเทียบกับแบลงค์

4.2 ผลการศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ Ni(II) ด้วยซีเควินเซียลอินเจกชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรี

4.2.1 ผลการศึกษาอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า (scan rate) ที่เหมาะสม

จากการทดลองวิเคราะห์ Ni(II) ในสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน NaCl 0.6 M ปริมาตร 1600 μL ด้วยซีเควินเซียลอินเจกชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์

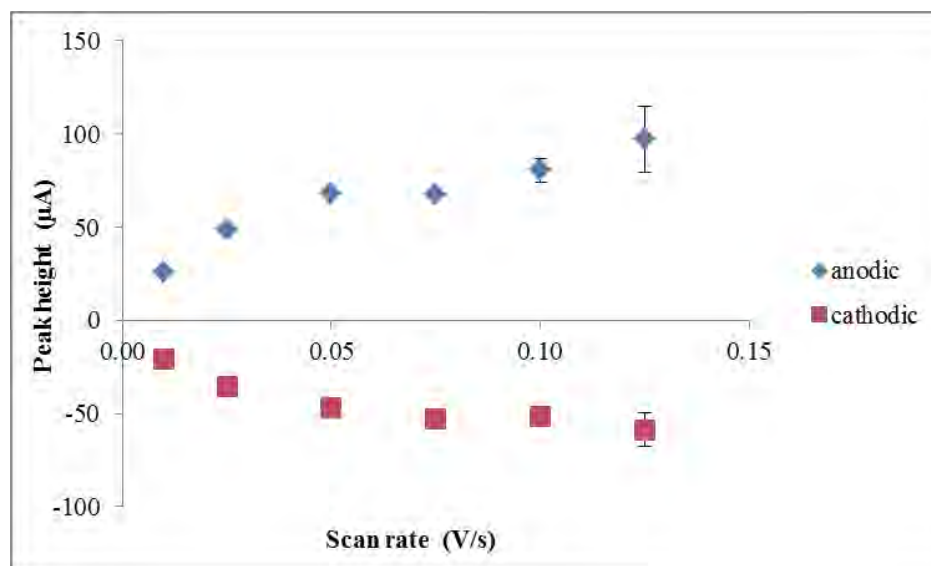
สกรีนที่อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ คือ 0.010, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100, 0.125 และ 0.130 V/s พบว่า เมื่อใช้อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 0.130 V/s สัญญาณกระแสไฟฟ้าที่ได้สูงมากจนไม่สามารถวัดความสูงของพิกัดได้ และเมื่อใช้อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าอื่นๆ ได้ผลดังรูปที่ 4.3 เมื่อวัดความสูงของสัญญาณกระแสไฟฟ้าจากโวลแทมโมแกรม หาค่าเฉลี่ย ค่า SD และค่า %RSD ได้ผลดังตารางที่ 4.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่วัดได้กับอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าเป็นดังรูป 4.4



รูปที่ 4.3 โวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 µM ใน NaCl 0.6 M ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีควีนเซียลอินเจกชัน-โวลแทมเมตรีโดยใช้สารละลาย NaOH 1600 µL และใช้อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ กัน

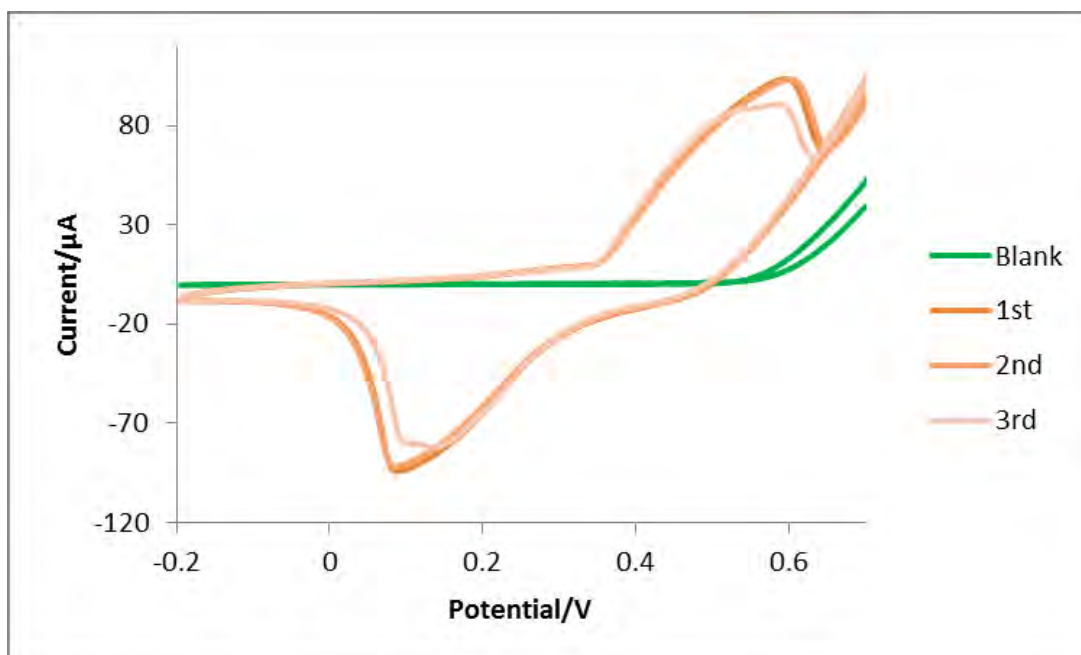
ตารางที่ 4.1 ความสูงของพีคจากโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน NaCl 0.6 M ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้สารละลาย NaOH 1600 μL และใช้อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ กัน

อัตราการเปลี่ยน ศักย์ไฟฟ้า (V/s)	สัญญาณ	ความสูงของพีค (μA)					
		1st	2 nd	3rd	ค่าเฉลี่ย	SD	%RSD
0.010	anodic	27.08	27.10	24.47	26.22	1.51	5.70
	cathodic	-20.44	-21.76	-20.87	-21.02	0.67	3.20
0.025	anodic	49.81	47.87	47.94	48.54	1.10	2.27
	cathodic	-39.58	-33.76	-32.66	-35.33	3.72	10.52
0.050	anodic	66.86	69.56	66.75	67.72	1.59	2.35
	cathodic	-43.22	-45.83	-51.93	-46.99	4.47	9.51
0.075	anodic	68.16	67.82	66.41	67.46	0.93	1.38
	cathodic	-52.32	-53.08	-54.32	-53.24	1.01	1.90
0.100	anodic	83.76	84.15	73.46	80.46	6.06	7.54
	cathodic	-53.78	-47.66	-52.84	-51.43	3.30	6.41
0.125	anodic	77.61	102.00	112.1	97.24	17.73	18.24
	cathodic	-51.18	-56.58	-68.59	-58.78	8.91	15.16



รูปที่ 4.4 ผลของอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าต่อสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเชิงอินทรีย์-ไซคลิกโวลแทมเมตรี

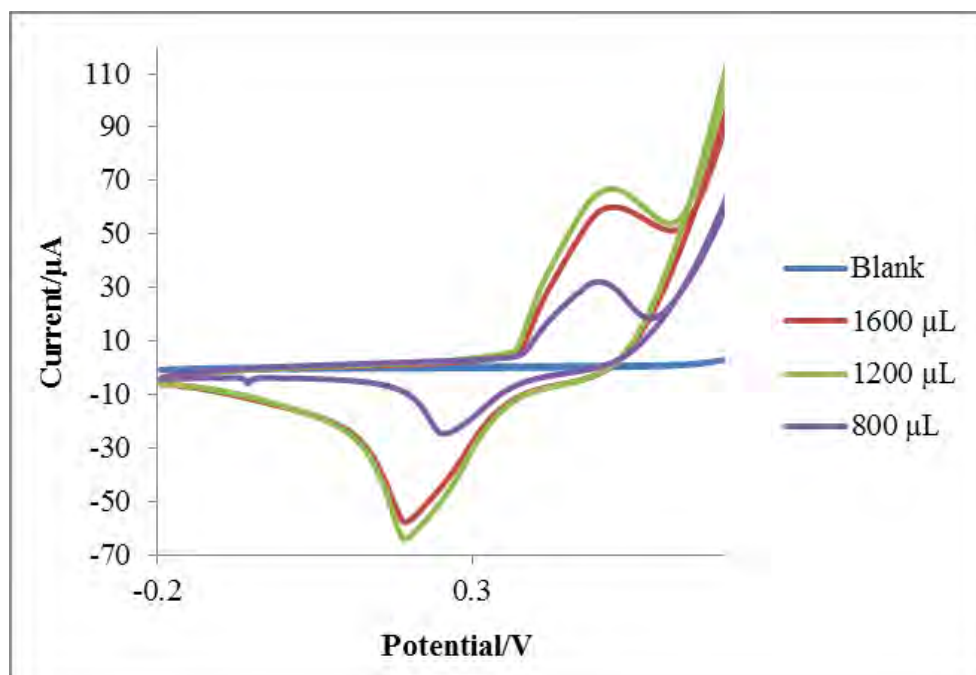
รูปที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่า เมื่ออัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น สัญญาณกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้จะสูงขึ้นเรื่อย ๆ พบว่าเมื่ออัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าสูงกว่า 0.100 V/s การวัดความสูงพีกทำได้ยาก ทำให้ %RSD สูงมาก ดังนั้นจึงเลือกอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าที่ 0.100 V/s สำหรับการทดลองต่อไปเนื่องจากมีสภาพไวและความเที่ยงสูง โวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 µM ใน NaCl 0.6 M ที่อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม (0.100 v/s) แสดงในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน NaCl 0.6 M ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเซียลอินเจกชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้สารละลาย NaOH 1600 μL และใช้อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม คือ 0.100 V/s

4.2.2 ผลการศึกษาปริมาณของสารละลาย NaOH ที่เหมาะสม

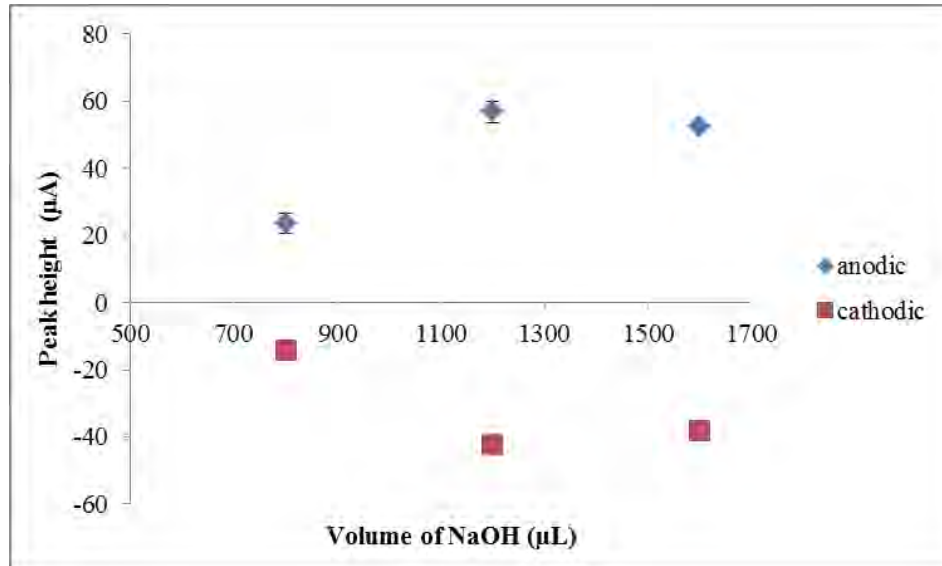
จากการทดลองวิเคราะห์ Ni(II) ในสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน NaCl 0.6 M ด้วยซีเควินเซียลอินเจกชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 0.100 V/s เมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณต่าง ๆ คือ 1600, 1200 และ 800 μL ได้ผลดังรูปที่ 4.6 วัดความสูงของสัญญาณกระแสไฟฟ้าจากโวลแทมโมแกรม หาค่าเฉลี่ย SD และ %RSD ได้ผลดังตารางที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่วัดได้กับปริมาณของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้เป็นดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.6 โพลีกราฟโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน NaCl 0.6 M ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-โพลีกราฟโวลแทมเมตรีโดยใช้อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 0.100 V/s และใช้สารละลาย NaOH ปริมาตรต่าง ๆ กัน

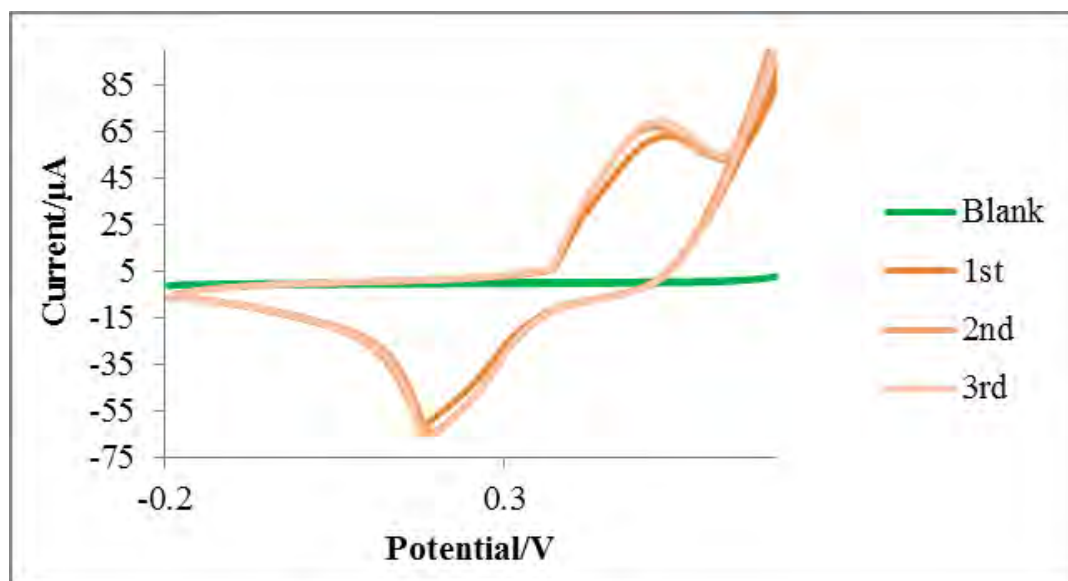
ตารางที่ 4.2 ความสูงของพีคจากโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน NaCl 0.6 M ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-โพลีกราฟโวลแทมเมตรีโดยใช้สารละลาย NaOH ปริมาตรต่าง ๆ กัน

ปริมาตรของ สารละลาย NaOH (μL)	สัญญาณ	ความสูงของพีค (μA)					
		1st	2nd	3rd	ค่าเฉลี่ย	SD	%RSD
1600	anodic	51.72	52.22	53.41	52.45	0.87	1.66
	cathodic	-37.97	-37.71	-38.99	-38.22	0.68	1.77
1200	anodic	53.69	56.54	60.07	56.77	3.20	5.63
	cathodic	-39.53	-44.92	-42.84	-42.43	2.72	6.41
800	anodic	24.46	26.34	20.29	23.70	3.10	13.07
	cathodic	-15.33	-15.94	-11.06	-14.11	2.66	18.84



รูปที่ 4.7 ผลของปริมาตรสารละลาย NaOH ต่อสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเซียลอินเจกชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรี

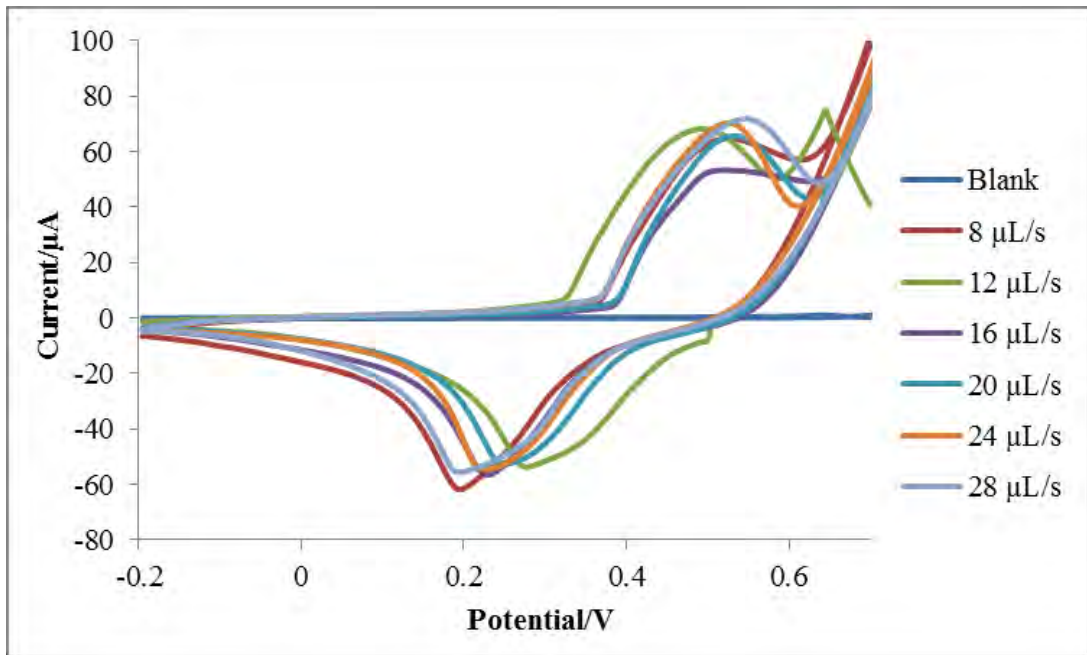
รูปที่ 4.7 แสดงให้เห็นว่า เมื่อทำการทดลองวิเคราะห์ Ni(II) โดยใช้สารละลาย NaOH ปริมาตร 1600 และ 1200 µL สัญญาณกระแสไฟฟ้าที่ได้ใกล้เคียงกัน แต่สัญญาณกระแสไฟฟ้าจะลดลงมากที่ปริมาตร 800 µL ดังนั้นปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่เหมาะสมในการทดลองคือ 1200 µL เนื่องจากให้สภาพไวสูงสุด นอกจากนี้ยังทำให้ประหยัดสารและเวลาในการวิเคราะห์อีกด้วย โวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 µM ใน NaCl 0.6 M เมื่อใช้สารละลาย NaOH ปริมาตรที่เหมาะสมแสดงในรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน NaCl 0.6 M ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 0.100 V/s และใช้สารละลาย NaOH ปริมาตรที่เหมาะสม คือ 1200 μL

4.2.3 ผลการศึกษาอัตราการไหลของสารละลาย NaOH ที่เหมาะสม

จากการทดลองวิเคราะห์ Ni(II) ในสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน NaCl 0.6 M ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน เมื่อใช้สารละลาย NaOH 1200 μL ที่อัตราการไหลต่าง ๆ คือ 8, 12, 16, 20, 24, 28 และ 32 $\mu\text{L/s}$ ได้ผลดังรูปที่ 4.9 เมื่อวัดความสูงของพีค Ni(II) จากโวลแทมโมแกรม หาค่าเฉลี่ย ค่า SD และ %RSD ได้ผลดังตารางที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่วัดได้กับอัตราการไหลของสารละลาย NaOH ที่ใช้เป็นดังรูปที่ 4.10

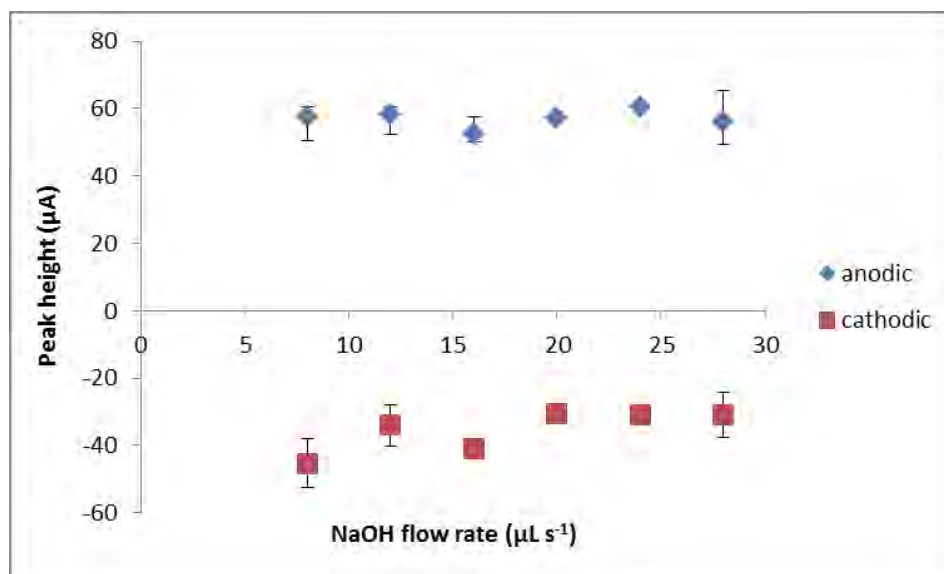


รูปที่ 4.9 โพลีเมอร์ของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน NaCl 0.6 M ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเซียมอินเจกชัน-โพลีเมอร์โดยใช้อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 0.100 V/s และใช้สารละลาย NaOH 1200 μL ที่อัตราการไหลต่าง ๆ กัน

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

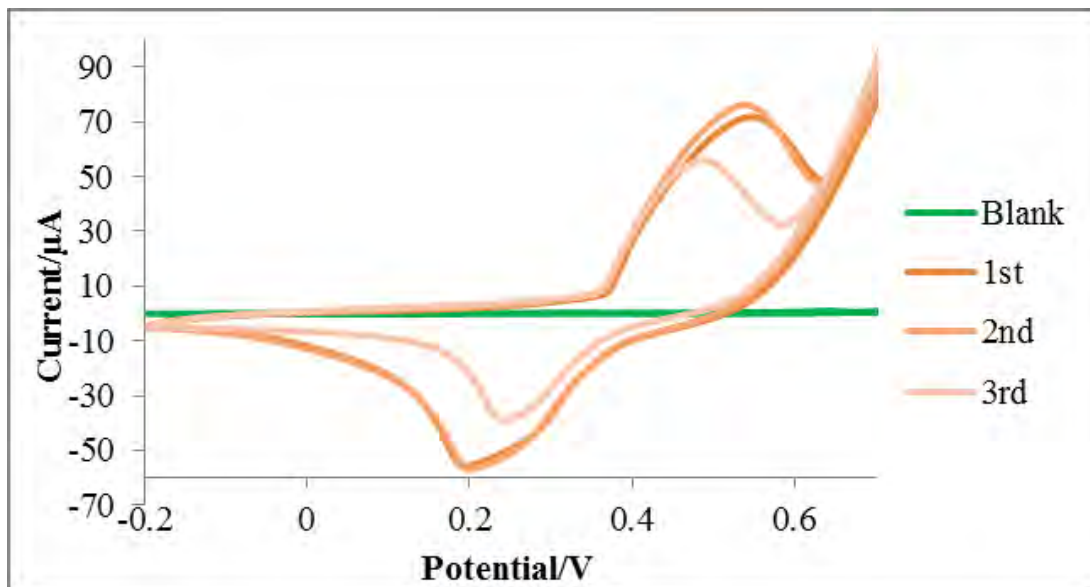
ตารางที่ 4.3 ความสูงของพีคจากโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน NaCl 0.6 M ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีควีนเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 0.100 V/s และใช้สารละลาย NaOH 1200 μL ที่อัตราการไหลต่าง ๆ กัน

อัตราการไหลของ สารละลาย NaOH ($\mu\text{L/s}$)	สัญญาณ	ความสูงของพีค (μA)					
		1st	2nd	3rd	ค่าเฉลี่ย	SD	%RSD
8	anodic	60.70	56.73	55.36	57.59	2.78	4.82
	cathodic	-53.45	-42.98	-39.69	-45.37	7.19	15.84
12	anodic	55.70	59.72	59.38	58.26	2.23	3.83
	cathodic	-41.07	-30.50	-30.77	-34.11	6.02	17.66
16	anodic	52.06	47.113	57.80	52.33	5.35	10.22
	cathodic	-41.97	-38.61	-42.82	-41.13	2.23	5.42
20	anodic	55.56	57.74	58.64	57.31	1.59	2.77
	cathodic	-30.28	-31.56	-30.42	-30.75	0.70	2.27
24	anodic	58.81	61.36	60.94	60.37	1.37	2.26
	cathodic	-30.89	-31.19	-30.28	-30.79	0.46	1.51
28	anodic	57.39	64.64	46.02	56.02	9.39	16.76
	cathodic	-36.28	-33.36	-23.35	-31.00	6.78	21.88



รูปที่ 4.10 ผลของอัตราการไหลของสารละลาย NaOH ต่อสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเซียลอินเจกชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรี

รูปที่ 4.10 แสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการทดลองวิเคราะห์ Ni(II) โดยใช้สารละลาย NaOH 1200 μL ที่อัตราการไหลต่าง ๆ คือ 8, 12, 16, 20, 24 และ 28 $\mu\text{L/s}$ สัญญาณกระแสไฟฟ้ามีค่าใกล้เคียงกัน แต่ที่อัตราการไหล 32 $\mu\text{L/s}$ สัญญาณจะเริ่มผิดปกติ ดังนั้นจึงเลือกใช้อัตราการไหลของสารละลาย NaOH เป็น 28 $\mu\text{L/s}$ เนื่องจากใช้เวลาในการตรวจวัดน้อยที่สุด โวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน NaCl 0.6 M เมื่อใช้สารละลาย NaOH 1200 μL ที่อัตราการไหลที่เหมาะสม คือ 28 $\mu\text{L/s}$ แสดงในรูปที่ 4.11



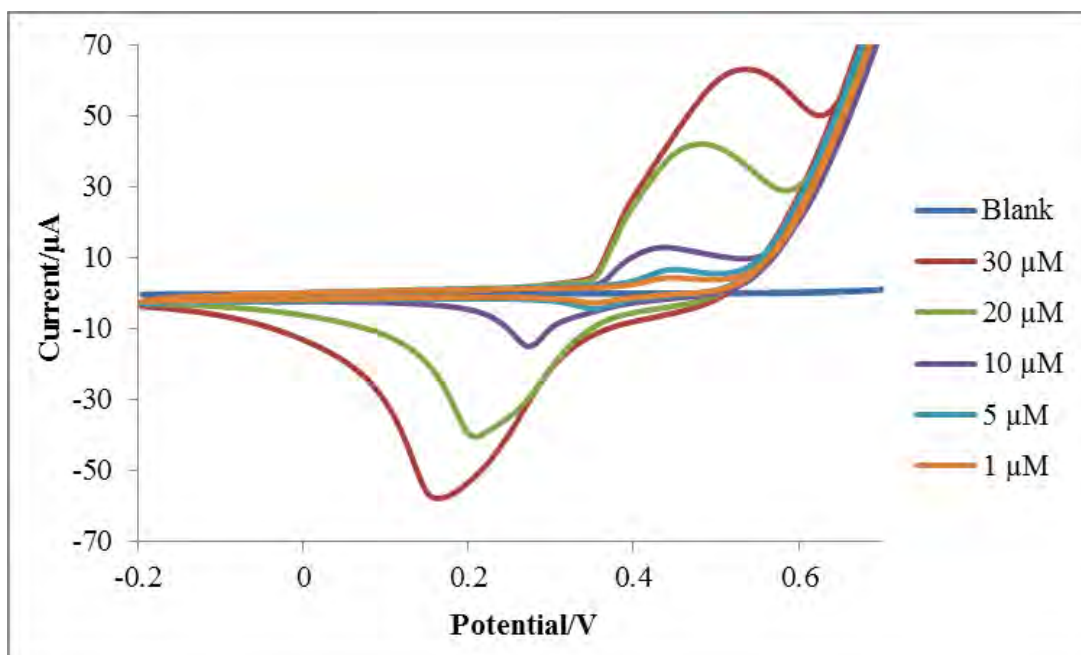
รูปที่ 4.11 โพลีโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ni(II) เข้มข้น 30 μM ใน NaCl 0.6 M ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเควินเซียลอินเจกชัน-โพลีโวลแทมเมตรีโดยใช้อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า 0.100 V/s และใช้สารละลาย NaOH 1200 μL ที่อัตราการไหลที่เหมาะสม คือ 28 $\mu\text{L/s}$

4.3 การทดสอบประสิทธิภาพของวิธีวิเคราะห์

4.3.1 การสร้างกราฟเทียบมาตรฐานและหาช่วงความเป็นเส้นตรงของการตรวจวัด Ni(II)

จากการทดลองวิเคราะห์ Ni(II) ในสารละลายมาตรฐาน Ni(II) ความเข้มข้นต่าง ๆ ใน 0.6 M NaCl ด้วยซีเควินเซียลอินเจกชัน-โพลีโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนที่ภาวะที่เหมาะสม คือใช้สารละลายมาตรฐาน Ni(II) ใน NaCl 0.6 M สารละลาย NaOH ปริมาตร 1200 μL ที่อัตราการไหลเท่ากับ 28 $\mu\text{L/s}$ และอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.100 V/s ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.12

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



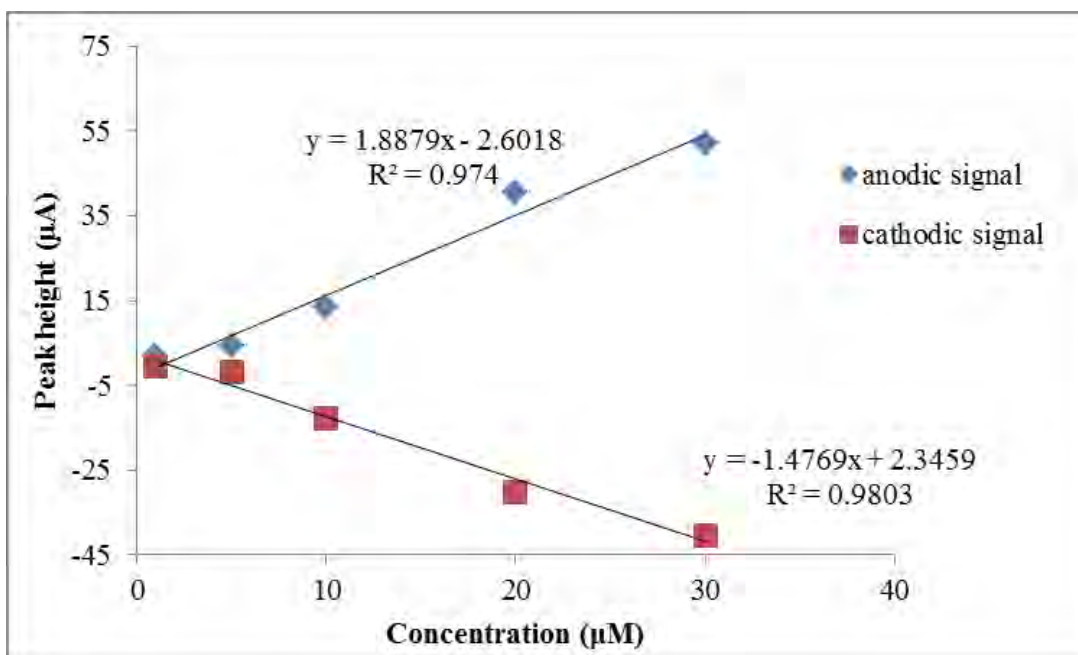
รูปที่ 4.12 โวลแทมโมแกรมที่ได้จากการตรวจวัดสารละลาย Ni(II) เข้มข้น 1-30 μM ใน 0.6 NaCl ด้วยซีเควินเซียมอินเจกชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกีนที่ภาวะเหมาะสม

เมื่อวัดความสูงของพีค Ni(II) จากโวลแทมโมแกรมของสารละลาย Ni(II) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ได้ผลดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ความสูงของพีค Ni(II) จากโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์สารละลาย Ni(II) เข้มข้น 1-30 μM ด้วยซีเคร็นเซียมอินเจกชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ที่ภาวะเหมาะสม

ความเข้มข้นของสารละลาย Ni(II) (μM)	สัญญาณ	ความสูงของพีค (μA)					%RSD
		1st	2nd	3rd	ค่าเฉลี่ย	SD	
30	anodic	49.36	54.68	51.67	51.90	2.67	5.14
	cathodic	-39.31	-41.03	-40.70	-40.35	0.91	2.26
20	anodic	47.64	36.39	36.93	40.32	6.35	15.74
	cathodic	-31.86	-25.58	-33.18	-30.20	4.07	13.48
10	anodic	11.42	10.04	18.89	13.45	4.76	35.40
	cathodic	-10.99	-9.86	-17.25	-12.70	3.98	31.34
5	anodic	3.16	3.81	5.42	4.13	1.17	28.27
	cathodic	-1.17	-1.77	-2.59	-1.84	0.71	38.81
1	anodic	1.76	2.17	1.46	1.79	0.36	19.91
	cathodic	-0.50	-0.97	-0.50	-0.66	0.27	40.87

เมื่อพล็อตกราฟระหว่างความสูงของพีค Ni(II) และความเข้มข้นของสารละลายพบว่า มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 1-30 μM ดังรูปที่ 4.13 กราฟเทียบมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของสารละลาย Ni(II) กับสัญญาณกระแสไฟฟ้าแอโนดิก มีสมการเส้นตรงเป็น $y = 1.8879x - 2.6018$ ค่า R^2 เท่ากับ 0.9740 และความชันของกราฟเส้นตรงมีค่าเท่ากับ 1.8879 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ ส่วนกราฟเทียบมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของสารละลาย Ni(II) กับสัญญาณกระแสไฟฟ้าแคโทดิก มีสมการเส้นตรงเป็น $y = -1.4769x + 2.3459$ ค่า R^2 เท่ากับ 0.9803 และความชันของกราฟเส้นตรงมีค่าเท่ากับ -1.4769 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$



รูปที่ 4.13 กราฟเทียบมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณ Ni(II) ในช่วงความเข้มข้น 1-30 µM ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ที่ภาวะที่เหมาะสม

4.3.2 การหาขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD)

จากการทดลองหาขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด Ni(II) ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยการวัดความสูงของสัญญาณกระแสไฟฟ้าของ Ni(II) จากสารละลายมาตรฐาน Ni(II) ความเข้มข้นต่ำที่สุดที่สามารถตรวจวัดได้ คือที่ความเข้มข้น 1 µM ที่อยู่ในช่วงความเป็นเส้นตรงจากการทดลอง นำมาหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน แล้วคำนวณขีดจำกัดของการตรวจวัดเป็นความเข้มข้นที่ให้อสัญญาณเป็น 3 เท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ($3SD/\text{slope}$)

$$\begin{aligned} \text{LOD (Anodic signal)} &= 3SD/\text{slope} \\ &= 3(0.36 \mu\text{A})/(1.8879 \mu\text{A}/\mu\text{M}) \\ &= 0.57 \mu\text{M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{LOD (Cathodic signal)} &= 3SD/\text{slope} \\ &= 3(0.27 \mu\text{A})/(1.4769 \mu\text{A}/\mu\text{M}) \\ &= 0.55 \mu\text{M} \end{aligned}$$

จากการคำนวณโดยการนำค่าสามเท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่คำนวณได้ (3SD ซึ่งมีหน่วยเป็นไมโครแอมแปร์) แล้วหารด้วยค่าความชันของกราฟมาตรฐานจะได้ค่าขีดจำกัดของการตรวจวัดเป็น 0.57 μM และ 0.55 μM เมื่อตรวจวัดด้วยสัญญาณแอนโอดิกและสัญญาณแคโทดิกตามลำดับ

4.3.3 การหาสภาพทำซ้ำได้ของการตรวจวัด (Repeatability)

จากการทดลองหาสภาพทำซ้ำได้ของการตรวจวัด Ni(II) ด้วยซีเควินเซียมอินเจกชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยการวัดความสูงของสัญญาณกระแสไฟฟ้าของ Ni(II) จากสารละลายมาตรฐาน Ni(II) ความเข้มข้นต่ำที่สุดที่สามารถตรวจวัดได้ คือที่ความเข้มข้น 1 μM ที่อยู่ในช่วงความเป็นเส้นตรงจากการทดลอง นำมาหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ พบว่าค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ระดับความเข้มข้น 1 μM มีค่าเป็นร้อยละ 19.91 และ 40.87 สำหรับการตรวจวัดด้วยสัญญาณแอนโอดิกและแคโทดิกตามลำดับ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาวิธีวิเคราะห์ Ni(II) ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชันร่วมกับเทคนิคไฮคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ได้ทำการทดลองหาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ Ni(II) โดยใช้สารละลาย 0.6 M NaCl เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย ได้ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไฮคลิกโวลแทมเมตรี ดังตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 ภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ Ni(II) ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไฮคลิกโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

ภาวะที่ศึกษา	ภาวะที่เหมาะสม
ความเข้มข้นของ Ni(II)	30 μM
ปริมาตรของสารละลาย NaOH	1200 μL
อัตราการไหล (flow rate) ของสารละลาย NaOH	28 $\mu\text{L/s}$
อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า (scan rate)	0.100 V/s

ภายใต้ภาวะที่เหมาะสมจากการทดลองนี้พบว่า วิธีวิเคราะห์ Ni(II) ด้วยซีเควินเซียลอินเจ็กชัน-ไฮคลิกโวลแทมเมตรีที่พัฒนาขึ้น มีความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณกับความเข้มข้นของ Ni(II) เป็นเส้นตรงในช่วง 1-30 μM โดย

- ความสัมพันธ์ของความสูงของสัญญาณแอนอดิกกับความเข้มข้น มีความชันเป็น 1.8879 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ โดยมี R^2 เท่ากับ 0.9740 และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์มีค่าเป็นร้อยละ 19.91 ที่ระดับความเข้มข้น 1 μM
- ความสัมพันธ์ของความสูงของสัญญาณแคโทดิกกับความเข้มข้น มีความชันเป็น -1.4769 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ ค่า R^2 เท่ากับ 0.9803 และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์มีค่าเป็นร้อยละ 40.87 ที่ระดับความเข้มข้น 1 μM

ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (3SD/slope) เป็น $0.57 \mu\text{M}$ และ $0.55 \mu\text{M}$ เมื่อตรวจวัดด้วยสัญญาณแอนดิกและสัญญาณแคโทดิกตามลำดับ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ระดับความเข้มข้น $1 \mu\text{M}$ มีค่าเป็นร้อยละ 19.91 และ 40.87 สำหรับการตรวจวัดด้วยสัญญาณแอนดิกและแคโทดิกตามลำดับ



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

- [1] Keawkim, K., Chuanuwatanakul, S.; Chailapakul, O., Motomizu, S. Determination of lead and cadmium in rice samples by sequential injection/anodic stripping voltammetry using a bismuth film/crown ether/Nafion modified screen-printed carbon electrode. *Food control* **2013**, *31*, 14-21
- [2] Chuanuwatanakul, S.; Dungchai, W.; Chailapakul, O.; Motomizu, S. Determination of trace heavy metals by sequential injection-anodic stripping voltammetry using bismuth film screen-printed carbon electrode. *Analytical Science* **2008**, *24*, 589-594.
- [3] Tesarova, E.; Baldrianova, L.; Hocever, S.B.; Svancara, I.; Vytras, K.; Ogorevc, B. Anodic stripping voltammetry of trace heavy metals at antimony film carbon paste electrode. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 1506-1510.
- [4] Kang, S.G.; Hwang, G.H.; Han, W.H.; Park, J.S. Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. *Talanta* **2008**, *76*, 301-308
- [5] Economou, A.; Voulgaropoulos, A. On-line stripping voltammetry of trace metals at a flow-through bismuth-film electrode by means of a hybrid flow-injection/ sequential-injection system. *Talanta* **2007**, *71*, 758-765
- [6] Neodo, S.; Nie, M.; Wharton, J.A.; Stokes, K.R. Nickel-ion detection on a boron-doped diamond electrode in acidic media. *Electrochimica Acta* **2013**, *88*, 718-724.

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวกานต์ธีรา เอี่ยมใส เกิดเมื่อวันที่ 17 กรกฎาคม พ.ศ. 2534 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร สำเร็จชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนการเรียนวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนบดินทรเดชา (สิงห์ สิงหเสนี) ๒ จังหวัดกรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2551 เข้าศึกษาต่อวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2552 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังเรียนจบปริญญาตรี บ้านเลขที่ 56/251 ซอยรามอินทรา34 ถนนรามอินทรา กม. 5 แขวงท่าแร้ง เขตบางเขน กรุงเทพมหานคร 10230

