

การพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ทองแดงและปรอทปริมาณน้อยโดยสทริปปิงโวลแทมเมตรี



เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

มีนาคม 2555

การพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ทองแดงและปรอทปริมาณน้อยโดยสทริปปิงโวลแทมเมตรี



ปริญญาานิพนธ์  
ของ  
สุดเขต ไชโย

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

มีนาคม 2555

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

การพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ทองแดงและปรอทปริมาณน้อยโดยสทริปปิงโวลแทมเมตรี



เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

มีนาคม 2555

สุดเขต ไชโย. (2555). *การพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ทองแดงและปรอทปริมาณน้อยโดยสทริปปิงโวลแทมเมตรี*. ปริญญาานิพนธ์ วท.ม. (เคมี). กรุงเทพฯ: บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. คณะกรรมการควบคุม: ดร.วีณา เสียงเพระ, ดร.งามจิต ไพรงาม.

การวิจัยครั้งนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ทองแดงและปรอทปริมาณน้อยโดยเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี ในงานวิจัยนี้จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนแรกคือการพัฒนาวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงโดยเติม 1,10-ฟีแนนโทรีน ให้เกิดไปเป็นสารประกอบเชิงซ้อนเพื่อเพิ่มสัญญาณในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแอดซอพท์ฟิสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน การศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่ผลต่อการวิเคราะห์ ได้แก่ ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้นของลิแกนด์ ศักย์ไฟฟ้าในการสะสมโลหะ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ และสารรบกวนต่าง ๆ ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดง หาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นของความเข้มข้นทองแดง พบว่าความเข้มข้นที่สามารถตรวจวัดได้คือ 0.1 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ถึง 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร โดยมีค่า  $r^2$  เท่ากับ 0.9989 ซึ่งจะขีดจำกัด (S/N=3) ในการวิเคราะห์ทองแดงเท่ากับ 0.0175 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร และค่า %RSD ( $n=3$ ) ค่าที่ได้คือค่า Intra-day อยู่ในช่วง 0.09-4.71 % และ Inter-day อยู่ในช่วง 0.05-7.14 % ส่วนที่สองคือ การพัฒนาวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดยการเติมทองแดงเพื่อเพิ่มสัญญาณในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแอนโนดิกแอดซอพท์ฟิสทริปปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับซีเควินเซียลอินเจกชันโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปไดมอนด์ การเตรียมสารละลายทองแดงลงไปในการวิเคราะห์ด้วยสารละลายปรอทในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.5 โมลาร์กรดไฮโดรคลอริกที่ศักย์ไฟฟ้า -1.0 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นเวลา 150 วินาที ที่อัตราการไหลของสารละลายเท่ากับ 14 ไมโครลิตรต่อวินาที จากนั้นทำการบันทึกสัญญาณแอดซอพท์ฟิสทริปปิงโวลแทมเมแกรมตั้งแต่ศักย์ไฟฟ้า -0.4 ถึง 0.25 โวลต์ที่ Frequency เท่ากับ 60 เฮิร์ตซ์ Amplitude เท่ากับ 50 มิลลิโวลต์ และ Step Potential เท่ากับ 10 มิลลิโวลต์ จะเกิดพีคของทองแดงและปรอทที่ศักย์ไฟฟ้า -0.25 และ 0.05 โวลต์ ตามลำดับ ภายใต้สภาวะเหมาะสมหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นของความเข้มข้นของปรอทที่ความสามารถตรวจวัดได้ การทดสอบหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นเป็น 2 ช่วง คือ ช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นที่ทำการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทที่ความเข้มข้นสูงที่สามารถตรวจวัดได้คือ 5.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ถึง 60.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร โดยมีค่า  $r^2$  เท่ากับ 0.9968 และช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นที่ทำการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทที่ความเข้มข้นต่ำที่สามารถตรวจวัดได้คือ 0.1 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ถึง 30.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร โดยมีค่า  $r^2$  เท่ากับ 0.9984 ซึ่งมีขีดจำกัด (S/N=3) ในการวิเคราะห์ปรอทเท่ากับ 0.10 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร และค่า %RSD ( $n=3$ ) ค่าที่ได้คือค่า Intra-day อยู่ในช่วง 0.33-17.17 % และ Inter-

day อยู่ในช่วง 0.26-17.38 % จากนั้นนำวิธีที่พัฒนาขึ้นมาทำการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงและปรอทในตัวอย่างจริง โดยทำการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES) การทดสอบความแตกต่างแบบจับคู่ (Paired t-Test) สรุปได้ว่าค่าเฉลี่ยของผลการวิเคราะห์ทั้ง 2 วิธี ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %



METHOD DEVELOPMENT FOR TRACE COPPER AND MERCURY ANALYSIS USING  
STRIPPING VOLTAMMETRY



Presented in Partial Fulfillment of the Requirements for the  
Master of Science in Chemistry  
at Srinakharinwirot University

March 2012

Sudkate Chaiyo. (2012). *Method Development for Trace Copper and Mercury Analysis Using Stripping Voltammetry*. Master thesis, M.S. (Chemistry). Bangkok: Graduate School, Srinakharinwirot University. Advisor Committee: Dr. Weena Siangproh, Dr. Ngamjit Pri-ngam.

This research is divided into two parts; the first part is highly sensitive determination of trace copper in food by adsorptive stripping voltammetry in the presence of 1,10 - Phenanthroline. A highly sensitive adsorptive stripping assay for trace determination of copper is proposed. The methodology is based on the adsorptive accumulation of copper - 1,10-phenanthroline complexes onto a glassy carbon electrode, followed by oxidation of adsorbed species by voltammetric scan using square wave voltammetry. The influences of experimental variables on the sensitivity of the proposed method such as effects of pH, ligand concentration, accumulation time, accumulation potential and interferences were investigated. Under optimal conditions, the proposed method showed linearity from 0.1 ng mL<sup>-1</sup> to 50 ng mL<sup>-1</sup> with correlation coefficient of 0.9989. The detection limits (S/N=3) were 0.018 ng mL<sup>-1</sup> and the relative standard deviations ( $n=3$ ) were 0.09-4.71 % for intra- day and 0.05-7.14 % for inter-day, respectively. In the second part is sensitive mercury determination using boron-doped diamond thin film electrode coupled with sequential injection-adsorptive stripping voltammetry. A highly sensitive mercury determination in the presence of copper using boron-doped diamond (BDD) thin film electrode coupled with sequential injection-adsorptive stripping voltammetry (SI-ASV) was developed. The copper was prepared *in situ* simultaneously with mercury in 0.5 M HCl, which is a supporting electrolyte. In presence of an excess copper, the sensitivity for the determination of mercury was remarkably enhanced. Copper and mercury were on-line deposited on BDD at -1.0 V (vs. Ag/AgCl) for 150 s with flow rate at 14  $\mu\text{L s}^{-1}$ . An adsorptive stripping voltammogram was recorded from -0.4 to 0.25 V using 60 Hz of frequency, 50 mV of amplitude, and 10 mV of step potential at a stopped flow. Under optimal condition, a well-defined peak of copper and mercury was found at -0.25 V and 0.05 V (vs. Ag/AgCl), respectively. The calibration graph for mercury was linear over the concentration range of 0.1 - 30.0 ng mL<sup>-1</sup> and 5.0 - 60.0 ng mL<sup>-1</sup> with correlation coefficient of 0.9984 and 0.9968, respectively. The limit of detection (S/N=3)

obtained from experiment was found to be  $0.1 \text{ ng mL}^{-1}$  and the relative standard deviations ( $n=3$ ) were 0.33-17.17 % for intra- day and 0.26-17.38 % for inter-day, respectively. These developed methods shows good reproducibility and was successfully applied to measure copper and mercury level in real samples with good agreement with those obtained by the standard ICP-OES method ( $P=0.05$ ).





ปริญญาบัตร

เรื่อง

การพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ทองแดงและปรอทปริมาณน้อยโดยสทริปปิงโวลแทมเมตรี

ของ

สุดเขต ไชโย

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร.สมชาย สันติวัฒนกุล)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ. 2555

คณะกรรมการควบคุมปริญญาบัตร

คณะกรรมการสอบปากเปล่า

..... ประธาน

..... ประธาน

(ดร.วีณา เสียงเพราะ)

(รศ.ดร.อรวรรณ ชัยลภากุล)

..... กรรมการ

..... กรรมการ

(ดร.งามจิต ไพรงาม)

(ดร.วีณา เสียงเพราะ)

..... กรรมการ

(ดร.งามจิต ไพรงาม)

..... กรรมการ

(ดร.พัชรินทร์ ชัยสุวรรณ)

## ประกาศคุณูปการ

ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี เพราะผู้วิจัยได้รับความกรุณาอย่างยิ่งจาก ดร. วิณา เสียงเพราะ ประธานกรรมการควบคุมปริญญาานิพนธ์ ท่านได้เสียสละเวลาอันมีค่าเพื่อให้คำปรึกษาแนะนำในการดำเนินการวิจัยทุกขั้นตอน ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ อย่างดียิ่ง อีกทั้งทำให้ผู้วิจัยได้รับประสบการณ์ในการทำงานวิจัย ได้รู้และเห็นคุณค่าของงานวิจัย และพร้อมทั้งเป็นแบบอย่างของอาจารย์ที่ทุ่มเทให้กับศิษย์ในงานด้านการวิจัยและพัฒนาอย่างไม่เหน็ดเหนื่อย ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้ง และขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้ รวมถึง ขอกราบขอบพระคุณ ดร. งามจิต ไพรงาม ที่ให้ความกรุณาเป็นกรรมการควบคุมปริญญาานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาและข้อเสนอแนะเพื่อแก้ไขปรับปรุงให้ปริญญาานิพนธ์มีความสมบูรณ์และถูกต้อง

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. อรวรรณ ชัยลภากุล จากภาควิชาเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความกรุณาเป็นประธานการสอบปากเปล่าปริญญาานิพนธ์ และให้ความกรุณานูเคราะห์ในการใช้ห้องปฏิบัติการและเครื่องมือในการทำวิจัยครั้งนี้ด้วย รวมถึง ขอขอบพระคุณ กลุ่มวิจัยทางเคมีไฟฟ้า ภาควิชาเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่คำปรึกษาและแนะนำเป็นอย่างดี

ขอกราบขอบพระคุณ ดร. พชรินทร์ ชัยสุวรรณ ที่ได้กรุณาเป็นกรรมการสอบปากเปล่าปริญญาานิพนธ์นี้

ขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้แก่ผู้วิจัยในการศึกษาตามหลักสูตร วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต ภาควิชาเคมี ซึ่งทำให้ผู้วิจัยได้รับความรู้อย่างเต็มเปี่ยมสามารถนำความรู้ไปใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด

ขอขอบคุณพี่ ๆ เพื่อน ๆ น้อง ๆ วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒและขอขอบคุณพี่ ๆ เพื่อน ๆ น้อง ๆ กลุ่มวิจัยทางเคมีไฟฟ้า ภาควิชาเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เป็นกำลังใจและคอยช่วยเหลือมาโดยตลอด

สุดท้ายนี้ คุณค่าและประโยชน์ของปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้ ขอมอบเป็นเครื่องบูชาพระคุณของ บิดา มารดา ญาติ ตลอดจนบูรพคณาจารย์ทุกท่าน ที่อบรมสั่ง ชี้แนวทางปฏิบัติที่ดีและสนับสนุนในทุก ๆ ด้าน ทำให้ผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการศึกษาครั้งนี้

สุดเขต ไชโย

# สารบัญ

บทที่	หน้า
1 บทนำ.....	1
ภูมิหลัง.....	1
ความมุ่งหมายของการวิจัย.....	3
ความสำคัญของการวิจัย.....	3
ขอบเขตของการวิจัย.....	4
นิยามศัพท์เฉพาะ.....	5
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
โลหะหนัก.....	6
นิยามและความหมาย.....	6
แหล่งที่มาของโลหะหนัก.....	7
ชนิดของโลหะหนักที่ศึกษา.....	7
การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า.....	14
เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า.....	14
โวลแทมเมตรี.....	15
สทริปปิงโวลแทมเมตรี.....	18
พัลส์โวลแทมเมตรี.....	20
ขั้วไฟฟ้า.....	23
ขั้วไฟฟ้าใช้งาน.....	24
โพลวีนิลเจกซันอะนาไลซิส.....	28
การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธี.....	31
ความหมายของ Method validation.....	31
การทำ Method validation.....	31
พารามิเตอร์ที่ใช้สำหรับ Method validation.....	32
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	36

## สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
2 (ต่อ)	
งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการหาปริมาณทองแดง.....	37
งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการหาปริมาณปรอท.....	42
3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	47
อุปกรณ์ เครื่องมือและสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	47
อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย.....	48
สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	48
การวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงด้วยแอดซอพทิฟสทริปปิงโวลแทมเมตรี.....	48
การเตรียมขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน.....	49
การเตรียม 1,10-ฟีแนนโทรีน (1,10-Phenanthroline) เป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับทองแดงเพื่อทำการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแอดซอพทิฟสทริปปิงโวลแทมเมตรี.....	49
การหาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงด้วยการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ 1,10-ฟีแนนโทรีน.....	49
การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงด้วยการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ 1,10-ฟีแนนโทรีน.....	50
การหาปริมาณทองแดงในตัวอย่างจริง.....	51
เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน.....	52
การวิเคราะห์หาปริมาณของปรอทด้วยเทคนิคแอดซอพทิฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับซีเควินเซียลอินเจกชัน.....	52
การเตรียมขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปไดมอนด์.....	52
การเตรียมสารละลาย.....	53
การติดตั้งเครื่องระบบซีเควินเซียลอินเจกชันอะนาลิซิสโดยจะประกอบ 8 Port แต่ละ Port มีการต่อเข้ากับสารละลาย.....	53

## สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
<b>3 (ต่อ)</b>	
ระบบการควบคุมการทำงานขณะทำการวิเคราะห์ การตั้งระบบการไหลของ สารละลายควบคุมด้วยโปรแกรม MGC Auto-Pret MP-014S.....	54
การหาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท.....	56
การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณ ปรอท.....	57
การหาปริมาณปรอทในตัวอย่างจริง.....	58
เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน.....	59
<b>4 ผลการทดลอง.....</b>	<b>60</b>
การวิเคราะห์หาปริมาณทองแดง.....	60
การเปรียบเทียบการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงโดยใช้ 1,10-ฟีแนนโทรีน...	60
การหาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงด้วยการเกิดเป็น สารประกอบเชิงซ้อนกับ 1,10-ฟีแนนโทรีน.....	62
การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์ สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณ ทองแดงด้วยการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ 1,10-ฟีแนนโทรีน.....	72
ผลของการหาปริมาณทองแดงในตัวอย่างจริง.....	78
ผลของการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน	82
การวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน.....	84
การเปรียบเทียบการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทในระบบที่มีทองแดงกับในระบบ ที่ไม่มีทองแดง.....	84
การหาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท.....	86
การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์ สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณ ปรอทโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน.....	103
การวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปโดมอนด์.....	105

## สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4 (ต่อ)	
การเปรียบเทียบการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทระหว่างขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอน โพลีไดมอนด์กับขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน.....	105
การหาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท.....	108
การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์ สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณ ปรอทโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโพลีไดมอนด์.....	123
ผลของการหาปริมาณปรอทในตัวอย่างจริง.....	130
ผลของการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน	133
5 สรุปผลการวิจัย อภิปราย และข้อเสนอแนะ.....	136
บรรณานุกรม.....	140
ภาคผนวก.....	150
ประวัติย่อผู้วิจัย.....	159

## บัญชีตาราง

ตาราง	หน้า
1 ระดับความเที่ยงตรงของการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ กัน...	33
2 ระดับของแม่นยำของการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ กัน.....	35
3 แสดงการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงโดยใช้ลิแกนด์ต่าง ๆ.....	39
4 แสดงการสังเคราะห์ระบบการไหลของสารละลายในการวิเคราะห์ปรอท.....	56
5 แสดงกระแสไฟฟ้าที่ตรวจได้จากการวิเคราะห์ Sample blank (n=10).....	75
6 แสดงการเปรียบเทียบ LOD ของการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงโดยใช้ 1,10-ฟีแนนโทรีนเป็นลิแกนด์.....	76
7 แสดงอัตราส่วนความเข้มข้นของสารรบกวนที่มีผลต่อการวิเคราะห์หาปริมาณ ทองแดง.....	77
8 แสดงค่า %RSD การวิเคราะห์ซ้ำของการหาปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (n=10).....	78
9 แสดง Intra-day และ Inter-day ในการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงในตัวอย่าง น้ำส้ม (n=3).....	79
10 แสดง Intra-day และ Inter-day ในการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงในตัวอย่างน้ำ ผัก (n=3).....	80
11 แสดง Intra-day และ Inter-day ในการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงในตัวอย่างน้ำ ชา (n=3).....	81
12 แสดง Intra-day และ Inter-day ในการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงในตัวอย่าง น้ำผึ้ง (n=3).....	82
13 แสดงการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน (n=3).....	83
14 แสดงภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดยใช้ขั้วกลาสีคาร์บอน...	102

## บัญชีตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
15 แสดงกระแสไฟฟ้าที่ตรวจได้จากการวิเคราะห์ Sample blank ที่เติมสารมาตรฐาน ปรอท 5 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร (n=10).....	105
16 แสดงภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบาง โบรอนโดปไดมอนด์.....	122
17 แสดงกระแสไฟฟ้าที่ตรวจได้จากการวิเคราะห์ปรอท 0.1 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร (n=10).....	127
18 แสดงการเปรียบเทียบ LOD ของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท.....	128
19 แสดงอัตราส่วนความเข้มข้นของสารรบกวนที่มีผลต่อการวิเคราะห์หาปริมาณ ปรอท.....	129
20 แสดงค่า %RSD การวิเคราะห์ซ้ำของการหาปริมาณปรอทที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (n=10).....	130
21 แสดง Intra-day และ Inter-day ในการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทในตัวอย่าง (n=3).....	131
22 แสดงการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน (n=3).....	134



## บัญชีภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า
1 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นด้วยวิธี ลิเนียร์สแกน.....	17
2 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นด้วยวิธี พัลส์.....	17
3 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นด้วยวิธี สทริปปิง.....	17
4 กราฟแสดงรูปแบบของสัญญาณที่ใช้ในวิธีแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีและ โวลแทมโมแกรมที่ได้จากวิธีแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี.....	19
5 สัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์ปกติ.....	21
6 สัญญาณกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์.....	22
7 สัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟ.....	23
8 ขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน.....	27
9 ช่วงศักย์ไฟฟ้าการใช้งาน ของขั้วไฟฟ้าใช้งานต่าง ๆ.....	28
10 ระบบโพลีอินเจกชันอะนาลิซิส.....	30
11 ระบบซีเควินเชื่อมอินเจกชันอะนาลิซิส.....	31
12 โครงสร้าง 1, 10-Phenanthroline.....	37
13 การติดตั้งระบบซีเควินเชื่อมอินเจกชันอะนาลิซิส.....	54
14 Cross flow cell ในระบบ.....	54
15 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงความ เข้มข้น 30 นาโนกรัมต่อมิลลิตร ในสารละลาย 0.1 โมลาร์ของ NaCl ที่ pH 4.5...	61
16 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดง โดยใช้ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ.....	63
17 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดง โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ.....	64

## บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
18 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดง โดยใช้สารละลาย 0.1 โมลาร์ของไซเตียมคลอไรด์ที่ pH ต่าง ๆ.....	65
19 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดง โดยใช้สารละลาย 0.1 โมลาร์ของไซเตียมคลอไรด์ที่ pH ต่าง ๆ.....	66
20 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดง โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ.....	67
21 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดง โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ.....	68
22 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดง โดยใช้เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ.....	69
23 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดง โดยใช้เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ.....	69
24 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดง โดยใช้ 1,10-พีแนนโทรลีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ.....	71
25 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดง โดยใช้ 1,10-พีแนนโทรลีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ.....	71
26 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้นต่าง ๆ.....	73
27 กราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของทองแดงกับกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้.....	74
28 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.0175 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร.....	75
29 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ในสารละลาย 0.5 โมลาร์ของ HCl บนขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน.....	86

## บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
30 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท โดยใช้ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ.....	88
31 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณทองปรอท โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ.....	88
32 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท โดยใช้ สารละลายไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ.....	89
33 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณทองปรอท โดยใช้สารละลายไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ.....	90
34 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท โดยใช้ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ.....	91
35 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดยใช้ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ.....	91
36 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองปรอท โดยใช้ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ.....	92
37 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดยใช้ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ.....	93
38 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองปรอท โดยใช้ Frequency ต่าง ๆ.....	94
39 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดยใช้ Frequency ต่าง ๆ.....	94
40 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองปรอท โดยใช้ Amplitude ต่าง ๆ.....	95
41 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดยใช้ Amplitude ต่าง ๆ.....	96
42 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองปรอท โดยใช้ Step Potential ต่าง ๆ.....	97

## บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
43 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดยใช้ Step Potential ต่าง ๆ.....	97
44 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดย ทำการวิเคราะห์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของทองแดงกับปรอท.....	98
45 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองปรอท โดยใช้ อัตราความเร็วของการผลึกสารละลายต่าง ๆ.....	100
46 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดย ทำการวิเคราะห์ที่อัตราความเร็วของการผลึกสารละลายต่าง ๆ.....	100
47 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองปรอท โดยใช้ ความเข้มข้นของทองแดงต่าง ๆ.....	101
48 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดย ทำการวิเคราะห์ที่ความเข้มข้นของทองแดงต่าง ๆ.....	102
49 กราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของปรอทกับกระแสไฟฟ้าที่ ตรวจวัดได้.....	103
50 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น ต่าง ๆ.....	104
51 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิตร ในสารละลาย 0.5 มิลลาร์ของ HCl บนขั้วไฟฟ้าฟิล์มบาง ไบรอนโดปโดมอนด์.....	105
52 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท โดยใช้ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ.....	109
53 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณทองปรอท โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ.....	109
54 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท โดยใช้ สารละลายไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ.....	110
55 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณทองปรอท โดยใช้สารละลายไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ.....	111

## บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
56 แสดงแสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท โดยใช้ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ.....	112
57 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดยใช้ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ.....	112
58 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองปรอท โดยใช้ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ.....	113
59 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดยใช้ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ.....	114
60 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองปรอท โดยใช้ Frequency ต่าง ๆ.....	115
61 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดยใช้ Frequency ต่าง ๆ.....	115
62 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองปรอท โดยใช้ Amplitude ต่าง ๆ.....	116
63 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดยใช้ Amplitude ต่าง ๆ.....	117
64 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองปรอท โดยใช้ Step Potential ต่าง ๆ.....	118
65 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดยใช้ Step Potential ต่าง ๆ.....	118
66 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองปรอท โดยใช้ อัตราความเร็วของการผลึกสารละลายต่าง ๆ.....	119
67 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดย ทำการวิเคราะห์ที่อัตราความเร็วของการผลึกสารละลายต่าง ๆ.....	120
68 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองปรอท โดยใช้ ความเข้มข้นของทองแดงต่าง ๆ.....	121

## บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
69 แสดงสแควร์เวฟโวลแทจโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณทองปรอท โดยใช้ ความเข้มข้นของทองแดงต่ำ ๆ.....	122
70 แสดงสแควร์เวฟโวลแทจโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น ต่าง ๆ.....	124
71 กราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของปรอทกับกระแสไฟฟ้าที่ ตรวจวัดได้.....	124
72 แสดงสแควร์เวฟโวลแทจโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น ต่าง ๆ.....	125
73 กราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของปรอทกับกระแสไฟฟ้าที่ ตรวจวัดได้.....	126



# บทที่ 1

## บทนำ

### ภูมิหลัง

เนื่องในปัจจุบันประชากรโลกมีจำนวนเพิ่มมากขึ้นกว่าในอดีต จึงส่งผลให้โลกปัจจุบันต้องมีการพัฒนาทางด้านเกษตรหรืออุตสาหกรรม เพื่อให้ได้ผลผลิตที่เพียงพอต่อความต้องการของประชากรภายในประเทศแต่ละประเทศรวมทั้งการส่งออกนอกประเทศ ซึ่งสิ่งต่าง ๆ เหล่านี้หากไม่มีการวางแผนสิ่งแวดล้อมที่เหมาะสมย่อมก่อให้เกิดปัญหามลพิษได้ การที่เกิปัญหามลพิษทางสิ่งแวดล้อมอาจทำให้อาหารที่บริโภคเกิดการปนเปื้อนสารพิษจากสิ่งแวดล้อมหรือจากแหล่งผลิตอาหาร นอกจากนี้สินค้าประเภทอาหารมีความสำคัญยิ่งต่อระบบเศรษฐกิจโดยรวมของประเทศ ทั้งในทางด้านการสร้างรายได้ให้แก่ประเทศในแง่ของการจ้างงานและการส่งออก รวมทั้งความปลอดภัยและสุขภาพของประชาชนภายในประเทศ จึงควรให้ความสำคัญกับคุณภาพของอาหารมากขึ้น อีกทั้งในปัจจุบันประชากรส่วนใหญ่หันมาดูแลสุขภาพและใส่ใจในเรื่องสุขภาพมากขึ้น จึงคำนึงถึงการบริโภคอาหารที่ส่งผลให้ร่างกายนั้นมีสุขภาพที่ดี

ความปลอดภัยทางอาหารจึงเป็นปัจจัยหลักที่สำคัญยิ่ง เห็นได้จากนโยบายหรือมาตรการต่าง ๆ จากประเทศคู่ค้าที่เกี่ยวข้องกับการจัดการสุขอนามัยในการผลิตและการสร้างความเชื่อมั่นด้านความปลอดภัยของอาหารสำหรับผู้บริโภค โดยเฉพาะมาตรการของสหภาพยุโรปที่กำลังมีบทบาทและส่งผลกระทบต่อการส่งออกสินค้าอาหารของไทย ดังนั้นวิธีการตรวจสอบคุณภาพอาหาร รวมทั้งสารปนเปื้อนในอาหารไทย จึงมีความสำคัญต่อเศรษฐกิจในอนาคต

สิ่งปนเปื้อนในอาหารส่วนใหญ่ได้แก่พวก จุลินทรีย์ ยากำจัดศัตรูพืช รวมไปถึงโลหะหนักต่าง ๆ ที่มีปริมาณเกินมาตรฐาน ซึ่งสามารถส่งผลร้ายต่อร่างกายและก่อให้เกิดโรคต่าง ๆ ได้ในที่สุด โดยเฉพาะโลหะหนักนั้นแม้จะมีปริมาณน้อยมากก็สามารถก่อให้เกิดอันตรายได้ โดยทั่วไปการปนเปื้อนของโลหะหนักเป็นพิษจะพบในระดับความเข้มข้นที่ต่ำมาก ดังนั้นวิธีการวิเคราะห์ที่ใช้จะต้องเป็นวิธีที่มีความไวและความจำเพาะสูง เช่น วิธีการทางสเปกโทรเมตรี (Spectrometry) เป็นต้น แต่วิธีเหล่านั้นต้องอาศัยเครื่องมือที่มีราคาสูง ใช้งานยาก มีขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่างหลายขั้นตอน ซึ่งเป็นการเพิ่มโอกาสการปนเปื้อนและการสูญเสียสารตัวอย่าง อีกทั้งยังต้องการผู้ที่มีความรู้เฉพาะในการทำงาน จากสาเหตุเหล่านี้จึงนำไปสู่การพัฒนาวิธีวิเคราะห์โลหะหนักในอาหารและ/หรือ

สิ่งแวดล้อมด้วยวิธีที่ทำได้ง่าย สะดวก ให้ผลที่เชื่อถือได้ และสามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยใช้เวลาในการวิเคราะห์สั้น

การใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเพื่อทำการวิเคราะห์โลหะหนักนั้น เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยม และถูกนำมาพัฒนาใช้เพื่อแก้ไขข้อจำกัดของวิธีวิเคราะห์แบบมาตรฐาน โดยเฉพาะเทคนิคทางสเปกโทรเมตรี คุณสมบัติเด่นของเทคนิคเคมีไฟฟ้าคือ เป็นเทคนิคที่ใช้งานง่าย วิเคราะห์ผลได้รวดเร็ว สามารถตรวจวัดโลหะหนักได้โดยตรง ให้สภาพไวในการตรวจวัดสูงเนื่องจากสามารถทำให้สารตัวอย่างมีความเข้มข้นสูงก่อนการวิเคราะห์ และมีความจำเพาะเจาะจงสูงอีกด้วย ตัวอย่างเช่น เทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี (Stripping Voltammetry) เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพและนิยมใช้มากที่สุดสำหรับการวิเคราะห์โลหะหนัก เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเป็นการวิเคราะห์ที่เกิดจากการวัดสมบัติทางไฟฟ้าของสารที่สนใจภายในเซลล์เคมีไฟฟ้า (Electrochemical cell) โดยค่าทางไฟฟ้าที่วัดได้นั้นจะแปรผันโดยตรงกับปริมาณของสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ได้แก่ กระแส (Current) ศักย์ไฟฟ้า (Voltage) การนำไฟฟ้า (Conductance) และความต้านทาน (Resistance) เป็นต้น โดยทั่วไปการตรวจวัดภายในเซลล์เคมีไฟฟ้านั้นจะทำในปิกเกอร์ ทำให้การวิเคราะห์นั้นต้องใช้สารตัวอย่างในปริมาณที่มากและใช้เวลานานในการวิเคราะห์ที่ยาวนาน ด้วยเหตุนี้ในปัจจุบันจึงมุ่งเน้นไปที่การพัฒนาระบบอัตโนมัติที่มีตัวตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า เพื่อเป็นการเพิ่มขีดความสามารถและประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ให้สูงขึ้น โดยการออกแบบและพัฒนาระบบการวิเคราะห์แบบอัตโนมัติที่อาศัยหลักการพื้นฐานของระบบของไหลที่เรียกว่าระบบซีเควินเจ็คชัน (Sequential Injection Analysis, SIA) มาเป็นอุปกรณ์ช่วยในการขับเคลื่อนของไหลที่เป็นสารตัวอย่างมายังตัวตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า จะทำให้การวิเคราะห์มีความสะดวกในการใช้งาน รวดเร็ว ให้ความเที่ยงและความแม่นยำสูง ลดความเสี่ยงในการปนเปื้อนของสาร และประหยัดการใช้สารเคมี (Economou; & Voulgaropoulos. 2007: 758-765)

จากข้อดีของเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าและระบบการวิเคราะห์สารแบบอัตโนมัติ งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาและพัฒนาวิธีการตรวจวิเคราะห์โลหะเป็นพิษที่ตกค้างในอาหารและ/หรือสิ่งแวดล้อม เช่น ทองแดง พรอท เป็นต้น ด้วยวิธีที่ทำได้ง่าย สะดวก รวดเร็ว และให้ผลที่เชื่อถือได้ โดยใช้เทคนิคเคมีไฟฟ้าคือ แอดซอร์ปทีฟสทริปปิงโวลแทมเมตรี (Adsorptive Stripping Voltammetry, ASV) สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง และเทคนิคแอดซอร์ปทีฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับซีเควินเจ็คชัน (Sequential Injection Analysis, SIA) ในการวิเคราะห์ปริมาณพรอท เพื่อเป็นการนำเสนอเทคนิคใหม่ที่สามารถนำมาใช้ตรวจวัดปริมาณโลหะหนักปริมาณน้อยมาก และประยุกต์วิธีที่พัฒนาขึ้น



เพื่อการตรวจวัดโลหะหนักในตัวอย่างจริง เช่น ตัวอย่างอาหาร และ/หรือตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม เป็นต้น

### ความมุ่งหมายของการวิจัย

ในการวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้ตั้งความมุ่งหมายไว้ดังนี้

1. เพื่อสร้างองค์ความรู้ด้านเคมีไฟฟ้าและวิธีการวิเคราะห์ทางเลือกใหม่เพื่อการตรวจวัดปริมาณโลหะหนักของแดงและปรอท
2. เพื่อพัฒนาวิธีที่มีประสิทธิภาพในการตรวจวัดปริมาณโลหะหนักของแดงและปรอท ในอาหารและ/หรือสิ่งแวดล้อมด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า และเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าร่วมกับระบบซีเควินเซียลอินเจกชัน
3. เพื่อนำวิธีที่พัฒนาขึ้นมาประยุกต์ในการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักในตัวอย่างจริง เช่น ตัวอย่างอาหารและ/หรือตัวอย่างสิ่งแวดล้อม

### ความสำคัญของการวิจัย

1. ทำให้ทราบถึงเทคนิคและ/หรือวิธีการวิเคราะห์ทางเลือกใหม่ สำหรับการประยุกต์ในการวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักที่มีปริมาณน้อยมาก
2. ทำให้ทราบถึงเทคนิคและ/หรือวิธีการแบบใหม่ สำหรับการประยุกต์ในการวินิจฉัยโรคและการเฝ้าระวังสุขภาพและสิ่งแวดล้อม
3. ทำให้ได้องค์ความรู้ใหม่ทางด้านเคมีไฟฟ้าที่สามารถใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาต่อยอดซึ่งจะเป็นโอกาสให้เกิดการพัฒนางานด้านการวิเคราะห์ และจะเป็นโอกาสให้ประเทศไทยได้นำเทคโนโลยีของตนเองไปใช้จริง

### ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์โลหะหนักปริมาณน้อยของแดงและปรอท ด้วยเทคนิคแอดซอร์พทีฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีและเทคนิคแอดซอร์พทีฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับระบบซีเควินเซียลอินเจกชัน ได้แก่ ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Supporting electrolyte), ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (pH), ความถี่ (Frequency), ขั้นตอนการเพิ่มศักย์ไฟฟ้า

(Step potential), แอมพลิจูด (Amplitude), อัตราการไหล (Flow rate), ศักย์ไฟฟ้าในการสะสมโลหะ (Deposition potential), เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ (Deposition time) เป็นต้น

2. ศึกษาหาความแม่นยำ (Accuracy) ความเที่ยง (Precision) และขีดจำกัดการวิเคราะห์ของวิธีการที่พัฒนา

3. ศึกษาผลของสารรบกวนต่าง ๆ

4. ศึกษาวิธีการเตรียมตัวอย่างที่เหมาะสม

5. วิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักในตัวอย่างจริงเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน

### ขั้นตอนการดำเนินงาน

1. ค้นคว้าเอกสารและข้อมูลที่เกี่ยวข้อง

2. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ทองแดงโดยเทคนิคแอดซอพทิสทรีปิงโวลแทมเมตรี ได้แก่

- ภาวะที่เหมาะสมของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ในเทคนิคแอดซอพทิสทรีปิงโวลแทมเมตรี เช่น สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (NaCl, KCl, HCl), pH (2 ถึง 6.2), Deposition potential (0 ถึง -0.5 โวลต์), Deposition time (0 ถึง 240 วินาที), ความเข้มข้นของ 1,10-phenanthroline ( $0.5 - 5 \times 10^{-4}$  โมลาร์) ซึ่งใช้เป็นลิแกนด์ (Ligand)

3. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ปรอทโดยเทคนิคแอดซอพทิสทรีปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับระบบซีเคิร์นเซียลอินเจกชัน ได้แก่

- ภาวะที่เหมาะสมของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ในเทคนิคซีเคิร์นเซียลอินเจกชันร่วมกับสทรีปิงโวลแทมเมตรี เช่น สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (HCl, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Deposition potential (-0.5 ถึง -1.2 โวลต์), Deposition time (0 ถึง 240 วินาที), Frequency (30 ถึง 70 เฮิรตซ์), Step potential (2 ถึง 14 มิลลิโวลต์), Amplitude (10 ถึง 70 มิลลิโวลต์), Flow rate (2 ถึง 16 ไมโครลิตรต่อวินาที) เป็นต้น

4. ศึกษาประสิทธิภาพของวิธีวิเคราะห์ทองแดงด้วยเทคนิคแอดซอพทิสทรีปิงโวลแทมเมตรีและปรอทด้วยเทคนิคแอดซอพทิสทรีปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับระบบซีเคิร์นเซียลอินเจกชัน

- การสร้างกราฟเทียบมาตรฐานและหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง (Linear range)
- การหาขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) และการหาขีดจำกัดต่ำสุดของการหาปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ)

- การหาค่าความเที่ยง (%Relative standard deviation, %RSD)
  - การหาค่าร้อยละการกลับคืน (%Recovery)
  - ผลของตัวรบกวน (Interference) ที่ส่งผลต่อการตรวจวัด
5. นำวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นมาประยุกต์กับตัวอย่างจริง เช่น ตัวอย่างอาหาร และ/หรือ ตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม
6. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล เขียนวิทยานิพนธ์ และต้นฉบับเพื่อเตรียมสำหรับการตีพิมพ์

### นิยามศัพท์เฉพาะ

1. **ทองแดง (Copper)** คือโลหะหนักชนิดหนึ่งมีสูตรทางเคมีคือ Cu มีเลขออกซิเดชัน 2 ค่า คือ +1 และ +2 มีเลขอะตอม 29 น้ำหนักอะตอม 63.54 จุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 1,083 องศาเซลเซียส และจุดเดือดที่อุณหภูมิ 2,739 องศาเซลเซียสค่าความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 8.9

2. **ปรอท (Mercury)** คือโลหะหนักชนิดหนึ่งมีสูตรทางเคมีคือ Hg มีสภาพเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง และมีความดันไอสูง (14 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ที่ 20 องศาเซลเซียส และ 72 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เมตรที่ 100 องศาเซลเซียส) ความหนาแน่นเท่ากับ 13.5 กรัมต่อมิลลิเมตร มีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 38.9 องศาเซลเซียส และจุดเดือดที่อุณหภูมิ 356.6 องศาเซลเซียส ค่าความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 13.59

3. **แอตซอพทิมฟลทริปปิงโวลแทมเมตรี** หมายถึง เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าแขนงหนึ่งที่ใช้สำหรับวิเคราะห์สารประกอบอินทรีย์และสารประกอบอนินทรีย์ โดยจะมีขั้นตอนการเกาะติดสารด้วยไฟฟ้าและขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี ซึ่งขั้นตอนการติดสารด้วยไฟฟ้านั้น สารที่ทำการวิเคราะห์จะเกิดการดูดซับอยู่ที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า จากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรีต่าง ๆ ต่อไป

4. **ซีเควินเซียลอินเจ็กชันอะนาลิซิส** หมายถึง เครื่องมือที่สำหรับขนถ่ายตัวอย่างและเตรียมตัวอย่างขึ้นต้นก่อนการวิเคราะห์แบบออนไลน์ จะเป็นการไหลของกระแสในสองทิศทางที่ไม่ต่อเนื่องกัน การใช้เทคนิคซีเควินเซียลอินเจ็กชันอะนาลิซิสช่วยให้การปฏิบัติงานง่ายขึ้น เพราะทำงานเป็นระบบอัตโนมัติควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ จึงเหมาะสำหรับการขนถ่ายตัวอย่างที่ต้องทำหลายขั้นตอน

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในงานวิจัยครั้งนี้เกี่ยวข้องกับกระบวนการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนัก เช่น ทองแดงและปรอทโดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ผู้วิจัยได้ศึกษาค้นคว้าเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องและนำเสนอตามหัวข้อต่าง ๆ ดังนี้

1. โลหะหนัก
2. การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า
3. ระบบการวิเคราะห์ของไหล
4. การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธี
5. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 1. โลหะหนัก

##### 1.1 นิยามและความหมาย

โลหะหนัก (Heavy metal) หมายถึง ธาตุที่มีความถ่วงจำเพาะตั้งแต่ 5.0 ขึ้นไป โดยไม่รวมโลหะที่เป็นโลหะแอลคาไล (Alkali) และโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท (Alkaline earth) ซึ่งโดยทั่วไปเป็นธาตุในตารางธาตุที่มีเลขอะตอม (Atomic number) อยู่ในช่วง 23 ถึง 92 อยู่ในคาบที่ 4 ถึง 7 ของตารางธาตุ (Hawley, 1977: 957)

โลหะหนักที่รู้จักกันโดยทั่วไป ได้แก่ เหล็ก ปรอท แมงกานีส ทองแดง โครเมียม แคดเมียม สังกะสี ตะกั่ว เงิน นิกเกิล ดีบุก โทเทเนียม และวาเนเดียม เป็นต้น ซึ่งจากการศึกษาของนักวิทยาศาสตร์ทำให้ทราบว่าโลหะหนักหลายชนิดเป็นอันตรายต่อพืชและสัตว์แตกต่างกันไป เช่น เป็นพิษต่อเนื้อเยื่ออวัยวะ ทำให้เกิดมะเร็งชนิดต่าง ๆ (Sunderman, 1971: 105-120) สำหรับความเป็นพิษต่อมนุษย์ โลหะหนักบางตัวจะไปยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ และเกิดเป็นพิษได้ โดยระดับความเป็นพิษของโลหะหนักอาจมีอาการแสดงตั้งแต่ไม่รุนแรงนักจนถึงขั้นที่อาจทำให้เสียชีวิตได้ และอาจสะสมอยู่ในเนื้อเยื่อ โดยเริ่มสะสมตั้งแต่ปริมาณน้อย ๆ และเพิ่มมากขึ้นจนถึงขีดที่ร่างกายแสดงอาการออกมา เรียกว่า เป็นพิษเรื้อรัง (Chronic toxicity) ซึ่งความเป็นพิษของโลหะหนักจะมากหรือน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับขนาดและปริมาณที่ได้รับ อายุ เพศ ระยะเวลาที่ได้รับ และความต้านทานของแต่ละบุคคล

## 1.2 แหล่งที่มาของโลหะหนัก

แหล่งที่มาของโลหะหนักโดยทั่วไปแล้ว สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แหล่งคือ

### 1.2.1 แหล่งตามธรรมชาติ

ในธรรมชาติมีโลหะหนักชนิดต่าง ๆ ปนอยู่กับหินแร่ธาตุชนิดต่าง ๆ เช่น หินอัคนี พบปริมาณปรอทโดยเฉลี่ย 0.1 ส่วนในล้านส่วน (Part per million, ppm) ทองแดงซึ่งพบมากในธรรมชาติเกิดในรูปของสินแร่ต่าง ๆ และมีอยู่ในเลือดของสัตว์บางชนิด คือ มีใน Haemocyanin (McNeely; Dickson; & Riley. 1979: 238) เป็นต้น นอกจากนี้ยังพบปรอทและโลหะปริมาณน้อย (Trace metals) อื่น ๆ มีความสัมพันธ์กับแหล่งก๊าซธรรมชาติ (USGS. 1970: 713)

### 1.2.2 แหล่งที่เกิดจากการกระทำของมนุษย์

#### 1.2.2.1 แหล่งอุตสาหกรรม

ปัจจุบันมีการนำโลหะหนักมาใช้ในกระบวนการผลิตสินค้า วัสดุ และอุปกรณ์ต่าง ๆ ในโรงงานอุตสาหกรรมทำให้โลหะหนักมีการปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ซึ่งอาจจะปนเปื้อนในแหล่งน้ำ บรรยากาศ หรือตัวกลางอื่น ๆ ถ้าปนเปื้อนในแหล่งน้ำ บางส่วนอาจสะสมอยู่ในตะกอนดิน ในขณะที่บางส่วนอาจถูกพัดเคลื่อนย้ายสู่ทะเล และสะสมอยู่ในตะกอนดินในทะเลและถ่ายทอดตามห่วงโซ่อาหาร มีผลทำให้เกิดอันตรายกับมนุษย์ ถ้าได้รับในปริมาณที่มากเกินไป โรงงานอุตสาหกรรมเหล่านี้ ได้แก่ โรงงานแบตเตอรี่ โรงงานถลุงโลหะ โรงงานผลิตยากำจัดศัตรูพืช เป็นต้น (ภิญโญ. 2554: Online)

#### 1.2.2.2 แหล่งเกษตรกรรม

เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม ไม่ว่าจะเป็นการทำนา ทำไร่ หรือทำสวนจำเป็นจะต้องมีการใช้สารเคมีต่าง ๆ เพื่อเพิ่มผลผลิต ซึ่งอาจอยู่ในรูปของปุ๋ย หรือยาปราบศัตรูพืชต่าง ๆ ซึ่งสิ่งเหล่านี้มักจะมีโลหะหนักเป็นส่วนประกอบอยู่ ดังนั้นแหล่งเกษตรกรรมจึงเป็นแหล่งที่ส่งเสริมให้มีผลตกค้างของโลหะหนักได้อีกทางหนึ่ง (พรพรรณ. 2549: Online)

#### 1.2.2.3 แหล่งชุมชน

ชุมชนเป็นแหล่งที่ก่อให้เกิดการปนเปื้อนของโลหะหนักลงสู่แหล่งน้ำ โดยส่วนใหญ่เป็นโลหะหนักที่ปนอยู่กับขยะ และสิ่งปฏิกูล เช่น ขยะมูลฝอยต่าง ๆ ซึ่งมีชิ้นส่วนวัสดุที่มีโลหะหนักเป็นองค์ประกอบอยู่ เช่น กระดาษ ถ่านไฟฉาย สีทาบ้าน แบตเตอรี่รถยนต์ และเศษภาชนะที่เคลือบด้วยโลหะหนัก เป็นต้น (พรพรรณ. 2549: Online)

## 1.3 ชนิดของโลหะหนักที่ศึกษา

ในการศึกษาครั้งนี้เลือกโลหะหนัก 2 ชนิด คือ ปรอทและทองแดง

### 1.3.1 ปรอท (Hg)

### 1.3.1.1 สมบัติของปรอท

ปรอทเป็นโลหะสีขาวคล้ายเงิน มีสภาพเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง และมีความดันไอสูง (14 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ที่ 20 องศาเซลเซียส และ 72 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ที่ 100 องศาเซลเซียส) ความหนาแน่นเท่ากับ 13.5 กรัมต่อมิลลิเมตร มีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 38.9 องศาเซลเซียส และจุดเดือดที่อุณหภูมิ 356.6 องศาเซลเซียส ค่าความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 13.59 สามารถทำให้เป็นของแข็งได้แต่เปราะ ที่อุณหภูมิปกติจะระเหยเป็นไอได้ ซึ่งทำให้เกิดอันตรายต่อร่างกายได้ง่าย ละลายน้ำได้บ้างเล็กน้อย และสามารถละลายเป็นอมัลกัม (Amalgam) กับโลหะหลายชนิด ได้แก่ สังกะสี ตะกั่ว

ปรอทเป็นโลหะที่พบในธรรมชาติในสารประกอบของแร่ซินนาบาร์ (HgS) ซึ่งมีสีแดงไม่ละลายน้ำ และยังปะปนอยู่กับซัลไฟด์ของสินแร่อื่น ๆ เช่น สังกะสี ตะกั่ว เหล็ก (Winteringham, 1972: 197) ในธรรมชาติจะพบปรอทในหินได้เปลือกโลกประมาณ 0.01 ถึง 20 ppm หินอัคนีพบปริมาณปรอทโดยเฉลี่ย 0.1 ppm (USGS, 1970: 713) ในหินปูนเท่ากับ 0.3 ppm จากรายงานพบว่าในหินตะกอนจะพบปริมาณปรอทสูงกว่าในหินอัคนี หินจำพวก Fossil deposition มีปรอทประมาณ 10 ppm ในถ่านหินบิทูมินัสพบปริมาณปรอทเท่ากับ  $1.25 \times 10^{-4}$  ppm ในถ่านหินแอนทราไซต์ พบปรอทเท่ากับ 1.2 ถึง 2.7 ppm และในทาร์ (Tar) พบปรอทประมาณ 500 ppm

สารประกอบของปรอทแบ่งได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือ สารประกอบอินทรีย์ และสารประกอบอนินทรีย์ สารประกอบอนินทรีย์ มักอยู่ในรูปของธาตุปรอท (Elemental mercury,  $Hg^0$ ) สารประกอบของเมอร์คิวรัสไอออน (Mercurous ion,  $Hg^+$ ) หรือเมอร์คิวริกไอออน (Mercuric ion,  $Hg^{2+}$ ) ส่วนสารปรอทอินทรีย์สามารถแบ่งเป็น 2 กลุ่มย่อย คือ กลุ่มของเอริล (Aryl) และอัลคิล (Alkyl) โดยกลุ่มของเอริลเมอร์คิวรี (Arylmercury) จะมีความคงทนอยู่ในธรรมชาติมากกว่า ส่วนกลุ่มของอัลคิลเมอร์คิวรี (Alkylmercury) มักมีความเป็นพิษสูงต่อสิ่งมีชีวิต และมีพิษมากกว่ากลุ่มเอริลเมอร์คิวรี หรือสารประกอบอินทรีย์อื่น ๆ ของสารปรอท (U.S. EPA, 2007: 1-27)

### 1.3.1.2 การนำปรอทมาใช้ประโยชน์

มนุษย์รู้จักและนำปรอทมาใช้ประโยชน์ตั้งแต่สมัยโบราณ คือ ชาวอียิปต์โบราณใช้หินแดง (Mercuric sulfide,  $HgS$ ) เป็นวัสดุสำหรับการสร้างบ้าน ในราวศตวรรษที่ 16 มีการนำเมอร์คิวรัสคลอไรด์ (Mercurous chloride,  $Hg_2Cl_2$ ) มาใช้ด้านการแพทย์ เนื่องจากมีคุณสมบัติเป็นยาขับปัสสาวะหรือยาสวอนอุจจาระ (รพีพัฒน์, 2542: 49-59) ปัจจุบันได้นำเอาสารปรอทมาใช้ในงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ มากมาย เช่น การทำอุปกรณ์ไฟฟ้า (หลอดไฟ แบตเตอรี่วิทยุ สวิตช์ไฟฟ้า ฯลฯ) การผลิตสี บารอมิเตอร์ ตะเกียงไอปรอท และการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตพอลีไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl chloride) (Schroeder, 1982: 394- 400) นอกจากนี้ในด้านการเกษตร ยังใช้เป็น

ส่วนประกอบของยากำจัดศัตรูพืช และใช้ฆ่าเชื้อราในเมล็ดพืช (Clark. 1992: 172) ในด้านการแพทย์ใช้เป็นยาป้องกันการติดเชื้อและฆ่าเชื้อรา

### 1.3.1.3. การเข้าสู่ร่างกายและการสะสมของปรอท

การเข้าสู่ร่างกายของปรอทและสารประกอบปรอทจะขึ้นอยู่กับสภาพทางกายภาพและเคมีของปรอท และสารประกอบของปรอท โลหะปรอทและไอปรอทจะเข้าสู่ร่างกายได้ทางการหายใจเกือบร้อยละ 100 แต่โลหะปรอทจะดูดซึมจากทางเดินอาหารส่วนลำไส้ได้น้อย เมื่อกลืนเข้าไปจึงมีอันตรายน้อยมาก รวมทั้งยังไม่เคยมีรายงานว่าปรอทจากวัสดุอุดฟันในปากก่อให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพ เกลือปรอทอินทรีย์สามารถเข้าสู่ร่างกายได้ทางการกินอาหารและสัมผัสทางผิวหนัง ส่วนสารประกอบปรอทอินทรีย์สามารถเข้าสู่ร่างกายได้ทางการกินอาหารและการหายใจ และเป็นสาเหตุของการเกิดโรคพิษปรอทจากสิ่งแวดล้อมได้มากที่สุด โดยมักเกิดขึ้นผ่านกระบวนการห่วงโซ่อาหารซึ่งสามารถดูดซับจากทางเดินอาหารเข้าสู่ร่างกายได้มากกว่าร้อยละ 90 นอกจากนี้ร้อยละ 50 อาจเข้าสู่ร่างกายทางการหายใจด้วย (รพีพัฒน์. 2542: 49-59)

เมื่อร่างกายหายใจเอาไอของโลหะปรอทเข้าไปจะถูกดูดซึมเข้าสู่กระแสเลือดและแพร่กระจายอย่างรวดเร็วและไปสะสมในเนื้อเยื่อต่าง ๆ มากกว่าร้อยละ 75 ถึง 80 ค่าครึ่งชีวิตของปรอทในร่างกายทั่วไปประมาณ 60 วัน ส่วนปรอทที่สะสมในสมองมีค่าครึ่งชีวิตนานกว่า โลหะปรอทจะทำให้ผิวหนังและเยื่อบุขาดเจ็บและอาจสะสมในไตทำให้เกิดความผิดปกติที่ไตได้ เกลือปรอทอินทรีย์มีฤทธิ์กัดกร่อน ซึ่งชนิดเมอร์คิวรีด ( $Hg^{2+}$ ) มีฤทธิ์กัดกร่อนมากกว่าชนิดเมอร์คิวรัส ( $Hg^+$ ) และทำให้เกิดแผลและเลือดออกในทางเดินอาหาร รวมทั้งก่อให้เกิดอาการท้องร่วงได้ เมื่อเกลือปรอทอินทรีย์ถูกดูดซึมเข้าสู่ร่างกาย จะมีการแพร่ผ่านเข้าสู่สมอง ก่อให้เกิดพยาธิสภาพในสมองได้เช่นเดียวกับโลหะปรอทดังกล่าวข้างต้น นอกจากนี้ยังอาจเกิดพิษต่อไตได้ด้วย (รพีพัฒน์. 2542: 49-59)

สารประกอบปรอทอินทรีย์จะเป็นอันตรายมากกว่าไอของโลหะปรอท และเมื่อถูกดูดซึมจากลำไส้สู่กระแสเลือดจะแพร่ผ่านเข้าสู่เม็ดเลือด และไปสะสมในร่างกาย ทำลายระบบประสาทเนื่องจากส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ที่จับกับปรอทจะทำให้ปรอทสามารถละลายได้ง่ายในไขมันทำให้ปรอทละลายในเนื้อเยื่อไขมันบาง ๆ รอบ ๆ เส้นประสาทไขสันหลัง ซึ่งเมื่อเกิดอาการของการได้รับพิษจากสารประกอบปรอทอินทรีย์จะไม่สามารถรักษาให้กลับมาเหมือนเดิมได้ อาการจะรุนแรงและถึงแก่ความตายในที่สุด (รพีพัฒน์. 2542: 49-59)

### 1.3.1.4 ความเป็นพิษของปรอท

ความเป็นพิษของปรอทในแต่ละรูปแบบจะไม่เท่ากัน สารอินทรีย์ของปรอท เช่น ปรอทคลอไรด์ และปรอทซัลไฟด์ จะมีพิษไม่ร้ายแรงนักเมื่อเปรียบเทียบกับสารอินทรีย์ของปรอท เช่น ไดเมทิลเมอร์คิวรี (Dimethyl mercury,  $(CH_3)_2Hg$ ) และเมทิลเอทิลเมอร์คิวรี (Methyl ethyl

mercury,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{HgCH}_3$ ) พรอทที่อยู่ในรูปของเมทิล (Methyl) และเอทิล (Ethyl) จะมีความเป็นพิษมากที่สุด รองลงมาได้แก่ พรอทอนินทรีย์ในรูปของโลหะ พิษของสารอินทรีย์ของพรอทจะทำอันตรายต่อระบบประสาทส่วนกลาง ได้แก่ สมอง และไขสันหลัง ทำให้การทรงตัว การเคลื่อนไหวของแขนขา การพูด ประสาทรับความรู้สึกเสียไป เช่น การได้ยิน การมองเห็น อาการเหล่านี้ไม่สามารถรักษาให้เหมือนเดิมได้ ส่วนสารอนินทรีย์ของพรอทจะทำอันตรายต่อเนื้อเยื่อต่าง ๆ เช่น บริเวณไตและลำไส้ แต่ก็สามารถรักษาให้หายได้เป็นปกติลักษณะอาการจากการได้รับพิษของพรอทจะมีทั้งอาการพิษแบบเฉียบพลัน และอาการพิษแบบเรื้อรัง (Stine; Cohen; & Winer. 1996: 1-43)

#### อาการพิษแบบเฉียบพลัน

อาการที่เป็นพิษเฉียบพลัน เมื่อหายใจรับไอโลหะพรอทเข้าสู่ร่างกาย ทำให้เกิดผลต่อระบบทางเดินหายใจ เซลเยื่อเมือกเกิดการระคายเคือง ปากคอไหม้มีรสโลหะติดปาก ทำให้ปากพองแดง อักเสบ และมีเนื้อเยื่อหลุดออกมาเป็นชิ้น ๆ ซึ่พจเรตั้นเร็วแต่ไม่สม่าเสมอ หายใจตื้น ๆ ท้องเสีย อุจจาระเป็นเลือด อาเจียนมากถึงกับเป็นลมหมดสติและถึงตายได้ (Berman, 1980: 115)

ส่วนอาการที่เป็นพิษเฉียบพลันที่เกิดจากผู้ป่วยกินพรอทอนินทรีย์ โดยเฉพาะชนิดเมอร์คิวริก ซึ่งมีฤทธิ์กัดกร่อนรุนแรง ทำให้เกิดอาการปวดแสบปวดร้อนในช่องปาก คลื่นไส้ อาเจียนเป็นเลือด อุจจาระเป็นเลือด ปวดท้อง ท้องเสีย เนื้อเยื่อในกระพุ้งแก้มกลายเป็นสีเทา บางรายมีกลิ่นไอของโลหะ ในรายที่มีเลือดออกหรือท้องร่วงอย่างรุนแรง อาจก่อให้เกิดอาการไตวายตามมาได้ (รพีพัฒน์. 2542: 49-59)

#### อาการพิษแบบเรื้อรัง

อาการพิษแบบเรื้อรังจากการหายใจรับไอพรอทมากกว่า 100 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นระยะเวลาหลายเดือน ในระยะแรกจะไม่แสดงเด่นชัดว่าเกิดจากพิษของพรอท เช่น รู้สึกปวดศีรษะ วิงเวียน ตกใจง่าย ตามัว มือสั่น ต่อม่าน้ำลายผิดปกติ น้ำลายไหลตลอดเวลา เหงือกมีสีน้ำเงิน และเกิดอาการทางประสาท กังวล นอนไม่หลับ บุคลิกเปลี่ยนไป ต่อมาเมื่อมีอาการมากขึ้น มักพบว่ามีการเกร็ง (Spasm) อย่างเรื้อรัง ความทรงจำเริ่มเสื่อม ซึมมากขึ้น และมีภาพหลอน (Stopford. 1979: 367- 397)

ในผู้ที่ได้รับเกลือพรอทอนินทรีย์ โดยเฉพาะเมอร์คิวริก ( $\text{Hg}^{2+}$ ) มักมีอาการเบื่ออาหารไม่รับรู้กลิ่น บางรายลิ้นรู้สึกมีรสโลหะ คลื่นไส้ อาเจียน เหงือกและปากอักเสบ ส่วนอาการทางไตทำให้มีโปรตีนออกมาในปัสสาวะ ซึ่งสามารถกลับเป็นปกติได้ นอกจากนี้อาการอื่น ๆ เช่น ปวดศีรษะ ปวดเมื่อยตามกล้ามเนื้อ อ่อนเพลีย เวียนศีรษะ ปลายเส้นประสาทและผิวหนังอักเสบ (Stine. 1996: 1- 43)



ส่วนผู้ที่ได้รับพิษจากสารประกอบอินทรีย์โดยเฉพาะเมทิลเมอร์คิวรี (Methyl mercury) มักมีอาการหลังสัมผัสประจักษ์เป็นเวลาหลายเดือน อาการที่พบบ่อยมักเป็นอาการทางระบบประสาทเรื้อรังเช่น กลืนยาก เดินเซ ลานสายตาแคบ และมีจุดบอด มีอาการชาตามปลายมือ ปลายเท้า อารมณ์เศร้าหมอง ขาดแรงกระตุ้น อ่อนเพลีย สมรรถภาพทางเพศลดลง การผลิตอสุจิ ผิดปกติ การได้ยินเสื่อมลง ปวดตามตัว หลงลืม ซึม อารมณ์แปรปรวน และอาจเป็นอัมพาต หมดสติ และถึงแก่ชีวิตได้ นอกจากนี้ยังมีอาการทางระบบทางเดินอาหาร ระบายเคืองต่อตา ผิวหนังอักเสบและไหม้ได้ด้วย (Stine. 1996: 1- 43)

### 1.3.2 ทองแดง (Cu)

#### 1.3.2.1 สมบัติของทองแดง

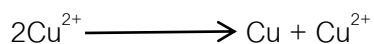
ทองแดงเป็นโลหะสีแดงส้มอยู่ในหมู่ 1B ของตารางธาตุ มีเลขอะตอม 29 น้ำหนักอะตอม 63.54 ค่าความถ่วงจำเพาะ 8.9 จุดหลอมเหลว 1,083 องศาเซลเซียส จุดเดือด 2,739 องศาเซลเซียส มีความเหนียวเป็นมันวาว มีความสามารถในการนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดีมาก ทองแดงมีเลขออกซิเดชัน 2 ค่า คือ +1 และ +2 (Hawley. 1977: 957)

ทองแดงในธรรมชาติเป็นสินแร่ที่มีมากในธรรมชาติเช่นเดียวกับสังกะสีและพบว่ามักจะอยู่ปะปนอยู่กับแร่สังกะสี ในธรรมชาติพบทองแดงในรูปชัลโคไพไรต์ (Chalcopyrite,  $\text{CuFeS}_2$ ), ชัลโคไซต์ (Chalcocite,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ), มาลาไคต์ (Malachite,  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ), อะซิวไรต์ (Azurite,  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) นอกจากนี้ยังพบในรูปของคูปไรต์ (Cuprite,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) รูปแบบสารประกอบเคมีของทองแดงมีหลายรูปแบบทั้งอยู่ในรูปคลอไรด์ ซัลเฟต ไนเตรต ซึ่งมีความสามารถในการละลายน้ำได้ ส่วนสารประกอบที่อยู่ในรูปคาร์บอเนต ไฮดรอกไซด์ ออกไซด์ และซิลไฟด์จะไม่ละลายน้ำ ทองแดงในน้ำผิวดินปกติมีความเข้มข้นอยู่ที่ 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร (McNeely; Dickson; & Riley. 1979: 238)

ในสภาพธรรมชาติแร่ทองแดงอยู่ในรูปซิลไฟด์เป็นจำนวนมากซึ่งแร่เหล่านี้จะสลายตัวได้ง่ายโดยเฉพาะอย่างยิ่งในสภาพกรด ทำให้ทองแดงถูกปลดปล่อยออกมาในรูปของไอออน ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับธาตุโลหะหนักทั่วไปทองแดงจึงจัดว่าเป็นพวกที่เคลื่อนที่ได้ดี แต่เมื่อหินหรือแร่นั้นกลายเป็นดิน ทองแดงเป็นธาตุที่ทำปฏิกิริยากับแร่อินทรีย์สารในดินได้ง่ายจึงสามารถตกตะกอนได้กับไอออนลบหลายชนิด เช่น ซิลไฟด์ คาร์บอเนต และไฮดรอกไซด์ ทองแดงจึงจัดเป็นพวกที่ค่อนข้างไม่เคลื่อนที่ในดิน รูปที่ละลายได้ของทองแดงที่พบมากที่สุดคือ  $\text{Cu}^{2+}$  (ไยมกา. 2537: 12-20)

ทองแดงและสารประกอบของทองแดงพบได้ทั่วไปในสิ่งแวดล้อมต่าง ๆ แต่พบมากในแหล่งน้ำตื้นซึ่งชนิดของทองแดงที่เกิดขึ้นในน้ำขึ้นอยู่กับค่าพีเอช (pH) และความเข้มข้นของคาร์บอเนตในน้ำและชนิดของไอออนลบที่ปรากฏอยู่ในน้ำ โดยทั่วไปในสารประกอบของทองแดง

มักจะมีเลขออกซิเดชัน +1 และ +2 เรียกว่าคูปรัส (Cuprous) และคูปริค (Cupric) ตามลำดับ  $\text{Cu}^+$  มีแนวโน้มจะเปลี่ยนรูปเป็น  $\text{Cu}^{2+}$  ซึ่งเป็นรูปที่เสถียรมากกว่าเมื่อละลายอยู่ในน้ำ ดังสมการ



สารประกอบ  $\text{Cu}^{2+}$  ส่วนมากสามารถละลายน้ำได้ง่าย เป็นผลให้เกิดไฮดรอนของทองแดงในรูปของ  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  หรือ  $\text{Cu}^{2+}$  (ใยผกา. 2537:16)

### 1.3.2.2 การนำทองแดงมาใช้ประโยชน์

มีการนำทองแดงมาใช้ประโยชน์ในกิจกรรมต่าง ๆ เป็นจำนวนมาก เช่น กวาร์ร้อยละ 50 ของทองแดงใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องมือที่ใช้สายไฟฟ้า ผลิตภัณฑ์และเครื่องใช้ไฟฟ้า อุปกรณ์ไฟฟ้า แผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้า อุตสาหกรรมชุบและเคลือบโลหะ ทำลวดตัวนำไฟฟ้า อุตสาหกรรมเครื่องประดับ อุตสาหกรรมทอผ้า ผลิตภัณฑ์เซรามิก (ศูนย์สุขภาพและโภชนาการไทย. 2553: Online)

### 1.3.2.3 การเข้าสู่ร่างกายและการสะสมของทองแดง

ประมาณร้อยละ 30 ของทองแดงที่บริโภคจะถูกใช้ภายในร่างกาย การดูดซึมจะเกิดขึ้นบริเวณกระเพาะและลำไส้เล็กตอนต้น ทองแดงจะเคลื่อนจากลำไส้ลงสู่กระแสโลหิตหลังจากที่ย่อยแล้ว 15 นาที ทองแดงที่บริโภคส่วนมากถูกขับออกทางอุจจาระและน้ำดี มีส่วนน้อยที่ขับออกทางปัสสาวะ นอกจากนี้เมื่อได้รับวิตามินซีสูงจะทำให้การดูดซึมของทองแดงลดลง และทำให้ระดับเซอรูโรพลาสมีน (Ceruloplasmin) ในพลาสมา (Plasma) ลดลงด้วย ทองแดงจะถูกเก็บไว้ในเนื้อเยื่อและสะสมไว้ที่ตับ ไต หัวใจและสมอง

การแพร่กระจายของทองแดงในสิ่งแวดล้อม ทองแดงที่เกิดการปนเปื้อนอยู่ในสิ่งแวดล้อมมักเกิดเนื่องจากการใช้ยากำจัดศัตรูพืช ยาฆ่าเชื้อรา และจุลินทรีย์ ซึ่งจะมีผลต่อระบบนิเวศน์ในแหล่งน้ำเป็นส่วนใหญ่ ได้มีการศึกษากันมากเกี่ยวกับปริมาณของทองแดงในสัตว์น้ำต่าง ๆ ดังรายงานของ Eisenberg และ Topping (1980: 649-671) พบว่า ในหอยนางรม หอยกาบ และปูในอ่าว Chesapeake ประเทศสหรัฐอเมริกา มีระดับทองแดงโดยเฉลี่ย 2.6, 5.3 และ 5.9 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ Howarth และ Sprague (1978: 455-462) ได้ทำการทดลองพบว่า ทองแดงจะชอบจับตัวกับสารประกอบอินทรีย์กลายเป็นสารประกอบเชิงซ้อน นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิ ความ

กระด้างของน้ำ ปริมาณของออกซิเจน ตลอดจนความเป็นกรดต่างของน้ำล้วนมีผลต่อการสะสมของทองแดงในเนื้อปลา Rainbow trout

#### 1.3.2.4 ความเป็นพิษของทองแดง

ทองแดงนั้นถือเป็นธาตุที่จำเป็นสำหรับสิ่งมีชีวิต เป็นส่วนประกอบของ Haemoglobin และมีความสำคัญต่อขบวนการหายใจของพืช แต่อย่างไรก็ตามปริมาณที่สิ่งมีชีวิตต้องการมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ซึ่งถ้ามีปริมาณมากเกินไปในสิ่งแวดล้อมจะก่อให้เกิดอันตรายขึ้นได้ Mount (1968: 93-101) รายงานว่าระดับความปลอดภัยสำหรับการสืบพันธุ์ของปลา *Pimephales promelas* ในน้ำกระด้าง ( $\text{CaCO}_3$  ความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร) จะมีค่าความเข้มข้นของทองแดงประมาณ 3 มิลลิกรัมต่อลิตร ส่วนในน้ำอ่อน ( $\text{CaCO}_3$  ความเข้มข้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตร) จะมีค่าความเข้มข้นของทองแดงต่ำกว่า โดยมีค่าอยู่ในระหว่าง 0.0018-1 มิลลิกรัมต่อลิตร (จิณณธรรม. 2552: 72)

โลหะทองแดงแม้จะเป็นธาตุที่จำเป็นต่อสัตว์น้ำหลายชนิด เช่น พวก Molluscs และพวก Crustacean โดยเป็นส่วนประกอบของ Haemocyanin ในเลือดก็ตาม แต่ถ้ามีปริมาณทองแดงสูงเกินไปเล็กน้อยก็อาจเป็นพิษต่อสัตว์น้ำได้ ในหอยนางรมเมื่อสะสมโลหะทองแดงไว้มากจะทำให้เหงือกและเนื้อเยื่อส่วน Mantle มีสีเขียวผิดปกติ โลหะทองแดงในรูปของ  $\text{CuSO}_4$  อาจทำให้เกิดตะกอนกับสิ่งที่เหงือกปลาขับออกมาและมีผลทำให้ปลาตายได้ เนื่องจากเกิดการแลกเปลี่ยนแก๊สผิดปกติ และสารดังกล่าวยังทำลายเซลล์ที่อยู่ตามเหงือกปลาอีกด้วย นอกจากนี้ยังมีผลต่อตัวอ่อนปลาด้วย (จิณณธรรม. 2552: 72)

การเกิดพิษขึ้นอยู่กับปริมาณที่ได้รับเข้าไป ช่องทางที่ได้รับและสภาพร่างกายของแต่ละบุคคล ทองแดงถูกดูดซึมได้ดีในกระเพาะอาหารและลำไส้ส่วนบน โดยซึมผ่านเข้าผนังลำไส้ไปที่ตับ จากนั้นจะรวมตัวกับน้ำดี แล้วถูกหลั่งออกมาบริเวณลำไส้ ขับออกไปกับอุจจาระ หรืออาจถูกดูดกลับเข้าสู่ร่างกายได้ 30% โดยไปสะสมที่กระดุก กล้ามเนื้อ ตับ สมอง การสะสมจะมากที่ตับและสมอง เมื่อได้รับทองแดงในปริมาณมากจะทำให้เกิดความเป็นพิษต่อร่างกาย คือ คลื่นไส้ อาเจียน เกิดการอักเสบในช่องท้องและกล้ามเนื้อ ท้องเสีย การทำงานของหัวใจผิดปกติ กดระบบภูมิคุ้มกันของร่างกาย และอาจส่งผลให้เกิดความผิดปกติทางจิต ส่วนอาการเรื้อรังจากการได้รับติดต่อกันเป็นเวลานาน และตับทำหน้าที่บ่งพร่อง ไม่สามารถขับทองแดงออกจากร่างกายได้ตามปกติ จึงทำให้มีการสะสมอยู่ในร่างกายเป็นปริมาณมาก ส่งผลให้เกิดความผิดปกติของร่างกาย หรือกลุ่มอาการ Wilson' Diseases คือ ร่างกายสิ้นเทาอยู่ตลอดเวลา กล้ามเนื้อแข็งเกร็ง มีน้ำมูกน้ำลายไหล ควบคุมการพูดลำบาก (ศูนย์สุขภาพและโภชนาการไทย, 2553: Online)

## 2. การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า

เคมีไฟฟ้าเป็นศาสตร์แขนงหนึ่งของวิชาเคมีที่ศึกษาการเคลื่อนย้ายของประจุ (Charge transfer) ข้ามระหว่างสารละลายกับผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างไฟฟ้ากับการเปลี่ยนแปลงทางเคมี หลักการดังกล่าวนี้สามารถนำไปประยุกต์ในทางเคมี เช่น การศึกษากลไกและจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ และที่สำคัญคือการใช้เคมีไฟฟ้าในทางเคมีวิเคราะห์นั้นจะเป็นการวิเคราะห์ที่เกิดจากการวัดสมบัติทางไฟฟ้าภายในเซลล์เคมีไฟฟ้า (Electrochemical cell) โดยค่าทางไฟฟ้าที่วัดได้นั้นจะแปรผันโดยตรงกับปริมาณของสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ได้แก่ กระแส (Current) ศักย์ไฟฟ้า (Voltage) การนำไฟฟ้า (Conductance) และความต้านทาน (Resistance) เป็นต้น เมื่อมีวิธีการสร้างเซลล์เคมีไฟฟ้าที่สามารถวัดค่าทางไฟฟ้าต่าง ๆ นี้ได้จะสามารถวิเคราะห์หาปริมาณสารตัวอย่างได้ (Bard; & Faulkner. 2001: 1)

### 2.1 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า

พื้นฐานของเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า คือ ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox) หรือ ออกซิเดชัน (Oxidation) -รีดักชัน (Reduction) ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นโดยมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากสารสปีชีส์ (Species) หนึ่งไปยังสารอีกสปีชีส์หนึ่ง สามารถนำมาใช้ในเชิงปริมาณวิเคราะห์ได้ โดยวัดสมบัติทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดอกซ์ภายในเซลล์เคมีไฟฟ้า ค่าทางไฟฟ้าที่วัดได้นั้นมีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณของสารที่ต้องการวิเคราะห์ (Wang. 2000: 3)

เซลล์เคมีไฟฟ้าประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า (Electrode) อย่างน้อยสองขั้ว จุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ขั้วไฟฟ้าขั้วหนึ่งทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน เรียกว่า ขั้วแอโนด (Anode) หรือ ครึ่งเซลล์แอโนดิก (Anodic half-cell) และอีกขั้วหนึ่งทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน เรียกว่า ขั้วแคโทด (Cathode) หรือ ครึ่งเซลล์แคโทดิก (Cathodic half-cell) ส่วนประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้าทั่วไปประกอบด้วย

- สารละลายตัวอย่าง หรือ สารละลายที่ต้องการวิเคราะห์หรือศึกษา สารตัวอย่างจะต้องอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Supporting electrolyte) ซึ่งสามารถนำไฟฟ้าได้
- ขั้วไฟฟ้าทำหน้าที่เป็นขั้วที่ให้กระแสไฟฟ้าผ่านเข้าและออกจากเซลล์เคมีไฟฟ้า คือ ตัวนำไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic conductor) ซึ่งเป็นขั้วโลหะนำไฟฟ้า และตัวนำไฟฟ้าอิเล็กโทรไลต์ (Electrolytic conductor) ซึ่งเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้
- อุปกรณ์ตรวจวัดสัญญาณไฟฟ้า อาจเป็นการตรวจวัดศักย์ไฟฟ้า หรือ กระแสไฟฟ้า

เซลล์เคมีไฟฟ้าแบ่งได้ 2 ชนิด คือ

1. เซลล์กัลวานิก (Galvanic cell) คือ เซลล์เคมีไฟฟ้าที่เปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เอง เนื่องจากค่าทางไฟฟ้าของเซลล์กัลวานิกขึ้นอยู่กับแอคติวิตีของไอออนที่ไวต่อขั้วไฟฟ้าที่มีอยู่ในสารละลาย ดังนั้น การวัดค่าทางไฟฟ้าของเซลล์กัลวานิกจึงสามารถนำมาประยุกต์ในการวิเคราะห์หาปริมาณสารได้ ขั้วไฟฟ้าของเซลล์ที่นำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าที่ไวต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณนั้นเรียกว่า ขั้วชี้บอก (Indicator electrode) หรือขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) ส่วนอีกขั้วหนึ่งที่ถูกนำมาใช้จะเป็นขั้วไฟฟ้าที่ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย และต้องมีค่าทางไฟฟ้าคงที่ เรียกว่า ขั้วอ้างอิง (Reference electrode) นั่นคือค่าทางไฟฟ้าที่วัดภายในเซลล์เคมีไฟฟ้าจะแปรผันโดยตรงกับค่าทางไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใช้งาน หรือความเข้มข้นของไอออนในสารละลายนั่นเอง (Wang, 2000: 11)

2. เซลล์อิเล็กโทรไลต์ (Electrolytic cell) คือ เซลล์เคมีไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาทางเคมีได้เมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าหรือกระแสไฟฟ้าจากภายนอก ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเกี่ยวกับเซลล์อิเล็กโทรไลต์ ซึ่งจะประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้า 3 ชนิด ได้แก่

- ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode)
- ขั้วอ้างอิง (Reference electrode)
- ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode)

เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า แบ่งเป็น 2 เทคนิคหลัก คือ

1. โพลเทนชิอเมตรี (Potentiometry) เป็นเทคนิคที่สารตัวอย่างสามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีได้เองอย่างต่อเนื่องที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า โดยไม่ต้องอาศัยแหล่งพลังงานจากภายนอก ดังนั้น เซลล์เคมีไฟฟ้าที่ใช้จึงเป็นแบบกัลวานิก จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารตัวอย่างทำให้ได้พลังงานในรูปศักย์ไฟฟ้าซึ่งสามารถวัดค่าได้ และศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จะมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารตัวอย่าง (Allen; & Larry, 2001: 11)

2. โวลแทมเมตรี (Voltammetry) เป็นเทคนิคที่ให้พลังงานไฟฟ้าในรูปศักย์แก่เซลล์เคมีไฟฟ้า เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่าง ดังนั้น การจัดเซลล์เคมีไฟฟ้าของวงจรเป็นแบบเซลล์อิเล็กโทรไลต์ และการไหลของกระแสอยู่ภายใต้สภาวะการเกิดโพลาริเซชันที่ขั้วไฟฟ้า โดยข้อมูลของการวิเคราะห์ได้จากการวัดกระแส ณ ศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ ที่ให้กับวงจร (Allen; & Larry, 2001: 12)

## 2.2 โวลแทมเมตรี (Voltammetry)

โวลแทมเมตรี เป็นชื่อรวมของกลุ่มวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่ข้อมูลวิเคราะห์ได้จากการวัดกระแส ณ ศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ ที่ให้กับวงจร ภายใต้สภาวะการทดลองที่เกิดโพลาริเซชันที่ขั้วไฟฟ้า

ใช้งาน ขั้วไฟฟ้าใช้งานมีขนาดเล็กมีพื้นที่ผิวน้อยมากเพียงไม่กี่ตารางมิลลิเมตร ดังนั้น ขั้วไฟฟ้าใช้งานในเทคนิคโวลแทมเมตรีจึงเรียกเป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาค (Microelectrode)

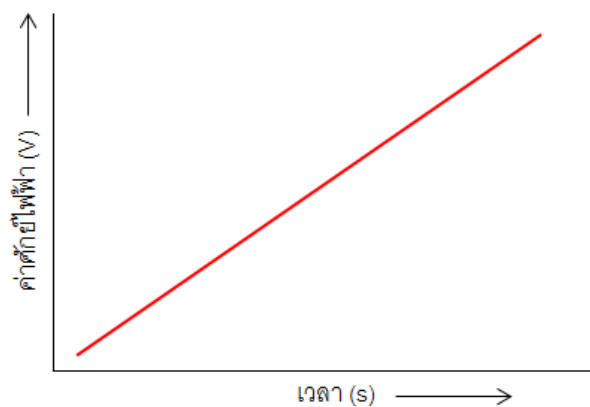
#### ความเป็นมาของกลุ่มวิธีการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี

ตามบันทึกทางเคมีวิเคราะห์ โพลารอกราฟี (Polarography) เป็นวิธีการวิเคราะห์วิธีแรกในกลุ่มโวลแทมเมตรี โดยนักเคมีชาวเชโกสโลวาเกีย ชื่อ Jaroslav Heyrovsky เป็นผู้คิดค้นพัฒนาขึ้นในปี ค.ศ. 1920 Heyrovsky ได้บันทึกผลของกระแสเมื่อมีกระแสให้พลังงานศักย์ไปในสารละลายตัวอย่างโดยใช้หยดปรอทเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าหยดปรอท (Dropping mercury electrode, DME) จึงถูกกำหนดให้เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานสำหรับวิธีการวิเคราะห์โพลารอกราฟี

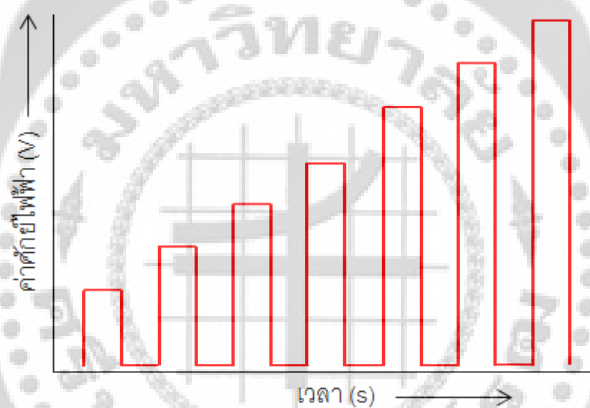
การดัดแปลงเทคนิควิธีการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี เริ่มขึ้นราวกลาง ค.ศ. 1960 โดยพัฒนาวิธีการบันทึกศักย์และกระแสที่ต่างไปจากแบบดั้งเดิม ทั้งนี้ยังมีการพัฒนาด้านอุปกรณ์ในการวิเคราะห์เกิดขึ้นด้วย ทำให้เกิดเทคนิควิธีการวิเคราะห์ในกลุ่มโวลแทมเมตรีขึ้นอีกหลายวิธี อุปกรณ์การวิเคราะห์ที่ทันสมัยรวมเข้ากับเทคนิควิธีการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นมาใหม่ เน้นในด้านความจำเพาะเจาะจง และความสามารถในการการตรวจสอบสารในปริมาณต่ำ ๆ ทำให้กลุ่มวิธีการวิเคราะห์ของเทคนิคโวลแทมเมตรีกลายเป็นจุดสนใจที่กลับมาเป็นที่นิยมอีกจนถึงปัจจุบัน

#### เทคนิควิธีวิเคราะห์ในกลุ่มโวลแทมเมตรี

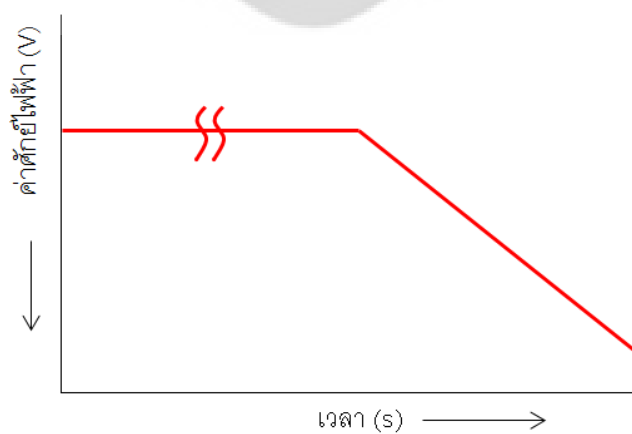
ลักษณะสำคัญของการวิเคราะห์ด้วยหลักการโวลแทมเมตรี คือต้องจัดเซลล์แบบเซลล์อิเล็กโทรไลต์และต้องมีการบันทึกกระแสตามศักย์ที่ให้กับวงจรถือขั้วไฟฟ้า ดังได้กล่าวมาแล้วว่า พัฒนาการของเทคนิคการวิเคราะห์มาจากโพลารอกราฟีแบบดั้งเดิม ถ้าถือว่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับวงจรถือในช่วงระยะเวลาหนึ่งเป็นเสมือนสัญญาณกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์และเกิดการไหลของกระแสไฟฟ้า สัญญาณกระตุ้นที่แตกต่างกันไป ย่อมทำให้เกิดการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าที่ต่างกัน เกิดเป็นเทคนิควิธีการวิเคราะห์แบบต่าง ๆ รูปแบบของสัญญาณกระตุ้นที่ใช้ในโวลแทมเมตรีมีหลายรูปแบบ ดังตัวอย่างที่แสดงในภาพประกอบ 1, 2 และ 3



ภาพประกอบ 1 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นด้วยวิธี ลิเนียร์สแกน (Linear-scan)



ภาพประกอบ 2 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นด้วยวิธี พัลส์ (Pulse)



ภาพประกอบ 3 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นด้วยวิธี สทริปปิง (Stripping) ดัดแปลงมาจาก: Wang.

2000: 62, 68, 77

### 2.3 สทริปปิงโวลแทมเมตรี (Stripping voltammetry)

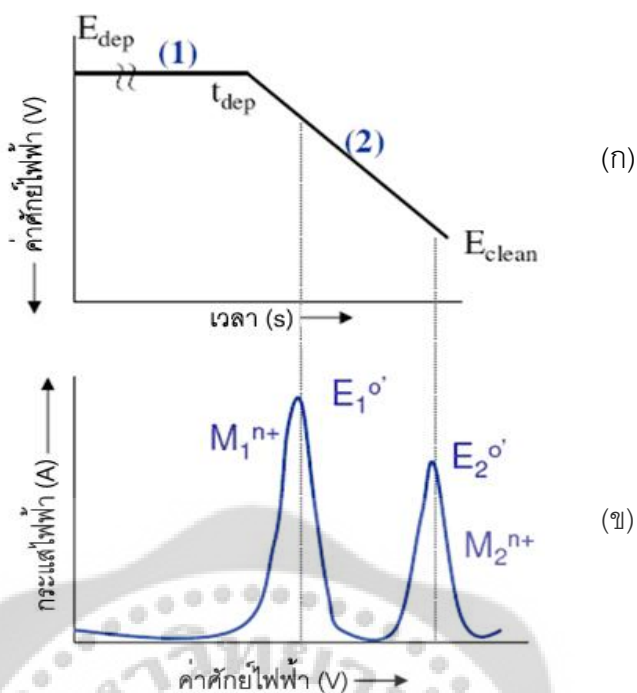
สทริปปิงโวลแทมเมตรีเป็นเทคนิควิเคราะห์ ที่มีขีดความสามารถในการวิเคราะห์สาร ปริมาณต่ำมากที่สุดในกลุ่มการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี สามารถวิเคราะห์สารในปริมาณน้อยมากถึง  $1 \times 10^{-9}$  โมลาร์ หรือประมาณ 0.01 ส่วนในพันล้านส่วน (Parts per billion: ppb) ทั้งนี้ในการวิเคราะห์ เป็นการเพิ่มขึ้นขั้นตอนของการทำให้สารตัวอย่างมีความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้น ก่อนวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ต่าง ๆ เช่น พัลส์โวลแทมเมตรี เป็นต้น

#### สัญญาณกระตุ้นในการทำสทริปปิง

สัญญาณกระตุ้นมีลักษณะเป็น 2 แบบต่อกัน ดังภาพประกอบ 4 ช่วงแรกเป็นการให้ ศักย์ไฟฟ้าแก่วงจรในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใกล้เคียงกับค่าศักย์มาตรฐานของการเกิดปฏิกิริยาของสาร ตัวอย่างเพื่อให้ถึงจุดศักย์แตกตัว และเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสของสารตัวอย่าง ในขณะที่ สารละลายตัวอย่างถูกกวนตลอดเวลา เกิดการเกาะตัวของสารตัวอย่างบนขั้วไฟฟ้าใช้งาน เรียก ขั้นตอนนี้ว่าขั้นตอนการเกาะติดสารด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition step) สารตัวอย่างที่แยกตัวจาก สารละลายไปเกาะติดกับขั้วไฟฟ้านับเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน นั้นเอง ช่วงสัญญาณต่อจากสัญญาณกระตุ้นในช่วงแรกเป็นการปรับศักย์ของวงจรใหม่ เพื่อให้เกิด การละลายหรือการสทริป (Strip) ของสารตัวอย่างที่เกาะติดบนผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งานนั้น อาจเรียกเป็น ขั้นตอนที่สองของการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี เพื่อให้สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรีต่าง ๆ ที่ กล่าวไปแล้ว เช่น สัญญาณกระตุ้นช่วงหลังเป็น ลิเนียร์-สแกน โดยศักย์ไฟฟ้าเพิ่มเป็นเส้นตรงเมื่อเทียบกับเวลา ทั้งนี้สัญญาณกระตุ้นในช่วงนี้อาจเป็นลักษณะพัลส์ในการวิเคราะห์แบบพัลส์โวลแทมเมตรีก็ได้

ในการวิเคราะห์ ถ้าสารตัวอย่างเป็นไอออนบวกซึ่งเกิดปฏิกิริยารีดักชันเกาะติดที่ ขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าทำหน้าที่เป็นแคโทดในช่วงแรก และเป็นแอโนดในขั้นตอนการเกิดสทริปปิง จะเรียก เทคนิคนี้ว่า เทคนิคการวิเคราะห์แอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี และในทางกลับกัน ถ้าสารตัวอย่าง เป็นไอออนลบในสารละลาย จะเรียกเทคนิคการวิเคราะห์ว่า เทคนิคการวิเคราะห์แคโทดิกสทริปปิง โวลแทมเมตรี





ภาพประกอบ 4 กราฟแสดงรูปแบบของสัญญาณที่ใช้ในวิธีแอมโวนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (ก)

และโวลแทมโมแกรมที่ได้จากวิธีแอมโวนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (ข) ดัดแปลงมาจาก: Latha, 2004: 22

#### ขั้นตอนการเกาะติดสารด้วยไฟฟ้า

การทำให้ไอออนของสารตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาและเกาะติดที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานนั้น ไม่จำเป็นต้องให้เกิดการเกาะติดของสารตัวอย่างทั้งหมดในสารละลาย ทั้งนี้ ปริมาณการเกาะติดที่เหมาะสมหรือเพียงพอแก่การวิเคราะห์ได้ด้วยวิธีสทริปปิงโวลแทมเมตรีขึ้นกับการควบคุมปัจจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง ในทางปฏิบัติจะวิเคราะห์ชุดสารมาตรฐานของสารตัวอย่างพร้อมกันกับสารตัวอย่าง โดยควบคุมปริมาตร ขนาดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน อัตราเร็วของการกวนสารละลาย ความลึกของขั้วไฟฟ้าที่จุ่มอยู่ในสารละลาย และระยะห่างระหว่างแท่งแม่เหล็กในการคนสารละลายและขั้วไฟฟ้าใช้งาน เพื่อเป็นการควบคุมระยะทางหรือความหนาของชั้นที่เกิดการแพร่กับชั้นที่เกิดการกวน ตลอดจนการควบคุมขนาดศักย์ไฟฟ้าและเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน

ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ใช้ในวิธีสทริปปิงอาจเป็น พรอท แพลทินัม หรือแท่งคาร์บอน รูปร่างต่าง ๆ กัน ขั้วไฟฟ้าชนิดที่นิยมใช้มากที่สุดคือขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว (Hanging mercury dropping electrode, HMDE) ซึ่งควบคุมการเกิดหยดปรอทที่ปลายหลอดรูเล็ก และหยดปรอทคงอยู่เช่นนั้นได้

ตัวอย่างการวิเคราะห์ที่ไอออนของโลหะโดยวิธีแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี หยดปรอท จะถูกปล่อยคาอยู่ที่ปลายหลอดรูเล็ก พร้อมกับเริ่มกวนสารละลาย และให้ศักย์ไฟฟ้ากับวงจรมหาศาลในขนาด ศักย์ที่ใกล้เคียงกับศักย์ครึ่งคลื่นของสารนั้น (เป็นลบมากกว่าศักย์ครึ่งคลื่นประมาณ 0.2 ถึง 0.3 โวลต์) ไอออนของโลหะในสารละลายจะถูกแรงกวนพามาถึงชั้นของการแพร่ (Diffusion layer) และแพร่เข้าหาผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งไอออนนี้จะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และรวมกับปรอทโดยเกิดเป็นโลหะเจือปรอท หรือที่เรียกว่าอัมัลกัม ระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างนั้น โดยทั่วไปสารละลาย  $10^{-5}$  โมลาร์ ใช้เวลา 5 นาที และ สารละลาย  $10^{-6}$  โมลาร์ ใช้เวลา 30 นาที สำหรับระยะเวลาที่ปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาการเกาะติดสารที่ขั้วไฟฟ้านี้ ให้ใช้เวลาเท่ากันทั้งสารตัวอย่าง และสารมาตรฐาน เมื่อเสร็จสิ้นการเกาะติดสาร ต้องหยุดการกวนสารละลาย และพัก ณ ศักย์เดิมนี้ ประมาณ 30 วินาที เพื่อปล่อยให้สารละลายเข้าสู่สภาวะนิ่ง ไม่มีแรงกวนเหลืออยู่ ก่อนเริ่มปรับศักย์ใหม่ให้กับวงจรถ้าให้เกิดสทริปปิง ถ้าสารละลายไม่อยู่ในสภาวะนิ่งก่อนปรับศักย์ใหม่จะทำให้เกิด กระแสที่ไม่ต้องการขึ้นได้ (Wang, 1985: 14-16)

#### ขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี

การทำให้ไอออนสารตัวอย่างเกิดการเกาะติดกับขั้วไฟฟ้า เป็นการเพิ่มความเข้มข้นของสารตัวอย่างนั้นให้มากพอที่จะวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรีวิธีต่าง ๆ เช่น ลิเนียร์สแกนโวลแทมเมตรี หรือพัลส์โวลแทมเมตรี ทั้งนี้ การเพิ่มขีดความสามารถของวิธีวิเคราะห์ นอกจากจะเลือกที่เทคนิควิธีวิเคราะห์ในช่วงสทริปปิงแล้ว ยังอาจทำได้โดยการเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่เหมาะสมอีกด้วย (Wang, 1985: 22-24)

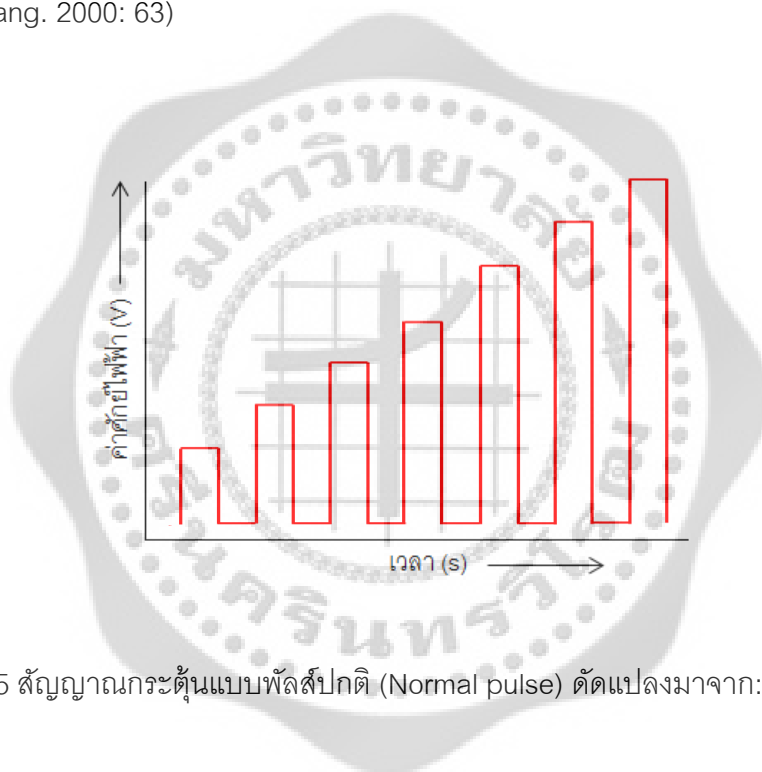
#### **2.4 พัลส์โวลแทมเมตรี (Pulse voltammetry)**

พัลส์โวลแทมเมตรีเป็นวิธีการหนึ่งในกลุ่มเทคนิควิธีวิเคราะห์โวลแทมเมตรี ที่ถูกพัฒนาขึ้นในช่วงปี ค.ศ. 1960 โดยการปรับปรุงรูปแบบสัญญาณกระตุ้น จากเดิมเป็นลิเนียร์สแกน ซึ่งประสบปัญหาเพราะใช้เวลาในการวิเคราะห์ค่อนข้างนาน การจัดตั้งเครื่องมือไม่มีความคล่องตัว โดยเฉพาะ ส่วนของขั้วไฟฟ้าใช้งาน (ใช้ขั้วไฟฟ้าหยดปรอท) และที่สำคัญคือ มีขีดความสามารถในการวิเคราะห์ต่ำ เมื่อเทียบกับวิธีวิเคราะห์ทางสเปกโทรสโกปีที่เริ่มเป็นที่นิยมในขณะนั้น การพัฒนาสัญญาณกระตุ้น จากเดิมซึ่งเป็นการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้กับวงจรมุ่งไปเรื่อย ๆ จนเสร็จสิ้นการวิเคราะห์ (ลิเนียร์สแกน) เป็นการให้สัญญาณกระตุ้นเป็นพัลส์ ๆ (พัลส์โวลแทมเมตรี) ควบคู่ไปกับการพัฒนาขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยใช้ อุปกรณ์และเทคนิคที่ทันสมัยมากขึ้นในการควบคุมหยดปรอท เป็นแนวทางเริ่มแรกของการพัฒนา เทคนิคจากโพลารोगราฟีแบบดั้งเดิมเป็นพัลส์โพลารोगราฟี ต่อมามีการใช้ขั้วไฟฟ้าอื่น ๆ แทนขั้วไฟฟ้าหยดปรอท เกิดเป็นเทคนิควิธีต่าง ๆ ในพัลส์โวลแทมเมตรี (Wang, 2000: 63)

การให้ศักย์กับวงจรหรือขั้วไฟฟ้าหยุดปรอทเป็นช่วงสั้น ๆ เป็นพัก ๆ หรือพัลส์โวลแทมเมตรี ทำได้ 3 ลักษณะ ได้แก่ พัลส์ปกติ (Normal pulse) ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (Differential pulse) และสแควร์เวฟ (Square wave)

#### พัลส์ปกติ (Normal pulse)

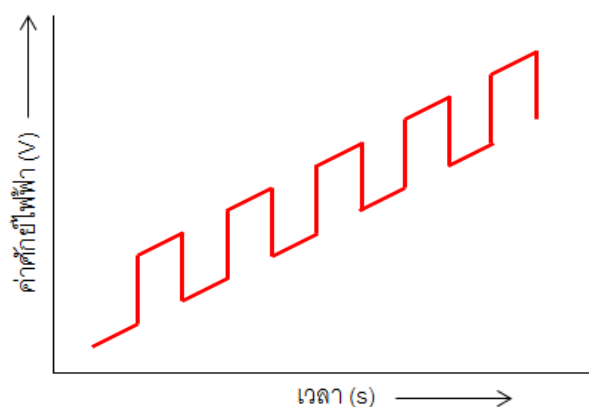
พัลส์ปกติ เป็นการให้ศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าในช่วงเวลาสั้นประมาณ 40-60 มิลลิวินาที ต่อทุกหนึ่งหยุดของปรอท (2 วินาทีต่อหยุด) โดยขนาดศักย์ไฟฟ้าที่ให้จะเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรงเมื่อเทียบกับเวลาและวัดค่ากระแสของแต่ละหยุดปรอทที่ครึ่งหลังของทุกช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ให้ (ประมาณ 20-30 มิลลิวินาทีของพัลส์) ซึ่งเป็นช่วงเวลาที่หยุดปรอทใกล้จะหยุดออกจากปลายหลอดแก้ว (Wang, 2000: 63)



ภาพประกอบ 5 สัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์ปกติ (Normal pulse) ดัดแปลงมาจาก: Wang, 2000: 63

#### ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (Differential pulse)

สัญญาณกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ เป็นการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าคงที่ในลักษณะพัลส์ ให้กับขั้วไฟฟ้าที่รับศักย์ไฟฟ้าปกติในแบบลิเนียร์สแกนอยู่แล้ว ฐานของแต่ละพัลส์เป็นเส้นศักย์ปกติของวงจรซึ่งค่อย ๆ เพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรง ส่วนของศักย์ที่สูงพื้นฐานคือพัลส์ เกิดจากการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าขนาดคงที่ระหว่าง 20-100 มิลลิโวลต์ แก่วงจรในช่วงเวลาสั้น ๆ ประมาณ 60 มิลลิวินาที ก่อนหยุดปรอทหยุดหลุดจากปลายหลอดรูเล็ก (1-2 วินาทีต่อหยุด) กระแสไฟฟ้าจะถูกวัด 2 ครั้งต่อ 1 หยุดปรอท โดยวัดครั้งแรก ( $i_1$ ) ที่ประมาณ 20 มิลลิวินาที ก่อนการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าแต่ละพัลส์ และวัดครั้งที่สอง ( $i_2$ ) ที่ประมาณ 20 มิลลิวินาที ก่อนสิ้นสุดแต่ละพัลส์ ค่าผลต่างของกระแสที่วัดได้ ( $\Delta i = i_2 - i_1$ ) ถูกบันทึกตามการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าของวงจร (Wang, 2000: 68-71)

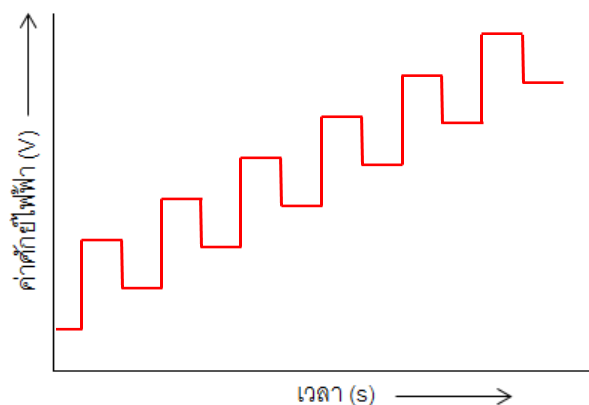


ภาพประกอบ 6 สัญญาณกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (Differential pulse) ดัดแปลงมาจาก:  
Wang. 2000: 68

#### สแควร์เวฟ (Square wave)

สแควร์เวฟ เป็นสัญญาณกระตุ้นที่ให้กับวงจรแบบช่วงสั้น ๆ (พัลส์) ที่แตกต่างกันไป จากพัลส์ปกติ หรือ ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ คือ สามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างได้เสร็จสิ้นภายในเวลาของการหยุดปรอทเพียง 1 หยุด ในการทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า นั่นคือ ใช้เวลาต่อการวิเคราะห์ 1 ตัวอย่าง เพียงไม่กี่วินาทีเท่านั้น

โดยทั่วไปเวลาของการหยุดปรอท 1 หยุดจะถูกปรับให้นานขึ้นเป็นอย่างต่ำ 5 วินาที วงจรจะได้รับสัญญาณกระตุ้นสองรูปแบบพร้อม ๆ กันในช่วงเวลาระหว่างครึ่งหลังของอายุหยุดปรอท ศักย์ไฟฟ้าจะถูกเพิ่มให้กับวงจรครั้งละ 10 มิลลิโวลต์ ทุก ๆ 5 มิลลิวินาที ในช่วงศักย์ไฟฟ้าเป็น 1 โวลต์ กินเวลาประมาณ 0.5 วินาที ศักย์ไฟฟ้าที่ให้มีลักษณะเป็นขั้นบันได (Staircase) ขณะเดียวกัน จะให้ศักย์ไฟฟ้าในลักษณะของสแควร์เวฟ กับวงจรที่มีความถี่ประมาณ 200 เฮิรตซ์ (โดยทั่วไปอาจใช้ความถี่ได้ระหว่าง 100-1000 เฮิรตซ์) ด้วยขนาดศักย์ไฟฟ้าประมาณ 50 มิลลิโวลต์ ในเวลา 5 มิลลิวินาที เท่ากับหนึ่งขั้นบันได ศักย์ไฟฟารูปสแควร์เวฟนี้ซ้อนอยู่บนศักย์ไฟฟ้าขั้นบันไดทำให้ผลลัพธ์ของพัลส์เป็นสแควร์เวฟที่ขึ้นขึ้นตามแต่ละขั้นของบันไดศักย์ไฟฟ้านั้น ขนาดของศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับวงจรนี้เพียงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างที่ผิวหน้าหยุดปรอทได้ กระแสถูกวัดค่า 2 ครั้งต่อ 1 สแควร์เวฟ คือ ที่จุดสิ้นสุดของเวฟพัลส์ และที่จุดก่อนเกิดเวฟพัลส์ใหม่ ผลต่างของกระแสจะถูกบันทึกพร้อมกับศักย์ไฟฟ้าเฉลี่ยที่ให้กับแต่ละพัลส์ที่วัดค่า ข้อมูลทั้งหมดได้จากเสี้ยวอายุของหยุดปรอทเท่านั้น (Wang. 2000: 72-74)



ภาพประกอบ 7 สัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟ (Square wave) ดัดแปลงมาจาก: Wang, 2000: 72

พัลส์ทั้งสามลักษณะที่กล่าวมานี้ ใช้ได้ดีกับขั้วไฟฟ้าหยดปรอทซึ่งอาจเป็นแบบดั้งเดิม ที่เรียกว่า Dropping Mercury Electrode (DME) หรือแบบใช้อุปกรณ์ควบคุมหยด Static Mercury Drop Electrode (SMDE) และเรียกเทคนิควิธีวิเคราะห์ว่า พัลส์โพลาริกราฟี ถ้าประยุกต์เทคนิคนี้กับขั้วไฟฟ้าอื่น ๆ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่เป็นโลหะ หรือขั้วไฟฟ้าของแข็งอื่น ๆ เช่น ขั้วไฟฟ้าแท่งคาร์บอน จะเรียกว่า พัลส์โวลแทมเมตรี

## 2.5 ขั้วไฟฟ้า (Electrode)

ขั้วไฟฟ้าเป็นองค์ประกอบหนึ่งในครึ่งเซลล์เคมีไฟฟ้า ทำหน้าที่ต่อเชื่อมระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์และอุปกรณ์วัดสัญญาณไฟฟ้า โดยทั่วไป วงจรจำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าแอโนดกับขั้วไฟฟ้าแคโทด หรือขั้วไฟฟ้าอ้างอิงกับขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยที่ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต้องมีสมบัติเฉพาะตัวคือ มีค่าศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอน ไม่แปรผันตามการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในวงจร ไม่ขึ้นกับส่วนประกอบของสารตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต้องมีส่วนประกอบคงตัว ไม่เปลี่ยนแปลงง่ายเมื่อเก็บไว้และไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ การเปลี่ยนแปลงใด ๆ ในสารละลายอันเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างจะไม่มีผลต่อศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง อีกขั้วไฟฟ้าหนึ่งเรียกว่า ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) หรือขั้วไฟฟ้าชี้บอก (Indicating electrode) ลักษณะเฉพาะของขั้วไฟฟ้าใช้งาน คือ ต้องสามารถตอบสนองอย่างรวดเร็วและสม่ำเสมอต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนหรือกลุ่มไอออนของสารที่วิเคราะห์

ในกรณีของเซลล์อิเล็กโทรไลต์ต้องมีขั้วไฟฟ้าต่อเข้ากับวงจร 3 ขั้ว เช่น ในเทคนิคการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี เรียกขั้วไฟฟ้าที่เพิ่มมานี้ว่า ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) ขั้วไฟฟ้าช่วยนี้มีหน้าที่ช่วยให้อุปกรณ์วงจรไฟฟ้า โดยการส่งผ่านอิเล็กตรอนหรือกระแสไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าใช้งานโดย

ไม่ต้องผ่านขั้วไฟฟ้าอ้างอิงของวงจร เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยขั้วไฟฟ้าช่วยไม่มีส่วนเกี่ยวข้องกับหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ เกิดขึ้นในขณะเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างระหว่างวิเคราะห์ ขั้วไฟฟ้าช่วยจึงมักมีพื้นผิวมาก ๆ เพื่อให้ผ่านไฟฟ้าได้ดี

ขั้วไฟฟ้าทั้งสามคือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าใช้งาน และขั้วไฟฟ้าช่วย ทำหน้าที่ในวงจรเซลล์เคมีไฟฟ้าต่างกัน ทั้งนี้ เพราะส่วนประกอบที่ใช้ในการทำขั้วไฟฟ้าไม่เหมือนกัน ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งาน

## 2.6 ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode)

ในกลุ่มวิเคราะห์โวลแทมเมตรีนั้น ขั้วไฟฟ้าใช้งานมีหน้าที่ติดตามกระแสไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงภายในเซลล์เคมีไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ใช้กันในทางปฏิบัติ มักเป็นโลหะเฉื่อย เช่น แพลทินัม หรือทอง ไพลโรไลต์กราฟไฟต์ หรือกลาสคาร์บอน และปรอท รูปแบบของขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ผลิตออกสู่ท้องตลาดมีได้แตกต่างกันไปให้เหมาะสมแก่การใช้งานวิเคราะห์ทั่วไป หรือการนำไปประยุกต์กับการวิเคราะห์อื่น ๆ เช่น ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ส่วนประกอบอัดเป็นแผ่นแบนเล็ก ๆ เรียก ดิสก์อิเล็กโทรด (Disk electrode) ขั้วไฟฟ้าแบบนี้ส่วนของแผ่นแบนเล็ก ๆ อาจเป็นแพลทินัม หรือคาร์บอน โดยแผ่นที่ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้านี้ ถูกฝังอยู่ในแท่งวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้า เช่น เทพลอน และมีลวดตะกั่วเป็นตัวนำไฟฟ้าเสียบติดไว้เพื่อต่อกับวงจรของเซลล์เคมีไฟฟ้า ปรอทสามารถนำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นได้ โดยการทำเป็นแผ่นฟิล์มเคลือบบนแผ่นโลหะ

### การเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งาน

ขั้วไฟฟ้าใช้งานในกลุ่มการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี มักนิยมใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานจากแพลทินัม (Pt) หรือคาร์บอน (C) หรือปรอท (Hg) ในการวิเคราะห์ เมื่อต่อขั้วไฟฟ้าใช้งานเหล่านี้เข้ากับวงจรเซลล์เคมีไฟฟ้า จะให้ช่วงศักย์ที่สัมพันธ์กับกระแสได้ไม่เหมือนกัน ดังนั้นในการวิเคราะห์สารตัวอย่างจึงจำเป็นต้องเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานให้เหมาะสม โดยสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ต้องสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ในช่วงศักย์ของขั้วไฟฟ้าใช้งานที่เลือกใช้นั้น จึงจะสามารถวิเคราะห์สารนั้นได้

ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่นิยมใช้กัน ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว (Hanging mercury drop electrode, HMDE) และขั้วไฟฟ้าหยดปรอท (Dropping mercury electrode, DME) เป็นขั้วไฟฟ้าชนิดแรกที่ใช้ในโวลแทมเมตรี ซึ่งการควบคุมขนาดของหยดปรอทและอัตราความเร็วของการหยดทำได้โดย การปรับระยะห่างระหว่างอ่างเก็บปรอทกับปลายหลอดรูเล็กซึ่งมีท่อให้ปรอทไหลมาจากอ่างเก็บ ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทนี้ปล่อยหยดปรอทที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางระหว่าง 0.5 ถึง 1 มิลลิเมตร ทุก 2-6 วินาที หรือประมาณ 10-30 หยดต่อนาที เนื่องจากขั้วไฟฟ้าหยดปรอทนี้ไม่ต้องอาศัยอุปกรณ์

ช่วยในการควบคุมหยุดปรอทเหมือน HMDE ที่กล่าวแล้ว การใช้งานในโพลารोगราฟีจึงถูกจัดเป็น วิธีโพลารोगราฟีแบบดั้งเดิม

ข้อดีของหยุดปรอทในการเป็นขั้วไฟฟ้ามีหลายประการด้วยกัน ประการแรกคือ การที่ปรอทมีศักย์เกินตัว (Overvoltage) ของการเกิดรีดักชันของไฮโดรเจนไอออนค่อนข้างสูง ทำให้สามารถวิเคราะห์สารต่าง ๆ ที่มีค่าศักย์มาตรฐานต่างจากศักย์เกินตัวของไฮโดรเจนได้โดยไม่ถูกรบกวนด้วยการเกิดก๊าซไฮโดรเจน เช่น โลหะ สังกะสี และแคดเมียม เป็นต้น ชีตจำกัดศักย์ด้านลบของปรอทยังเพิ่มมากขึ้นได้อีกตามแต่อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ ยิ่งทำให้การวิเคราะห์สารต่าง ๆ ทั้งโลหะ สารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์ เป็นไปได้กว้างขวางยิ่งขึ้น ประการที่สอง การที่แต่ละหยุดของปรอททำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า ทำให้ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าใหม่อยู่ตลอดเวลา ไม่ต้องระวังการเกิดสะสมหรือการเกาะติดของสารบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า นอกจากนี้ แต่ละหยุดปรอทที่เกิดขึ้นใหม่ส่งผลต่อการเกิดกระแสโดยไม่มีผลติดพันจากหยุดเดิม ประการสุดท้ายเป็นข้อดีของการที่หยุดปรอทแต่ละหยุดมีขนาดเล็ก ทำให้วิเคราะห์สารตัวอย่างปริมาตรน้อย ๆ (น้อยกว่า 1 มิลลิลิตร) ได้

ข้อจำกัดของขั้วไฟฟ้าหยุดปรอทในการวิเคราะห์สารตัวอย่างมีอยู่ไม่น้อยเช่นกัน กล่าวคือ การที่ปรอทเกิดออกซิเดชันได้ง่าย ที่ศักย์ของวงจรมากกว่า +0.4 โวลต์ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมล (Saturated calomel electrode, SCE) ทำให้ไม่เหมาะแก่การใช้เทคนิคโพลารोगราฟีในการวิเคราะห์สารที่เกิดปฏิกิริยาที่ศักย์บวกมากกว่า +0.4 โวลต์ ซึ่งถือเป็นขีดจำกัดศักย์ด้านบวกของขั้วไฟฟ้าหยุดปรอท ข้อจำกัดสำคัญของการใช้งานขั้วไฟฟ้าหยุดปรอทที่จะไม่กล่าวถึงไม่ได้ คือการเกิดรีดักชันของออกซิเจนในช่วงศักย์ลบซึ่งเป็นช่วงศักย์ที่ใช้วิเคราะห์สารโดยทั่วไป ออกซิเจนในสารละลายจะกลายเป็นสารรบกวนการวิเคราะห์ เนื่องจากออกซิเจนเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ที่ศักย์เพียง -0.1 โวลต์ (เทียบกับ SCE) เกิดเป็น  $H_2O_2$  ผลลัพธ์ของการเกิดรีดักชันของออกซิเจน ทำให้เกิดกระแสแคโทดิกไม่น้อยกว่า 5 ไมโครแอมแปร์ ทั้งออกซิเจนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide,  $H_2O_2$ ) ที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยากับสารอื่น ๆ ในสารตัวอย่างได้ด้วย เช่น การเกิดออกไซด์ของสารบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ทำให้ผลการวิเคราะห์ไม่มีความเที่ยงเท่าที่ควร ดังนั้น ในการวิเคราะห์ด้วยโพลารोगราฟีหรือโวลแทมเมตรีอื่น ๆ ที่ต้องใช้ขั้วไฟฟ้าหยุดปรอท จำเป็นต้องไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายตัวอย่างก่อนเริ่มทำการวิเคราะห์ (Wang, 1985: 65-74)

ปัจจุบันนี้ เทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี ถือเป็นเทคนิควิธีวิเคราะห์ที่มีประสิทธิภาพในการตรวจวิเคราะห์โลหะปริมาณน้อยมากในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม ทางคลินิก และทางอุตสาหกรรม ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่นิยมใช้กันมาแต่เดิมสำหรับวิธีการวิเคราะห์ด้วยแอนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีนั้น ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าเคลือบฟิล์มปรอท (Mercury film electrode) และขั้วไฟฟ้าหยุดปรอท

แขวนตัว ทั้งนี้เนื่องจากสมบัติของปรอทที่มีศักย์เกินตัวของไฮโดรเจนสูงมาก ทำให้ปรอทมีขีดจำกัด ศักย์ด้านลบได้ถึง  $-2.0$  โวลต์ หรือ มากกว่าตามแต่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ อย่างไรก็ตาม ปรอทมี ความเป็นพิษและอันตรายสูง ผู้ใช้จึงมีความเสี่ยงที่จะได้รับพิษของปรอทเพิ่มขึ้น ทั้งจากการใช้งาน การควบคุมจัดการ และการกำจัดของเสียจากปรอทที่เกิดขึ้น ทำให้ในบางประเทศได้มีการประกาศ ห้ามใช้ปรอทโดยเด็ดขาด อีกทั้งปัจจุบัน เทคนิควิธีการตรวจวิเคราะห์ก็มีทิศทางไปในลักษณะที่เป็น มิตรกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ทำให้เกิดการพัฒนาและค้นคว้าเพื่อหาวัสดุอุปกรณ์ที่จะนำมาใช้เป็น ขั้วไฟฟ้าทางเลือกซึ่งไม่ก่อให้เกิดพิษต่อสิ่งแวดล้อมและให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องแม่นยำ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้ากาสสิคาร์บอน (Glassy carbon, GC) ขั้วไฟฟ้าดัดแปรทางเคมี (Chemically modified electrode) ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน (Screen-printed electrode) และขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอน โดปโดมอนด์ (Boron-doped diamond electrode, BDD) เพื่อที่จะนำมาใช้แทนขั้วไฟฟ้าปรอท ใน เทคนิควิธีวิเคราะห์แบบสทริปปิง ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานในการวิเคราะห์คือ ขั้วไฟฟ้า กาสสิคาร์บอนและขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปโดมอนด์ ซึ่งมีคุณสมบัติและลักษณะของขั้วไฟฟ้า ดังต่อไปนี้

#### *ขั้วไฟฟ้ากาสสิคาร์บอน (Glassy Carbon, GC)*

ขั้วไฟฟ้ากาสสิคาร์บอนเป็นที่นิยมนำมาใช้งานกันมากเนื่องมาจาก คุณสมบัตินำไฟฟ้าได้ดี โดยที่ขั้วไฟฟ้ากาสสิคาร์บอนนั้นประกอบด้วยคาร์บอน (Carbon) ชนิดหนึ่งที่มีโครงสร้างที่จัดเรียงตัวเป็นแบบไอโซทรอปิก (Isotropic) คือมีลักษณะการจัดเรียงตัวเป็นหกเหลี่ยม แบบราบ โดยที่แต่ละชั้นนั้นจะอยู่ชิดติดกันเป็นชั้น ๆ ชั้นตอนในการเตรียมขั้วไฟฟ้ากาสสิคาร์บอน ก่อนนำไปวิเคราะห์นั้นจะต้องขัดผิวหน้าของขั้วไฟฟ้ากาสสิคาร์บอนให้เรียบและมีความมันวาว เพื่อให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าอย่างสม่ำเสมอ (Chen. 1996: 3958-3965)

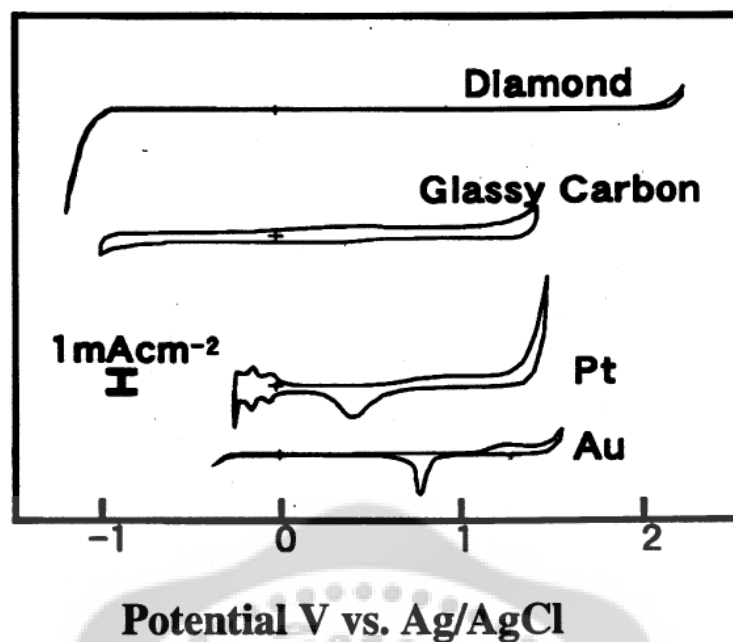




ภาพประกอบ 8 ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน (Glassy carbon; GC) ที่มา: EChem Market. 2554: Online

ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปโดมอนด์ (Boron-Doped Diamond Electrode: BDD)

ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปโดมอนด์คือ ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนที่เกิดจากการเติมโบรอนในระหว่างการสร้างฟิล์มโดมอนด์ ทำให้วัสดุชนิดนี้มีพฤติกรรมเป็นขั้วไฟฟ้าตัวนำได้ และเรียกขั้วไฟฟ้าที่ทำจากโบรอนโดปโดมอนด์ว่า "ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปโดมอนด์" จากการศึกษาพบว่าขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปโดมอนด์มีสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่น่าสนใจ ซึ่งแตกต่างและเด่นกว่าขั้วไฟฟ้าชนิดอื่น ๆ หลายประการ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปโดมอนด์ให้ช่วงศักย์ไฟฟ้าการใช้งาน (potential window) ที่กว้างกว่าขั้วใช้งานชนิดอื่น ๆ (Vinokur, 1996: 238) ดังภาพประกอบ 9 ทำให้สามารถตรวจวัดสารที่เกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าสูงได้ มีกระแสพื้นหลังสำหรับเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีที่ต่ำและเสถียร ทำให้ค่ากระแสพื้นหลังที่ต่ำกว่าขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนประมาณ 10 เท่า ส่งผลให้การตรวจวัดมีสภาพไวที่สูง สมบัติที่สำคัญมากอีกประการหนึ่งคือ ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปโดมอนด์ เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีเสถียรภาพสูง เนื่องจากเกิดการดูดซับของสารประกอบอินทรีย์บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าน้อย นอกจากนี้ยังพบว่าขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปโดมอนด์ไม่ไวต่อ การเกิดปฏิกิริยาของออกซิเจนที่ละลายในสารละลายทั้งในกรณีที่สารละลายมีความเป็นกรดหรือด่าง ดังนั้นการใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปโดมอนด์จึงไม่จำเป็นต้องทำการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายก่อนทำการวิเคราะห์ ทำให้ประหยัดเวลาในการทดลอง (อรรวรรณ. 2546: Online)



ภาพประกอบ 9 ช่วงศักย์ไฟฟ้าการใช้งาน (Potential window) ของขั้วไฟฟ้าใช้งานต่าง ๆ

ที่มา: Latha. 2004: 6

### 3. โพลว์อินเจกชันอะนาลิซิส (Flow Injection Analysis, FIA)

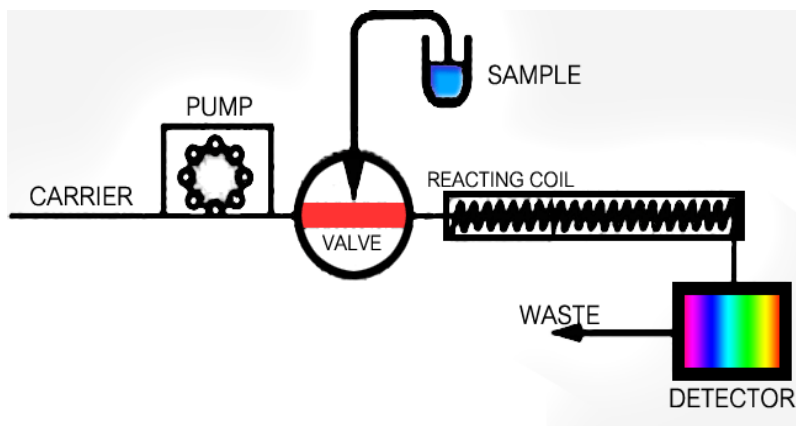
การพัฒนากระบวนการวิเคราะห์แบบโพลว์อินเจกชันนั้น เริ่มต้นจากแนวคิดในการฉีดสารตัวอย่างเข้าไปในกระแสไหลของเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography) โดยนักวิทยาศาสตร์รางวัลโนเบล James และ Martin แล้วจึงพัฒนามาเป็นกระบวนการไหลที่มีฟองอากาศคั้น ซึ่งเป็นการประยุกต์จากวิธีการวิเคราะห์แบบไม่ต่อเนื่อง (Batch method) โดยฟองอากาศที่คั้นอยู่นั้นเปรียบเทียบกับผนังของปิกเกอร์ ดังนั้น จึงเปรียบเสมือนมีปิกเกอร์หลาย ๆ ใบที่บรรจุสารต่าง ๆ อยู่ในท่อ ปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ จะต้องเกิดได้อย่างสมบูรณ์ในปิกเกอร์แล้วจึงทำการตรวจวัด จากเทคนิคดังกล่าวนี้เมื่อทำการแยกฟองอากาศออกไปจึงกลายเป็นระบบการวิเคราะห์แบบโพลว์อินเจกชัน การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพลว์อินเจกชันนั้น ได้เริ่มต้นในปี ค.ศ. 1974 โดย Ruzicka และ Hansen ซึ่งเป็นผู้ที่ให้ชื่อเทคนิคนี้ว่า โพลว์อินเจกชันอะนาลิซิส (Flow injection analysis, FIA) ทั้งนี้ Ruzicka ซึ่งเป็นนักวิทยาศาสตร์ชาวเดนมาร์ก มีความเห็นว่าเทคนิคโพลว์อินเจกชันนั้นมีความคล้ายคลึงกับเทคนิค โครมาโทกราฟีของเหลว (Liquid chromatography) มากกว่าแก๊สโครมาโทกราฟี

โพลว์อินเจกชันอะนาลิซิส เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีแบบง่าย ๆ ซึ่งอาศัยหลักการฉีดสารละลายตัวอย่างปริมาณน้อย ๆ ในระดับไมโครลิตร เข้าสู่กระแสตัวพาซึ่งอาจเป็นรีเอเจนต์ (สารที่

เข้าทำปฏิกิริยา) ตัวทำละลาย หรือสารละลายบัฟเฟอร์ ซึ่งไหลอย่างต่อเนื่องภายในระบบท่อ (ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็ก) ด้วยอัตราการไหลที่เหมาะสมและคงที่ การพาสารเหล่านี้เข้าสู่ระบบจะอาศัยปั๊ม (Pump) เป็นตัวพา สารตัวอย่างกับรีเอเจนต์จะทำปฏิกิริยาเคมีกันที่ Mixing reactor แล้วไหลเข้าสู่ Flow through cell ของเครื่องตรวจวัด ชนิดใด ๆ ซึ่งเป็นเครื่องมือพื้นฐานที่มีอยู่ในห้องปฏิบัติการ

เทคนิคนี้มีผู้นิยมใช้กันมากในการวิเคราะห์ในสาขาวิชาต่าง ๆ เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ให้ความแม่นยำและความถูกต้องสูง ให้ข้อมูลที่เชื่อถือได้ ประหยัดต้นทุน ใช้สารเคมีในปริมาณน้อย สามารถทำให้เป็นวิธีอัตโนมัติได้ง่าย สะดวกในการวิเคราะห์ตัวอย่างจำนวนมากแบบต่อเนื่อง สามารถปรับปรุงและพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ได้ด้วยตัวเอง โดยสามารถสร้างระบบโพลวอลุ่มอินเจกชันอะนาลิซิสได้เอง ด้วยวัสดุที่หาได้ง่ายและมีราคาถูก

นับตั้งแต่ Ruzicka และ Hansen ได้เสนอเทคนิคโพลวอลุ่มอินเจกชัน (1975: 145-157) ก็ได้มีรายงานวิจัยที่ใช้เทคนิคนี้เป็นจำนวนมากในวารสารวิชาการทางเคมีวิเคราะห์ หลังจากนั้น Ruzicka และ Marshall (1990: 329-343) ได้เสนอเทคนิควิเคราะห์โพลวอลุ่มอินเจกชันรุ่นที่ 2 และ 3 ซึ่งรู้จักกันในชื่อของเทคนิคซีควินเชียลอินเจกชัน (Sequential injection analysis, SIA) และ แลปออนวาล์ว (Lab-on-valve, LOV) ในระหว่างนี้กลุ่มงานของ Cerda (2002: 199-210) ได้เสนอเทคนิคมัลติไซริงจ์โพลวอลุ่มอินเจกชันอะนาลิซิส (Multisyringe flow injection analysis) นอกจากนี้นักเคมีจากประเทศทางตะวันออกไกล เช่น ญี่ปุ่นและไทย ก็ได้พัฒนาและนำเสนอเทคนิคอื่น ๆ ที่อาศัยการไหลเช่นเดียวกัน ในปี ค.ศ. 2001 Itabashi ได้เสนอเทคนิคอลอินเจกชันอะนาลิซิส (All injection analysis) และในปี ค.ศ. 2004 Grudpan และคนอื่น ๆ จากมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ได้เสนอเทคนิคแลปแอทวาล์ว (Lab-at-valve) ซึ่งเทคนิคดังกล่าวเหล่านี้ล้วนแล้วแต่ใช้อินเจกชันวาล์ว (Injection valve) หรือซีเลกชันวาล์ว (Selection valve) เพื่อการนำส่งของเหลวเข้าสู่ระบบวิเคราะห์ ถึงแม้ว่าการนำเข้าท่อนของของเหลวเข้าสู่ระบบวิเคราะห์แบบการไหล ด้วยวิธีไฮโดรไดนามิกจะมีการรายงานมาบ้างแล้วก็ตาม แต่วิธีนี้ก็ไม่ได้รับความนิยมมากนัก แต่กลับนิยมใช้อินเจกชันวาล์วหรือซีเลกชันวาล์วมากกว่า เนื่องจากการใช้วาล์วมีความแม่นยำมากกว่า

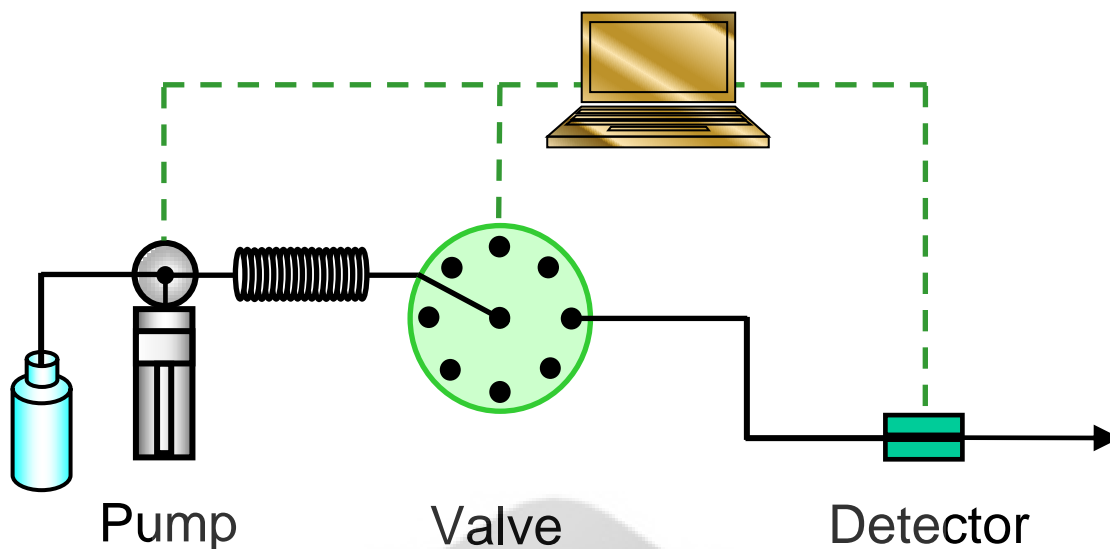


ภาพประกอบ 10 ระบบโฟลว์อินเจกชันอะนาลิซิส (Flow injection analysis, FIA)

ที่มา: Cerda. 2002: 199

#### ซีเควินเชียลอินเจกชันอะนาลิซิส (Sequential Injection Analysis, SIA)

เทคนิคซีเควินเชียลอินเจกชันอะนาลิซิสเป็นวิธีการใหม่เพื่อใช้เป็นเครื่องมือสำหรับขนถ่ายตัวอย่างและเตรียมตัวอย่างขั้นต้นก่อนการวิเคราะห์แบบออนไลน์ เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับกระแสการไหล (Flow-based analysis) (Economou. 2005: 416-425) โดยซีเควินเชียลอินเจกชันอะนาลิซิสจะมีลักษณะเด่นที่พัฒนาเพิ่มเติมมาจากเทคนิคโฟลว์อินเจกชันอะนาลิซิส เพื่อปรับปรุงระบบให้ดีขึ้นและสามารถใช้งานได้มีประสิทธิภาพมากขึ้น กล่าวคือ เทคนิคซีเควินเชียลอินเจกชันอะนาลิซิสจะเป็นการไหลของกระแสในสองทิศทางที่ไม่ต่อเนื่องกัน (Bi-direction discontinuous flow) การใช้เทคนิคซีเควินเชียลอินเจกชันอะนาลิซิสช่วยให้การปฏิบัติงานง่ายขึ้น เพราะทำงานเป็นระบบอัตโนมัติควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ จึงเหมาะสำหรับการขนถ่ายตัวอย่างที่ต้องทำหลายขั้นตอน (Katarina; Lenghor; & Motomizu. 2007: 343-350) ข้อดีของวิธีซีเควินเชียลอินเจกชันอะนาลิซิสคือมีความแม่นยำ เครื่องมือมีขนาดเล็ก ทำงานได้สะดวก รวดเร็วและลดค่าใช้จ่าย ประหยัดการใช้สารเคมี ไม่ต้องใช้แรงงานในการเตรียมตัวอย่าง เหมาะสมกับการใช้แยกสาร และการทำให้สารละลายมีความเข้มข้นสูงขึ้น อีกทั้งยังสามารถกำหนดการทำงานของตัวอย่างได้หลากหลาย



ภาพประกอบ 11 ระบบซีเควินเจ็ลอินเจกชันอะนาลิซิส (Sequential Injection Analysis, SIA)

ดัดแปลงมาจาก: Economou. 2005: 416-425

#### 4. การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธี (Method validation)

##### 4.1 ความหมายของ Method validation

Method validation เป็นกระบวนการยืนยันความถูกต้อง ความเหมาะสมของวิธีการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น เพื่อนำมาใช้วิเคราะห์สิ่งที่ส่งตรวจในห้องปฏิบัติการ เพื่อช่วยให้ทราบถึงคุณสมบัติ เงื่อนไข หรือข้อจำกัดของวิธีการวิเคราะห์นั้น ๆ (กุลนารี และคนอื่น ๆ. 2542:13)

##### 4.2 การทำ Method validation

ก่อนที่จะนำวิธีการวิเคราะห์ใด ๆ มาใช้วิเคราะห์สิ่งที่ส่งตรวจ จำเป็นจะต้องทำ Method validation หรือ Verification เสียก่อน ซึ่งความแตกต่างของ Validation หรือ Verification ขึ้นอยู่กับว่า ถ้าวิธีที่นำมาใช้เป็นวิธีอ้างอิง (Reference method) หรือ วิธีมาตรฐาน (Standard method) ที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ ก็จะทำ Method verification เพื่อจะเป็นการทวนสอบว่าวิธีการวิเคราะห์ที่นำมาใช้นี้ มีคุณสมบัติเป็นไปตามข้อกำหนดต่าง ๆ ตามรายงานของ Reference method หรือ Standard method นั้น ๆ หรือไม่ ส่วน Validation จะใช้ยืนยันความถูกต้องของวิธีการวิเคราะห์ที่ผู้วิเคราะห์พัฒนาขึ้นเอง หรือดัดแปลงมาจาก Reference method เพื่อให้เหมาะสมกับความต้องการของห้องปฏิบัติการ จึงมีความจำเป็นจะต้องทำ Validate เพื่อยืนยันว่าวิธีการวิเคราะห์จะให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความแม่นยำและความเที่ยง ที่ยอมรับได้ (กุลนารี และคนอื่น ๆ. 2542: 13-15) นอกจากนี้วิธีที่ Validate แล้วมีการเปลี่ยนแปลงขั้นตอน เช่น การกลั่น อุณหภูมิทดสอบ สารเคมี สารทำปฏิกิริยา สารตัวกลาง

และการข้ามขั้นตอนจำเป็นจะต้องมีการทบทวน แก้ไข และทำ Method validation ใหม่ (สถาบันอาหาร. 2547: 58)

#### 4.3 พารามิเตอร์ (Parameter) ที่ใช้สำหรับ Method validation

Method validation จะครอบคลุมถึงคุณสมบัติของวิธีการวิเคราะห์ดังนี้

##### 4.3.1 ความแม่นยำ (Accuracy)

Accuracy หมายถึง ความถูกต้องของวิธีการวิเคราะห์ที่วัดได้ค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่แท้จริงมากที่สุด การหา Accuracy ทำโดย

4.3.1.1 วิเคราะห์ CRM (Certified Reference Material) อย่างน้อย 7 ซ้ำ (NATA. 1998: 4-5) และนำมาคำนวณหาระดับของความแม่นยำในรูปของความผิดพลาดสัมพัทธ์ (Relative error) หรือ ความถูกต้องสัมพัทธ์ (Relative accuracy) (วิลาวัลย์. 2544: 58)

$$\begin{aligned} \text{Relative error} &= \frac{\text{ค่าความผิดพลาด}}{\text{ค่าที่แท้จริง}} \times 100 \\ \text{เมื่อความผิดพลาด (Absolute error)} &= \text{ค่าที่วัดได้} - \text{ค่าจริง} \\ \text{Relative accuracy} &= \frac{\text{ค่าที่วิเคราะห์ได้}}{\text{ค่าที่แท้จริง}} \times 100 \end{aligned}$$

เกณฑ์การยอมรับโดยทั่วไปของ Relative error คือไม่เกิน 10% Relative accuracy อยู่ระหว่าง 90 ถึง 110% หรือ 98 ถึง 102% สำหรับการวิเคราะห์ทางเภสัชกรรมสำหรับค่า Relative error ระดับความถูกต้องยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่วิเคราะห์ ดังตาราง 1

การหาระดับความถูกต้องโดยการวิเคราะห์ Certified Reference Material (CRM) นอกจากพิจารณาจากค่า Relative error และ Relative accuracy แล้ว อาจใช้การเปรียบเทียบค่าที่วิเคราะห์ได้ (7 ซ้ำ) ของ CRM กับค่าที่แท้จริงของ CRM โดยใช้สถิติ t-test

การทดสอบด้วย t-test ทำโดยการเปรียบเทียบค่า t จากการคำนวณ กับค่า t จากตาราง (Critical y-value,  $t_c$ )

$$t \text{ จากการคำนวณ} = \frac{\bar{x} - \mu}{SD/\sqrt{n}}$$

$\bar{x}$	=	ค่าเฉลี่ยของ CRM ที่วิเคราะห์
$\mu$	=	ค่าที่แท้จริงของ CRM
$SD$	=	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
$n$	=	จำนวนครั้งที่ทำซ้ำ

$t_c$  ดูได้จากตาราง t – Distribution ซึ่งค่า  $t_c$  ขึ้นอยู่กับระดับความเชื่อมั่น และค่า Degree of freedom (df = n-1) ถ้าค่า  $t$  ที่ได้จากการคำนวณมากกว่า  $t_c$  แสดงว่าค่าที่แท้จริงของ CRM กับค่าที่วิเคราะห์ได้มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ แต่ถ้า  $t$  ที่ได้จากการคำนวณมีค่าน้อยกว่า  $t_c$  แสดงว่าค่าที่แท้จริงของ CRM กับค่าที่วิเคราะห์ได้ ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ (NATA. 1998: 4-5)

ตาราง 1 ระดับความเที่ยงตรงของการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ กัน

ระดับความเข้มข้น	ระดับความถูกต้อง(%Relative error)		
	ปานกลาง	สูง	ต่ำ
trace analysis (ระดับ ppm)	1-10	0.1-1	10-35
Ultra-trace analysis(ppb, ppt)	10-35	1-10	>35
มากกว่า ppm	0.1-1	0.01-0.1	1-10

ที่มา: วิลาวลัย (2544: 58).

4.3.1.2 ในกรณีที่ไม่สามารถหา CRM ที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ได้ สามารถจะหา Estimated accuracy ได้โดย

1. การหาค่าร้อยละการคืนกลับ (%Recovery) โดยใช้ตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน (Spiked sample) ซึ่งจะมีข้อจำกัดว่า Accuracy ที่ได้นั้นครอบคลุมเฉพาะขั้นตอนที่วิเคราะห์ Spiked sample เท่านั้น (กลุณาริ และคนอื่น ๆ. 2542: 25-26) การทำ Recovery จะทำ 3 ระดับความเข้มข้น (NATA. 1998: 7)

$$\% \text{Recovery} = \frac{(\text{ปริมาณสารตัวอย่าง} + \text{ปริมาณสารที่เติม}) - \text{ปริมาณสารตัวอย่าง}}{\text{ปริมาณสารที่เติม}} \times 100$$

เกณฑ์การยอมรับของ %Recovery ขึ้นกับวิธีการทดสอบตามมาตรฐานที่ระบุไว้ เช่น เกณฑ์การยอมรับได้สำหรับโลหะหนักในน้ำเท่ากับ 85 ถึง 115 %Recovery ถ้าไม่ระบุไว้ให้พิจารณาจากค่าที่ทำได้ทั้งหมดจำนวนมาก แล้วตั้งเกณฑ์ขึ้นมาจากค่าที่ดีที่สุด แล้วพิสูจน์ด้วย CRM (วิลาวลัย, 2544: 58)

2. การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่จะนำมาใช้กับ Reference method หรือวิธีอื่นที่สามารถจะสอบกลับไปยัง Reference method โดยใช้วิธีการทางสถิติ ซึ่งการเลือกใช้วิธีการทางสถิตินั้นมีความสำคัญอย่างยิ่งที่ต้องเลือกวิธีการทางสถิติที่เหมาะสมกับลักษณะข้อมูล (กลุณาริ และคนอื่น ๆ. 2542: 25-26)

#### 4.3.2 ความเที่ยง (Precision)

Precision หมายถึง ความเที่ยงของการวิเคราะห์ซ้ำ ๆ กันหลาย ๆ ครั้ง ความแตกต่างของผลการวิเคราะห์ที่ได้จากการวิเคราะห์ซ้ำ ๆ นี้มักจะแสดงเป็นค่าเบนเบี่ยงมาตรฐาน (Standard deviation, SD) หรือค่าสัมประสิทธิ์ความแปรปรวน (Coefficient of Variation, CV) ซึ่ง Precision ของวิธีการวิเคราะห์มี 2 ลักษณะคือ

1. Repeatability หมายถึง ความเที่ยงที่เกิดจากการวิเคราะห์ซ้ำ ๆ ในสถานะเดียวกัน โดยใช้วิธีการเดียวกัน ในห้องปฏิบัติการเดียวกัน เครื่องมือชุดเดียวกัน และผู้วิเคราะห์คนเดียวกัน โดยปกติจะวิเคราะห์เสร็จพร้อม ๆ กัน ทำให้มีจุดอ่อน คือ Repeatability จะครอบคลุมเพียงความคลาดเคลื่อนขั้นต่ำเท่านั้น ดังนั้นจึงให้หาค่า Repeatability ในช่วงสั้น ๆ เช่น 2 ถึง 3 วัน เป็นต้น

2. Reproducibility หมายถึง ความเที่ยงที่เกิดจากการวิเคราะห์ซ้ำ ๆ โดยใช้วิธีเดียวกัน ผู้วิเคราะห์ต่างกัน เครื่องมือคนละเครื่องกัน และทำในห้องปฏิบัติการคนละแห่งกัน มักจะวิเคราะห์ซ้ำโดยใช้ช่วงเวลายาวพอสมควร (กลุณาริ และคนอื่น ๆ. 2542: 26) ระดับของความเที่ยงขึ้นกับความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่วิเคราะห์ดังตาราง 2



ตาราง 2 ระดับของความแม่นยำของการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ กัน

ระดับความเข้มข้น	ระดับความเที่ยง (%RSD)		
	ปานกลาง	สูง	ต่ำ
trace analysis (ระดับ ppm)	1-10	0.1-1	10-35
Ultra-trace analysis(ppb, ppt)	10-35	1-10	>35
มากกว่า ppm	0.1-1	0.01-0.1	1-10

ที่มา: วิลาวัลย์ (2544, 48).

การหาระดับความแม่นยำโดยหาค่า %RSD อาจจะหาจากการวิเคราะห์ CRM หรือการทำ %Recovery ก็ได้

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$x_i$  = ค่าที่วัดได้แต่ละครั้ง

$\bar{x}$  = ค่าเฉลี่ยที่ได้

$n$  = จำนวนครั้งที่ทำซ้ำ

#### 4.3.3 LOD และ LOQ (Limit of detection and Limit of quantitation)

LOD (Limit of detection) หมายถึงค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่วิเคราะห์ได้ในตัวอย่างที่สามารถตรวจวัดได้ และ LOQ หมายถึง ค่าเข้มข้นต่ำสุดที่วิเคราะห์ได้ในตัวอย่างที่สามารถหาปริมาณหรือรายงานผลได้โดยมี Accuracy และ Precision ที่ยอมรับได้ (NATA. 1998: 6-7)

LOD และ LOQ หาได้โดยการวัด Blank ของตัวอย่าง (Sample blank) อย่างน้อย 7 ซ้ำ และนำมาคำนวณหาค่าเฉลี่ยสัญญาณรบกวน (Noise) ของ Sample blank จากนั้นสัญญาณของ LOD (Signal-to-Noise) จะต้องเป็น 3 ของสัญญาณรบกวน และสัญญาณของ LOQ (Signal-to-Noise) จะต้องเป็น 10 ของสัญญาณรบกวน (Hearn. 1996: 4)

$$\text{LOD} = 3(\text{Signal-to-Noise})$$

$$\text{LOQ} = 10(\text{Signal-to-Noise})$$

#### 4.3.4 ความสัมพันธ์เชิงเส้น (Linearity)

Linearity หมายถึง ความสามารถของวิธีการวิเคราะห์ที่จะทำให้วิเคราะห์แล้ว ได้ผลการวิเคราะห์ที่เป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารที่วิเคราะห์ในช่วงความเข้มข้นของสารที่จะวัด ตั้งแต่ความเข้มข้นต่ำสุดถึงความเข้มข้นสูงสุดที่วัดแล้วมี Accuracy และ Precision อยู่ในระดับที่มีความถูกต้องยอมรับได้ตามข้อกำหนด

Linearity ทำโดยการวิเคราะห์ CRM หรือ sample blank ที่เติมสารมาตรฐานให้มีความเข้มข้นอย่างน้อยจำนวน 5 ระดับความเข้มข้นตั้งแต่ต่ำไปจนมากที่สุด นำค่าที่วิเคราะห์ได้ เทียบเป็นความเข้มข้น ทำ 3 ซ้ำ แต่ละระดับความเข้มข้น นำค่าที่ได้มาเขียนกราฟเส้นระหว่างค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าความเข้มข้น และคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (Correlation coefficient, r) (NATA, 1998: 3) เกณฑ์การยอมรับได้โดยทั่วไป ค่า r จะต้องมียุ่ระหว่าง 0.995-1.000

#### 4.3.5 ความจำเพาะ (Selectivity หรือ Specificity)

Selectivity หมายถึง ความสามารถของวิธีวิเคราะห์ที่จะวิเคราะห์เฉพาะสารที่ต้องการจะวิเคราะห์โดยที่สารนั้นเป็นเพียงส่วนประกอบหนึ่งในสารละลายนั้น ๆ วิธีการวิเคราะห์ใดที่มีความสามารถในการเลือกวัดเฉพาะสารที่ต้องการจะวัด จะกล่าวได้ว่าวิธีวิเคราะห์นั้นมีความจำเพาะ (Specific) การศึกษา Specificity ของวิธีการวิเคราะห์ทำได้โดยการวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีหรือเติมสารรบกวนอื่น ตรวจสอบดูว่าสารรบกวนเหล่านั้นมีผลกระทบหรือไม่ และสารรบกวนเหล่านั้นทำให้การตรวจวัด หรือการหาปริมาณสารที่ต้องการผิดไป (มากขึ้น หรือน้อยลง ) หรือไม่ (NATA, 1998: 4)

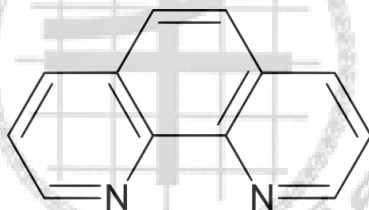
## 5. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การตรวจวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณของโลหะหนักมีความสำคัญ ได้มีผู้ศึกษาคิดค้นและพัฒนาวิธีการต่าง ๆ เพื่อใช้ในการตรวจวิเคราะห์การปนเปื้อนของโลหะหนัก เทคนิคที่ใช้ในการตรวจหาปริมาณโลหะหนักในปัจจุบันได้แก่ อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (atomic absorption spectroscopy, AAS)(Arthur. 1999: 649-659), อินดักทีฟพลาสมาอะตอมมิก อิมิซชันสเปกโทรสโกปี (Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, ICP-AES) (Atanassova. 1998: 1237-1243), อินดักทีฟพลาสมาแมสสเปกโทรเมตรี (Inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS) (Nilesh. 2005: 163-169) แต่เทคนิคเหล่านี้ค่อนข้างมีราคาแพงและต้องอาศัยความชำนาญของผู้วิเคราะห์ อีกเทคนิคหนึ่งซึ่งกำลังได้รับความ

สนใจและนิยมใช้ในปัจจุบัน คือ เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า เนื่องจากเป็นเทคนิคที่สามารถตรวจวัดได้ที่มีความเข้มข้นน้อยมาก ๆ ดังนั้นจึงมีขีดจำกัดในการตรวจวัดต่ำ สามารถวิเคราะห์โลหะหลายชนิดได้พร้อมกัน นอกจากนี้ยังมีข้อดีเหนือ AAS, ICP-AES และ ICP-MS คือเครื่องมือใช้ง่าย ราคาไม่แพง ใช้กำลังไฟฟ้าน้อย ต้องการการบำรุงรักษาน้อย มีขนาดเล็ก พกพาได้ง่าย

### 5.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการหาปริมาณทองแดง

การวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงโดยทำให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับลิแกนด์ (Ligand) ต่าง ๆ จะทำให้สามารถเพิ่มสัญญาณในการตรวจวิเคราะห์สูงขึ้นและมีความจำเพาะเจาะจงในการวิเคราะห์มากขึ้น ลิแกนด์ต่าง ๆ ที่เลือกมาเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับทองแดงนั้นมีหลายชนิด จากการศึกษาข้อมูลพบว่า 1,10-Phenanthroline (Sawant. 2009: 663-669) สามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะได้หลายชนิด เช่น เหล็ก โมลิบดีนัม โคบอลต์ และนิกเกิล เป็นต้น และยังเป็นหนึ่งในลิแกนด์ที่สามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับทองแดงได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือก 1,10-Phenanthroline มาทำให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนร่วมกับทองแดงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัด



ภาพประกอบ 12 โครงสร้าง 1, 10-Phenanthroline

เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่ได้รับการสนใจในการตรวจวัดโลหะที่มีปริมาณน้อย ๆ คือ เทคนิคแอดซอร์ปทีฟสทริปปิงโวลแทมเมตรี (Adsorptive stripping voltammetry) เป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างโลหะปริมาณน้อย ได้โดยเทคนิคนี้จะมีขั้นตอนที่ทำให้สารตัวอย่างมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ก่อนที่จะทำการวิเคราะห์ ขั้วไฟฟ้าที่นิยมนำมาตรวจวัดทองแดงมีหลายชนิด ได้แก่ คาร์บอนทอง แพลทินัม เงิน อัลลอยด์ พรอท นอกจากนี้ยังใช้ขั้วไฟฟ้าที่เคลือบด้วยฟิล์มของโลหะ เช่น พรอท แต่พรอทมีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ขั้วกลาสคาร์บอนเพื่อความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

ในปี ค.ศ.1999 Cesar (Cesar. 1999: 1053-1057) และคนอื่น ๆ ได้ทำการศึกษ ปริมาณทองแดงโดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่เรียกว่า แอนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี บนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่มีฟิล์มบางของพรอทอยู่บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ซึ่งสามารถตรวจวัดปริมาณ

ทองแดงได้ในช่วงความเข้มข้น 100 – 300 ppm โดยใช้เวลาในเพิ่มความเข้มข้นเป็นเวลา 4 นาที และยังสามารถนำไปวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงในเบียร์ได้อีกด้วย

ในการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงโดยอาศัยการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับลิแกนด์ต่าง ๆ เพื่อให้สัญญาณในการตรวจวัดสูงขึ้นและมีความจำเพาะเจาะจงมากขึ้น ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า เริ่มตั้งแต่ปี ค.ศ.1997-2008 มีงานวิจัยเกิดขึ้นมากโดยใช้ลิแกนด์ต่าง ๆ ในการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับทองแดง เช่น *N*-phenylcinnamohydroxamic acid (Alemu. 1998: 165-173), Benzotriazolate (Nascimento. 1998: 3423-3429), Bis(acetylaceton)ethylenediimine (BAE) (Pournaghi. 2000: 135-144), Adenine (Safavi. 2002: 929-934), Morin (Hajian. 2003: 63-69), Pyrogallol red (Ensafi. 2004: 201-207), [2-(2,3,5-Triazolylazo)-5-dimethylaminobenzoic] (Guanghan. 2004: 319-322), 5,5-Dimethylcyclohexane-1,2,3-trione 1,2-dioxime 3-thiosemicarbazone (Galeano. 2006: 156-162), Dimethylglyoxime mixed with catechol (Cobelo. 2005: 906-911), Calcein blue (Gholivand. 2007: 319-322), Cyclopentanone thiosemicarbazone (Mahajan. 2006: 389-392), 2-Anthracenesulfonic acid, 4-Amino-9,10-dihydro-1, 3 dihydroxy-9,10dioxo (nuclear fast red) (Gholivan. 2006: 99-104), Thymolphthalexone (Babaei. 2007: 1215-1219), 2-Carboxy-20-hydroxy-50-sulfoformazyl benzene (Zincon) (Taher. 2008: 374-378), Alizarin red S (Deng. 2008: 1215-1219) , Chromazorul (Khalo. 2007: 324-332), และ Thiosemicarbazide (Shahryar. 2010: 507-512) แต่ยังมีหลายวิธีที่กล่าวมาข้างต้นมีค่าขีดจำกัดในการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงที่ต่ำ และบางวิธีนั้นมีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงแคบ และยังใช้เวลาในการวิเคราะห์นานอีกด้วยที่ขั้วไฟฟ้าต่าง ๆ เช่น คาร์บอน (Carbon paste electrode, CPE) และ ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว (Hanging mercury dropping electrode, HMDE) ดังแสดงในตาราง 3

ตาราง 3 แสดงการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงโดยใช้ลิแกนด์ต่าง ๆ

ลิแกนด์	ขั้วไฟฟ้าใช้งาน	LOD (นาโนกรัม ต่อ มิลลิลิตร)	ช่วงความเข้มข้น ที่วิเคราะห์ได้ (นาโนกรัมต่อ มิลลิลิตร)	เวลาใน การสะสม โลหะ (วินาที)	อ้างอิง
N-Phenylcinnamohydroxamic acid	CPE	0.03	0.64–64	180	Alemu; & Chandravanshi (1998)
Alizarin red S	CPE	0.0005	0.001–25.4	360	Deng et al. (2008)
Zincon	CPE	1.1	2–220	30	Taher et al. (2008)
Thymolphthalexone	HMDE	0.4	0.5–100	60	Babaei et al. (2007)
Thymolphthalexone	HMDE	0.4	0.4-300	80	Babaei et al. (2006)
DMG and catechol (mixed)	HMDE	0.03	0.03-6.35	60	Cobelo-Garcia et al. (2005)
Pyrogallol red	HMDE	0.3	2-70	90	Ensafi et al. (2004)
5,5-Dimethylcyclohexane-1,2,3-trione 1,2-dioxime 3-thiosemicarbazone	HMDE	0.49	0-35	60	Galeano Diaz et al. (2006)
Nuclear fast red	HMDE	0.2	1-100	180	Gholivand ; & Romiani (2006)
Calcein blue	HMDE	0.01	0.02-15	90	Gholivand et al. (2007)

ตาราง 3 (ต่อ)

ลิแกนด์	ขั้วไฟฟ้าใช้งาน	LOD (นาโนกรัม ต่อ มิลลิลิตร)	ช่วงความเข้มข้น ที่วิเคราะห์ได้ (นาโนกรัมต่อ มิลลิลิตร)	เวลาใน การสะสม โลหะ (วินาที)	อ้างอิง
8-Hydroxyquinoline	HMDE	0.14	3.0-135	30	Giroussi; & Volgaropoulos (1997)
2[2-(2,3-Triazolylazo)-5- dimethyl aninobenzonic	HMDE	0.6	0.6-29.9	30	Guanghan et al. (2004)
Morin	HMDE	0.6	0.2-130	60	Hajian; & Shams (2003)
Chromazorul	HMDE	0.05	0.1-32.0	50	Khaloo et al. (2007)
Cyclopentanone thiosemicarabzone	HMDE	0.2	0.1-99.8	150	Mahajan et al. (2006)
enzotriazolate	HMDE	0.19	0.19-50.8	120	Nascimento; & Gutz (1998)
Bis (acetylacetone) ethylenediimine	HMDE	1.02	3.18-63.6	600	Pournaghi- Azar;& Dastangoo (2000)
1,2- Dihydroxyanthraquinone -3- sulfonic acid	HMDE	0.02	0.02-3.18	180	Quentel et al. (1994)
Adenine	HMDE	0.03	0.1-2.60	120	Safavi et al. (2002)
Pyrogallol red	HMDE	0.07	0.4-60	60	Safavi; & Shams (1999)

ตาราง 3 (ต่อ)

ลิแกนด์	ขั้วไฟฟ้าใช้งาน	LOD (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)	ช่วงความเข้มข้น ที่วิเคราะห์ได้ (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)	เวลาในการสะสม โลหะ (วินาที)	อ้างอิง
2,7-PADN	HMDE	0.51	0.6-64.0	240	Zhang et al. (1993)
Thiosemicarbazide	HMDE	0.007	0-90.0	60	Shahryar et al. (2010)

ในปี ค.ศ. 1990 ควันเทล และมาเดก (Quentel; & Madec. 1990: 83-90) ได้ใช้ 1,10-Phenanthroline เป็นลิแกนด์ในการเกิดเชิงซ้อนกับทองแดง เพื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วปรอทในการวิเคราะห์ ในสารละลายไฮโดรคลอริก pH 2.5 ใช้เวลาในการเพิ่มความเข้มข้นเป็นเวลา 10 นาที โดยวิธีนี้มีขีดจำกัดในการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงอยู่ที่ 0.0762 ppb จะเห็นได้ว่าวิธีนี้จะใช้ขั้วไฟฟ้าที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และใช้เวลาในการวิเคราะห์ยาวนาน

ในปี ค.ศ. 1995 คูลจาค, มาคาร์ และบรานิกา (Culjak; Mlakar; & Branica. 1995: 64-69) โดยใช้เทคนิคแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ในการตรวจวัดปริมาณสารประกอบเชิงซ้อนทองแดงกับ 1,10-Phenanthroline ในสารละลาย 0.5 M NaCl โดยมีค่าขีดจำกัดในการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงเท่ากับ 0.635 ppm แต่ในงานวิจัยนี้ใช้เวลาในการเพิ่มความเข้มข้นของทองแดงมากถึง 20 นาที ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่า 0 โวลต์ ทำให้เสียเวลาในการวิเคราะห์

ในปี ค.ศ. 2003 ซาเยด, วาได และซาด (Sayed; Wadie; & Saad. 2003: 1186-1192) ทำการศึกษาวิเคราะห์ปริมาณทองแดง โดยใช้ฟิล์มบางของ 1,10-phenanthroline cation ( $\text{phenH}^+$ ) เป็นตัวตรวจวัด ในสารละลายแอสิตเรตบัฟเฟอร์ pH 4.2 พบว่าสามารถตรวจวิเคราะห์ปริมาณทองแดงได้ต่ำสุดที่ 0.6 ppm เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีความจำเพาะเพียงทองแดงเท่านั้น และยัง สามารถตรวจวัดในตัวอย่างไม่จำเป็นต้องใช้ แต่ข้อเสียคือ ความยุ่งยากในการเตรียมขั้วไฟฟ้าชนิดเยื่อบาง ทำให้ราคาต่อการวิเคราะห์เพิ่มขึ้น

ในปี ค.ศ. 2003 ไชห์, เซียง และเซีย (Shyh; Cheng; & Chia. 2003: 551-556) ทำการศึกษาวิเคราะห์ปริมาณทองแดงโดยใช้ 1,10-phenanthroline เป็นลิแกนด์ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับทองแดง ในสารละลายตัวกลางคือ ฟอสเฟต แล้วทำการตรวจวัด Oxygen reduction ที่เกิดขึ้น โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนในการวิเคราะห์ปริมาณ Oxygen reduction ที่เกิดขึ้น ซึ่งจะแปรผันตรงกับความเข้มข้นของทองแดงทำให้สามารถตรวจวัดปริมาณทองแดงได้ต่ำถึง 0.635 ppm

จากงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้น จะเห็นได้ว่าการตรวจวัดทองแดง ส่วนใหญ่ใช้ขั้วไฟฟ้าปรอท แต่ปรอทนั้นมีความเป็นพิษสูงทำให้ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และลิแกนด์ต่าง ๆ รวมทั้ง 1,10-phenanthroline ที่งานวิจัยอื่น ๆ ได้เลือกใช้ก็จะให้ในช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงแคบ และค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดไม่ดีเช่นกัน เวลาในการวิเคราะห์ค่อนข้างที่จะใช้เวลานาน

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาและพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงที่มีปริมาณน้อยมากเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางการตรวจวัด โดยใช้เทคนิคแอดซอร์ปทีฟสทริปปิงโวลแทมเมตรี หาภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัด และประยุกต์วิธีที่พัฒนาขึ้นในการตรวจวัดปริมาณทองแดงในตัวอย่างจริง

## 5.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการหาปริมาณปรอท

การวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้านั้น มีวิธีวิเคราะห์หลากหลายวิธีซึ่งจะแตกต่างกันที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานในการวิเคราะห์คนละชนิดกัน เช่น ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน ขั้วไฟฟ้าทอง ขั้วไฟฟ้าคาร์บอน เป็นต้น ซึ่งจะสามารถวิเคราะห์หาปริมาณปรอทได้ในระดับหนึ่ง ทำให้นักวิจัยหลายท่านพยายามคิดค้นและพัฒนาวิธีการวิเคราะห์เพื่อให้อาจสามารถวิเคราะห์ปริมาณปรอทได้ในระดับต่ำ ๆ โดยทำการดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้า หรือทำการเติมตัวรีเอเจนต์ เพื่อให้สัญญาณในการวิเคราะห์เพิ่มมากขึ้น

ในปี ค.ศ. 1997 จายาราตนาและคนอื่น ๆ (Jayaratna; et al. 1997: 389-391) ได้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณของปรอท (Mercury:  $Hg^{2+}$ ) โดยอาศัยเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี ที่ภาวะต่าง ๆ เพื่อหาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท โดยใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานคือ ขั้วไฟฟ้าทองที่มีขนาดเท่ากับ 6.6 มิลลิเมตร ปัจจัยต่าง ๆ ที่ศึกษาคือ กระแสพื้นหลัง (Background current), สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Supporting electrolyte) ได้แก่  $HNO_3$ ,  $HClO_4$ , และ  $HCl$  เวลาในการทดลอง การทำความสะอาดผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (Surface cleaning) รวมไปถึงช่วงความสามารถในการวิเคราะห์หาปริมาณของปรอท พบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ได้แก่  $HNO_3$ ,  $HClO_4$  และ  $HCl$  แต่ในกรณีของ  $HCl$  นั้นจะมีช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งานแคบกว่าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์อื่น ๆ เนื่องมาจากการวิเคราะห์ปรอทโดยใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้าทองนี้ จะประสบ



ปัญหาเกี่ยวกับตัวรบกวนคือ คลอไรด์ไอออน (Chloride: Cl<sup>-</sup>) นั้นเอง และช่วงความสามารถในการวิเคราะห์หาปริมาณของปรอทอยู่ที่ 100 – 400 ppb ที่เวลาในการสะสมโลหะเท่ากับ 10 นาที ในงานวิจัยนี้จะเห็นได้ว่าช่วงความสามารถในการวิเคราะห์หาปริมาณของปรอทนั้นสั้นและความสามารถในการวิเคราะห์หาปริมาณของปรอทนั้นยังไม่ต่ำพอ

ในปี ค.ศ. 1999 ชูเลียง, ซาห์รา และฮิบเบิร์ต (Zuliang; Zahra; & Hibbert. 1999: 964-968) ได้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณของ ตะกั่ว (Lead: Pb<sup>2+</sup>) ทองแดง (Copper: Cu<sup>2+</sup>) และ ปรอท (Mercury: Hg<sup>2+</sup>) โดยอาศัยเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี ทำการตัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนที่ปกคลุมด้วยแนฟฟิออน (Nafion) และ Diethyldithiocarbamic acid (DDTC) หรือ 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane (18-crown-6) ในสารละลาย 100 มิลลิโมลาร์ KNO<sub>3</sub> pH 2.5 โดยจะใช้เวลาในการสะสมโลหะ 5 นาที สามารถที่จะวิเคราะห์เชิงปริมาณได้อยู่ในช่วง 0.5 ไมโครโมลาร์ ถึง 50 ไมโครโมลาร์ และมีขีดจำกัดในการตรวจวัดเท่ากับ 0.2 ppb มีอายุในการใช้งานของขั้วไฟฟ้าที่ทำการตัดแปรผิวหน้าอยู่ที่ 3 สัปดาห์ จะเห็นได้ว่าเวลาในการวิเคราะห์นั้น จะใช้เวลาในการสะสมโลหะนานถึง 5 นาที และการเตรียมการตัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้านั้นมีขั้นตอนที่ยุงยาก จึงทำให้ใช้เวลาในการวิเคราะห์ยาวนาน

ในปี ค.ศ. 2002 เวินเซียง และเซียงฮุย (Wensheng; & Shenghui. 2002: 187-189) ได้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท (Mercury: Hg<sup>2+</sup>) อาศัยเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยทำการตัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนด้วยไดไธโซน (Dithizone) ด้วยวิธีการหยดลงบนบริเวณขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ KI เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังนี้คือเมื่อ Hg<sup>2+</sup> ละลายอยู่ในสารละลาย KI จะอยู่ในรูป HgI<sub>n</sub><sup>(2-n)</sup> เมื่อไปทำปฏิกิริยากับ dithizone ที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าก็จะเกิดไปเป็น [Hg<sup>2+</sup> - dithizone] จากนั้นเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ -0.8 โวลต์ ทำให้ [Hg<sup>2+</sup> - dithizone] รับอิเล็กตรอนเกิดไปเป็น [Hg<sup>0</sup> - dithizone] ที่เกาะอยู่บนขั้วไฟฟ้า จากนั้นพอถึงขั้นตอนการสทริปปิงออก [Hg<sup>0</sup> - dithizone] ก็จะมีการสูญเสียอิเล็กตรอนเกิดเป็น HgI<sub>n</sub><sup>(2-n)</sup> และ dithizone ในสารละลาย เกิดการเปลี่ยนแปลงกระแสไฟฟ้าขึ้นทำให้สามารถตรวจวัดหาปริมาณของปรอทได้ เวลาในการเก็บสะสมโลหะที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานอยู่ที่ 5 นาที และในงานวิจัยนี้มีขีดความสามารถในการวิเคราะห์หรืออยู่ที่ 10.02 ppb

ใน ค.ศ. 2000 บอนฟิลและคนอื่น ๆ (Bonfil; et al. 2000: 65-76) ได้ทำการพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ที่ง่ายและน่าเชื่อถือสำหรับการวิเคราะห์หาปรอทโดยใช้ขั้วไฟฟ้าทองแบบดิสก์หมุน โดยสามารถวิเคราะห์ได้ในปริมาณต่ำ ๆ ในช่วงความเข้มข้นเท่ากับ 0.2-400 นาโนโมลาร์ ใช้เวลาการสะสมโลหะเท่ากับ 180 วินาที โดยมีขีดจำกัดในการวิเคราะห์ในตัวอย่างปัสสาวะเท่ากับ 0.802 ppb ด้วยอัตราการหมุนของขั้วไฟฟ้าเท่ากับ 5000 รอบต่อนาที และในงานวิจัยนี้ยังปราศจากตัวรบกวน

ต่าง ๆ อีกด้วย เช่น Lead, Copper, Cadmium, Chromium หรือ Selenium เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตาม ขั้วไฟฟ้าของแบบดิสก์หมุนนั้นมีความราคาค่อนข้างสูง

ใน ค.ศ. 2003 Kwang, Sang; & Jyoung. 2003: 27-31) ได้ทำการดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้าจากกลาสคาร์บอนโดยใช้ Polythiophene-quinoline (PTQ) การดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีด้วยการให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.6 โวลต์ ถึง +2.0 โวลต์ ในอัตราความเร็ว 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในสารละลาย 0.1 โมลาร์ Thiophene, Quinoline และ Tetrabutyl ammonium perchlorate (TBAP) ในตัวทำละลาย acetonitrile ทำซ้ำทั้งหมด 20 รอบ จะเกิดเป็นฟิล์มบางที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าจากกลาสคาร์บอน จากนั้นทำการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท แต่ในงานวิจัยนี้ ตัวรบกวนในการวิเคราะห์คือ Cu(II) จึงจำเป็นต้องเติมรีเอเจนต์ เพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ Cu(II) ก่อน รีเอเจนต์ที่ใช้คือ 4-(2-Pyridylazo)resorcinol (PAR) และได้สารประกอบเชิงซ้อน Cu(II)-PAR จึงสามารถแยกพีคระหว่าง Hg(II) กับ Cu(II) ออกจากกันได้ โดยพีคของ Hg(II) จะแสดงที่ศักย์ไฟฟ้า -0.5 โวลต์ ส่วนพีคของ Cu(II) จะแสดงที่ศักย์ไฟฟ้า -0.8 โวลต์ เหมือนเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมลแบบอิ่มตัว (SCE) โดยมีขีดจำกัดในการวิเคราะห์เท่ากับ 0.4 ppb และสามารถตรวจวัดได้จริงในตัวอย่างแม่น้ำ น้ำเสียและน้ำทะเล จะเห็นได้ว่าขั้นตอนการเตรียมการดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้านั้นใช้เวลานานและการดัดแปรแต่ละครั้งต้องทำการควบคุมให้ได้เยื่อบางเหมือนเดิมทุกครั้งอีกด้วย

ต่อมาในปี ค.ศ. 1999 เริ่มมีการพัฒนาวัสดุชนิดใหม่เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้า วัสดุที่ได้รับการสนใจคือ โบรอนโดปไดมอนด์ เนื่องจากการเติมโบรอนในระหว่างการสร้างฟิล์มไดมอนด์ ทำให้วัสดุชนิดนี้มีพฤติกรรมเป็นขั้วไฟฟ้าตัวนำได้ และเรียกขั้วไฟฟ้าที่ทำจากโบรอนโดปไดมอนด์ว่า "ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปไดมอนด์"

ใน ค.ศ. 1999 Manivannan, Tryk; & Fujishima. 1999: 455-456) ได้ทำการศึกษาหาปริมาณของโลหะหนัก โดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปไดมอนด์ในการวิเคราะห์ พบว่าจะช่วยเพิ่มสัญญาณในการวิเคราะห์มากขึ้น เนื่องมาจากขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปไดมอนด์มีค่ากระแสพื้นหลังที่ต่ำกว่าขั้วไฟฟ้าชนิดอื่น ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว ทำการเปรียบเทียบระหว่างขั้วไฟฟ้าจากกลาสคาร์บอนและขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปไดมอนด์ พบว่าขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปไดมอนด์มีขีดจำกัดในการวิเคราะห์ต่ำกว่าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน

ใน ค.ศ. 2004 Manivannan, Seehra; & Fujishima. 2004: 513-519) ได้พัฒนาเทคนิคใหม่โดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปไดมอนด์ (boron-doped diamond electrode: BDD) เพื่อตรวจหาปริมาณปรอท ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic

voltammetry, CV) และดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี (Differential pulse voltammetry, DPV) พบว่าขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปโดมอนด์มีกระแสพื้นหลังต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน ทำให้กระแสไฟฟ้าของปรอทที่วัดได้นั้นมีสัญญาณที่สูงขึ้น จึงสามารถวิเคราะห์ปริมาณของปรอทได้ในระดับต่ำ ๆ ในงานวิจัยนี้ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ 0.1 โมลาร์ของโพแทสเซียมไนเตรต พบว่าไนเตรตไอออน (Nitrate;  $\text{NO}_3^-$ ) และคลอไรด์ไอออน นั้นจะมีผลต่อความสูงของพีค แต่คลอไรด์นั้นจะมีผลมากกว่า เพราะว่าคลอไรด์จะไปเกิดเป็นเมอร์คิวรัสคลอไรด์ (Mercurous chloride,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) กับปรอททำให้พีคนั้นเลื่อนไปทางด้านลบ และความสูงของพีคเพิ่มขึ้น จึงเติมคลอไรด์ลงในสารละลาย 0.14 เปอร์เซ็นต์ แต่เมอร์คิวรัสคลอไรด์นั้นจะไปเกาะที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าใช้งานทำให้การวัดครั้งต่อไปทำให้ความสูงเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จึงไม่สามารถวิเคราะห์ซ้ำได้ ในงานวิจัยนี้จึงเพิ่มสารละลายทองความเข้มข้น 3 ppm เพื่อให้สารละลายทองเกิดเป็นอมัลกัมกับปรอทจึงทำให้ไม่เกิดไปเป็นเมอร์คิวรัสคลอไรด์ที่ขั้วไฟฟ้า ทำให้สามารถวิเคราะห์หาปริมาณปรอทได้ถูกต้องและเที่ยงตรง ช่วงที่สามารถตรวจวัดหาปริมาณของปรอทได้คือ  $10^{-10}$  ถึง  $10^{-5}$  โมลาร์ และขีดจำกัดในการวิเคราะห์อยู่ที่ 2.0 ppb

ใน ค.ศ. 2005 มานิวานาน และคนอื่น ๆ (Manivannan; et al. 2005: 287-293) ได้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณของปรอทด้วยดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปโดมอนด์แบบจานหมุน (Rotating disk) เป็นตัวตรวจวัด ในสารละลายตัวกลางต่าง ๆ เช่น ไนเตรต, ไทโอไซยาเนต (Thiocyanate) และคลอไรด์ (Chloride) เป็นต้น แต่สารละลาย อิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยคลอไรด์จะทำให้พีคของการวิเคราะห์สูงขึ้น เพราะว่าคลอไรด์จะไปเกิดเป็นเมอร์คิวรัสคลอไรด์กับปรอททำให้ช่วยเพิ่มความสูงของพีค แต่เมอร์คิวรัสคลอไรด์นั้นจะไปเกาะที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าใช้งานทำให้การวัดครั้งต่อไปทำให้ความสูงเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จึงไม่สามารถวิเคราะห์ซ้ำได้ ในงานวิจัยนี้จึงเพิ่มสารละลายทองความเข้มข้น 3 ppm เพื่อให้สารละลายทองเกิดเป็นอมัลกัมกับปรอทจึงสามารถวิเคราะห์ปริมาณปรอทได้ พบว่าช่วงที่สามารถทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณได้อยู่ในระดับ ppt และ ppb อยู่ที่ 0.005 ถึง 50 ppb โดยทำงานวิเคราะห์ในตัวอย่างสิ่งแฉดล้อมอีกด้วย แต่ในงานวิจัยนี้ตัวรบกวนในการวิเคราะห์มากที่สุดคือ Cu กับ Mn

ใน ค.ศ. 2005 ฟุซันและคนอื่น ๆ (Fusun; et al. 2005: 355-366) ได้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณของปรอทโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนที่ทำการดัดแปรผิวหน้าด้วยการเคลือบฟิล์มทอง โดยใช้เทคนิคแอนโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี (Anodic Stripping Voltammetric, ASV) ในการวิเคราะห์ที่เป็นสารละลายตัวกลางคลอไรด์ (Chloride ions) และเฮไลด์ไอออน (Halide ion) เมื่อความเข้มข้นของคลอไรด์และเฮไลด์ไอออน สูงขึ้นนั้นจะมีผลทำให้พีคของสารปรอทจะเกิดการเลื่อนไปทางด้านลบ และเมื่อมี  $\text{Cu}^{2+}$  อยู่ในสารละลายจะเกิดกลไกที่แตกต่างจากเดิม จะทำให้คลอไรด์ไอออนนั้นเกิดไปเป็น  $\text{CuCl}$  จะทำให้กระแสที่วัดได้นั้นเพิ่มมากขึ้นตามความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออน แต่

ตำแหน่งพีคนั้นเหมือนเดิม ในงานวิจัยนี้มีขีดจำกัดในงานวิเคราะห์เท่ากับ 0.12 ppb ในสารละลาย ตัวกลางคือ 0.1 โมลาร์  $\text{HClO}_4$  ที่มี  $3 \times 10^{-3}$  โมลาร์  $\text{HCl}$  ผสมอยู่ด้วย และยังสามารถตรวจวัดในตัวอย่าง Haemodialysis concentrate โดยจะปราศจากตัวรบกวนต่าง ๆ อีกด้วย

จากงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าจะมีการดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้าและเติมรีเอเจนต์ต่าง ๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ปริมาณที่น้อยมากของปรอทและไม่เป็นระบบการวิเคราะห์แบบอัตโนมัติ จึงทำให้ระยะเวลาการวิเคราะห์ยาวนานมากขึ้น และจะสังเกตได้ว่างานวิจัยส่วนมากจะประสบปัญหาเกี่ยวกับตัวรบกวนคือ  $\text{Cu}^{2+}$  มากที่สุด แต่งานวิจัยของ Fusun นั้นพบว่า  $\text{Cu}^{2+}$  นั้นจะช่วยเพิ่มสัญญาณในการวิเคราะห์ปรอท ในตัวกลางที่เป็นคลอไรด์ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาและพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่มีปริมาณน้อยมากเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางการตรวจวัดโดยใช้  $\text{Cu}^{2+}$  เป็นตัวช่วยในการเพิ่มสัญญาณในการวิเคราะห์ เทคนิคที่ใช้คือเทคนิคซีเควินเซียลอินเจกชันร่วมกับสทริปปิงโวลแทมเมตรี เพื่อเพิ่มความสะอาดในการวิเคราะห์มากขึ้น จากนั้นหาภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัด และประยุกต์วิธีที่พัฒนาขึ้นในการตรวจวัดปริมาณปรอทในตัวอย่างจริง



## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงและปรอทโดยสทริปปิงโวลแทมเมตรี รายละเอียดของเนื้อหาในบทนี้จะประกอบด้วย

1. อุปกรณ์ เครื่องมือและสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย
2. การวิเคราะห์หาปริมาณทองแดง
3. การวิเคราะห์หาปริมาณปรอท

#### 1. อุปกรณ์ เครื่องมือและสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

##### 1.1 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

- เครื่อง Potentiostat รุ่น PGSTAT 101 Autolab จากบริษัท Metrohm Autolab ควบคุมโดยโปรแกรม Nova software
- Computer Notebook รุ่น CQ40 จากบริษัท Hewlett-Packard Development
- เครื่อง Sequential injection analysis แบบ 8-port selection valve จากบริษัท Hamilton, USA ควบคุมโดยโปรแกรม MGC Auto-Pret MP-014S จากประเทศญี่ปุ่น
- ไมโครปิเปตต์ขนาด 20, 200, 1000 และ 5000 ไมโครลิตร จากบริษัท Eppendorf
- Sonicator รุ่น Ultrasonik 28H White Ney จากบริษัท Tecidental Ltda.
- pH meter รุ่น 827 pH Lab จากบริษัท Metrohm Autolab
- ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน จากบริษัท Bioanalytical system ประเทศญี่ปุ่น
- ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปไดมอนด์
- ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ จากบริษัท Bioanalytical system ประเทศญี่ปุ่น
- ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม จากบริษัท Bioanalytical system ประเทศญี่ปุ่น
- Cross flow cell (Glassy carbon electrode) จากบริษัท Bioanalytical system ประเทศญี่ปุ่น
- เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง รุ่น AB104-S จากบริษัท Mettler toledo
- กระดาษกรองเบอร์ 1 ของ WHATMAN

- Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES)

รุ่น iCAP 6000 Series จากบริษัท Thermo

- ผง Aluminum Oxide ขนาด 0.3 และ 1.0  $\mu\text{m}$
- แผ่นขัด (ALPHA CLOTH 8" PSA NAPPED)
- เครื่องกวณสารชนิดแม่เหล็ก รุ่น C-MAG MS 4 จากบริษัท IKAFLON®
- แท่งแม่เหล็กกวณสาร จากบริษัท COWIE®

## 1.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

- คอปเปอร์(II)ซัลเฟต (Copper(II) sulphate,  $\text{CuSO}_4$ ) จากบริษัท BDH
- เมอร์คิวรี(II)ไนเตรต (Mercury(II) nitrate,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ) จากบริษัท Ajax
- 1,10-ฟีแนนโทรลีนไฮเดรต (1,10-Phenanthroline hydrate,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ )

จากบริษัท Ajax

- โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride,  $\text{NaCl}$ ) จากบริษัท MERCK
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide,  $\text{NaOH}$ ) จากบริษัท MERCK
- โพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride,  $\text{KCl}$ ) จากบริษัท MERCK
- กรดไนตริก (Nitric acid,  $\text{HNO}_3$ ) จากบริษัท MERCK
- กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid,  $\text{HCl}$ ) จากบริษัท MERCK
- กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) จากบริษัท MERCK
- กรดเปอร์คลอริก (Perchloric acid,  $\text{HClO}_4$ ) จากบริษัท MERCK
- เอทานอล (Ethanol) จากบริษัท MERCK
- 2-โพรพานอล (2-Propanol) จากบริษัท MERCK

## 2. การวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงด้วยแอดซอร์พทีฟสทริปปิงโวลแทมเมตรี

### 2.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน

ขั้นตอนประกอบไปด้วย

1. ขัดขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนบนแผ่นขัด ALPHA CLOTH 8" PSA NAPPED ด้วยผงขัด Aluminum Oxide 1.0 ไมครอน เป็นเลขแปด จำนวน 80 รอบ ล้างขั้วไฟฟ้าด้วยน้ำกลั่น/น้ำปราศจากไอออน

2. ขัดขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนซ้ำบนแผ่นขัด ALPHA CLOTH 8" PSA NAPPED ด้วยผงขัด Aluminum Oxide 0.3 ไมครอน เป็นเลขแปด จำนวน 80 รอบ ล้างขั้วไฟฟ้าด้วยน้ำกลั่น/น้ำปราศจากไอออน

- 3.นำขั้วไฟฟ้าไป sonicate ในสารละลายเอทานอล ประมาณ 1 นาที เพื่อล้างผง Aluminum Oxide ที่เหลือออกอยู่
- 4.นำขั้วไฟฟ้าไป sonicate อีกครั้งด้วยน้ำ Milli Q ประมาณ 1 นาที
- 5.ใช้ลูกยางเป่าบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าให้แห้ง จากนั้นก็จะได้ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนพร้อมใช้งาน

## 2.2 การเตรียม 1,10-ฟีแนนโทโรลีน (1,10-Phenanthroline) เป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับทองแดงเพื่อทำการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแอดซอร์พทีฟสทริปปิงโวลแทมเมตรี

### วิธีทดลอง

- 1.เตรียมสารละลาย 0.1 โมลาร์ โซเดียมคลอไรด์ ที่ pH 4.5 (ปรับด้วย 1 โมลาร์ของกรดไฮโดรคลอริก) ละลายในน้ำ Milli Q และใช้สารละลายนี้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์
- 2.เตรียมสารละลายทองแดงความเข้มข้น 30 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร เตรียมจาก  $\text{CuSO}_4$  ละลายใน 0.1 โมลาร์ โซเดียมคลอไรด์ ที่ pH 4.5
- 3.เตรียมสารละลาย 0.1 โมลาร์ 1,10-ฟีแนนโทโรลีน ที่ละลายใน 0.1 โมลาร์ กรดไฮโดรคลอริก
- 4.เปิดสารละลายในข้อ 2 ปริมาตร 10 มิลลิลิตรลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า จากนั้นทำการเติม 10 ไมโครลิตร 1,10-ฟีแนนโทโรลีนในข้อ 3 แล้วกวนสารละลายให้เข้ากัน
- 5.จุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสามขั้วลงไปลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าทั้งสามประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าใช้งานคือกลาสสิคาร์บอน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคือซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ และขั้วไฟฟ้าช่วยคือแพลตินัม
- 6.ให้ศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -0.5 โวลต์ เป็นเวลา 120 วินาที โดยทำการกวนสารละลายตลอดเวลา
- 7.สแกนศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.4 ถึง +0.3 โวลต์ Amplitude เท่ากับ 20 มิลลิโวลต์ Frequency เท่ากับ 25 เฮิร์ตซ์ และ Step potential เท่ากับ 5 มิลลิโวลต์
- 8.วัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นโดยใช้โปรแกรม Nova software

## 2.3 การหาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงด้วยการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ 1,10-ฟีแนนโทโรลีน

การหาภาวะที่เหมาะสมของการวิเคราะห์ทำได้โดยการควบคุมความเข้มข้นของทองแดงไว้ที่ 30 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร จากนั้นหาภาวะที่เหมาะสม ได้แก่

- ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะโดยศึกษาในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 ถึง -0.7 โวลต์

- เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะโดยศึกษาในช่วงเวลา 30 ถึง 210 วินาที
- ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ได้แก่ โพแทสเซียมคลอไรด์ โซเดียมคลอไรด์ และกรดไฮโดรคลอริก
- ค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยศึกษาในช่วง pH 1.5 ถึง pH 6.2
- ความเข้มข้นของ 1,10-ฟีแนนทรีน โดยศึกษาในช่วงความเข้มข้น  $0.5 \times 10^{-4}$  ถึง  $5 \times 10^{-4}$  โมลาร์

#### 2.4 การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์ (Method validation) สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงด้วยการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ 1,10-ฟีแนนทรีน

Method validation เป็นกระบวนการยืนยันความถูกต้อง ความเหมาะสมของวิธีการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น ซึ่งประกอบด้วย

1. ทดสอบหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการหาปริมาณ (LOQ)

ทดสอบโดยการนำสารละลาย 0.1 โมลาร์ โซเดียมคลอไรด์ ที่ pH 4.5 เติม 10 ไมโครลิตรของ 0.1 โมลาร์ 1, 10-Phenanthroline ที่สารละลายใน 0.1 โมลาร์ กรดไฮโดรคลอริกแล้วกวนสารละลายให้เข้ากัน จากนั้นทำการวิเคราะห์หาปริมาณของทองแดงตามวิธีทดสอบ โดยทำซ้ำจำนวน 10 ครั้ง ทำการวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นและคำนวณหาค่าเฉลี่ยหลังจากนั้นจึงนำมาคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)

$$\text{LOD} = 3\text{SD}$$

$$\text{LOQ} = 10\text{SD}$$

เมื่อทำการคำนวณหาความเข้มข้น LOD และ LOQ แล้ว นำค่าความเข้มข้นที่ได้นำมาวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงตามด้วยวิธีทดสอบ ทำการวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น โดยที่กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นของ LOD จะเป็นสามเท่าของสัญญาณรบกวน (Noise) และกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นของ LOQ จะเป็นสิบเท่าของสัญญาณรบกวน

$$\text{LOD} = 3 (\text{Signal to Noise})$$

$$\text{LOQ} = 10 (\text{Signal to Noise})$$



## 2. ทดสอบหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้น (Linearity)

Linearity หมายถึง ช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นที่ให้ผลการวิเคราะห์เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารที่วิเคราะห์

Linearity ทดสอบโดยการเตรียมสารมาตรฐานทองแดงที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ นำสารมาตรฐานทองแดงทุกความเข้มข้นมาวิเคราะห์หาปริมาณของทองแดงตามวิธีที่พัฒนาขึ้น โดยใช้ค่ากระแสความสูงของพีคเทียบกับความเข้มข้นหน่วยนาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ทำซ้ำ 3 ครั้งในแต่ละระดับความเข้มข้น นำค่าเฉลี่ยที่ได้มาสร้างกราฟเส้นตรงโดยใช้ค่ากระแสที่วัดได้มาสร้างเป็นแกน y และปริมาณความเข้มข้นของทองแดงหน่วยนาโนกรัมต่อมิลลิลิตรมาสร้างเป็นแกน x และคำนวณหาค่า  $r^2$  (สัมประสิทธิ์การถดถอย; Correlation coefficient)

## 3. ความจำเพาะ (Selectivity)

ทดสอบโดยการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงเมื่อเติมสารรบกวน (Interference) อื่น ๆ ตรวจสอบดูว่าสารรบกวนเหล่านั้นมีผลกระทบต่อความสูงของพีคที่ได้จากการวิเคราะห์ทองแดง โดยค่าเบี่ยงเบนของกระแสที่วัดได้ในช่วง  $\pm 5$  เปอร์เซ็นต์เป็นค่าที่ยอมรับได้ โดยจะควบคุมความเข้มข้นของทองแดงไว้ที่ 30 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร

## 4. ความแม่นยำ (Accuracy) และความเที่ยง (Precision)

ทดสอบโดยการเติม (Spike) สารมาตรฐานทองแดงลงไปในตัวอย่งที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ กัน และนำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีที่พัฒนาขึ้น โดยจะแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ

- Intra-day คือ การทำซ้ำภายในวันเดียวกัน โดยทำซ้ำ 3 ครั้ง
- Inter-day คือ การทำซ้ำกันระหว่างวันเป็นจำนวน 3 วัน

การวิเคราะห์จะแบ่งตัวอย่างออกเป็น 2 ชุด

- ชุดที่ 1 ไม่เติมสารมาตรฐานทองแดงเป็นตัวอย่งปกติ
- ชุดที่ 2 เติมสารมาตรฐานทองแดงที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ

คำนวณหาค่า %Recovery และ %RSD จากสูตร

$$\%Recovery = \frac{\text{ปริมาณทองแดงในตัวอย่ง} + \text{ปริมาณทองแดงที่เติม} - \text{ปริมาณทองแดงในตัวอย่ง}}{\text{ปริมาณทองแดงที่เติม}} \times 100$$

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100$$

## 2.5 การหาปริมาณทองแดงในตัวอย่างเป็นจริง

ในงานวิจัยนี้ได้เลือกตัวอย่างจริงที่นำมาวิเคราะห์ คือ น้ำส้ม น้ำผัก น้ำชา และ น้ำผึ้ง โดยจะแบ่งการเตรียมตัวอย่างออกเป็น 2 ประเภท คือ ตัวอย่างที่เป็นน้ำ ประกอบไปด้วย น้ำส้ม น้ำผัก และ น้ำชา ส่วนอีกประเภทหนึ่งคือ น้ำผึ้ง

### วิธีทดลองหาปริมาณทองแดงในตัวอย่างเป็นน้ำ

1. นำน้ำตัวอย่างมากรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 ให้ได้ปริมาตร 20 มิลลิลิตร
2. บีบเปิดตัวอย่างที่กรองแล้วมา 10 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตร 100 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยสารละลาย 0.1 โมลาร์ โซเดียมคลอไรด์ ที่ pH 4.5
3. จากนั้นบีบเปิดสารละลายที่ได้มา 10 มิลลิลิตร เติม 10 ไมโครลิตรของ 0.1 โมลาร์ 1,10-ฟีแนนโทรีน แล้วกวนสารละลายให้เข้ากัน จากนั้นทำการวิเคราะห์หาปริมาณของทองแดงตามวิธีทดสอบในข้อ 2.2

### วิธีทดลองหาปริมาณทองแดงในตัวอย่างเป็นน้ำผึ้ง

1. ชั่งตัวอย่างน้ำผึ้ง 1.0 กรัม ละลายด้วย 0.1 โมลาร์ โซเดียมคลอไรด์
2. ปรับ pH ด้วย 0.1 โมลาร์ กรดไฮโดรคลอริก ให้ได้ pH เท่ากับ 4.5 ปรับปริมาตรจนครบ 100 มิลลิลิตรด้วย 0.1 โมลาร์ โซเดียมคลอไรด์
3. นำน้ำตัวอย่างมากรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1
4. บีบเปิดตัวอย่างที่กรองแล้วมา 10 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตร 100 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยสารละลาย 0.1 โมลาร์ โซเดียมคลอไรด์
5. จากนั้นบีบเปิดสารละลายที่ได้มา 10 มิลลิลิตร เติม 10 ไมโครลิตรของ 0.1 โมลาร์ 1,10-ฟีแนนโทรีน แล้วกวนสารละลายให้เข้ากัน จากนั้นทำการวิเคราะห์หาปริมาณของทองแดงตามวิธีทดสอบในข้อ 2.2

## 2.6 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน

ทดสอบเปรียบเทียบผลที่ได้จากการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐานที่ดัดแปลงจากวิธีมาตรฐาน AOAC หมายเลข 543.2 (1990) โดยใช้เทคนิค Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES)

### 3. การวิเคราะห์หาปริมาณของปรอทด้วยเทคนิคแอดซอพทิฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับซีเควินเซียลอินเจกชัน

#### 3.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปไดมอนด์

ขั้นตอนประกอบไปด้วย

1. นำขั้วไฟฟ้าไป sonicate ในสารละลาย 2-Propanol ประมาณ 2 นาที
2. นำขั้วไฟฟ้าไป sonicate อีกครั้งด้วยน้ำ Milli Q ประมาณ 2 นาที
3. ใช้ลูกยางเป่าบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าให้แห้ง จากนั้นก็ได้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบาง

โบรอนโดปไดมอนด์พร้อมใช้งาน

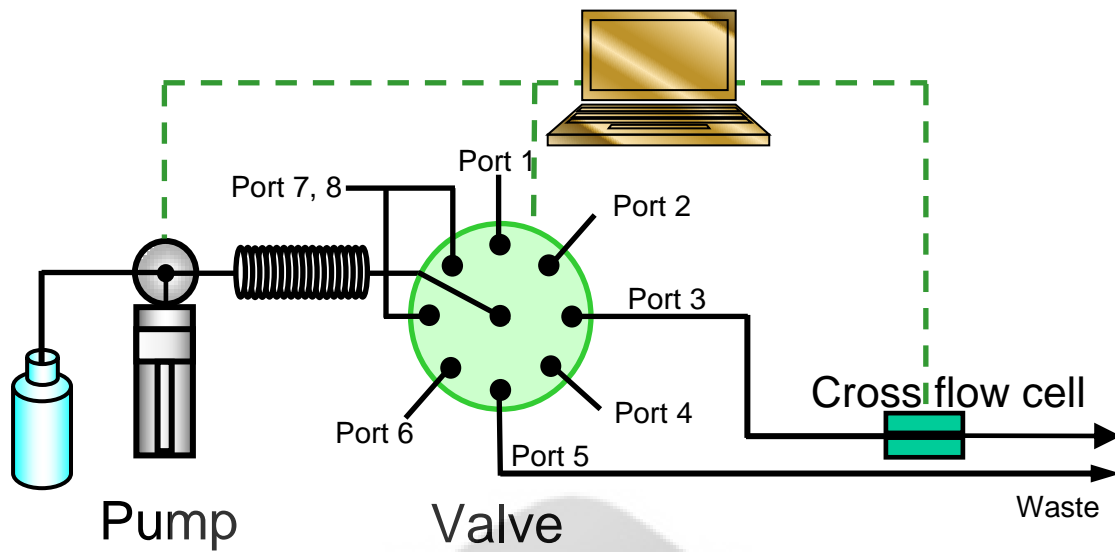
#### 3.2 การเตรียมสารละลาย

วิธีทดลอง

1. เตรียมสารละลาย 0.5 โมลาร์ กรดไฮโดรคลอริกที่ละลายในน้ำ Milli Q และใช้สารละลายนี้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์
2. เตรียมสารละลายทองแดงความเข้มข้น 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร เตรียมจาก  $\text{CuSO}_4$  ละลายใน 0.5 โมลาร์ กรดไฮโดรคลอริก
3. เตรียมสารละลายปรอท ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร

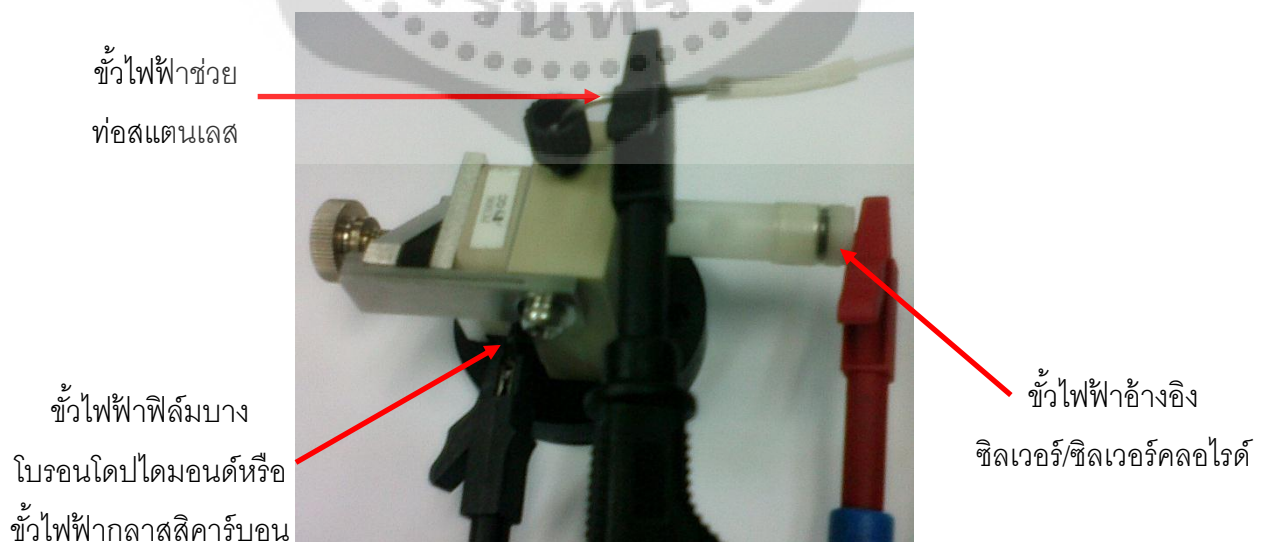
#### 3.3 การติดตั้งเครื่องระบบซีเควินเซียลอินเจกชันอะนาลิซิส (Sequential Injection Analysis, SIA) ซึ่งประกอบ 8 Port แต่ละ Port มีการต่อเข้ากับสารละลายดังต่อไปนี้

- Port 1; สารละลายปรอท
- Port 2; สารละลายทองแดง
- Port 3; Cross flow cell
- Port 4; สารละลาย 0.5 โมลาร์ กรดไฮโดรคลอริกที่เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์
- Port 5; ท่อน้ำทิ้ง
- Port 6; สารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 1 โมลาร์
- Port 7, 8; น้ำ Milli Q



ภาพประกอบ 13 การติดตั้งระบบซีเควินเซี่ยลอินเจกชันอะนาลิซิส (Sequential Injection Analysis, SIA)

ภายใน Cross flow cell จะประกอบไปด้วย ขั้วไฟฟ้าใช้งานคือ ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอน โดปโดมอนด์หรือขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคือ ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ และขั้วไฟฟ้าช่วยคือ ท่อสแตนเลสซึ่งเป็นทางออกของสารละลาย



ภาพประกอบ 14 Cross flow cell ในระบบ

### 3.4 ระบบการควบคุมการทำงานขณะทำการวิเคราะห์ การสั่งระบบการไหลของสารละลายควบคุมด้วยโปรแกรม MGC Auto-Pret MP-014S

1. ดูดสารละลายจาก Port 1 ปริมาตร 1400 ไมโครลิตร ด้วยอัตราเร็ว 100 ไมโครลิตรต่อวินาที มาเก็บไว้ที่ Holding coil เป็น Step 1 ดังแสดงในตาราง 4

2. ดูดสารละลายจาก Port 2 ปริมาตร 700 ไมโครลิตร ด้วยอัตราเร็ว 100 ไมโครลิตรต่อวินาที มาเก็บไว้ที่ Holding coil เป็น Step 2

2. ผลักสารละลายใน Holding coil ไปยังที่ Port 3 ด้วยอัตราเร็ว 14 ไมโครลิตรต่อวินาที ขณะผลักสารละลาย ทำการให้ศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -1.0 โวลต์ เป็นเวลา 150 วินาที เป็น Step 3

3. สแกนศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.4 ถึง +0.25 โวลต์ Amplitude เท่ากับ 20 มิลลิโวลต์ Frequency เท่ากับ 25 เฮิรตซ์ และ Step potential เท่ากับ 5 มิลลิโวลต์ เป็น Step 5

4. วัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นโดยใช้โปรแกรม Nova software

5. การทำความสะอาดขั้วใช้งานด้วยศักย์ไฟฟ้า

- ดูดสารละลายจากที่ Port 4 ปริมาตร 200 ไมโครลิตร ด้วยอัตราเร็ว 100 ไมโครลิตรต่อวินาที มาเก็บไว้ที่ Holding coil เป็น Step 6

- ผลักสารละลายใน Holding coil ไปยังที่ Port 3 ด้วยอัตราเร็ว 20 ไมโครลิตรต่อวินาที ขณะผลักให้ศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 1.0 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที เป็น Step 7

- ดูดสารละลายจากที่ Port 6 ปริมาตร 1200 ไมโครลิตร ด้วยอัตราเร็ว 100 ไมโครลิตรต่อวินาที มาเก็บไว้ที่ Holding coil เป็น Step 8

- ผลักสารละลายใน Holding coil ไปยังที่ Port 3 ด้วยอัตราเร็ว 20 ไมโครลิตรต่อวินาที ขณะผลักให้ศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 1.0 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที เป็น Step 9

ตาราง 4 แสดงการตั้งระบบการไหลของสารละลายในการวิเคราะห์ปรอท

Step	ขั้นตอน	Port	ปริมาตร (ไมโครลิตร)	อัตรา การไหล ( $\mu\text{L s}^{-1}$ )	เวลา (วินาที)	ศักย์ไฟฟ้าที่ ให้แก่ขั้วไฟฟ้า (โวลต์)
1	ดูดสารละลายตัวอย่างมาเก็บไว้ที่ Holding coil	1	1400	100	14	-
2	ดูดสารละลายทองแดงมาเก็บไว้ที่ Holding coil	2	700	100	7	-
3	ผลักสารละลายใน Holding coil ไป ยัง flow cell	3	2100	14	150	-1.0
4	Equilibration	3	0	0	5	-1.0
5	วัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นโดยใช้ โปรแกรม Nova software	3	0	0	10	-0.4 ถึง 0.25
6	ดูดสารละลาย 0.5 M กรดไฮโดรคลอ ริก มาเก็บไว้ที่ Holding coil	4	200	100	2	-
7	ผลักสารละลาย 0.5 M กรดไฮโดร คลอริก ใน Holding coil	3	200	20	10	+1.0
8	ดูดสารละลาย 1.0 M กรดไนตริกมา เก็บไว้ที่ Holding coil	6	1200	100	12	-
9	ผลักสารละลาย 1.0 M กรดไนตริกใน Holding coil	3	1200	20	60	+1.0

### 3.5 การหาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท

การหาภาวะที่เหมาะสมของการวิเคราะห์ทำได้โดยการควบคุมความเข้มข้นของปรอท ไว้ที่ 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร จากนั้นหาภาวะที่เหมาะสม ได้แก่

- ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะโดยศึกษาในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.5 ถึง -1.2 โวลต์
- เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะโดยศึกษาในช่วงเวลา 30 ถึง 210 วินาที

- ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก กรดเปอร์คลอริก กรดไนตริก และกรดซัลฟิวริก
- ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยศึกษาในช่วงความเข้มข้น 0.05 ถึง 2 โมลาร์
- ความเข้มข้นของทองแดงโดยศึกษาในช่วงความเข้มข้น 50 ถึง 2000 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร
- อัตราเร็วของการผลึกสารละลายโดยศึกษาในช่วง 2 ถึง 14 ไมโครลิตรต่อวินาที
- Frequency ของการสแกนโดยศึกษาในช่วง 5 ถึง 100 เฮิร์ตซ์
- Amplitude ของการสแกนโดยศึกษาในช่วง 10 ถึง 50 มิลลิโวลต์
- Step Potential ของการสแกนโดยศึกษาในช่วง 1 ถึง 9 มิลลิโวลต์

### 3.6 การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์ (Method validation) สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท

Method validation เป็นกระบวนการยืนยันความถูกต้อง ความเหมาะสมของวิธีการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น ซึ่งประกอบด้วย

1. ทดสอบหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการหาปริมาณ (LOQ)

ทดสอบโดยการนำสารละลายทองแดงความเข้มข้น 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรเตรียมจาก  $\text{CuSO}_4$  ละลายใน 0.5 โมลาร์ กรดไฮโดรคลอริก จากนั้นทำการวิเคราะห์หาค่าขีดจำกัดต่ำสุดตามวิธีทดสอบ โดยทำซ้ำจำนวน 10 ครั้ง ทำการวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นและคำนวณหาค่าเฉลี่ยหลังจากนั้นจึงนำมาคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ( $SD$ )

$$\text{LOD} = 3SD$$

$$\text{LOQ} = 10SD$$

เมื่อทำการคำนวณหาความเข้มข้น LOD และ LOQ แล้ว นำค่าความเข้มข้นที่ได้นำมาวิเคราะห์หาปริมาณปรอทตามด้วยวิธีทดสอบ ทำการวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น โดยที่กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นของ LOD จะเป็นสามเท่าของสัญญาณรบกวน (Noise) และกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นของ LOQ จะเป็นสิบเท่าของสัญญาณรบกวน

LOD = 3 (Signal to Noise)

LOQ = 10 (Signal to Noise)

## 2. ทดสอบหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้น (Linearity)

Linearity หมายถึง ช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นที่ให้ผลการวิเคราะห์เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารที่วิเคราะห์

Linearity ทดสอบโดยการเตรียมสารมาตรฐานปรอท ที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ นำสารมาตรฐานปรอท ทุกความเข้มข้นมาวิเคราะห์หาปริมาณของปรอทตามวิธีที่พัฒนาขึ้น โดยใช้ค่ากระแสความสูงของพีค เทียบกับความเข้มข้นหน่วยนาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ทำซ้ำ 3 ครั้งในแต่ละระดับความเข้มข้น นำค่าเฉลี่ยที่ได้มาสร้างกราฟเส้นตรงโดยใช้ค่ากระแสที่วัดได้มาสร้างเป็นแกน y และปริมาณความเข้มข้นของปรอทหน่วยนาโนกรัมต่อมิลลิลิตร มาสร้างเป็นแกน x และคำนวณหาค่า  $r^2$  (สัมประสิทธิ์การถดถอย; Correlation coefficient)

## 3. ความจำเพาะ (Selectivity)

ทดสอบโดยการวิเคราะห์ปริมาณปรอทเมื่อเติมสารรบกวน (Interference) อื่น ๆ ตรวจสอบดูว่าสารรบกวนเหล่านั้นมีผลกระทบต่อความสูงของพีคที่ได้จากการวิเคราะห์ปรอทโดยค่าเบี่ยงเบนของกระแสที่วัดได้ในช่วง  $\pm 5$  เปอร์เซ็นต์เป็นค่าที่ยอมรับได้ โดยจะควบคุมความเข้มข้นของปรอทไว้ที่ 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร

## 4. ความแม่นยำ (Accuracy) และความเที่ยง (Precision)

ทดสอบโดยการเติม (Spike) สารมาตรฐานปรอทลงไปในตัวอย่งที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ กัน และนำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีที่พัฒนาขึ้น โดยจะแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ

- Intra-day คือ การทำซ้ำภายในวันเดียวกัน โดยทำซ้ำ 3 ครั้ง
- Inter-day คือ การทำซ้ำกันระหว่างวันเป็นจำนวน 3 วัน

การวิเคราะห์จะแบ่งตัวอย่างออกเป็น 2 ชุด

- ชุดที่ 1 ไม่เติมสารมาตรฐานปรอท เป็นตัวอย่างปกติ
- ชุดที่ 2 เติมสารมาตรฐานปรอทเข้มข้นต่าง ๆ

คำนวณหาค่า %Recovery และ %RSD จากสูตร



$$\% \text{Recovery} = \frac{(\text{ปริมาณปรอทในตัวอย่าง} + \text{ปริมาณปรอทที่เติม}) - \text{ปริมาณปรอทในตัวอย่าง}}{\text{ปริมาณปรอทที่เติม}} \times 100$$

$$\% \text{RSD} = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100$$

### 3.7 การหาปริมาณปรอทในตัวอย่างจริง

ในงานวิจัยนี้ได้เลือกตัวอย่างในการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทคือ น้ำทะเล แคลมอนหมึกยักษ์ หอยแครง และสาหร่ายทะเล โดยทำการเตรียมตัวอย่างดังต่อไปนี้ (Tayebi, 2011: 1527-1529)

ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง

1. บดตัวอย่างให้ละเอียดด้วยเครื่องปั่นไฟฟ้า
2. ชั่งตัวอย่าง 2.0000 กรัม ลงในขวดรูปชมพู่ 250 มิลลิลิตร
3. ปิเปตต์กรดไนตริกเข้มข้น 5 มิลลิลิตร กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2.5 มิลลิลิตร และกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 มิลลิลิตร ลงไปในขวดรูปชมพู่ ตั้งทิ้งไว้ 20 นาที
4. นำขวดรูปชมพู่ที่ตั้งทิ้งไว้มาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
5. ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง
6. ปรับปริมาตรให้ครบ 50 มิลลิลิตรด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จากนั้นทำการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทตามวิธีทดสอบในข้อ 3.4

### 3.8 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน

ทดสอบเปรียบเทียบผลที่ได้จากการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐานที่ดัดแปลงจากวิธีมาตรฐาน (Tran, 2010: ไม่ปรากฏเลขหน้า) โดยใช้เทคนิค inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES)

## บทที่ 4

### ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงและปรอทโดยสทริปปิงโวลแทมเมตรี รายละเอียดของผลการทดลองประกอบด้วย

1. การวิเคราะห์ปริมาณทองแดง
2. การวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน
3. การวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปโดมอนด์

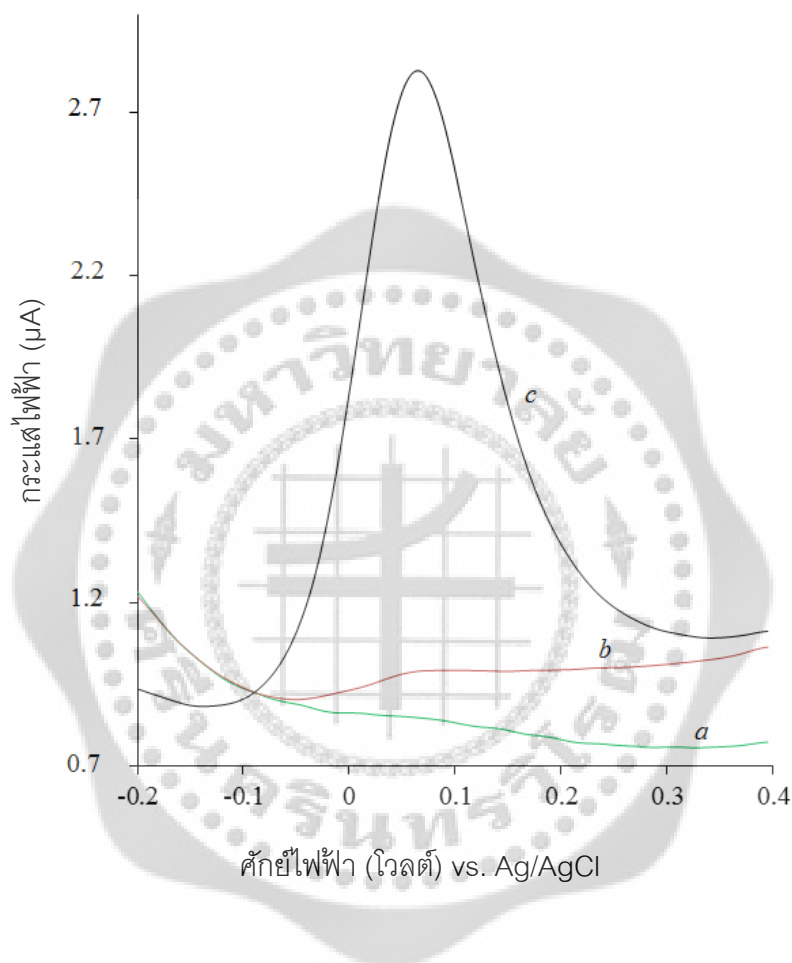
#### 1. การวิเคราะห์ปริมาณทองแดง

จากที่กล่าวในบทที่ 2 พบว่าการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่มีในปัจจุบันนั้นสัญญาณในการวิเคราะห์ที่ตรวจวัดปริมาณทองแดงยังคงมีความจำเพาะเจาะจงและความไวในการวิเคราะห์ต่ำ ดังนั้นในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะพัฒนาวิธีการหาปริมาณทองแดงที่มีความจำเพาะเจาะจงและความไวที่สูงขึ้น โดยเลือกใช้ลิแกนด์คือ 1,10-ฟีแนนโทรลีน เพื่อเพิ่มสัญญาณในการวิเคราะห์ปริมาณของทองแดงด้วยเทคนิคแอดซอร์พทีฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน

##### 1.1 การเปรียบเทียบการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงโดยใช้ 1,10-ฟีแนนโทรลีน

จากการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงด้วยเทคนิคแอดซอร์พทีฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน การทดลองเริ่มต้นจากการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสารแต่ละชนิด ได้แก่ ทองแดง 1,10-ฟีแนนโทรลีน และสารผสมระหว่าง ทองแดงและ 1,10-ฟีแนนโทรลีน จากภาพประกอบ 15 จะเห็นได้ว่าเส้น a เป็นสแควร์เวฟโวลแทมโกรมของการวิเคราะห์ทองแดงที่ความเข้มข้นเท่ากับ 30 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรเพียงอย่างเดียวในสารละลาย 0.1 โมลาร์ของ NaCl ที่ pH 4.5 ภาวะทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ -0.5 โวลต์ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ 120 วินาที Frequency เท่ากับ 25 เฮิร์ตซ์ Amplitude เท่ากับ 20 มิลลิโวลต์และ Step Potential เท่ากับ 5 มิลลิโวลต์ พบว่าจะไม่มีพีคของทองแดงเกิดขึ้น เส้น b เป็นสแควร์เวฟโวลแทมโกรมของ 1,10-ฟีแนนโทรลีน ที่ความเข้มข้นเท่ากับ  $1.0 \times 10^{-4}$  โมลาร์เพียงอย่างเดียวในสารละลาย 0.1 โมลาร์ของ NaCl ในภาวะที่กล่าวมาข้างต้น จะเห็นแอมโนดิกพีคของ 1,10-ฟีแนนโทรลีนปรากฏที่ ศักย์ไฟฟ้า +0.02 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ และเมื่อทำการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงโดยเติม 1,10-ฟีแนนโทรลีน ลงไปในระบบ เพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกัน

ระหว่างทองแดงและ 1,10-ฟีแนนโทรีน จะได้สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมเส้น *c* ซึ่งพบว่าเกิดแอนโนดิกพีคของสารประกอบเชิงซ้อนที่ศักย์ไฟฟ้า +0.05 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์



ภาพประกอบ 15 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงความเข้มข้น 30 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ในสารละลาย 0.1 โมลาร์ของ NaCl ที่ pH 4.5, (a) การวิเคราะห์ปริมาณทองแดงเพียงอย่างเดียวบนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน, (b) การเติม 1,10-ฟีแนนโทรีน ความเข้มข้น  $1.0 \times 10^{-4}$  โมลาร์ ลงไปในระบบโดยปราศจากทองแดง, (c) การวิเคราะห์ปริมาณทองแดงโดยการเติม 1,10-ฟีแนนโทรีน ความเข้มข้น  $1.0 \times 10^{-4}$  โมลาร์ ลงไปในระบบ ภาวะทั้งหมดที่ใช้คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ -0.5 โวลต์ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ 120 วินาที Frequency เท่ากับ 25 เฮิรตซ์ Amplitude เท่ากับ 20 มิลลิโวลต์และ Step Potential เท่ากับ 5 มิลลิโวลต์

จากการศึกษาเบื้องต้นแสดงให้เห็นว่า การเติม 1,10-ฟีแนนโทรลีน ลงไปในระบบ ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ของสารประกอบเชิงซ้อนชนิดใหม่ขึ้น ซึ่งมีสมบัติเป็นสารที่สามารถเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าได้ เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นลบกับขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันและเกิดการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนในช่วงเวลาหนึ่งหรือเรียกว่า การเพิ่มความเข้มข้น (pre-concentration) จากนั้นทำการผลัดสารประกอบเชิงซ้อนที่ดูดซับที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนโดยการสแกนศักย์ไฟฟ้าไปทางด้านบวกเพื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากนั้นทำการวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในระบบได้ ซึ่งกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะแปรผันตรงกับความเข้มข้นของทองแดง ดังนั้นการเติม 1,10-ฟีแนนโทรลีน ลงไปในระบบทำให้สัญญาณในการวิเคราะห์ทองแดงสูงขึ้นจนเห็นได้ชัดเจนซึ่งแสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการพัฒนาวิธีวิเคราะห์ทองแดงให้มีสภาพไวสูงขึ้น และปัจจัยอื่น ๆ ที่มีผลต่อการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงจะทำการศึกษาต่อไป

## 1.2 การหาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงด้วยการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ 1,10-ฟีแนนโทรลีน

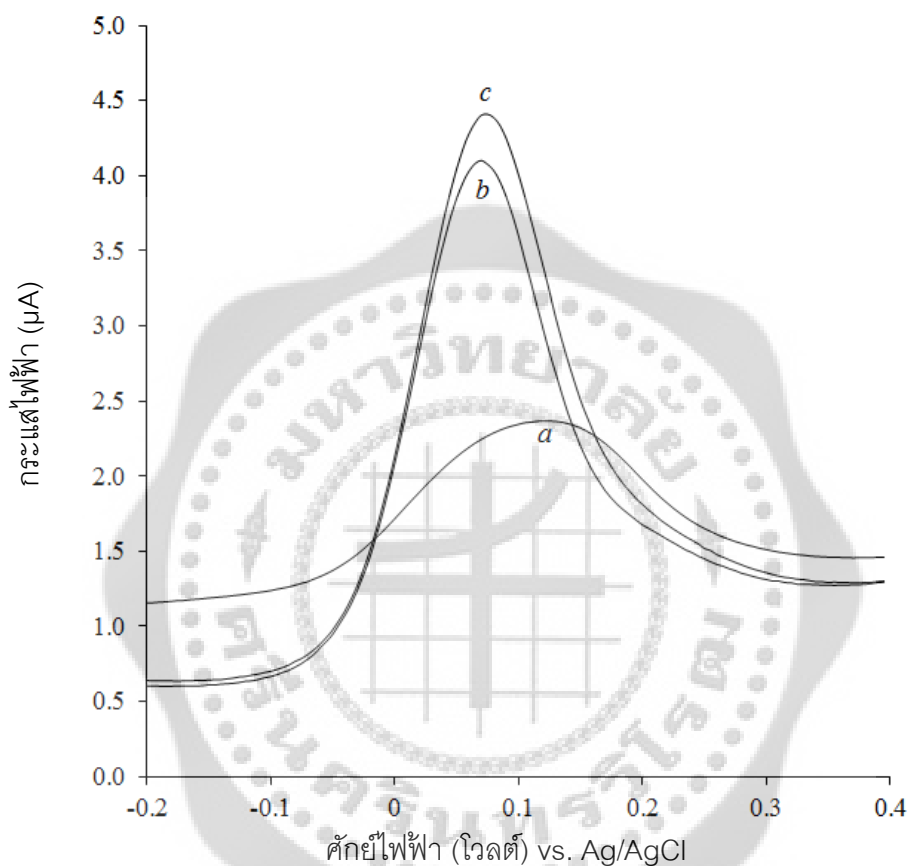
การวิเคราะห์ปริมาณทองแดงด้วยการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ 1,10-ฟีแนนโทรลีน มีปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อการวิเคราะห์ เช่น ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ รวมไปถึงความเข้มข้นของ 1,10-ฟีแนนโทรลีน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำการศึกษาเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง ดังต่อไปนี้

### 1.2.1 ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

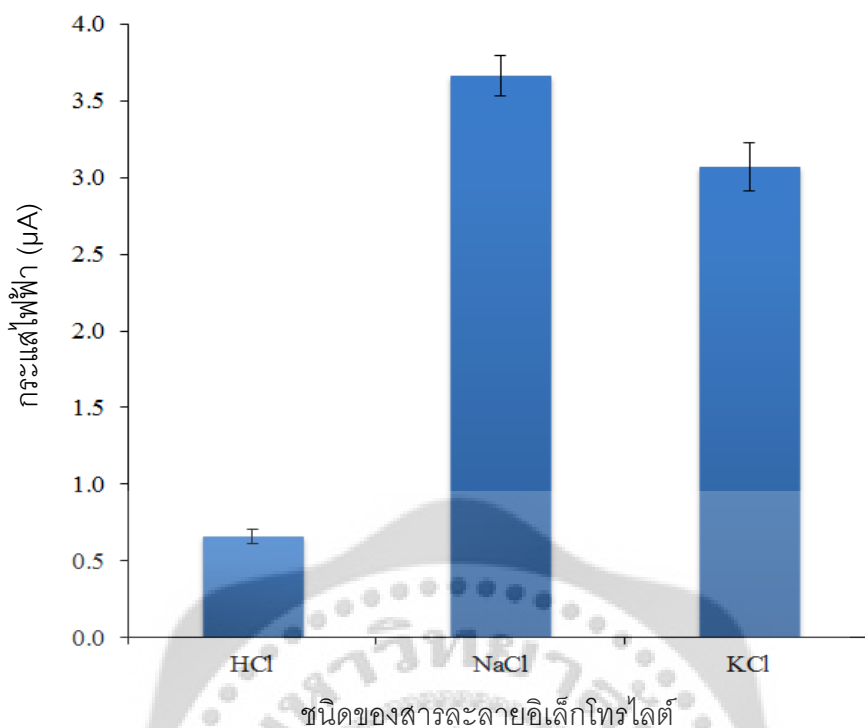
ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อค่ากระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้เลือกศึกษาชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์อยู่ 3 ชนิด ได้แก่ 0.1 โมลาร์ ของกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl), 0.1 โมลาร์ โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride, NaCl) ที่ pH 4 และ 0.1 โมลาร์ โพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride, KCl) ที่ pH 4 โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้น 30 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ในภาวะดังภาพประกอบ 15

ผลของการศึกษาปัจจัยของชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์พบว่า สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีคลอไรด์เป็นองค์ประกอบ เนื่องจากคลอไรด์สามารถเกิดไปเป็นคลอโรคอมเพล็กซ์ (Chloro complex) กับโลหะ (Fusun; et al. 2005: 355-366) จึงเลือกใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีคลอไรด์เป็นองค์ประกอบในการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง เมื่อทำการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ ดังแสดงในสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมภาพประกอบ 16 และภาพประกอบ 17 จะเห็นได้ว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ทำให้สัญญาณในการวิเคราะห์ทองแดงมี

กระแสไฟฟ้าสูงสุดคือ 0.1 โมลาร์ โซเดียมคลอไรด์ ที่ pH=4 เมื่อเปรียบเทียบกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดอื่น ๆ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ คือ 0.1 โมลาร์ โซเดียมคลอไรด์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่จะทำการศึกษาพารามิเตอร์อื่น ๆ ต่อไป



ภาพประกอบ 16 แสดงสควอร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ ; เส้น a คือกรดไฮโดรคลอริก 0.1 โมลาร์, เส้น b คือโพแทสเซียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ ที่ pH 4, เส้น c คือโซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ ที่ pH 4



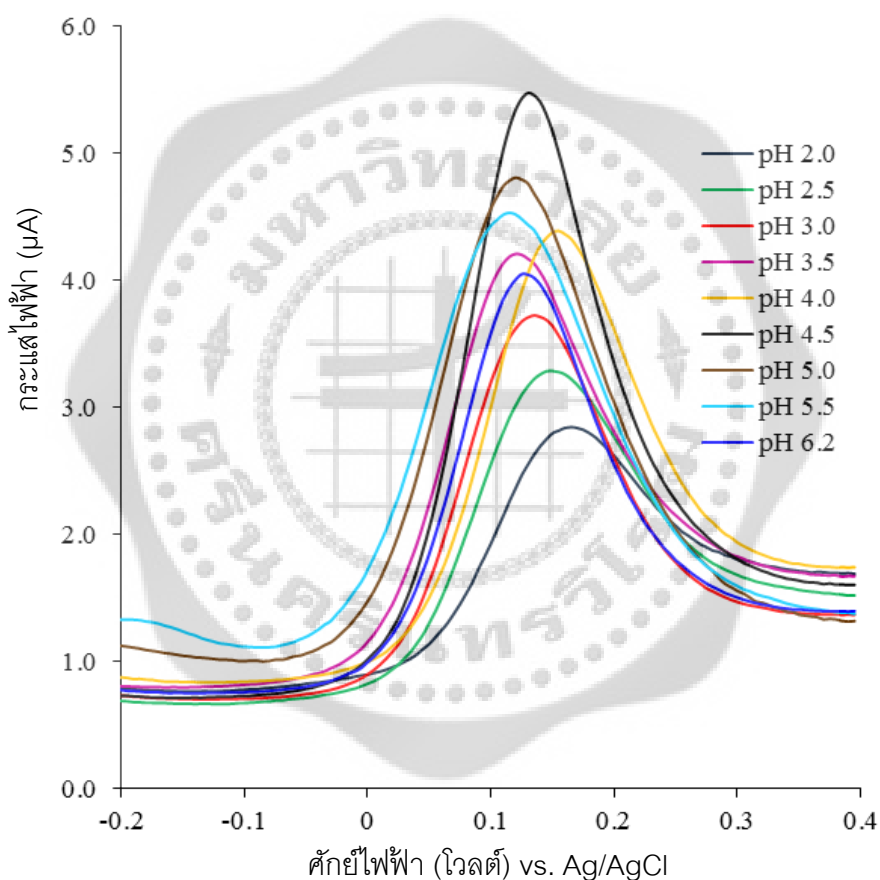
ภาพประกอบ 17 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ

### 1.2.2 pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

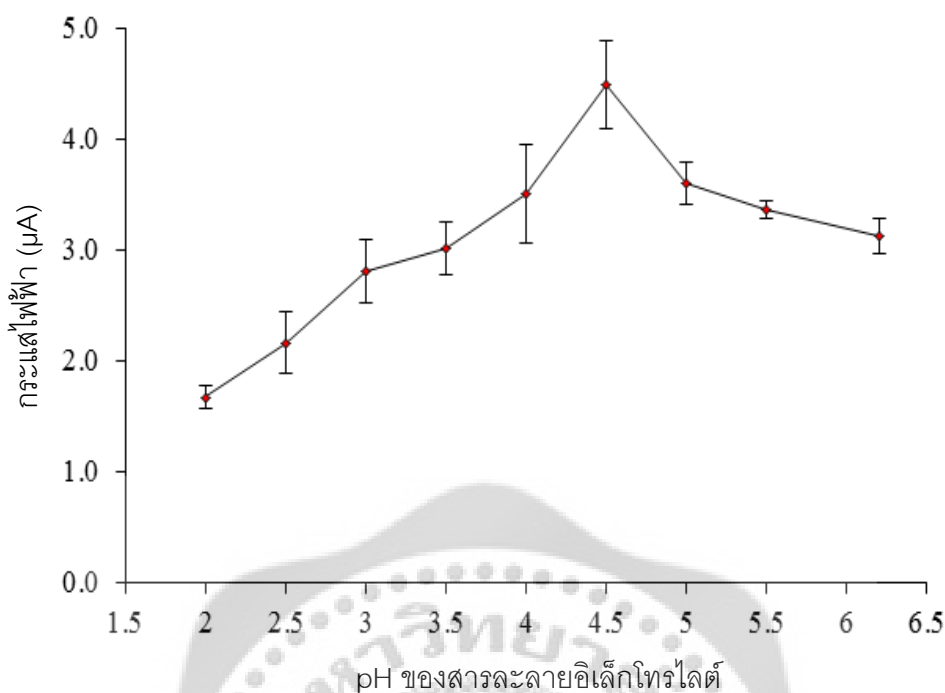
การศึกษา pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้สารละลายไฮเดียมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทำการศึกษาที่ pH ต่าง ๆ ดังนี้ 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, และ 6.2 โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้น 30 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ตามภาวะภาพประกอบ 15

เนื่องจาก 1,10-ฟีแนนโทรีนนั้นมีค่า  $pK_a$  เท่ากับ 4.86 (Krishnamachari; et al. 1997: 103-112) ค่า pH ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต้องมีค่าใกล้เคียงกับค่า  $pK_a$  เพราะฉะนั้นค่า pH ที่ต่ำ ๆ ตั้งแต่ 2.0 ถึง 4.0 จะเกิดการแตกตัวของ 1,10-ฟีแนนโทรีนได้ไม่ดี ทำให้การเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง 1,10-ฟีแนนโทรีนกับทองแดงได้ไม่ดีเท่าที่ควร ทำให้กระแสไฟฟ้าที่วัดได้นั้นต่ำ ดังแสดงในสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่แสดงในภาพประกอบ 18 และเมื่อทำการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าและค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ พบว่าที่ pH 4.5 ให้ค่ากระแสในการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงสูงสุด เมื่อเปรียบเทียบกับ pH อื่น ๆ และเมื่อค่า pH

มากกว่า 4.5 ค่ากระแสที่วัดได้จะลดลง เนื่องจากเมื่อค่า pH มากขึ้นจะส่งผลต่อค่าคงตัวของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Formation constant,  $K_f$ ) ที่แสดงถึงความเสถียรของสารประกอบที่เกิดขึ้นลดลง ทำให้ความสามารถในการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้ไม่สมบูรณ์หรือเกิดขึ้นอย่างไม่แข็งแรง (Ronald; Warren. 1954: 6215-6219) จึงทำให้สัญญาณในการวิเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง 1,10-ฟีแนนโทรีนกับทองแดงได้ไม่ดีเท่าที่ควร ทำให้กระแสไฟฟ้าที่วัดได้นั้นต่ำลง ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงเลือกสารละลายอิเล็กโทรไลต์ คือ 0.1 โมลาร์ของโซเดียมคลอไรด์ที่ pH เท่ากับ 4.5



ภาพประกอบ 18 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง โดยใช้สารละลาย 0.1 โมลาร์ของโซเดียมคลอไรด์ที่ pH ต่าง ๆ



ภาพประกอบ 19 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงโดยใช้สารละลาย 0.1 โมลาร์ของโซเดียมคลอไรด์ที่ pH ต่าง ๆ

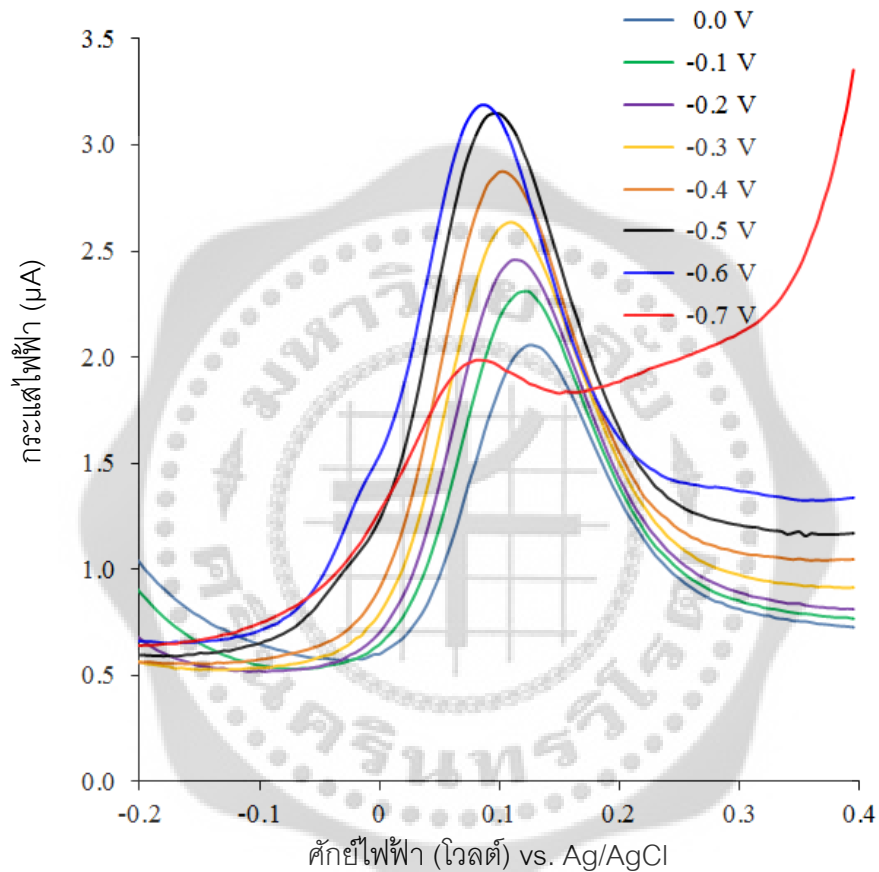
### 1.2.3 ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะ

การศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่ใช้สะสมโลหะ คือ การหาคักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่สุดในการทำให้ทองแดงเกิดการสะสมที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ก่อนการตรวจวัดปริมาณ โดยทำการศึกษาศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 0.0 โวลต์ ถึง -0.7 โวลต์ ทำการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้นเท่ากับ 30 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ตามภาวะภาพประกอบ 15

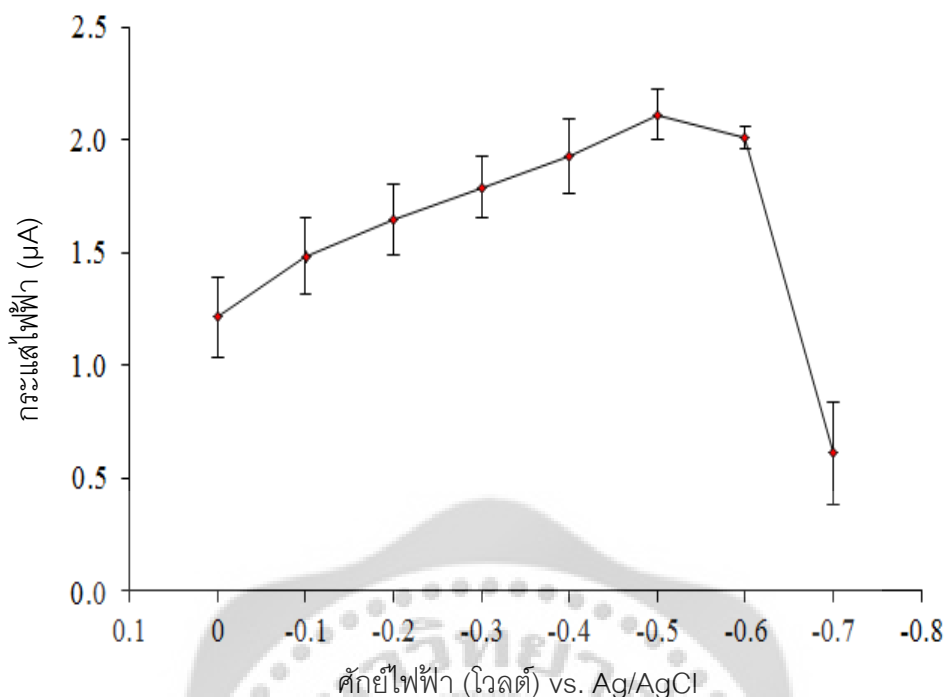
พบว่าศักย์ไฟฟ้าในการสะสมโลหะนั้นเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างทองแดงกับ 1,10-ฟีแนนโทรีนเพื่อเกิดการสะสมที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าไปทางด้านลบกับขั้วไฟฟ้ามากขึ้นจะทำให้กระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้สูงขึ้นด้วย พบว่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะที่ทำให้กระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้สูงที่สุดคือ -0.5 โวลต์ ดังแสดงในภาพประกอบ 20 และ 21 แต่เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้ามากกว่า -0.5 โวลต์ จะทำให้กระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้ลดลง เนื่องมาจากการใช้ศักย์ไฟฟ้าในการสะสมโลหะมากขึ้นทำให้เกิดการสะสมของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างทองแดงกับ 1,10-ฟีแนนโทรีนเพื่อเกิดการสะสมที่บริเวณ



ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามากและแน่นขึ้น ทำให้ในขั้นตอนผลึกสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างทองแดงกับ 1,10-ฟีแนนโทรลีน เพื่อทำการวิเคราะห์ห่อออกมาไม่หมด อาจะออกมาเพียง 1,10-ฟีแนนโทรลีนเท่านั้น จึงทำให้สัญญาณที่ตรวจวัดจากสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างทองแดงกับ 1,10-ฟีแนนโทรลีนนั้นลดลง เมื่อศักย์ไฟฟ้าสูงกว่า -0.5 โวลต์



ภาพประกอบ 20 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ

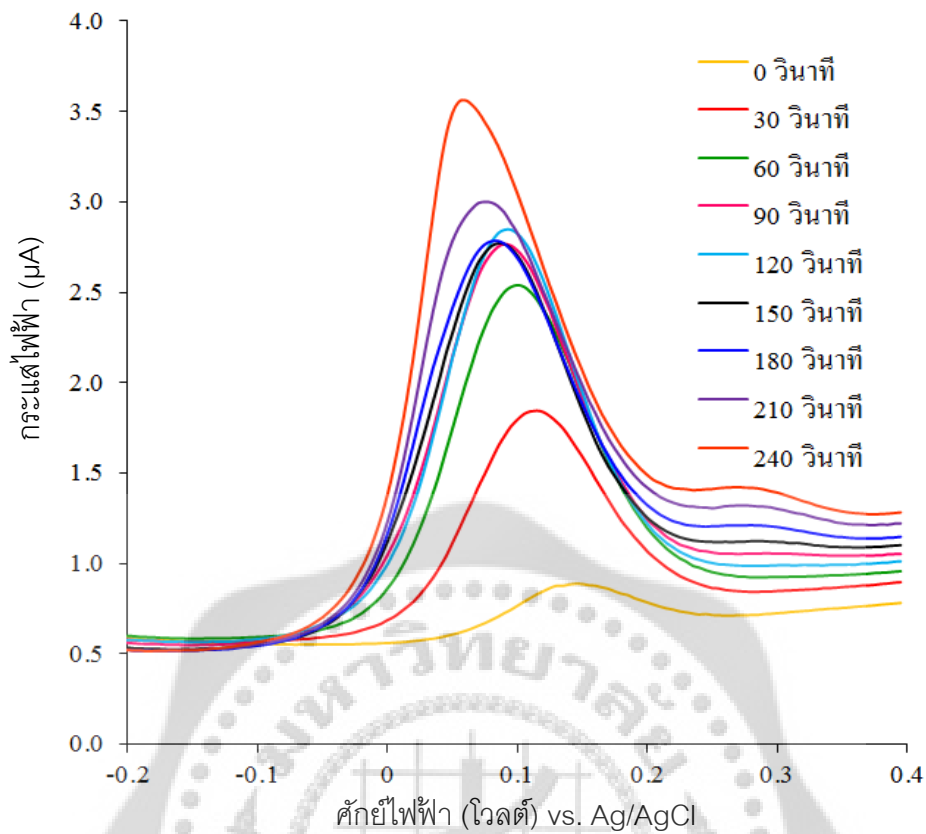


ภาพประกอบ 21 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงโดยใช้ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ

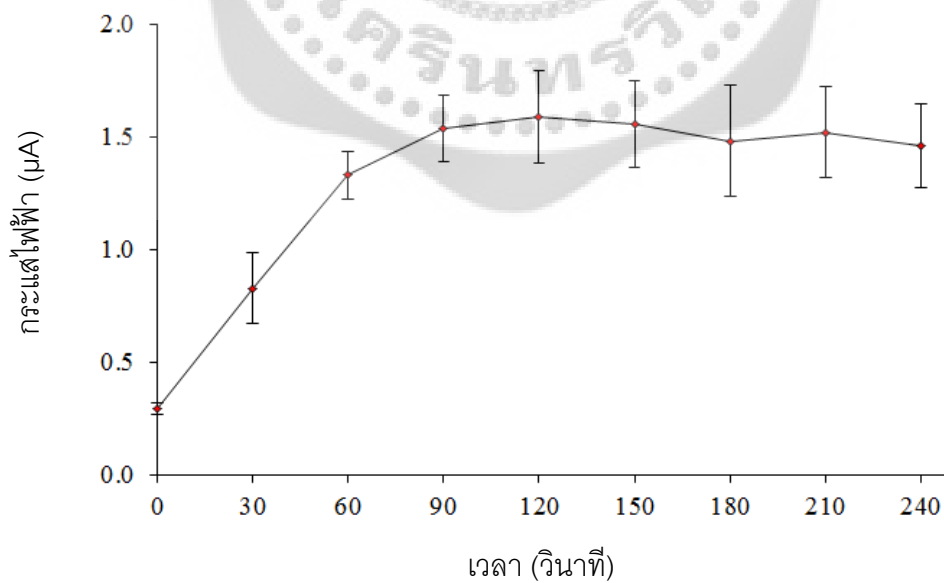
#### 1.2.4 เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ

การศึกษาเวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ จุดประสงค์คือ เพื่อให้ได้เวลาในการวิเคราะห์ที่รวดเร็วและมีสัญญาณในการวิเคราะห์สูง โดยศึกษาในช่วงเวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ ตั้งแต่ 0 วินาทีถึง 240 วินาที ทำการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้นเท่ากับ 30 นาโนกรัมต่อ มิลลิลิตร ตามภาวะภาพประกอบ 15

ผลของการศึกษาเวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ พบว่าเมื่อใช้เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะมากขึ้นทำให้กระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้สูงขึ้นด้วย ดังแสดงในภาพประกอบ 22 และ 23 แต่เมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะอยู่ที่ 150 วินาที ค่ากระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้จะมีค่าคงที่หรือเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และเมื่อเพิ่มเวลามากขึ้นจนถึง 240 วินาที ค่ากระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้ยังคงมีคงที่หรือเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ดังนั้นในงานวิจัยนี้เพื่อความรวดเร็วในการวิเคราะห์จึงเลือกเวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะที่ 120 วินาที ซึ่งเป็นเวลาที่เหมาะสมที่สามารถให้สัญญาณสูงเพียงพอกับการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง



ภาพประกอบ 22 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง โดยใช้เวลาในการสะสมโลหะต่าง ๆ

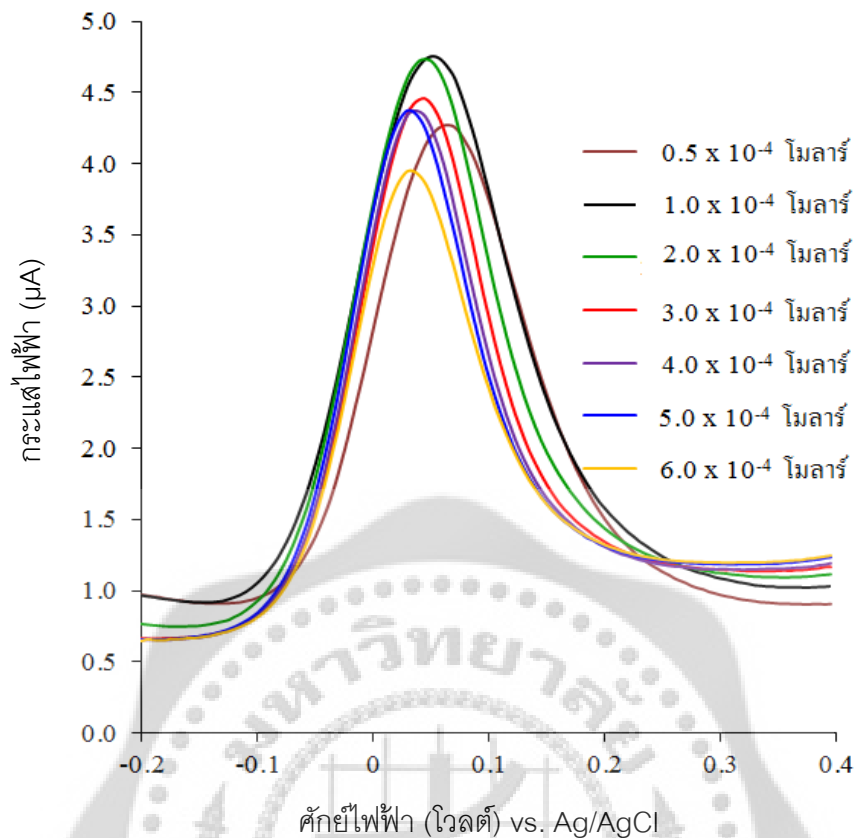


ภาพประกอบ 23 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงโดยใช้เวลาในการสะสมโลหะต่าง ๆ

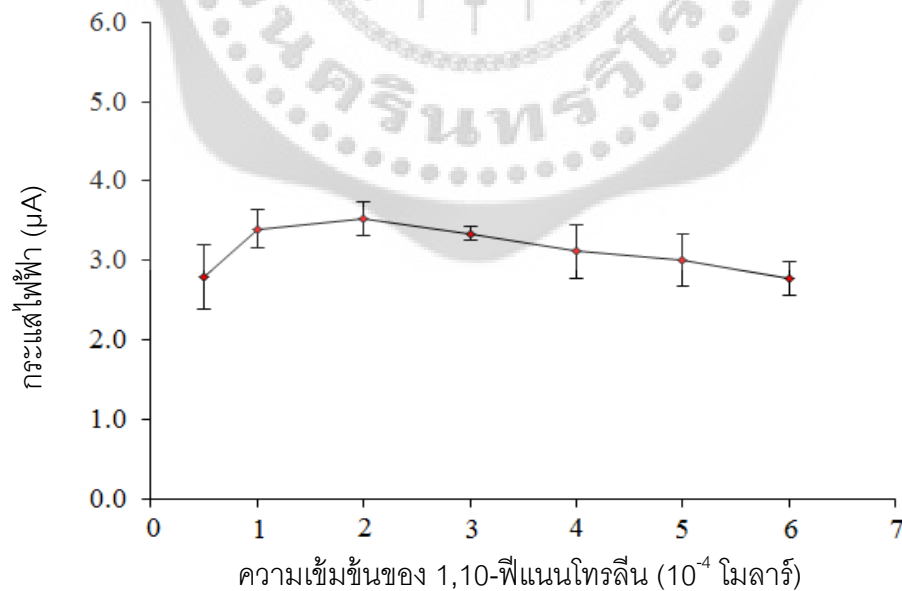
### 1.2.5 ความเข้มข้นของ 1,10-พีแนนนีโตรลีน

ปัจจัยของความเข้มข้นของ 1,10-พีแนนนีโตรลีน ที่ส่งผลต่อการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับทองแดง โดยทำการศึกษาที่ความเข้มข้นของ 1,10-พีแนนนีโตรลีนตั้งแต่  $0.5 \times 10^{-4}$  โมลาร์ ถึง  $6.0 \times 10^{-4}$  โมลาร์ ทำการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้นเท่ากับ 30 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ตามภาวะภาพประกอบ 15

ผลของการศึกษาความเข้มข้นของ 1,10-พีแนนนีโตรลีน พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้น 1,10-พีแนนนีโตรลีนจากความเข้มข้น  $0.5 \times 10^{-4}$  โมลาร์ ถึง  $2.0 \times 10^{-4}$  โมลาร์ ทำให้ความสามารถในการเกิดไปเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับทองแดงมากขึ้น สามารถตรวจวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นได้มากขึ้น ดังภาพประกอบ 24 และ 25 แต่เมื่อเปรียบเทียบระหว่างความเข้มข้นของ 1,10-พีแนนนีโตรลีนที่  $1.0 \times 10^{-4}$  โมลาร์ กับ  $2.0 \times 10^{-4}$  โมลาร์ นั้น กระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้เพิ่มขึ้นเล็กน้อย สาเหตุมาจาก 1,10-พีแนนนีโตรลีน นั้นเพียงพอแล้วกับการเกิดไปเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับทองแดง ดังนั้นกระแสไฟฟ้าจึงเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย แต่เมื่อความเข้มข้นของ 1,10-พีแนนนีโตรลีนเพิ่มมากขึ้น พบว่ากระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้ลดลง เนื่องจาก 1,10-พีแนนนีโตรลีน ที่มากเกินไปนั้นจะส่งผลให้ 1,10-พีแนนนีโตรลีนที่มีสมบัติทางเคมีไฟฟ้าเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าส่งผลให้สัญญาณกระแสไฟฟ้ามีค่าสูงขึ้น ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้กระแสไฟฟ้าสุทธิในการตรวจวัดลดลง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกความเข้มข้นของ 1,10-พีแนนนีโตรลีนเท่ากับ  $1.0 \times 10^{-4}$  โมลาร์



ภาพประกอบ 24 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง โดยใช้ 1,10-ฟีนแอนโทรลีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ



ภาพประกอบ 25 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง โดยใช้ 1,10-ฟีนแอนโทรลีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

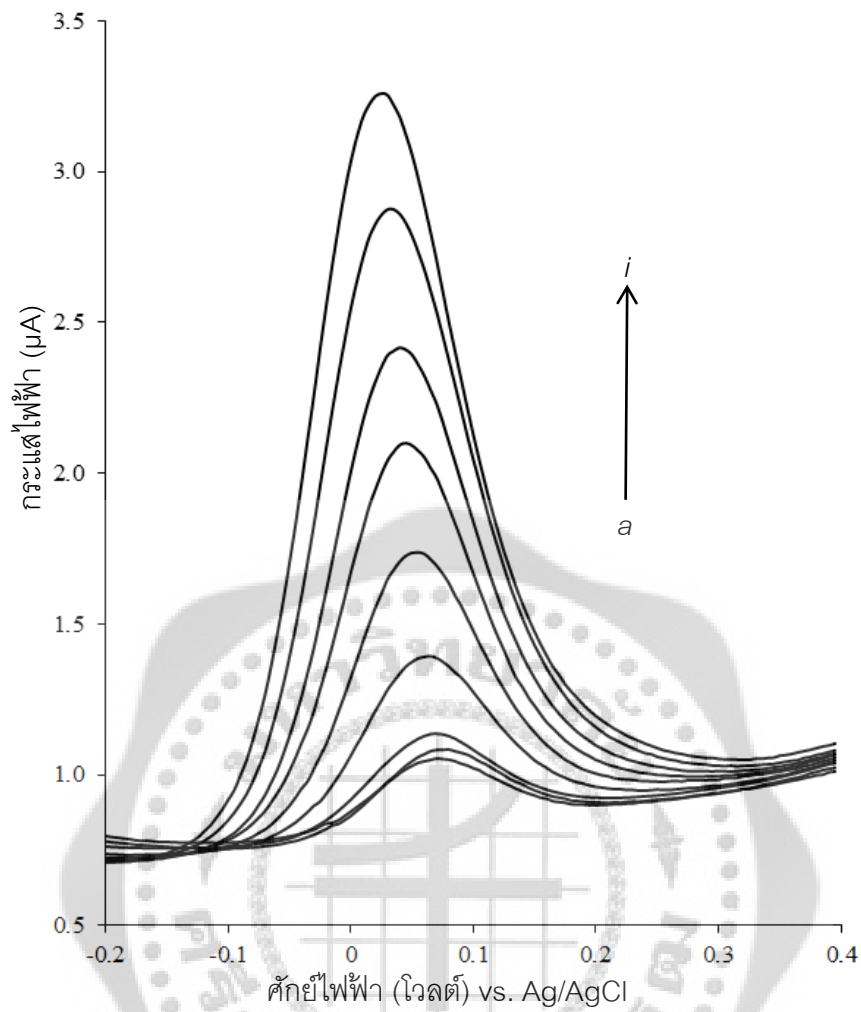
ดังนั้นการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงโดยให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ 1,10-ฟีแนนโทรลีนจะมีภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้ สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ 0.1 โมลาร์ โซเดียมคลอไรด์ ที่ pH 4.5 ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ -0.5 โวลต์ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ 120 วินาที Frequency เท่ากับ 25 เฮิร์ตซ์ Amplitude เท่ากับ 20 มิลลิโวลต์ Step Potential เท่ากับ 5 มิลลิโวลต์ และความเข้มข้นของ 1,10-ฟีแนนโทรลีนที่เหมาะสมคือ  $1.0 \times 10^{-4}$  โมลาร์

### 1.3 การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์ (Method validation) สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงด้วยการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ 1,10-ฟีแนนโทรลีน

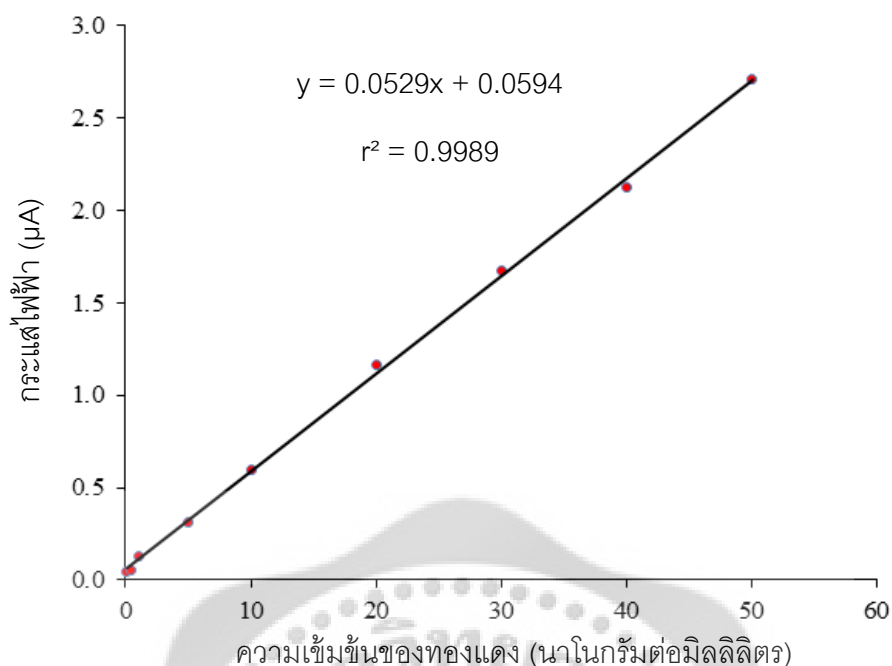
#### 1.3.1 ผลของการทดสอบหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้น

เมื่อได้ภาวะที่เหมาะสมในการทำการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงด้วยการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ 1,10-ฟีแนนโทรลีน จากนั้นทดสอบหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้น โดยเตรียมสารมาตรฐานทองแดงที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ นำสารมาตรฐานทองแดงทุกความเข้มข้นมาวิเคราะห์หาปริมาณของทองแดงตามวิธีที่พัฒนาขึ้น โดยใช้ค่ากระแสความสูงของพีคเทียบกับความเข้มข้นหน่วยนาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ทำซ้ำ 3 ครั้งในแต่ละระดับความเข้มข้น นำค่าเฉลี่ยที่ได้มาสร้างกราฟเส้นตรงโดยใช้ค่ากระแสที่วัดได้เป็นแกน y และปริมาณความเข้มข้นของทองแดงหน่วยนาโนกรัมต่อมิลลิลิตรเป็นแกน x และคำนวณหาค่า  $r^2$

พบว่าช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นของความเข้มข้นของทองแดงที่สามารถตรวจวัดได้คือ 0.1 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ถึง 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร โดยแสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมในภาพประกอบ 26 และภาพประกอบ 27 แสดงกราฟเส้นตรงโดยใช้ค่ากระแสที่วัดได้มาสร้างเป็นแกน y และปริมาณความเข้มข้นของทองแดงหน่วยนาโนกรัมต่อมิลลิลิตรมาสร้างเป็นแกน x จากกราฟเส้นตรงนั้นคำนวณหาค่า  $r^2$  ได้เท่ากับ 0.9989



ภาพประกอบ 26 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ;  $a$  ถึง  $i$  คือ 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 และ 50.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรตามลำดับ



ภาพประกอบ 27 กราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของทองแดงกับกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้

1.3.2 ผลของการทดสอบหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการหาปริมาณ (LOQ)

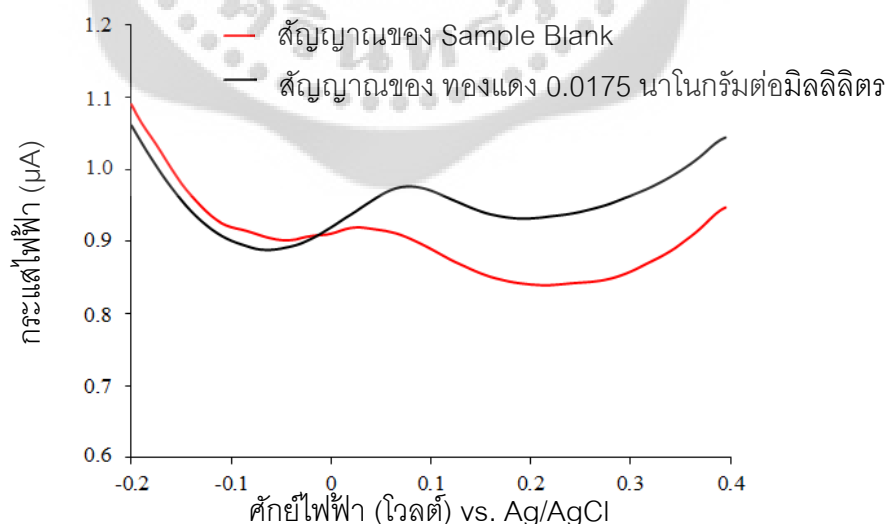
การหาค่า LOD และ LOQ หาได้โดยการคำนวณจาก  $3SD_b$  และ  $10SD_b$  ตามลำดับ โดยที่  $SD_b$  คือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้จาก Sample blank จำนวน 10 ครั้ง ( $n=10$ ) ดังแสดงในตาราง 5 จากนั้นนำค่า  $SD_b$  ที่คำนวณได้ไปแทน  $y$  ในสมการกราฟเส้นตรงของความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของทองแดงกับกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้



ตาราง 5 แสดงกระแสไฟฟ้าที่ตรวจได้จากการวิเคราะห์ Sample blank (n=10)

ครั้งที่	กระแสไฟฟ้า( $\mu\text{A}$ )	ครั้งที่	กระแสไฟฟ้า( $\mu\text{A}$ )
1	0.0472	6	0.0853
2	0.0674	7	0.0946
3	0.0894	8	0.1160
4	0.0966	9	0.1100
5	0.0832	10	0.0946
ค่าเฉลี่ย ( $\bar{X}$ )			0.0884
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ( $SD$ )			0.0201

เมื่อทำการคำนวณหาค่า LOD และ LOQ พบว่ามีค่าเท่ากับ 0.0175 และ 2.6490 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ จากนั้นทำการทดลองการหา LOD โดยการตรวจวัดจริง โดยการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.0175 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ภายใต้ภาวะที่เหมาะสม พบว่าสัญญาณที่ตรวจวัดได้เป็น 3 เท่า ของสัญญาณรบกวน ดังแสดงในภาพประกอบ 28



ภาพประกอบ 28 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.0175 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร

เมื่อทำการเปรียบเทียบผลของ LOD กับงานวิจัยอื่น ๆ ที่ใช้ 1,10-พีแนนโทรลีนเป็นลิแกนด์เพื่อไปเกิดเป็นสารประกอบกับทองแดง จากตาราง 6 พบในงานวิจัยอื่น ๆ ให้ค่าของ LOD ที่ค่าที่สูง ใช้เวลาในการวิเคราะห์ยาวนาน และที่สำคัญคือใช้ขั้วไฟฟ้าปรอทซึ่งเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและผู้ทดลอง ดังนั้นในงานวิจัยนี้มีค่าของ LOD ที่ต่ำกว่างานวิจัยอื่น ๆ เวลาใช้การวิเคราะห์สั้น และขั้วไฟฟ้าเป็นไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

ตาราง 6 แสดงการเปรียบเทียบ LOD ของการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงโดยใช้ 1,10-พีแนนโทรลีนเป็นลิแกนด์

ชนิดของ ขั้วไฟฟ้า	เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า	LOD (นาโนกรัมต่อ มิลลิลิตร)	เวลาที่ใช้ในการ สะสมโลหะ (วินาที)	อ้างอิง
HMDE <sup>a</sup>	แอนดิกสทริบปีงโวลแทมเมตรี	0.0762	600	1990; Quentel et al.
HMDE	แคโทดิกสทริบปีงโวลแทมเมตรี	0.6350	1200	1995; Culjak et al.
CME <sup>b</sup>	โพเทนชิโอเมตรีไทเทรชัน	635	-	2003; Sayed et al.
GCE <sup>c</sup>	ไซคลิกโวลแทมเมตรี	0.6350	-	2003; Shyh et al.
GCE	แอดซอพทิฟสทริบปีงโวลแทมเมตรี	0.0175	120	งานวิจัยนี้

<sup>a</sup> = ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว (Hanging mercury drop electrode, HMDE)

<sup>b</sup> = ขั้วไฟฟ้าดัดแปรทางเคมี (Chemically modified electrode, CME)

<sup>c</sup> = ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (Glassy carbon electrode, GCE)

### 1.3.3 ผลของการทดสอบความจำเพาะของวิธีวิเคราะห์

โดยการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้นเท่ากับ 30 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร เมื่อเติมสารรบกวน (Interference) อื่น ๆ เพื่อตรวจสอบดูว่าสารรบกวนเหล่านั้นมีผลกระทบต่อความสูงของกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวิเคราะห์ทองแดงในช่วงค่าเบี่ยงเบนของกระแสที่วัดได้เท่ากับ  $\pm 5$  เปอร์เซ็นต์เป็นค่าที่ยอมรับได้

พบว่าความเข้มข้นของสารรบกวนที่มีผลต่อการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงแสดงในตาราง 7 จะเห็นได้สารรบกวนที่เติมลงไปที่มีความเข้มข้นสูงมากจึงจะมีผลรบกวนต่อการวิเคราะห์

ทองแดง ในขณะที่  $\text{Ag}^+$  และ  $\text{CN}^-$  จะรบกวนการวิเคราะห์ทองแดง เมื่อมีความเข้มข้นเพียง 10 เท่าของทองแดง อย่างไรก็ตามในตัวอย่างจริงตามธรรมชาติจะไม่พบปริมาณของ  $\text{Ag}^+$  และ  $\text{CN}^-$  ในความเข้มข้นสูง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเป็นวิธีที่มีความจำเพาะเจาะจงสูง สามารถให้วิเคราะห์หาปริมาณทองแดงในตัวอย่างจริงตามธรรมชาติได้

ตาราง 7 แสดงอัตราส่วนความเข้มข้นของสารรบกวนที่มีผลต่อการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง

สารรบกวน	อัตราส่วนความเข้มข้นของสารรบกวน
	(มวล.สารรบกวน/มวล.ทองแดง)
$\text{CH}_3\text{COO}^-$ , Glucose, $\text{K}^+$	1500
$\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{Ba}^{2+}$ , Ascorbic acid	1000
$\text{Br}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{IO}_3^-$	500
$\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{HCO}_3^-$	300
$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{I}^-$ , EDTA	200
$\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$	100
$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$	50
$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Li}^+$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$	30
$\text{Ag}^+$ , $\text{CN}^-$	10

#### 1.3.4 ผลของความแม่นยำในการวิเคราะห์ซ้ำ

โดยการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ดังนี้ 1, 10 และ 30 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ภายใต้ภาวะที่เหมาะสม โดยการทำซ้ำแต่ละความเข้มข้นอย่างละ 10 ซ้ำ จากนั้นคำนวณหาค่า %RSD ผลการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงจำนวน 10 ซ้ำ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ แสดงในตาราง 8 จากผลการทดลองพบว่าความเข้มข้นของทองแดงที่ 1, 10 และ 30 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรมีค่า %RSD เท่ากับ 3.64, 1.54 และ 1.45 ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ ดังนั้นวิธีนี้เป็นวิธีที่มีความแม่นยำในการวิเคราะห์ซ้ำสูง

ตาราง 8 แสดงค่า %RSD การวิเคราะห์ซ้ำของการหาปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (n=10)

ความเข้มข้นของทองแดง (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)	%RSD
1.0	3.64
10.0	1.54
30.0	1.45

#### 1.4 ผลของการหาปริมาณทองแดงในตัวอย่างเป็นจริง

ตัวอย่างที่เลือกทำการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ได้แก่ น้ำส้ม น้ำผัก น้ำชา และน้ำผึ้ง โดยทำการเก็บตัวอย่างจากตลาดและซูเปอร์มาร์เก็ตทั่วไป แต่ละตัวอย่างแบ่งออกเป็น 3 ชนิด ดังนั้นตัวอย่างทั้งหมดมี 12 ตัวอย่าง ทดสอบโดยการเติมสารมาตรฐานทองแดงลงไปในตัวอย่งที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ กัน และนำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีที่พัฒนาขึ้นภายใต้ภาวะที่เหมาะสม โดยจะแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ Intra-day คือ การทำซ้ำภายในวันเดียวกัน โดยทำซ้ำ 3 ครั้ง และ Inter-day คือ การทำซ้ำกันระหว่างวันเป็นจำนวน 3 วัน ทำการศึกษาความเที่ยงและความแม่นยำของวิธี

จากการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงในตัวอย่างเป็นจริง พบว่าเมื่อทำการคำนวณหาค่า %Recovery และค่า %RSD ดังแสดงในตาราง 9 ถึง ตาราง 12 ค่าที่ได้คือ ค่า Intra-day มีค่า %Recovery เฉลี่ยอยู่ในช่วง 98.58-111.56 % และ %RSD อยู่ในช่วง 0.09-4.71 % ส่วน Inter-day จะมีค่า %Recovery เฉลี่ยอยู่ในช่วง 97.83-108.74 % และ %RSD อยู่ในช่วง 0.05-7.14 % จะเห็นได้ว่าค่าที่ได้เป็นค่าที่สามารถยอมรับได้ ดังนั้นวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงที่พัฒนาขึ้นมาเป็นวิธีที่สามารถตรวจวัดหาปริมาณทองในตัวอย่างจริงได้

ตาราง 9 แสดง Intra-day และ Inter-day ในการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงในตัวอย่งน้ำส้ม (n=3)

น้ำส้ม	ความเข้มข้นของ สารละลายมาตรฐาน ทองแดงที่เติม (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)	Intra-day		Inter-day	
		ค่าเฉลี่ย %Recovery ( $\bar{X} \pm SD$ )	RSD (%)	ค่าเฉลี่ย %Recovery ( $\bar{X} \pm SD$ )	RSD (%)
ชนิดที่ 1	0.5	102.47 ± 3.05	2.98	105.51 ± 3.93	3.73
	5.0	101.49 ± 2.17	2.14	97.83 ± 2.34	2.39
	30.0	99.87 ± 0.28	0.27	99.91 ± 0.28	0.28
ชนิดที่ 2	0.5	105.19 ± 2.84	2.71	108.68 ± 3.97	3.65
	5.0	107.13 ± 3.72	3.47	102.09 ± 7.29	7.14
	30.0	99.70 ± 0.24	0.24	99.70 ± 0.26	0.26
ชนิดที่ 3	0.5	104.81 ± 1.40	1.34	107.64 ± 4.16	3.86
	5.0	101.56 ± 3.67	3.62	104.08 ± 1.58	1.57
	30.0	99.99 ± 0.41	0.42	99.73 ± 0.17	0.17

ตาราง 10 แสดง Intra-day และ Inter-day ในการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงในตัวอย่างน้ำฝัก (n=3)

น้ำฝัก	ความเข้มข้นของ สารละลายมาตรฐาน ทองแดงที่เติม (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)	Intra-day		Inter-day	
		ค่าเฉลี่ย %Recovery ( $\bar{X} \pm SD$ )	RSD (%)	ค่าเฉลี่ย %Recovery ( $\bar{X} \pm SD$ )	RSD (%)
ชนิดที่ 1	0.5	102.94 ± 2.30	2.23	98.73 ± 5.01	5.06
	5.0	103.27 ± 3.49	3.38	106.18 ± 5.97	5.62
	30.0	99.66 ± 0.37	0.37	99.55 ± 0.29	0.28
ชนิดที่ 2	0.5	103.46 ± 4.87	4.71	101.38 ± 5.70	5.62
	5.0	102.74 ± 3.45	3.36	104.74 ± 5.04	4.81
	30.0	99.85 ± 0.16	1.16	99.81 ± 0.19	0.19
ชนิดที่ 3	0.5	106.75 ± 4.05	3.79	99.16 ± 6.98	7.04
	5.0	100.20 ± 2.57	2.57	104.17 ± 2.20	2.11
	30.0	99.88 ± 0.28	0.28	99.76 ± 0.16	0.16

ตาราง 11 แสดง Intra-day และ Inter-day ในการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงในตัวอย่งน้ำชา (n=3)

น้ำชา	ความเข้มข้นของ สารละลายมาตรฐาน ทองแดงที่เติม (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)	Intra-day		Inter-day	
		ค่าเฉลี่ย %Recovery ( $\bar{X} \pm SD$ )	RSD (%)	ค่าเฉลี่ย %Recovery ( $\bar{X} \pm SD$ )	RSD (%)
ชนิดที่ 1	0.5	103.01 ± 2.31	2.07	100.94 ± 4.67	4.63
	5.0	111.56 ± 1.91	1.71	107.88 ± 3.28	3.04
	30.0	99.59 ± 0.16	0.16	100.25 ± 1.12	1.12
ชนิดที่ 2	0.5	98.58 ± 0.89	0.91	103.55 ± 6.02	5.81
	5.0	104.16 ± 0.22	0.21	106.56 ± 2.05	1.92
	30.0	99.83 ± 0.09	0.09	99.82 ± 0.05	0.05
ชนิดที่ 3	0.5	101.54 ± 1.09	1.01	101.05 ± 1.65	1.63
	5.0	107.37 ± 4.10	3.82	99.82 ± 5.52	5.53
	30.0	99.71 ± 0.28	0.26	100.07 ± 0.23	0.23

ตาราง 12 แสดง Intra-day และ Inter-day ในการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงในตัวอย่งน้ำฝิ่ง (n=3)

น้ำฝิ่ง	ความเข้มข้นของ สารละลายมาตรฐาน ทองแดงที่เติม (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)	Intra-day		Inter-day	
		ค่าเฉลี่ย %Recovery ( $\bar{X} \pm SD$ )	RSD (%)	ค่าเฉลี่ย %Recovery ( $\bar{X} \pm SD$ )	RSD (%)
ชนิดที่ 1	0.5	103.77 ± 1.15	1.15	103.48 ± 1.79	1.73
	5.0	107.65 ± 1.56	1.56	108.74 ± 1.51	1.39
	30.0	99.68 ± 0.17	0.17	99.66 ± 0.15	0.15
ชนิดที่ 2	0.5	102.69 ± 2.52	2.51	104.89 ± 3.92	3.74
	5.0	109.15 ± 2.02	2.02	103.05 ± 5.02	4.87
	30.0	99.70 ± 0.12	0.12	100.58 ± 1.40	1.39
ชนิดที่ 3	0.5	105.89 ± 4.84	4.54	106.86 ± 4.99	4.68
	5.0	104.93 ± 3.01	2.82	103.75 ± 4.03	3.89
	30.0	99.90 ± 0.13	0.15	99.89 ± 0.11	0.11



### 1.5 ผลของการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน

ผลของการทดสอบเปรียบเทียบผลที่ได้จากการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐานที่ดัดแปลงจากวิธีมาตรฐาน AOAC หมายเลข 543.2 (1990) โดยใช้เทคนิค Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES) โดยมีค่า LOD ของเครื่องมือในการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงเท่ากับ 0.39 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร (Thermo Fisher Scientific, 2009: ไม่ปรากฏเลขหน้า) โดยทำการวิเคราะห์ตัวอย่างจริง ได้แก่ น้ำส้ม น้ำผัก น้ำชา และน้ำผึ้งแต่ละตัวอย่าง แบ่งออกเป็น 3 ชนิด รวม 12 ตัวอย่าง

พบที่ได้การทดสอบความแตกต่างแบบจับคู่ (Paired t-Test) เป็นการทดสอบความแตกต่างของค่าเฉลี่ยระหว่างตัวอย่าง 2 กลุ่มเมื่อข้อมูลตัวอย่างที่ใช้ทดสอบมีความสัมพันธ์กันคือ กลุ่มแรกเป็นการวิเคราะห์ทองแดงในตัวอย่างจริงจากวิธีที่พัฒนาขึ้น และกลุ่มที่สองเป็นการวิเคราะห์ทองแดงในตัวอย่างจริงจากวิธีมาตรฐานที่ดัดแปลงจากวิธีมาตรฐาน AOAC เมื่อทำการคำนวณหาค่าพิจารณาค่าความแตกต่างแบบจับคู่พบว่า P-value [ $P(T \leq t)$  two-tail] = 0.8358 มีค่ามากกว่า 0.05 หรือพิจารณาจากค่า t Stat = 0.2122 ซึ่งน้อยกว่าค่า t Critical two-tail = 2.2010 ดังนั้นจึงสรุปว่าค่าเฉลี่ยของผลการวิเคราะห์ทั้ง 2 วิธี ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ

ตาราง 13 แสดงการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน (n=3)

	วิธีที่พัฒนาขึ้น (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)	วิธีมาตรฐาน <sup>a</sup> (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)
น้ำส้ม		
ชนิดที่ 1	21.02 ± 0.98	23.61 ± 1.86
ชนิดที่ 2	11.32 ± 1.06	11.19 ± 5.21
ชนิดที่ 3	93.61 ± 0.97	92.08 ± 7.29
น้ำผัก		
ชนิดที่ 1	19.47 ± 1.47	18.30 ± 2.03
ชนิดที่ 2	19.17 ± 2.04	22.10 ± 4.42
ชนิดที่ 3	7.61 ± 1.16	6.72 ± 3.12

ตาราง 13 แสดงการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน (n=3) (ต่อ)

	วิธีที่พัฒนาขึ้น (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)	วิธีมาตรฐาน <sup>a</sup> (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)
น้ำชา		
ชนิดที่ 1	3.50 ± 0.46	4.98 ± 1.08
ชนิดที่ 2	6.61 ± 1.70	6.45 ± 4.82
ชนิดที่ 3	3.64 ± 0.89	2.93 ± 3.36
น้ำผึ้ง		
ชนิดที่ 1	5.64 ± 0.94	10.18 ± 2.82
ชนิดที่ 2	5.23 ± 0.69	3.72 ± 4.40
ชนิดที่ 3	20.37 ± 1.60	16.25 ± 4.18

<sup>a</sup> Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP – OES)

## 2. การวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน

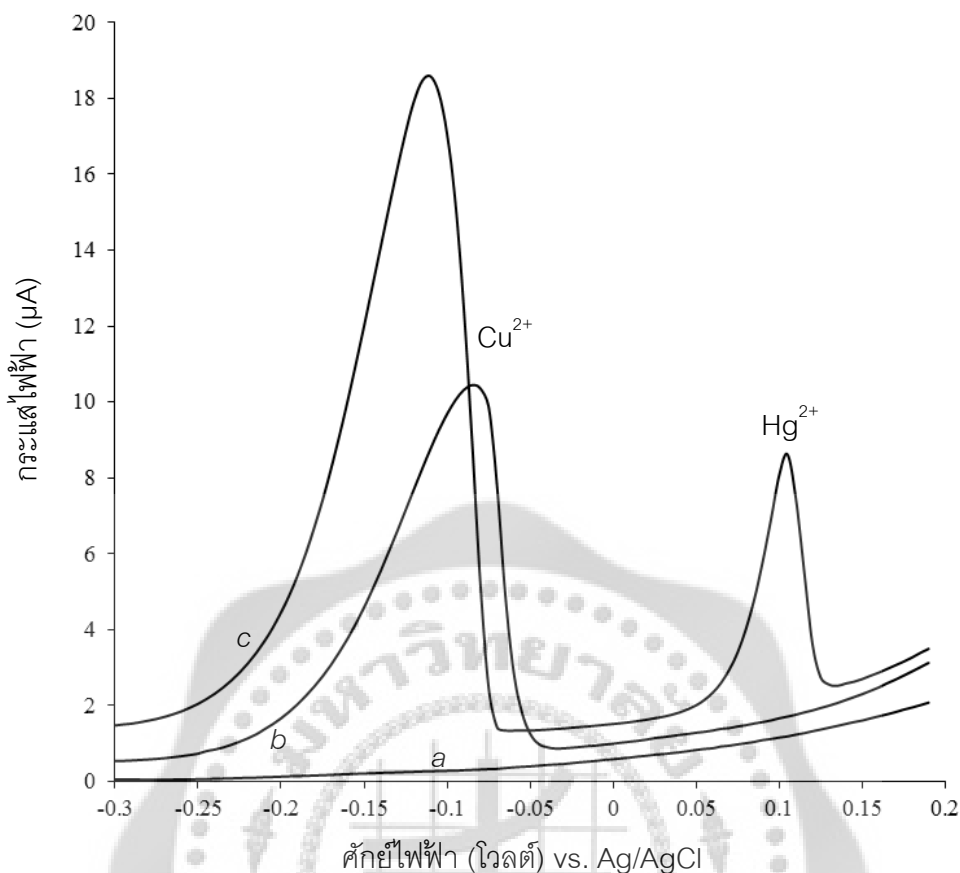
จากงานวิจัยอื่น ๆ ที่กล่าวมาจากบทที่ 2 จะเห็นได้ว่าจะมีการดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้าและเติมรีเอเจนต์ต่าง ๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ปริมาณที่น้อยมากของปรอทและการวิเคราะห์ไม่ใช้ระบบการวิเคราะห์แบบอัตโนมัติ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ปริมาณปรอทด้วยเทคนิคแอดซอร์ปทีฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับซีเควินเซียลอินเจกชันโดยใช้ทองแดงเป็นตัวช่วยในการเพิ่มสัญญาณในการวิเคราะห์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน

2.1 การเปรียบเทียบการวิเคราะห์ปริมาณปรอทในระบบที่มีทองแดงและในระบบที่ไม่มีทองแดง

จากการวิเคราะห์ปริมาณปรอทด้วยเทคนิคแอดซอร์ปทีฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับซีเควินเซียลอินเจกชันโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยในระบบที่มีทองแดงและในระบบที่ไม่มีทองแดง พบว่าเมื่อทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรในระบบไม่มีปริมาณทองแดง ในสารละลาย 0.5 โมลาร์ของ HCl และภาวะที่ใช้คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ -0.9 โวลต์ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ 150 วินาที Frequency เท่ากับ 50 เฮิรตซ์ Amplitude เท่ากับ 40 มิลลิโวลต์ Step

Potential เท่ากับ 7 มิลลิโวลต์และอัตราการไหลที่ 12 ไมโครลิตรต่อวินาที จะเห็นได้ว่าเมื่อทำการสแกนศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.4 ถึง +0.25 โวลต์จะไม่พบพีคของปรอทเกิดขึ้น ดังแสดงในสแควร์เพล โวลแทมโมแกรมเส้น a ในภาพประกอบ 29 เส้น b แสดงการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงเพียงอย่างเดียวที่ความเข้มข้น 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร โดยไม่มีปริมาณปรอทในระบบ จะเห็นได้ว่าเกิดพีคของทองแดงเพียงอย่างเดียวที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -0.1 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ และเมื่อทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรโดยในระบบที่มีปริมาณทองแดงอยู่ด้วยที่ความเข้มข้นเท่ากับ 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร จะเห็นได้ว่าเกิดพีคของทองแดงที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -0.1 โวลต์ และที่สำคัญในระบบนี้จะเห็นพีคของปรอทเกิดขึ้นที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ +0.1 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ดังแสดงในเส้น c

จากการทดลองเบื้องต้นสรุปได้ว่า การวิเคราะห์ปริมาณปรอทด้วยเทคนิคแอดซอร์พทิฟสทริบิงโวลแทมเมตรีร่วมกับซีเควินเซิลอินเจกชันโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน สามารถทำได้โดยการเติมทองแดงลงไปในระบบเพื่อเป็นตัวช่วยในการเพิ่มสัญญาณของปรอทให้สูงขึ้นได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ทองแดงเป็นตัวช่วยในการวิเคราะห์หาปรอทในปริมาณที่น้อยมากในระบบอัตโนมัติ โดยจะศึกษาภาวะต่าง ๆ ที่เหมาะสมต่อไป



ภาพประกอบ 29 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ในสารละลาย 0.5 โมลาร์ของ HCl, (a) การวิเคราะห์ปริมาณปรอทเพียงอย่างเดียวบนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน, (b) การเติมปริมาณทองแดงความเข้มข้น 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรลงในระบบโดยปราศจากปรอท, (c) การวิเคราะห์หาปรอทโดยการเติมปริมาณทองแดงความเข้มข้น 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรลงในระบบ ภาวะทั้งหมดที่ใช้คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ -0.9 โวลต์ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ 150 วินาที Frequency เท่ากับ 50 เฮิรตซ์ Amplitude เท่ากับ 40 มิลลิโวลต์ Step Potential เท่ากับ 7 มิลลิโวลต์และอัตราการไหลเท่ากับ 12 ไมโครลิตรต่อวินาที

## 2.2 การหาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณปรอท

การวิเคราะห์ปริมาณปรอทด้วยเทคนิคแอดซอร์ปทีฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับระบบซีเควินเซียลอินเจกชันโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน มีปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อการวิเคราะห์ เช่น ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสม

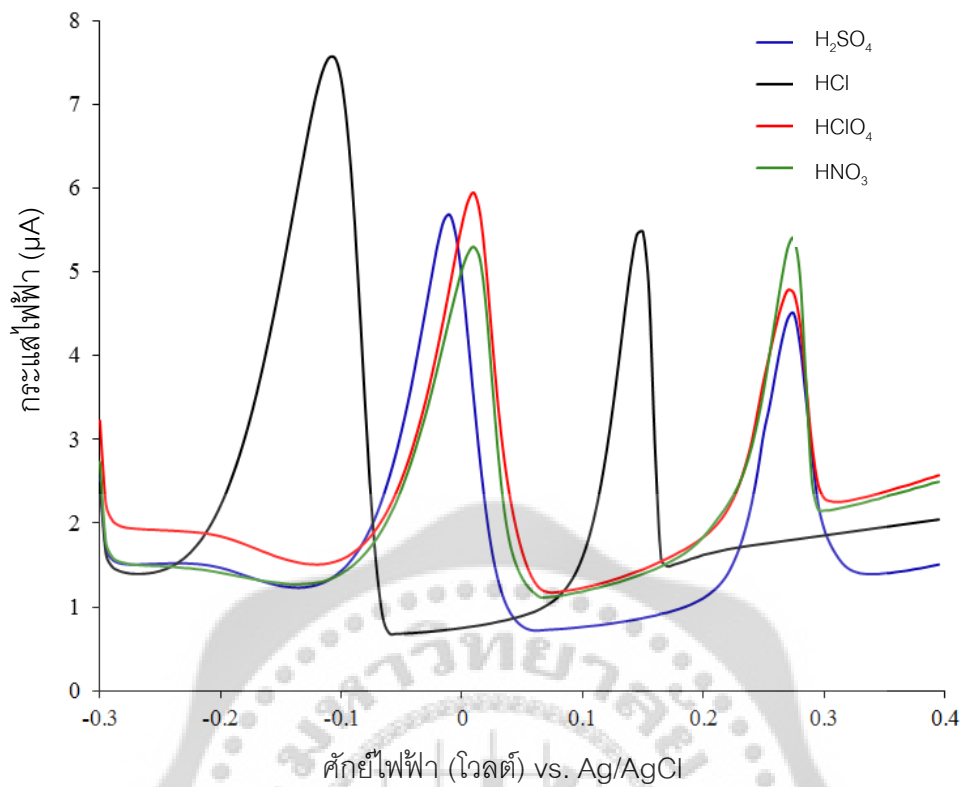
โลหะ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ Frequency, Amplitude, Step Potential อัตราส่วนระหว่างทองแดงกับปรอท อัตราเร็วของการผลึกสารละลาย รวมไปถึงความเข้มข้นของทองแดง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำการศึกษาเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณปรอท ดังต่อไปนี้

### 2.2.1 ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

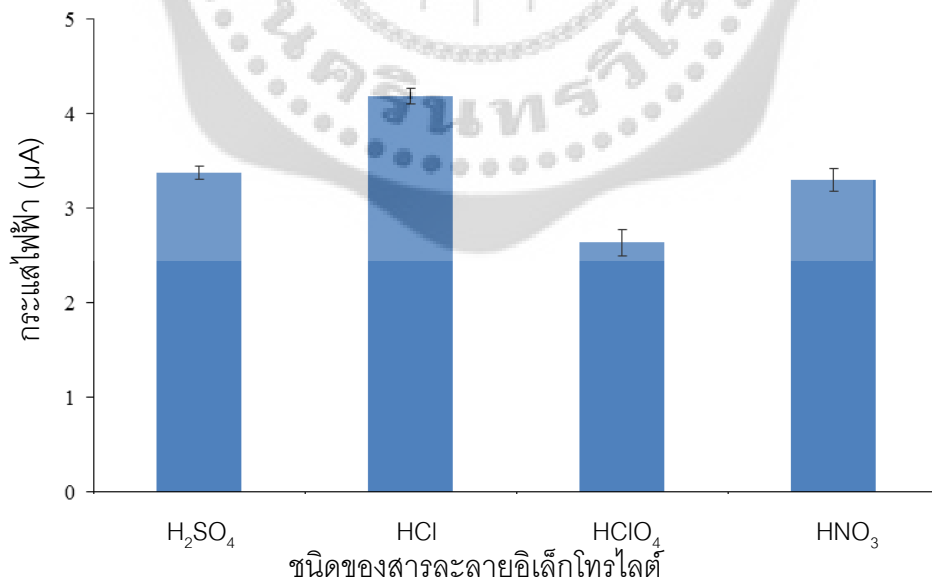
ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อค่ากระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณปรอท ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้เลือกศึกษาชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 4 ชนิด คือ 0.1 โมลาร์ของกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl), 0.1 โมลาร์ กรดไนตริก (Nitric acid, HNO<sub>3</sub>) 0.1 โมลาร์ของกรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) และ 0.1 โมลาร์ กรดเปอร์คลอริก (Perchloric acid, HClO<sub>4</sub>) โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร และปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้น 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรใน ภาวะดังภาพประกอบ 29

ผลของการศึกษาปัจจัยของชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์พบว่า สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ให้สัญญาณสูงสุดในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทคือ 0.1 โมลาร์ของกรดไฮโดรคลอริก ดังภาพประกอบ 30 และภาพประกอบ 31 แสดงการเปรียบเทียบกระแสไฟฟ้าที่ทำการวิเคราะห์ของปรอทจากสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของกรดไนตริก กรดซัลฟิวริกและกรดเปอร์คลอริก จะสามารถถูกรีดิวซ์ เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าไปทางด้านลบมากขึ้น ส่งผลให้ที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดเป็นฟองแก๊ส NO<sub>2</sub> SO<sub>2</sub> และ ClO<sub>2</sub> ตามลำดับ ในขั้นตอนการสะสมโลหะทำให้ความสามารถในการเข้าไปสะสมโลหะที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าน้อยลงจึงทำให้สัญญาณที่ตรวจวัดได้น้อยลง (Chuanuwatanakul S. ; et al. 2008: 589) ดังนั้นงานวิจัยในส่วนนี้จึงเลือกใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ กรดไฮโดรคลอริก

กรดไฮโดรคลอริกจะมีคลอไรด์เป็นองค์ประกอบ การมีคลอไรด์เป็นองค์ประกอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะช่วยให้สามารถตรวจวิเคราะห์โลหะได้มากขึ้นเพราะ คลอไรด์จะเกิดเป็นคลอโรคอมเพล็กซ์ (Chloro complex) กับโลหะ (Fusun; et al. 2005: 355-366) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีคลอไรด์เป็นองค์ประกอบในการวิเคราะห์ปริมาณปรอท



ภาพประกอบ 30 แสดงสแตนด์เรดิโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณปรอท โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ

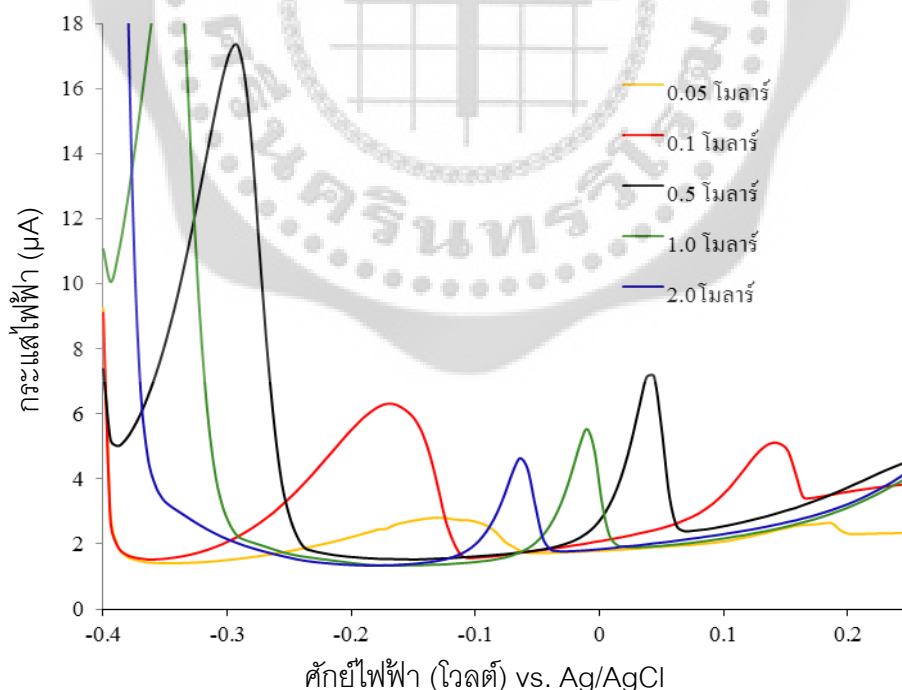


ภาพประกอบ 31 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณทองปรอท โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ

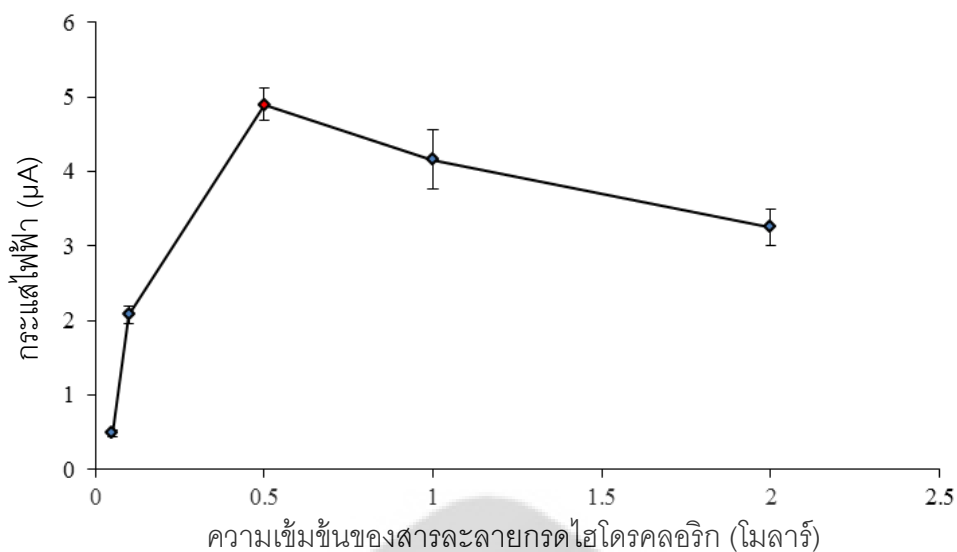
### 2.2.2 ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

การศึกษาหาความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม โดยทำการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 โมลาร์ เมื่อทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรและปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้น 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรใน ตามภาวะดังภาพประกอบ 29

ผลของการศึกษาหาความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมในภาพประกอบ 32 พบว่าความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่เหมาะสมคือ 0.5 โมลาร์ ที่สามารถให้สัญญาณในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทมากที่สุด เมื่อทำการเปรียบเทียบความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรคลอริกอื่น ๆ ดังภาพประกอบ 33 เมื่อความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรคลอริกมากกว่า 0.5 โมลาร์จะทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen Evolution) ได้ง่ายขึ้นและทำให้เกิดฟองแก๊สที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ทำให้ความสามารถในการเข้าไปสะสมโลหะที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าน้อยลงจึงทำให้สัญญาณที่ตรวจวัดได้น้อยลง ในงานวิจัยส่วนนี้จึงเลือกสารละลายอิเล็กโทรไลต์ คือ สารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์



ภาพประกอบ 32 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณปรอท โดยใช้สารละลายไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ



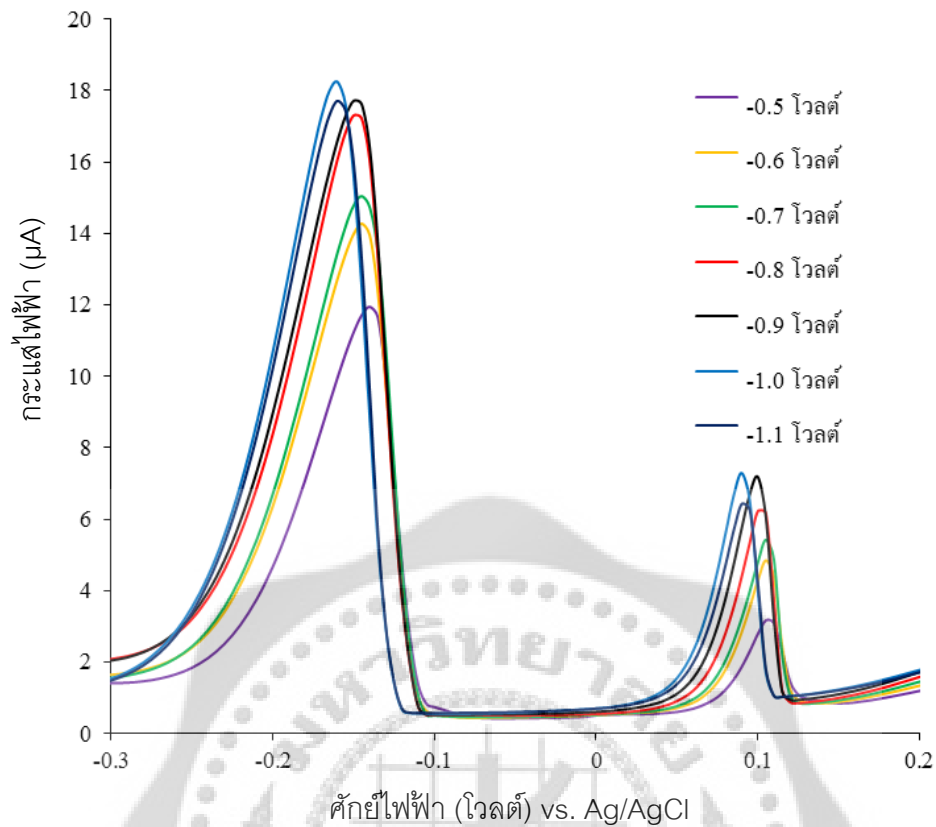
ภาพประกอบ 33 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณทองปรอท โดยใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

### 2.2.3 ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะ

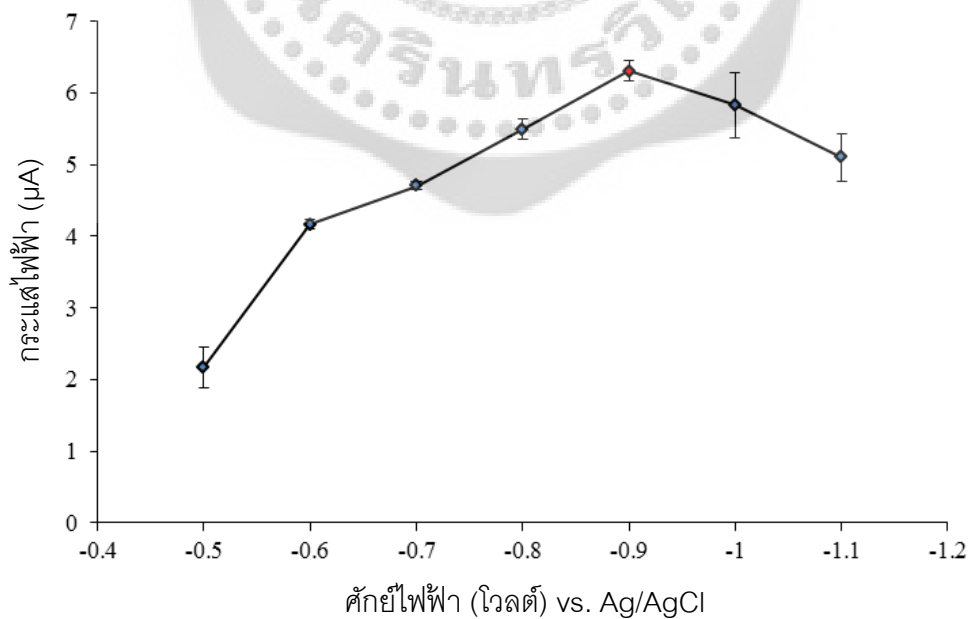
การศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่ใช้สะสมโลหะ คือ การหาศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่สุดในการทำให้ปรอทเกิดการสะสมที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า เพื่อให้สัญญาณในการวิเคราะห์สูงที่สุด โดยทำการศึกษาศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.5 โวลต์ ถึง -1.1 โวลต์ โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรและปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้น 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรในตามภาวะดังภาพประกอบ 29

ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะที่เหมาะสมที่สุดที่สามารถให้สัญญาณในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทได้สูงสุดคือ -0.9 โวลต์ โดยทำการเปรียบเทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะที่ค่าอื่น ๆ ดังแสดงในภาพประกอบ 34 และ 35





ภาพประกอบ 34 แสดงแสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณปรอท โดยใช้ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ

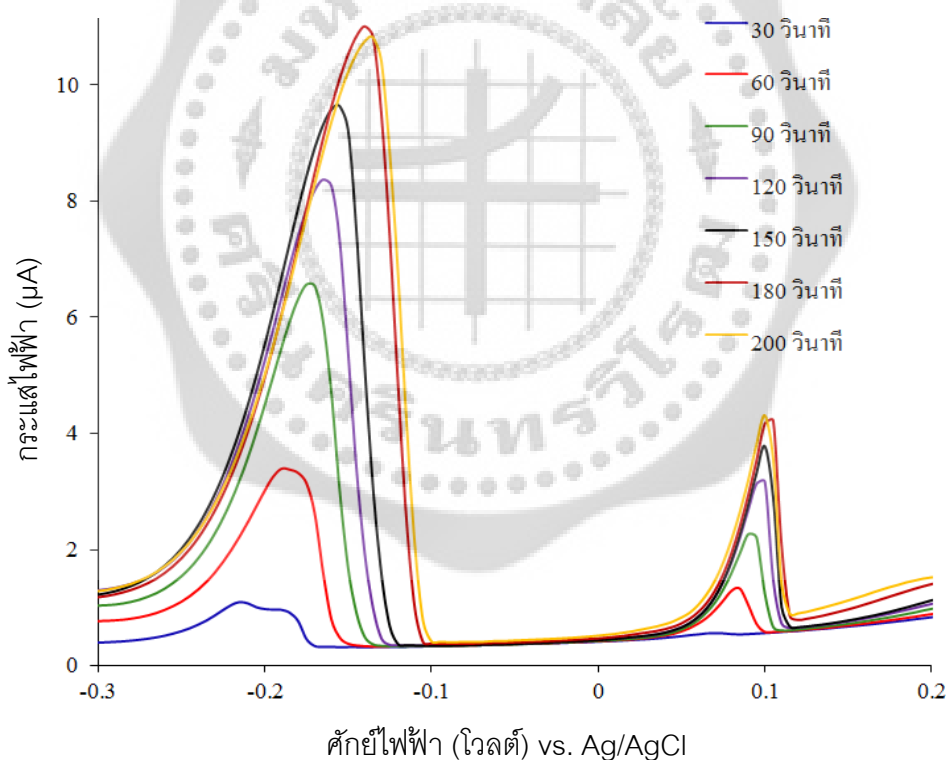


ภาพประกอบ 35 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ

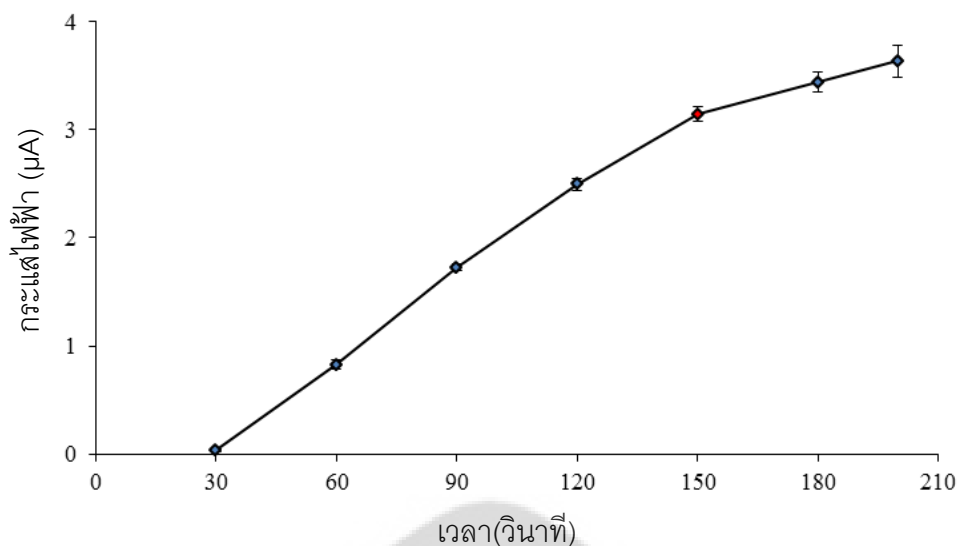
#### 2.2.4 เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ

การศึกษาเวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ เพื่อให้สัญญาณในการวิเคราะห์ปรอทเหมาะสม โดยทำการศึกษาเวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะคือ 30 – 200 วินาที โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรและปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้น 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรใน ภาวะดังภาพประกอบ 29

ผลของการหาเวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ พบว่าเมื่อใช้เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะมากขึ้นทำให้กระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้สูงขึ้นด้วย ดังแสดงในภาพประกอบ 36 และ 37 แต่เมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะมากกว่า 180 วินาที ค่ากระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้จะมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ดังนั้นในงานวิจัยนี้เพื่อความรวดเร็วในการวิเคราะห์จึงเลือกเวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะที่ 150 วินาที ซึ่งเป็นเวลาที่เหมาะสมที่สามารถให้สัญญาณสูงเพียงพอกับการวิเคราะห์ปริมาณปรอท



ภาพประกอบ 36 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณทองปรอท โดยใช้เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ

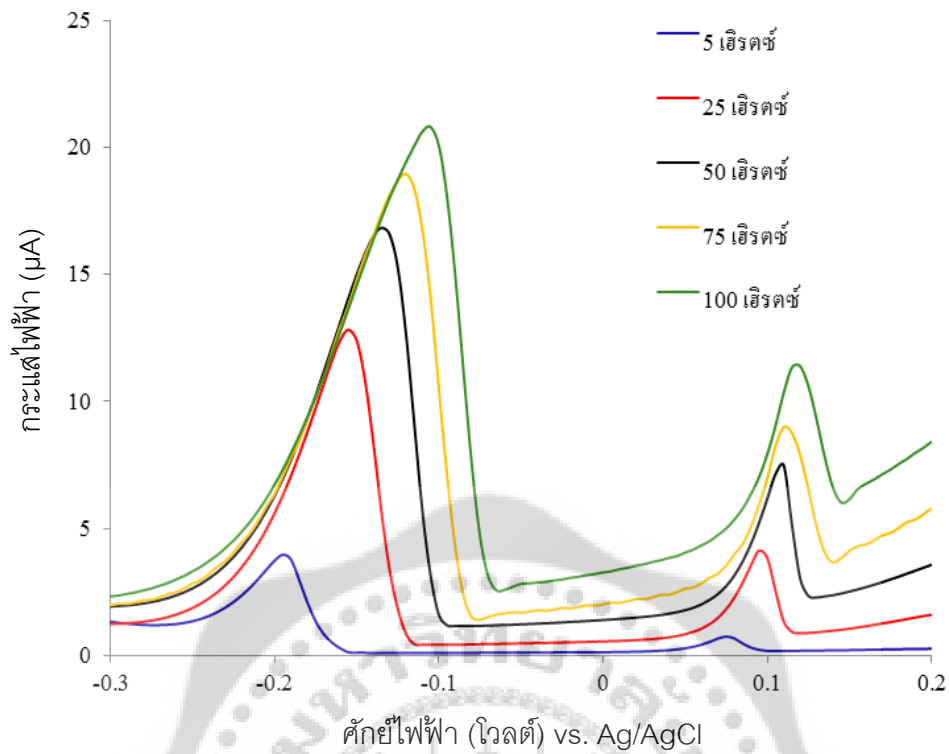


ภาพประกอบ 37 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ

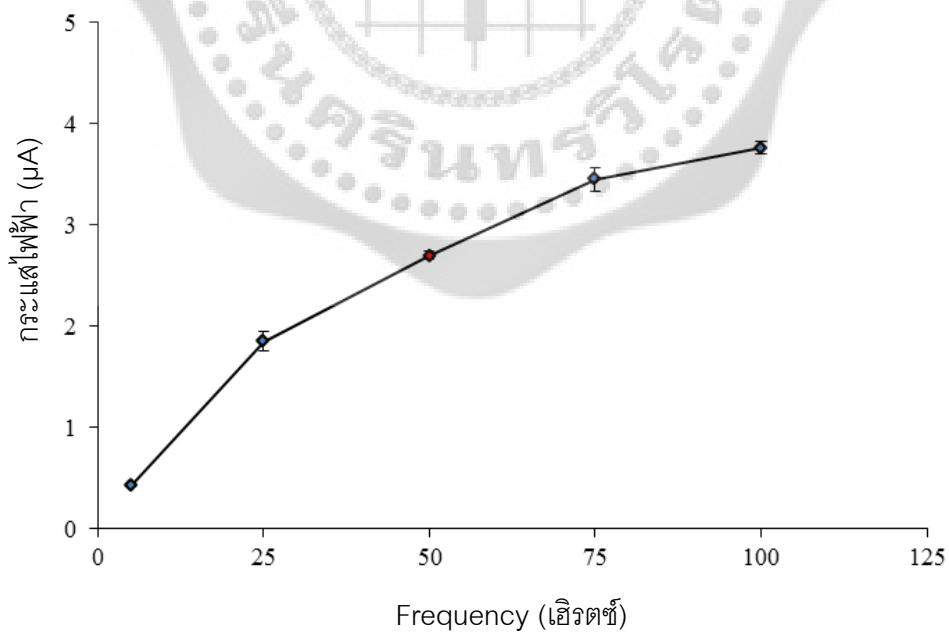
### 2.2.5 Frequency

การศึกษาผลของ Frequency ในการวิเคราะห์ปริมาณปรอท ช่วง Frequency ที่ใช้ในการศึกษาคือ 5 ถึง 1000 เฮิรตซ์ โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรและปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้น 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรใน ภาวะดังภาพประกอบ 29

ผลของการศึกษา Frequency พบว่าเมื่อเพิ่ม Frequency มากขึ้นทำให้สัญญาณในการวิเคราะห์ปรอทสูงขึ้น ดังแสดงในภาพประกอบ 38 แต่เมื่อเพิ่ม Frequency มากขึ้นพบว่าสัญญาณพื้นหลังนั้นสูงขึ้นด้วย เมื่อทำการเปรียบเทียบที่ Frequency ต่าง ๆ ดังแสดงในภาพประกอบ 39 จะเห็นได้ว่าสัญญาณที่เหมาะสมที่เพียงพอกับการวิเคราะห์ปริมาณปรอทคือใช้ Frequency 50 เฮิรตซ์ ในงานวิจัยส่วนนี้จึงเลือกใช้ Frequency ที่ 50 เฮิรตซ์ เป็นค่าที่เหมาะสม



ภาพประกอบ 38 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณทองปรอท โดยใช้ Frequency ต่าง ๆ

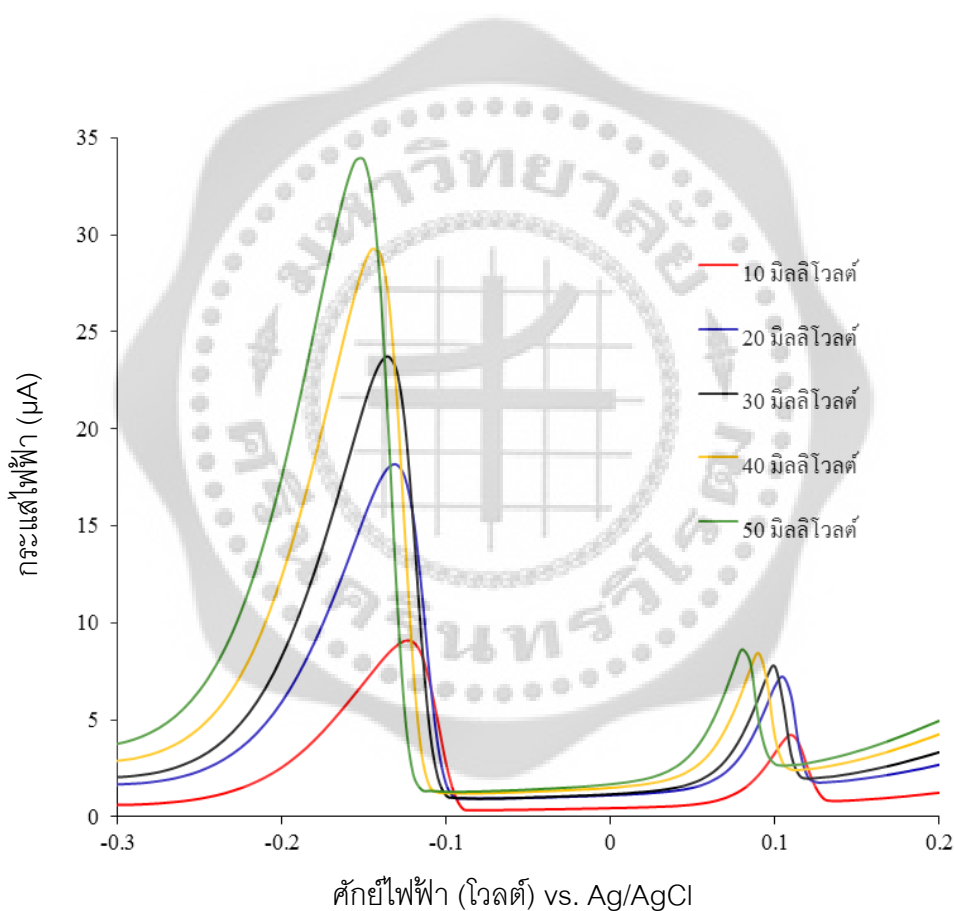


ภาพประกอบ 39 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ Frequency ต่าง ๆ

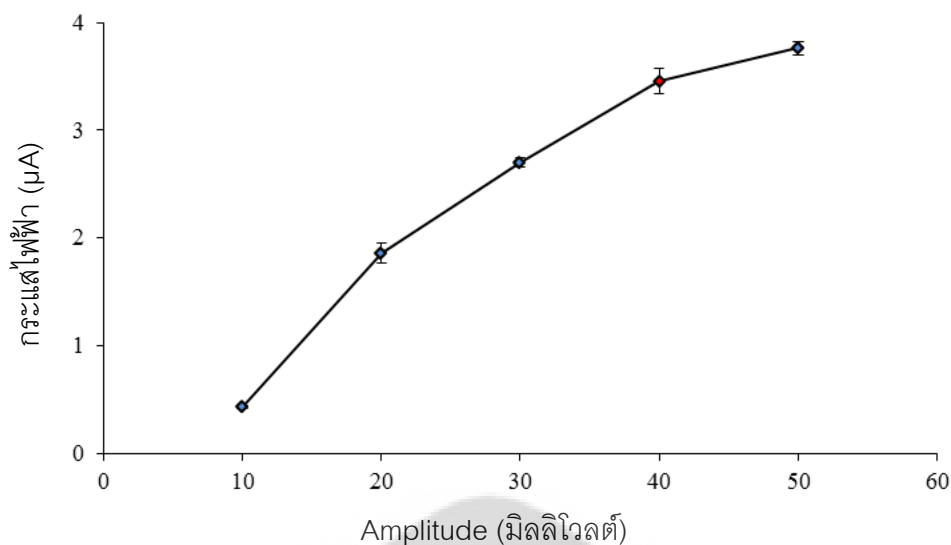
### 2.2.6 Amplitude

การศึกษาผลของ Amplitude ในการวิเคราะห์ปริมาณปรอท ช่วง Amplitude ที่ใช้ในการศึกษาคือ 10 ถึง 50 มิลลิโวลต์ โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรและปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้น 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรใน ภาวะดังภาพประกอบ 29

ผลของการศึกษา Amplitude พบว่าเมื่อเพิ่ม Amplitude มากขึ้นทำให้สัญญาณในการวิเคราะห์ปรอทสูงขึ้นเช่นเดียวกัน ดังแสดงในภาพประกอบ 40 เมื่อทำการเปรียบเทียบที่ Amplitude ต่าง ๆ ดังแสดงในภาพประกอบ 41 จะเห็นได้ว่าสัญญาณที่เหมาะสมที่เพียงพอกับการวิเคราะห์ปริมาณปรอทคือ 40 มิลลิโวลต์ ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ Amplitude ที่ 40 มิลลิโวลต์



ภาพประกอบ 40 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณทองปรอท โดยใช้ Amplitude ต่าง ๆ

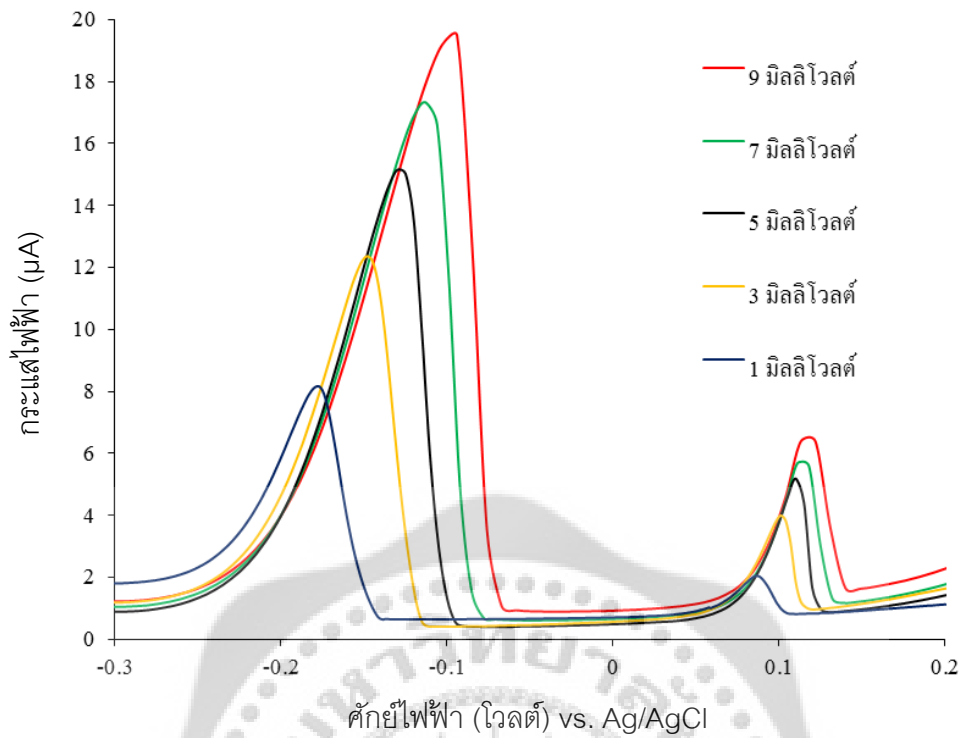


ภาพประกอบ 41 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ Amplitude ต่าง ๆ

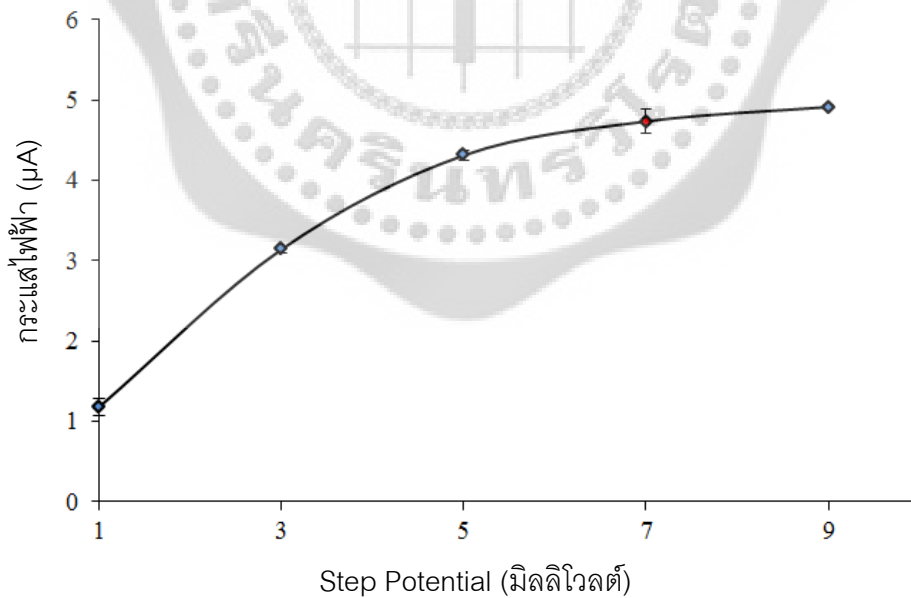
### 2.2.7 Step Potential

การศึกษานลของ Step Potential ในการวิเคราะห์ปริมาณปรอท ช่วง Step Potential ที่ใช้ในการศึกษาคือ 1 ถึง 9 มิลลิโวลต์ โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรและปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้น 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรใน ภาพดังภาพประกอบ 29

จากการศึกษาทั้ง Frequency และ Amplitude พบว่าเมื่อเพิ่มค่ามากขึ้นทำให้สัญญาณในการวิเคราะห์เพิ่มขึ้นด้วย ในทำนองเดียวกันกับ Step Potential เมื่อเพิ่ม Step Potential ในการวิเคราะห์มากขึ้นสัญญาณในการวิเคราะห์สูงขึ้นด้วยเช่นกัน ดังแสดงในภาพประกอบ 42 และ การเปรียบเทียบของ Step Potential ต่าง ๆ ในภาพประกอบ 43 แต่เมื่อเพิ่ม Step Potential มากกว่า 7 มิลลิโวลต์ ค่าสัญญาณที่วัดได้จะเริ่มคงที่ ดังนั้นในงานวิจัยส่วนนี้จึงเลือก Step Potential ที่ 7 มิลลิโวลต์ เป็นค่าที่เหมาะสม



ภาพประกอบ 42 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณของปรอท โดยใช้ Step Potential ต่าง ๆ

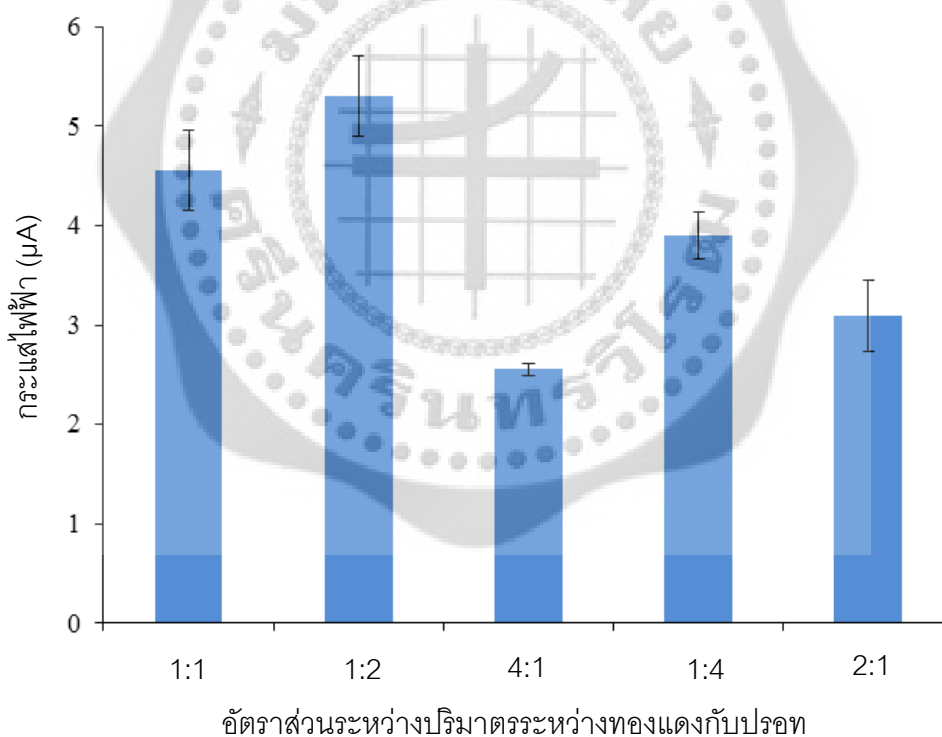


ภาพประกอบ 43 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ Step Potential ต่าง ๆ

### 2.2.8 อัตราส่วนระหว่างปริมาตรทองแดงกับปรอท

การศึกษาอัตราส่วนระหว่างปริมาตรทองแดงกับปรอท โดยทำการควบคุมปริมาตรสารทั้งหมดภายใน Holding coil โดยจะมีปริมาตรทั้งหมด 1800 ไมโครลิตร จากนั้นทำการศึกษาอัตราส่วนระหว่างปริมาตรทองแดงกับปรอท (Cu(II):Hg(II)) ดังนี้ 1:1, 1:2, 2:1, 1:4 และ 4:1 ที่อัตราเร็วของการผสมสารละลาย 12 ไมโครลิตรต่อวินาที โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรและปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้น 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรในภาวะดังภาพประกอบ 29

ผลของการศึกษาอัตราส่วนระหว่างปริมาตรทองแดงกับปรอท พบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมที่ให้สัญญาณในการวิเคราะห์ที่สูงที่สุดคือ 1:2 ดังแสดงในภาพประกอบ 44 แสดงการเปรียบเทียบอัตราส่วนต่าง ๆ ระหว่างปริมาตรทองแดงกับปรอท



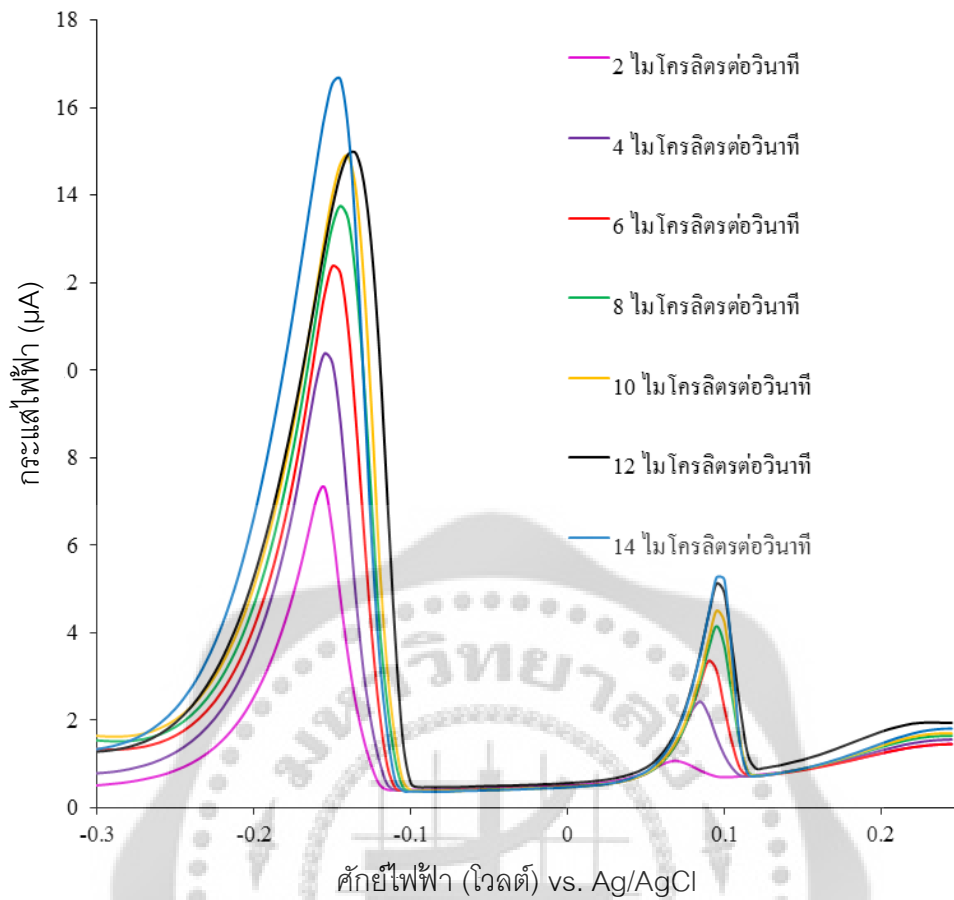
ภาพประกอบ 44 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยทำการวิเคราะห์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของทองแดงกับปรอท



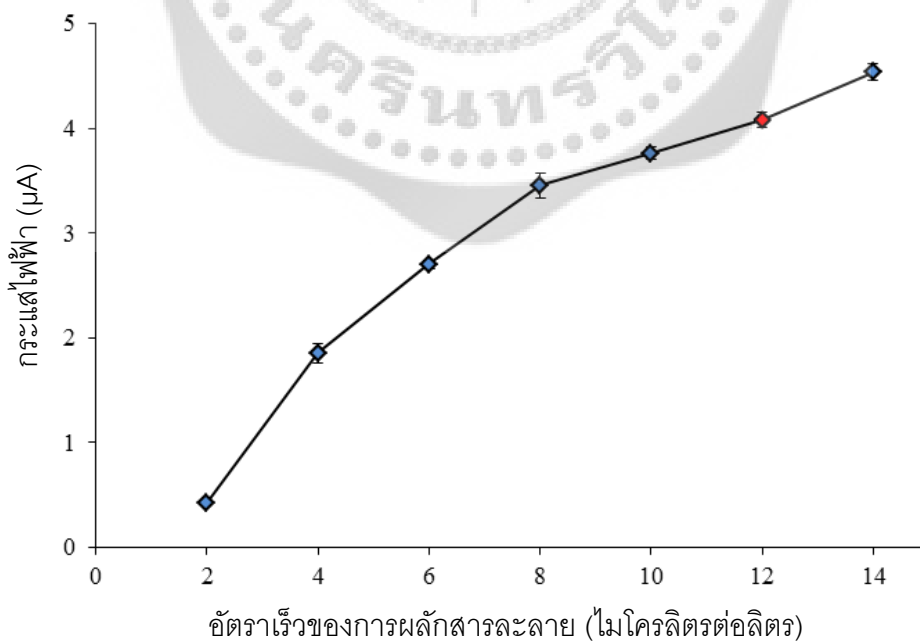
### 2.2.9 อัตราเร็วของการผลึกสารละลาย

การศึกษาอัตราเร็วของการผลึกสารละลายเป็นปัจจัยสำคัญในการวิเคราะห์ในระบบอัตโนมัติ โดยที่จะส่งผลต่อสัญญาณการวิเคราะห์ปริมาณปรอทและความเร็วในการวิเคราะห์ ช่วงอัตราเร็วของการผลึกสารละลายที่ทำการศึกษาคือ 2 ถึง 14 ไมโครลิตรต่อวินาที จะควบคุมเวลาในการสะสมโลหะไว้ที่ 150 วินาที โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร และปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้น 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรใน ตามภาวะดังภาพประกอบ 29

ผลของการศึกษาอัตราเร็วของการผลึกสารละลาย พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราเร็วของการผลึกสารละลายทำให้สัญญาณในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องมาจากอัตราเร็วของการผลึกสารละลายมากขึ้นทำให้ชั้น Double layer ที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าบางมากขึ้น ทำให้เกิดการถ่ายเทมวล (Mass transfer) ได้ดียิ่งขึ้น จึงสามารถตรวจวัดสัญญาณที่เกิดขึ้นได้มากขึ้นนั่นเอง ดังแสดงในภาพประกอบ 45 และการเปรียบเทียบที่อัตราเร็วของการผลึกสารละลายต่าง ๆ แสดงในภาพประกอบ 46 แต่การใช้อัตราเร็วของการผลึกสารละลายมากขึ้นก็ต้องใช้ปริมาตรสารตัวอย่างมากขึ้นด้วย ดังนั้นเพื่อให้ได้สัญญาณในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทเหมาะสมและใช้ปริมาตรสารตัวอย่างไม่มากเกินไป จึงเลือกอัตราเร็วของการผลึกสารละลายที่ 12 ไมโครลิตรต่อวินาที



ภาพประกอบ 45 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณทองปรอท โดยใช้ อัตราเร็วของการผลึกสารละลายต่าง ๆ

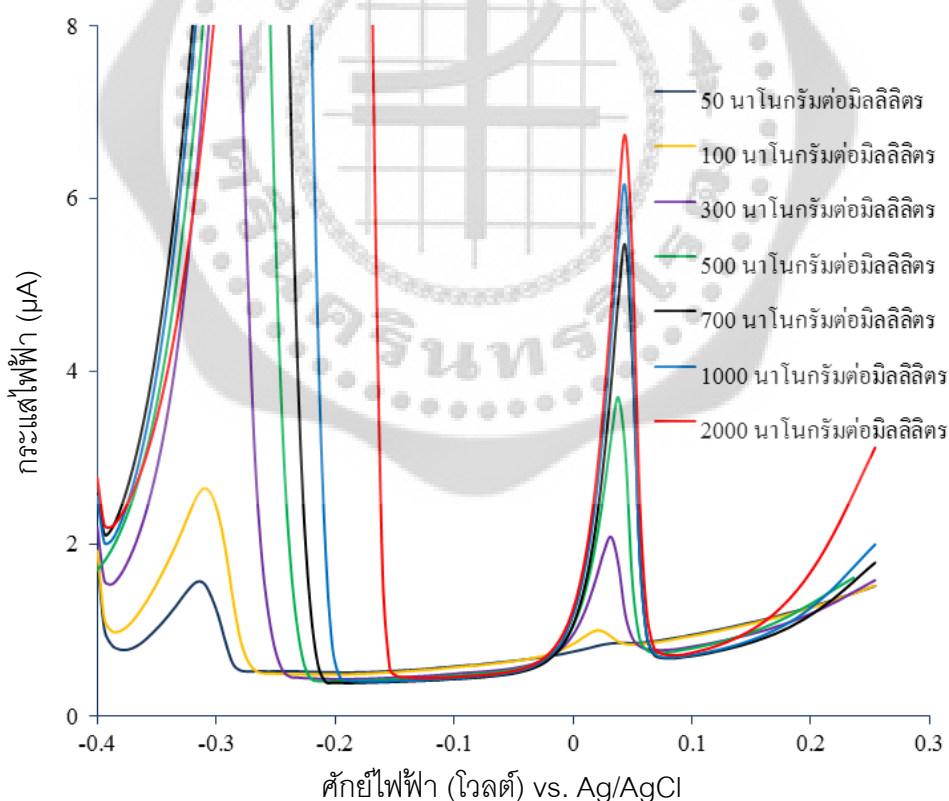


ภาพประกอบ 46 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยทำการ วิเคราะห์ที่อัตราเร็วของการผลึกสารละลายต่าง ๆ

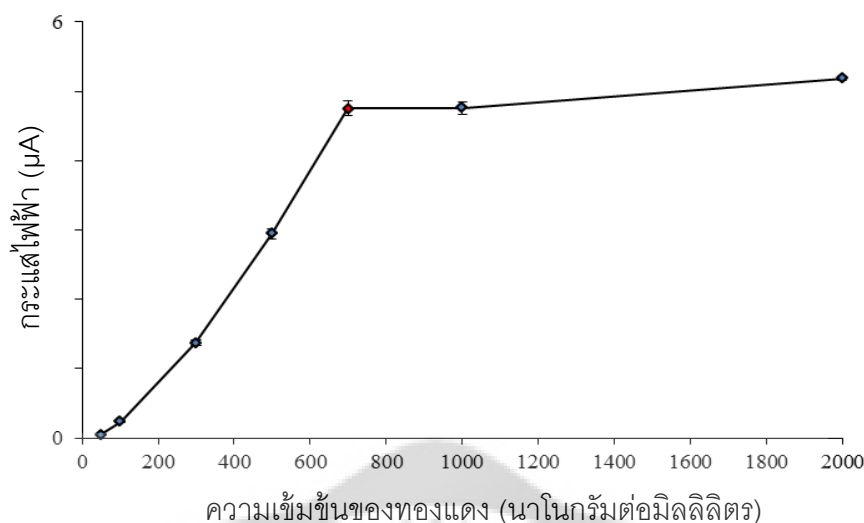
### 2.2.10 ความเข้มข้นของทองแดง

เนื่องจากในงานวิจัยนี้ใช้ทองแดงเป็นตัวช่วยเพิ่มสัญญาณในการวิเคราะห์ปริมาณปรอท ดังนั้นปัจจัยของความเข้มข้นของทองแดงย่อมส่งผลต่อสัญญาณในการวิเคราะห์ปริมาณปรอท จึงทำการศึกษาหาความเข้มข้นที่เหมาะสมของทองแดงที่นำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปรอท ช่วงความเข้มข้นของทองแดงที่ใช้ในการศึกษาคือ 50 ถึง 2000 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ภาพดังภาพประกอบ 29

ผลของการศึกษาความเข้มข้นของทองแดงที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณปรอท พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของทองแดงมากขึ้นทำให้สัญญาณในการวิเคราะห์สูงเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของทองแดงมากกว่า 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร พบว่าสัญญาณเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยดังแสดงในภาพประกอบ 47 และการเปรียบเทียบที่ความเข้มข้นของทองแดงต่าง ๆ ดังแสดงในภาพประกอบ 48 ดังนั้นจึงเลือกใช้ความเข้มข้นของทองแดงที่ 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ที่ให้สัญญาณเพียงพอต่อการวิเคราะห์ปริมาณปรอท



ภาพประกอบ 47 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณทองปรอท โดยใช้ ความเข้มข้นของทองแดงต่าง ๆ



ภาพประกอบ 48 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยทำการวิเคราะห์ที่ความเข้มข้นของทองแดงต่าง ๆ

ดังนั้นสามารถสรุปภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนได้ดังแสดงในตาราง 14

ตาราง 14 แสดงภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ขั้วกลาสสิคาร์บอน

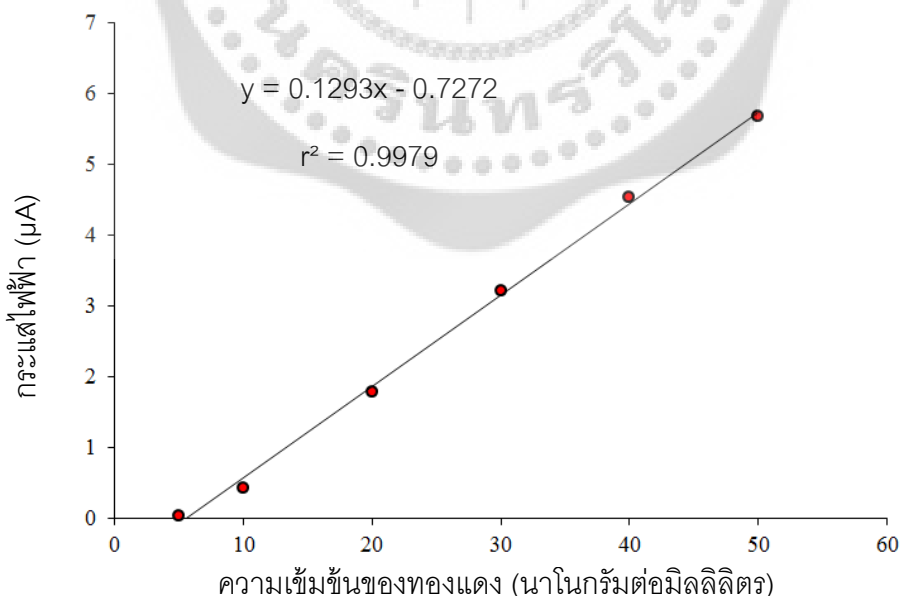
ภาวะต่าง ๆ	ช่วงที่ใช้ในการศึกษา	เลือกใช้ในการวิเคราะห์
ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์	HCl, HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl
ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์	0.05 – 2.0 โมลาร์	0.5 โมลาร์
ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะ	-0.5 – -1.1 โวลต์	-0.9 โวลต์
เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ	30 – 200 วินาที	150 วินาที
Frequency	5 – 100 เฮิร์ตซ์	50 เฮิร์ตซ์
Amplitude	10 – 50 มิลลิโวลต์	40 มิลลิโวลต์
Step Potential	1 – 9 มิลลิโวลต์	7 มิลลิโวลต์
อัตราส่วนระหว่างทองแดงกับปรอท	1:1, 1:2, 2:1, 4:1, 1:4	1:2
อัตราเร็วของการผลึกสารละลาย	2 – 14 ไมโครลิตรต่อวินาที	12 ไมโครลิตรต่อวินาที
ความเข้มข้นของทองแดง	50 – 2000 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร	700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร

2.3 การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์ (Method validation) สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน

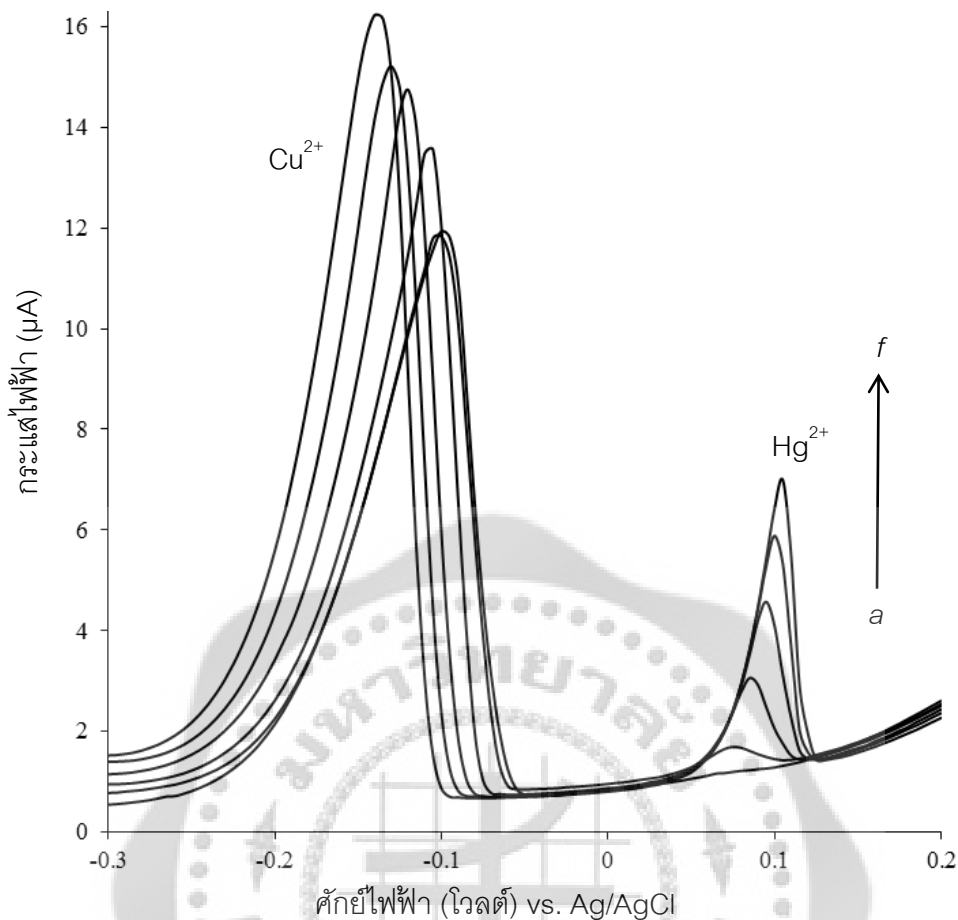
### 2.3.1 ผลของการทดสอบหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้น

เมื่อได้ภาวะที่เหมาะสมในการทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอท โดยใช้ทองแดงเป็นตัวช่วยเพิ่มสัญญาณ จากนั้นทดสอบหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้น โดยการเตรียมสารมาตรฐานปรอทที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ นำสารมาตรฐานปรอททุกความเข้มข้นมาวิเคราะห์หาปริมาณของปรอทตามวิธีที่พัฒนาขึ้น โดยใช้ค่ากระแสความสูงของพีค เทียบกับความเข้มข้นหน่วยนาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ทำซ้ำ 3 ครั้งในแต่ละระดับความเข้มข้น นำค่าเฉลี่ยที่ได้มาสร้างกราฟเส้นตรงโดยใช้ค่ากระแสที่วัดได้มาสร้างเป็นแกน y และปริมาณความเข้มข้นของปรอทหน่วยนาโนกรัมต่อมิลลิลิตรมาสร้างเป็นแกน x และคำนวณหาค่า  $r^2$

พบว่าช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นของความเข้มข้นของปรอทที่ความสามารถตรวจวัดได้คือ 5.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ถึง 50.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร โดยแสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมในภาพประกอบ 49 และภาพประกอบ 50 แสดงกราฟเส้นตรงโดยใช้ค่ากระแสที่วัดได้มาสร้างเป็นแกน y และปริมาณความเข้มข้นของปรอทหน่วยนาโนกรัมต่อมิลลิลิตรมาสร้างเป็นแกน x จากกราฟเส้นตรงนั้นคำนวณหาค่า  $r^2$  ได้เท่ากับ 0.9979



ภาพประกอบ 49 กราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของปรอทกับกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้



ภาพประกอบ 50 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ;  $a$  ถึง  $f$  คือ 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 และ 50.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ

2.3.2 ผลของการทดสอบหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการหาปริมาณ (LOQ)

การหาค่า LOD และ LOQ หาได้โดยการคำนวณจาก  $3SD_{bl}$  และ  $10SD_{bl}$  ตามลำดับ โดยที่  $SD_{bl}$  คือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้จาก Sample blank ที่เติมสารมาตรฐานปรอท 5 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร จำนวน 10 ครั้ง ( $n=10$ ) ดังแสดงในตาราง 15 จากนั้นนำค่า  $SD_{bl}$  ที่คำนวณได้ไปแทน  $y$  ในสมการกราฟเส้นตรงของความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของปรอทกับกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้

เมื่อทำการคำนวณหาค่า LOD และ LOQ พบว่ามีค่าเท่ากับ 5.8284 และ 6.3050 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ

ตาราง 15 แสดงกระแสไฟฟ้าที่ตรวจได้จากกราฟวิเคราะห์ Sample blank ที่เติมสารมาตรฐานปรอท 5 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร (n=10)

ครั้งที่	กระแสไฟฟ้า( $\mu\text{A}$ )	ครั้งที่	กระแสไฟฟ้า( $\mu\text{A}$ )
1	0.0522	6	0.0643
2	0.0716	7	0.0723
3	0.0622	8	0.0753
4	0.0642	9	0.0621
5	0.0843	10	0.0683
ค่าเฉลี่ย ( $\bar{X}$ )			0.0677
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)			0.0088

### 3. การวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโพรอนโดปโดมอนด์

จากการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโพรอนโดปโดมอนด์ พบว่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดยังไม่ต่ำพอ ดังนั้นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ปริมาณปรอท ในงานวิจัยนี้จึงทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทด้วยเทคนิคแอดซอร์พทิฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับระบบซีเควินเซียลอินเจกชันโดยใช้ทองแดงเป็นตัวช่วยในการเพิ่มสัญญาณในการวิเคราะห์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโพรอนโดปโดมอนด์แทนขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโพรอนโดปโดมอนด์

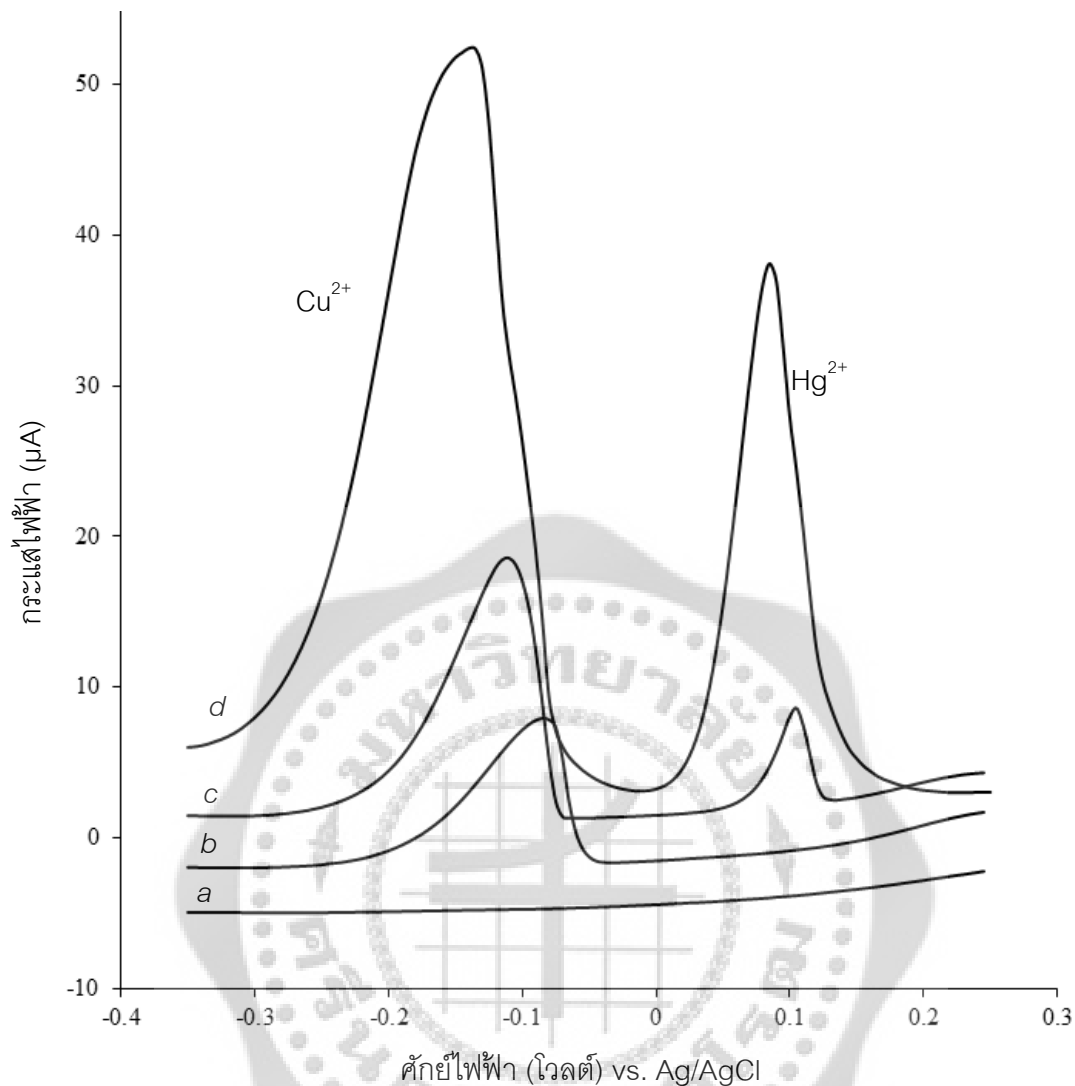
3.1 การเปรียบเทียบการวิเคราะห์ปริมาณปรอทระหว่างขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโพรอนโดปโดมอนด์กับขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโพรอนโดปโดมอนด์

จากการวิเคราะห์ปริมาณปรอทด้วยเทคนิคแอดซอร์พทิฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับระบบซีเควินเซียลอินเจกชันโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโพรอนโดปโดมอนด์ เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโพรอนโดปโดมอนด์กับขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโพรอนโดปโดมอนด์ทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทในสารละลาย 0.5 มิลลาร์ของ HCl ภาวะที่ใช้คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ -1.0 โวลต์ และเวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ 150 วินาที Frequency เท่ากับ 60 เฮิร์ตซ์ Amplitude เท่ากับ 50 มิลลิโวลต์ Step Potential เท่ากับ 10 มิลลิโวลต์และอัตราการไหลที่ 14 ไมโครลิตรต่อวินาที ทำการสแกนศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.4 ถึง +0.25 โวลต์ จากภาพประกอบ 51 จะเห็นได้ว่าในสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมเส้น a เป็นการวิเคราะห์ปริมาณปรอท 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรเพียงอย่างเดียวบนขั้วกลาสคาร์บอนจะมีพีคของปรอทเกิดขึ้นในช่วงศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.4 ถึง +0.25 โวลต์ ส่วนในสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมเส้น b เป็นการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงเพียง

อย่างเดียวกันที่ความเข้มข้น 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร โดยไม่มีปริมาณปรอทในระบบ จะเห็นได้ว่าเกิดพีคของทองแดงเพียงอย่างเดียวที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ  $-0.1$  โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ และเมื่อทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรโดยในระบบนั้นจะมีปริมาณทองแดงอยู่ด้วยที่ความเข้มข้นเท่ากับ 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรบนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน จะเห็นได้ว่าเกิดพีคของทองแดงที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ  $-0.1$  โวลต์ และที่สำคัญในระบบนี้จะเห็นได้ว่ามีพีคของปรอทเกิดขึ้นที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ  $+0.1$  โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ดังแสดงในในสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมเส้น c ส่วนในสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมเส้น d คือการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรโดยในระบบนั้นจะมีปริมาณทองแดงอยู่ด้วยที่ความเข้มข้นเท่ากับ 200 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร โดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปโดมอนด์ จะเห็นพีคทองแดงและปรอทที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ  $-0.1$  และ  $+0.1$  โวลต์ ตามลำดับ สัญญาณที่วัดได้มีค่าสูงขึ้นไปเป็น 4.5 เท่าของพีคปรอทเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทด้วยเทคนิคแอดซอร์ปทีฟสทริปปิงโวลแทมเมตริ์ร่วมกับซีระบบเควินเซียลอินเจกชันโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปโดมอนด์ ซึ่งเติมปริมาณทองแดงลงไปในระบบเพื่อไปเป็นตัวช่วยในการเพิ่มสัญญาณของปรอทให้สูงขึ้นได้ โดยจะศึกษาภาวะต่าง ๆ ที่เหมาะสมต่อไป





ภาพประกอบ 51 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ในสารละลาย 0.5 โมลาร์ของ HCl, (a) การวิเคราะห์ปริมาณปรอทเพียงอย่างเดียวบนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน, (b) การเติมปริมาณทองแดงความเข้มข้น 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรลงในระบบโดยปราศจากปรอทบนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน, (c) การวิเคราะห์หาปรอทโดยการเติมปริมาณทองแดงความเข้มข้น 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรลงในระบบบนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน และ (d) การวิเคราะห์หาปรอทโดยการเติมปริมาณทองแดงความเข้มข้น 200 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรลงในระบบบนขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปโดมอนด์ ภาวะทั้งหมดที่ใช้คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ -1.1 โวลต์ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ 150 วินาที Frequency เท่ากับ 60 เฮิรตซ์ Amplitude เท่ากับ 50 มิลลิโวลต์ Step Potential เท่ากับ 10 มิลลิโวลต์และอัตราการไหลเท่ากับ 14 ไมโครลิตรต่อวินาที

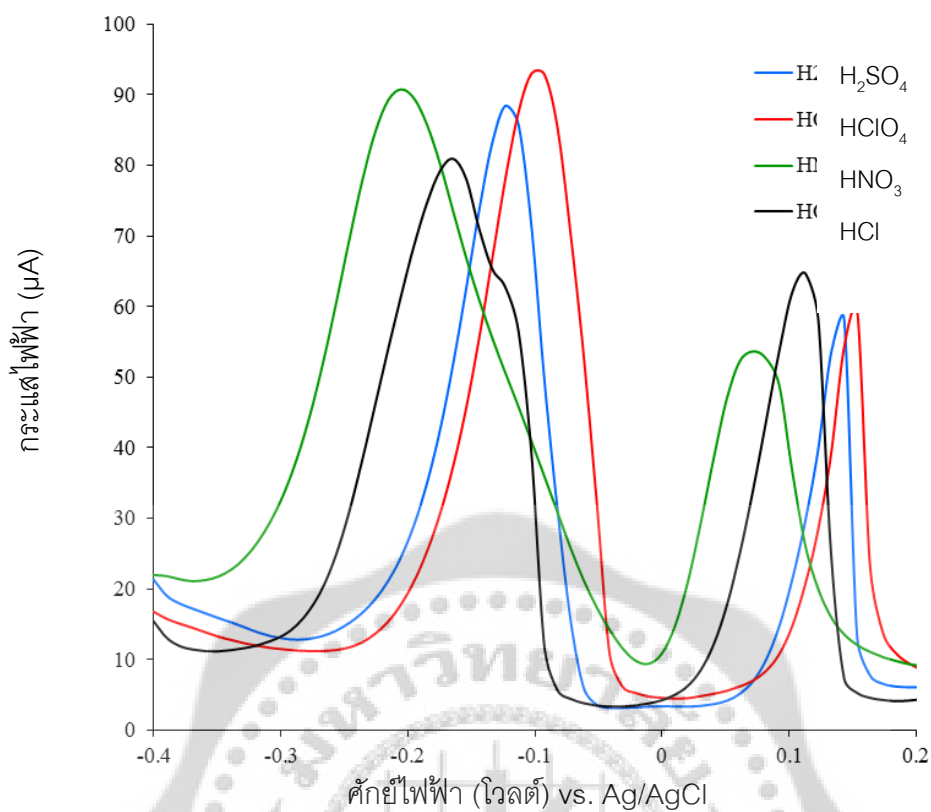
### 3.2 การหาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณปรอท

การวิเคราะห์ปริมาณปรอทด้วยเทคนิคแอดซอร์ปชันสเปกโตรโฟโตเมตรีร่วมกับซีเควินเฮียลอินเจกชันโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโด๊ปไดมอนด์ซึ่งมีปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อการวิเคราะห์ เช่นเดียวกัน ตัวอย่างเช่น ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ Frequency, Amplitude, Step Potential อัตราเร็วของการผลัดสารละลาย รวมไปถึงความเข้มข้นของทองแดง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำการศึกษาเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณปรอท ดังต่อไปนี้

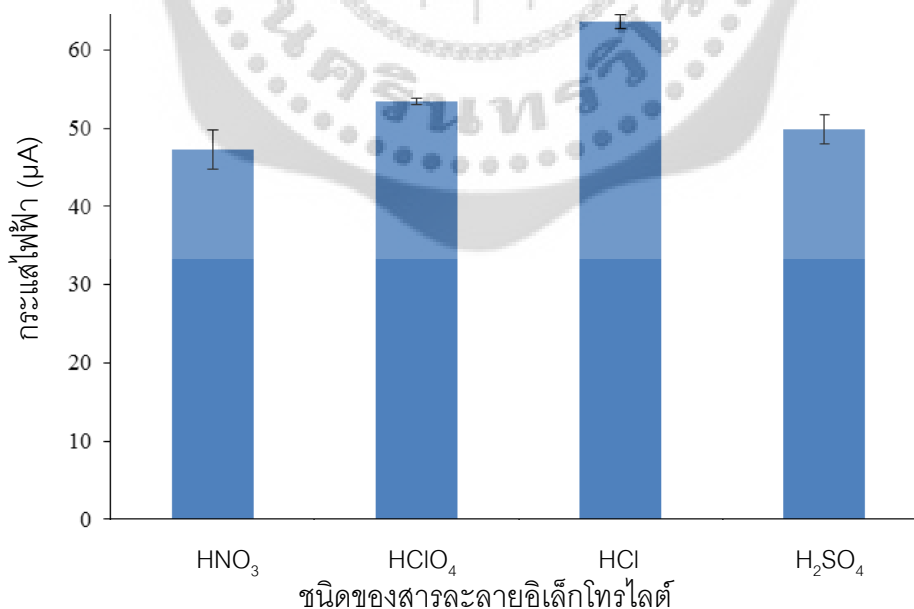
#### 3.2.1 ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

ปัจจัยของชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีผลต่อค่ากระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณปรอท ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้เลือกศึกษาชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์อยู่ 4 ชนิด คือ 0.1 โมลาร์ของกรดไฮโดรคลอริก 0.1 โมลาร์ กรดไนตริก 0.1 โมลาร์ของกรดซัลฟิวริก และ 0.1 โมลาร์ กรดเปอร์คลอริก โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรและปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้น 200 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรใน ภาวะดังภาพประกอบ 51

ผลของการศึกษาปัจจัยของชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์พบว่า สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ให้สัญญาณสูงสุดในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทคือ 0.1 โมลาร์ของกรดไฮโดรคลอริก ดังภาพประกอบ 52 และภาพประกอบ 53 แสดงการเปรียบเทียบกระแสไฟฟ้าที่ทำการวิเคราะห์ของปรอท



ภาพประกอบ 52 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณปรอท โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ

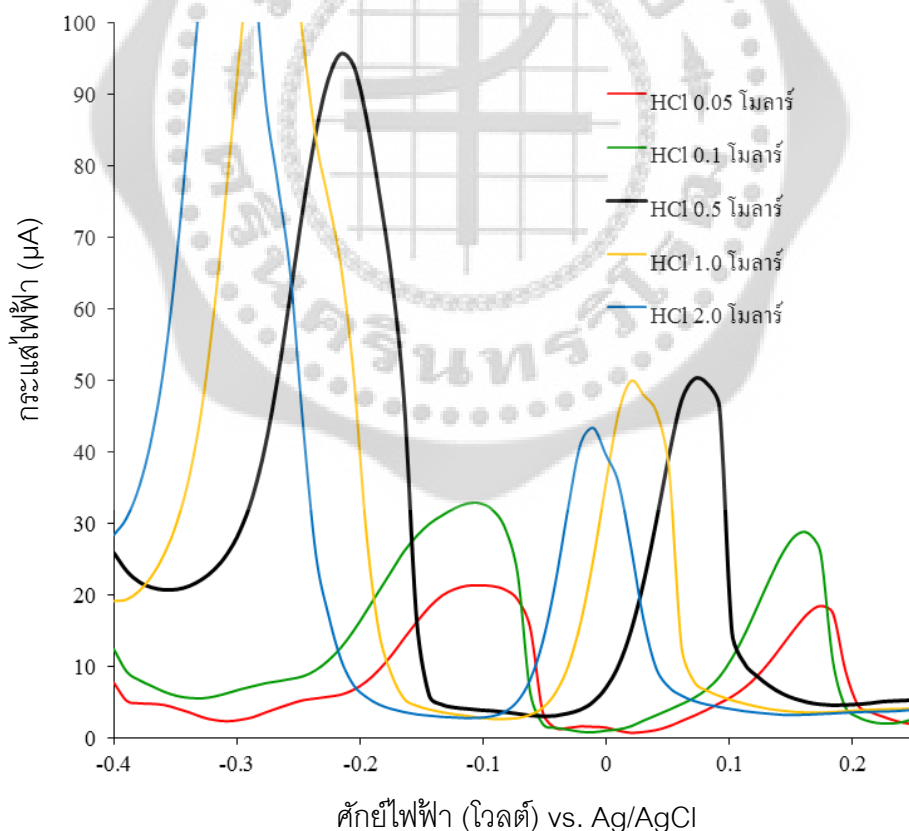


ภาพประกอบ 53 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณทองปรอท โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ

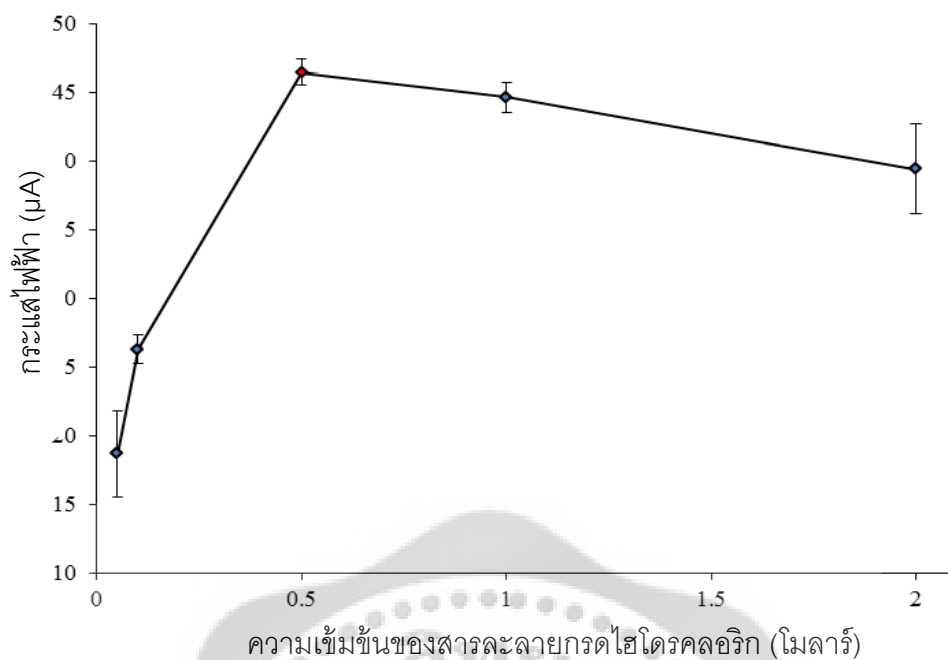
### 3.2.2 ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

การศึกษาหาความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม โดยทำการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 โมลาร์ โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรและปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้น 200 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรใน ภาพดังภาพประกอบ 51

ผลของการศึกษาหาความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะแสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมในภาพประกอบ 54 พบว่าความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่เหมาะสมคือ 0.5 โมลาร์ ที่สามารถให้สัญญาณในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทมากที่สุด เมื่อทำการเปรียบเทียบความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกอื่น ๆ ดังภาพประกอบ 55 เมื่อความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรคลอริกมากกว่า 0.5 โมลาร์จะทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen Evolution) ได้ง่ายขึ้นและทำให้เกิดฟองแก๊สที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเช่นเดียวกับที่กล่าวมาจากงานวิจัยข้างต้น ในงานวิจัยส่วนนี้จึงเลือกสารละลายอิเล็กโทรไลต์ คือ สารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์



ภาพประกอบ 54 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณปรอท โดยใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

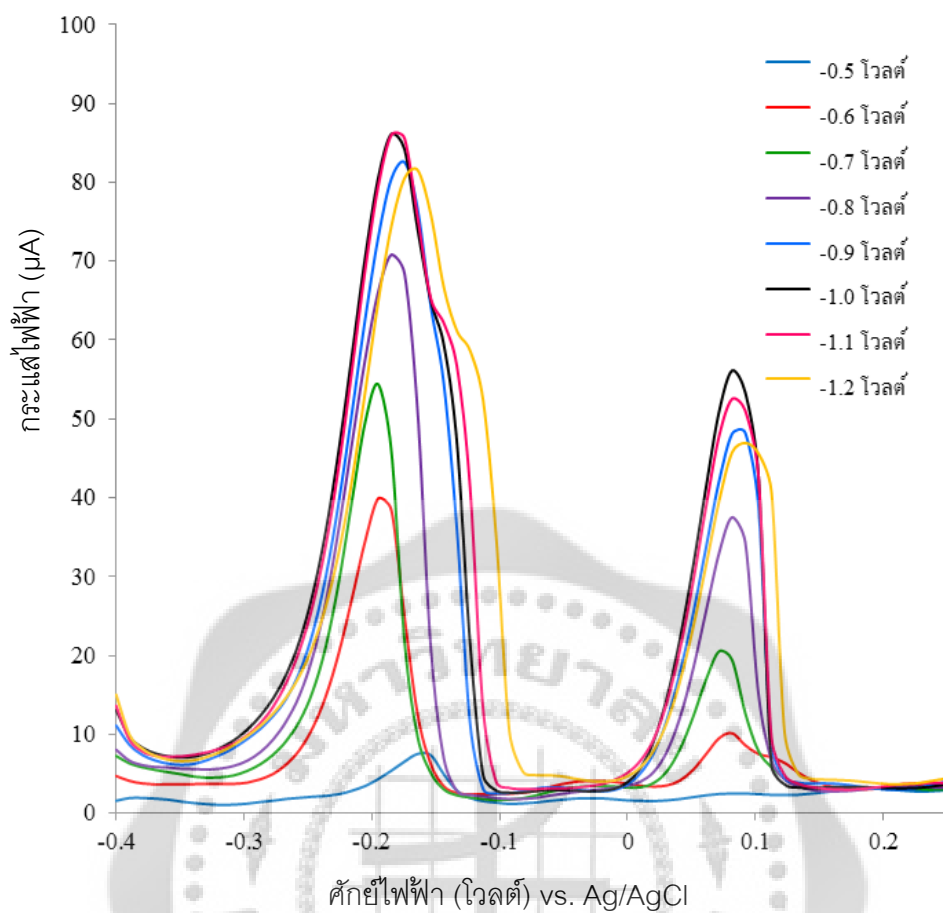


ภาพประกอบ 55 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณทองปรอท โดยใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

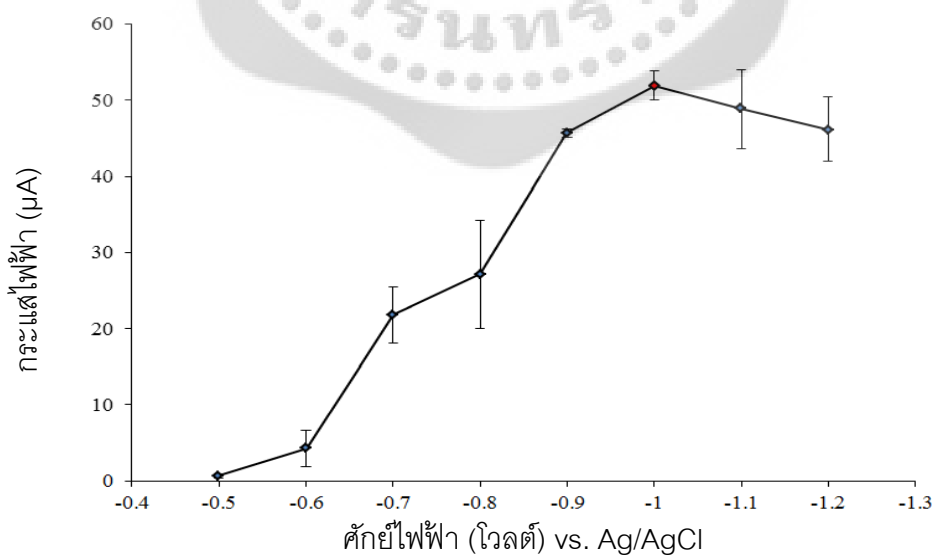
### 3.2.3 ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะ

การศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่ใช้สะสมโลหะ โดยทำการศึกษาศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.5 โวลต์ ถึง -1.2 โวลต์ ในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรและปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้น 200 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรใน ภาวะดังภาพประกอบ 51

ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะที่เหมาะสมที่สุดที่สามารถให้สัญญาณในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทได้สูงสุดคือ -1.0 โวลต์ โดยทำการเปรียบเทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะที่ค่าอื่น ๆ จะแสดงในภาพประกอบ 56 และ 57



ภาพประกอบ 56 แสดงแสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณปรอท โดยใช้ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ

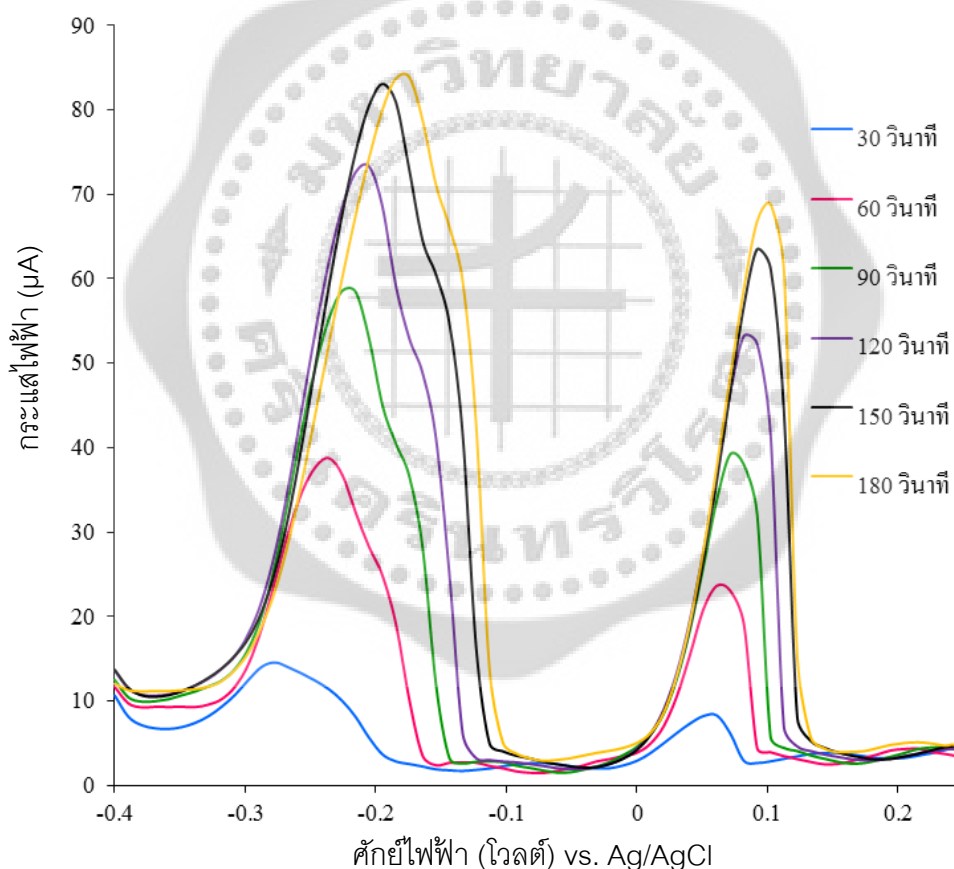


ภาพประกอบ 57 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ

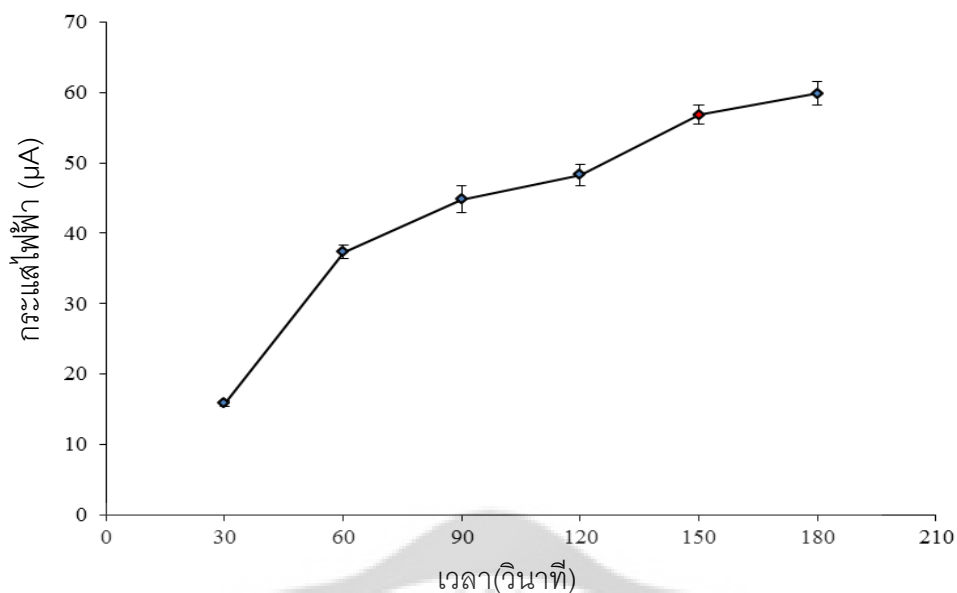
### 3.2.4 เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ

การศึกษาเวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ เพื่อให้สัญญาณในการวิเคราะห์ปรอทเหมาะสมพอที่จะทำการวิเคราะห์ได้ และใช้เวลาในการวิเคราะห์ไม่มากเกินไป โดยทำการศึกษาเวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะคือ 30 – 180 วินาที ในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรและปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้น 200 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรใน ภาวะดังภาพประกอบ 51

ผลของการหาเวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ พบว่าเมื่อใช้เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะมากขึ้นทำให้กระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้สูงขึ้นด้วย ดังแสดงในภาพประกอบ 58 และ 59 เพื่อให้ทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทใช้เวลาน้อยและสัญญาณเพียงพอกับการวิเคราะห์ปริมาณที่น้อย ๆ ได้ในงานวิจัยส่วนนี้จึงเลือกใช้เวลาในการสะสมโลหะคือ 150 วินาที



ภาพประกอบ 58 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณทองปรอท โดยใช้เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ



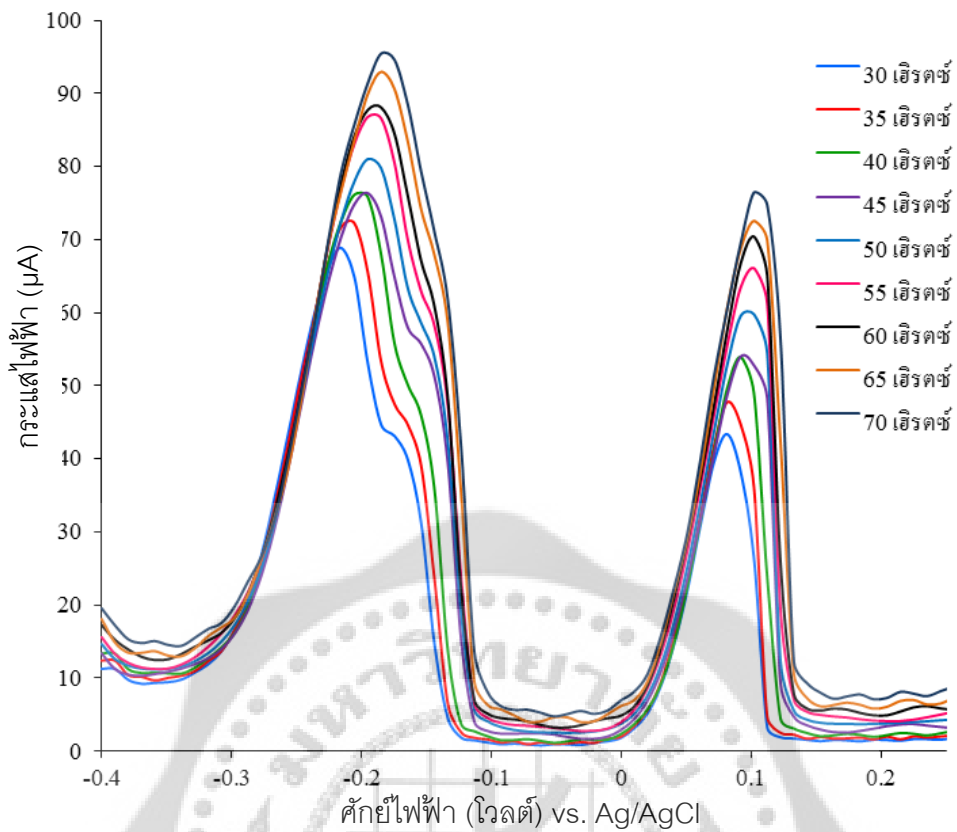
ภาพประกอบ 59 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะต่าง ๆ

### 3.2.5 Frequency

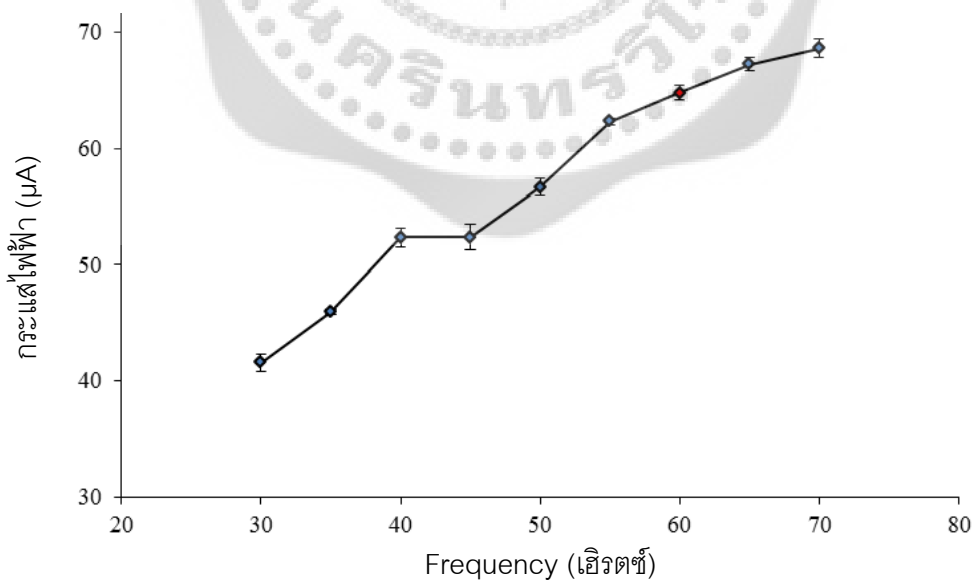
การศึกษาผลของ Frequency ที่ใช้ในการศึกษาคือ 30 ถึง 70 เฮิร์ตซ์ โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรและปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้น 200 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรใน ภาพดังภาพประกอบ 51

ผลของการศึกษา Frequency พบว่าเมื่อเพิ่ม Frequency มากขึ้นทำให้สัญญาณในการวิเคราะห์ปรอทสูงขึ้น ดังแสดงในภาพประกอบ 60 แต่เมื่อเพิ่ม Frequency มากขึ้นพบว่าพีคที่เกิดขึ้นไม่เรียบ เมื่อทำการเปรียบเทียบที่ Frequency ต่าง ๆ ดังแสดงในภาพประกอบ 61 จะเห็นได้ว่าสัญญาณที่เหมาะสมที่เพียงพอกับการวิเคราะห์ปริมาณปรอทคือ 60 เฮิร์ตซ์





ภาพประกอบ 60 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณทองปรอท โดยใช้ Frequency ต่าง ๆ

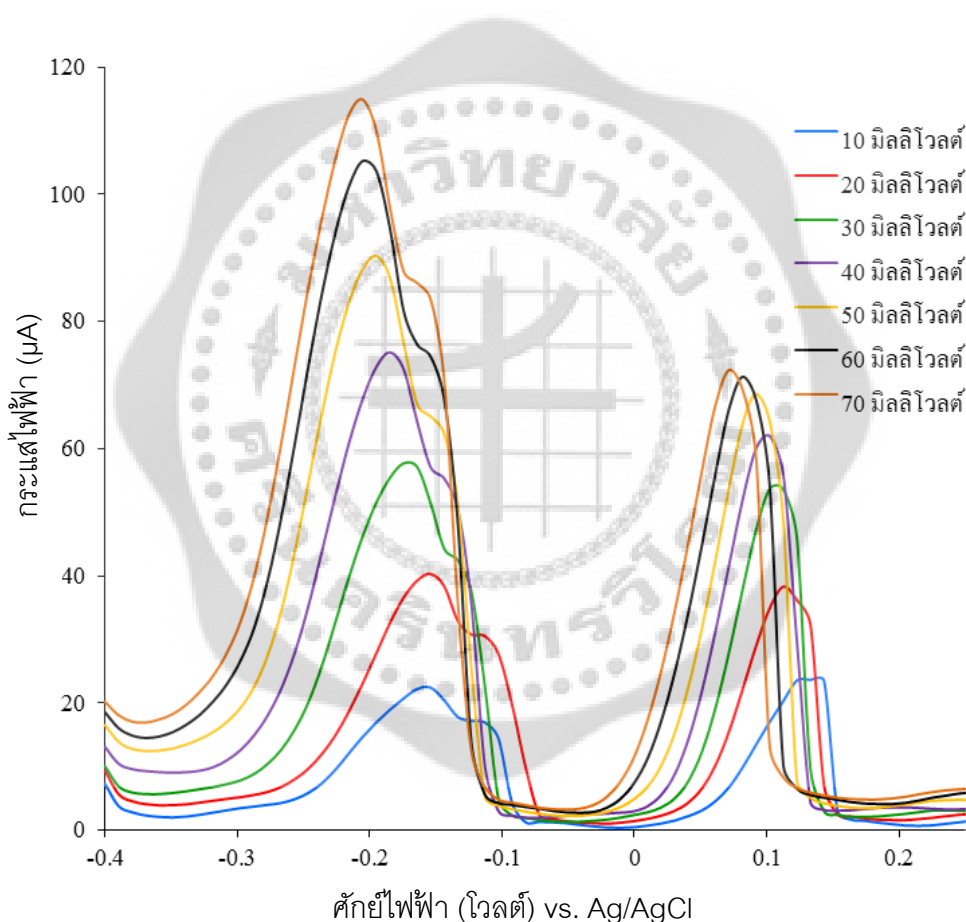


ภาพประกอบ 61 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ Frequency ต่าง ๆ

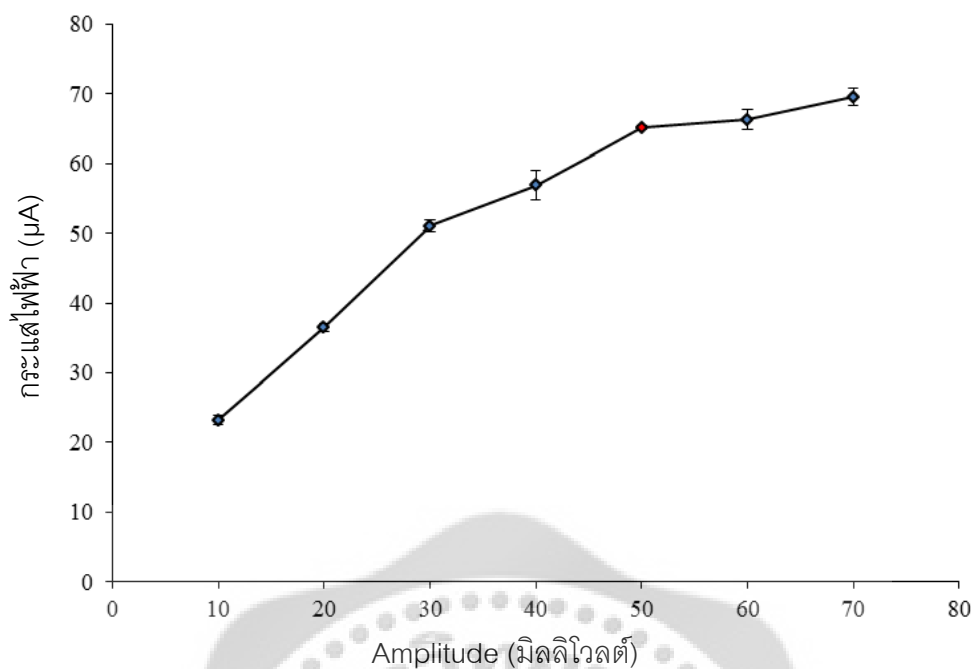
### 3.2.6 Amplitude

การศึกษาผลของ Amplitude ในการวิเคราะห์ปริมาณปรอท ช่วง Amplitude ที่ใช้ในการศึกษาคือ 10 ถึง 70 มิลลิโวลต์ โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรและปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้น 200 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรใน ภาวะดังภาพประกอบ 51

ผลของการศึกษา Amplitude พบว่าเมื่อเพิ่ม Amplitude มากขึ้นทำให้สัญญาณในการวิเคราะห์ปรอทสูงขึ้นเช่นเดียวกัน ดังแสดงในภาพประกอบ 62 เมื่อทำการเปรียบเทียบที่ Amplitude ต่าง ๆ ดังแสดงในภาพประกอบ 63 จะเห็นได้ว่าสัญญาณที่เหมาะสมที่เพียงพอกับการวิเคราะห์ปริมาณปรอทคือ 60 มิลลิโวลต์



ภาพประกอบ 62 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณทองปรอท โดยใช้ Amplitude ต่าง ๆ

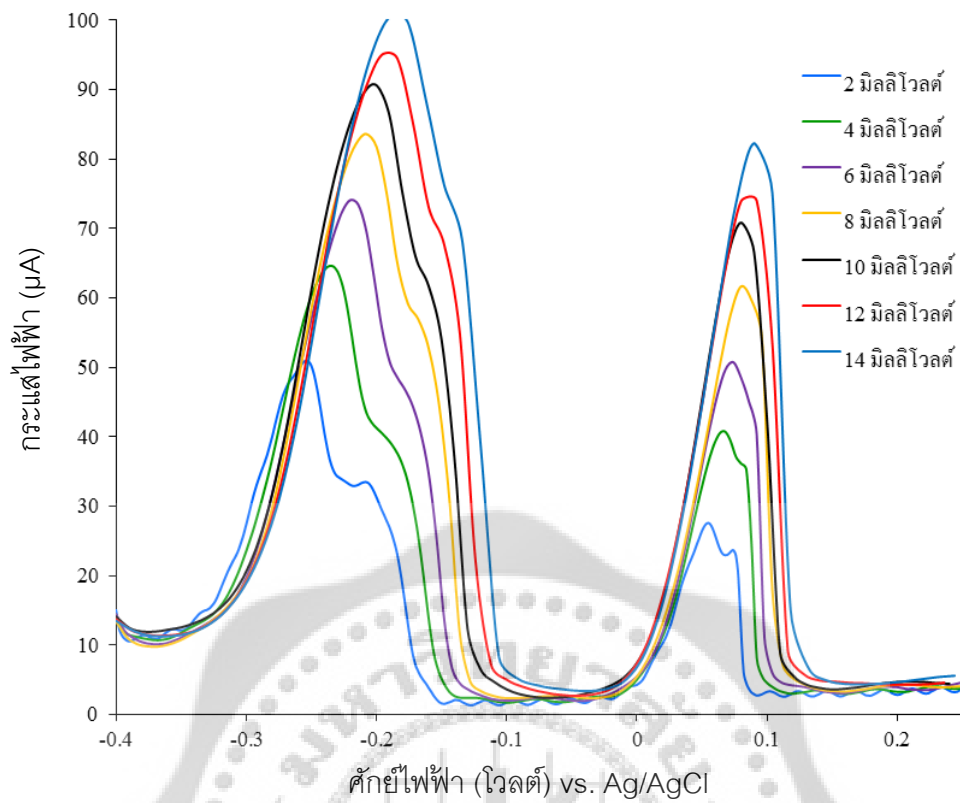


ภาพประกอบ 63 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ Amplitude ต่าง ๆ

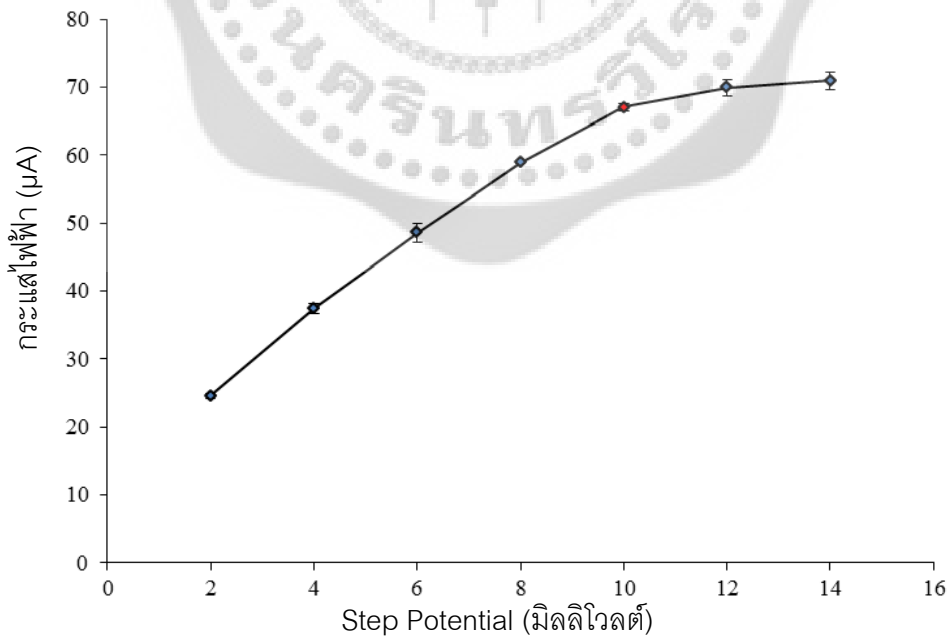
### 3.2.7 Step Potential

การศึกษาค่าผลของ Step Potential ในการวิเคราะห์ปริมาณปรอท ช่วง Step Potential ที่ใช้ในการศึกษาคือ 2 ถึง 12 มิลลิโวลต์ โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรและปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้น 200 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรใน ภาพประกอบ 51

จากการศึกษาทั้ง Frequency และ Amplitude พบว่าเมื่อเพิ่มค่ามากขึ้นทำให้สัญญาณในการวิเคราะห์เพิ่มขึ้นด้วย ดังแสดงในภาพประกอบ 64 และการเปรียบเทียบของ Step Potential ต่าง ๆ ในภาพประกอบ 65 แต่เมื่อเพิ่ม Step Potential มากกว่า 10 มิลลิโวลต์ ค่าสัญญาณที่วัดได้จะเริ่มคงที่ ดังนั้นในงานวิจัยส่วนนี้จึงเลือก Step Potential ที่ 10 มิลลิโวลต์



ภาพประกอบ 64 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณทองปรอท โดยใช้ Step Potential ต่าง ๆ

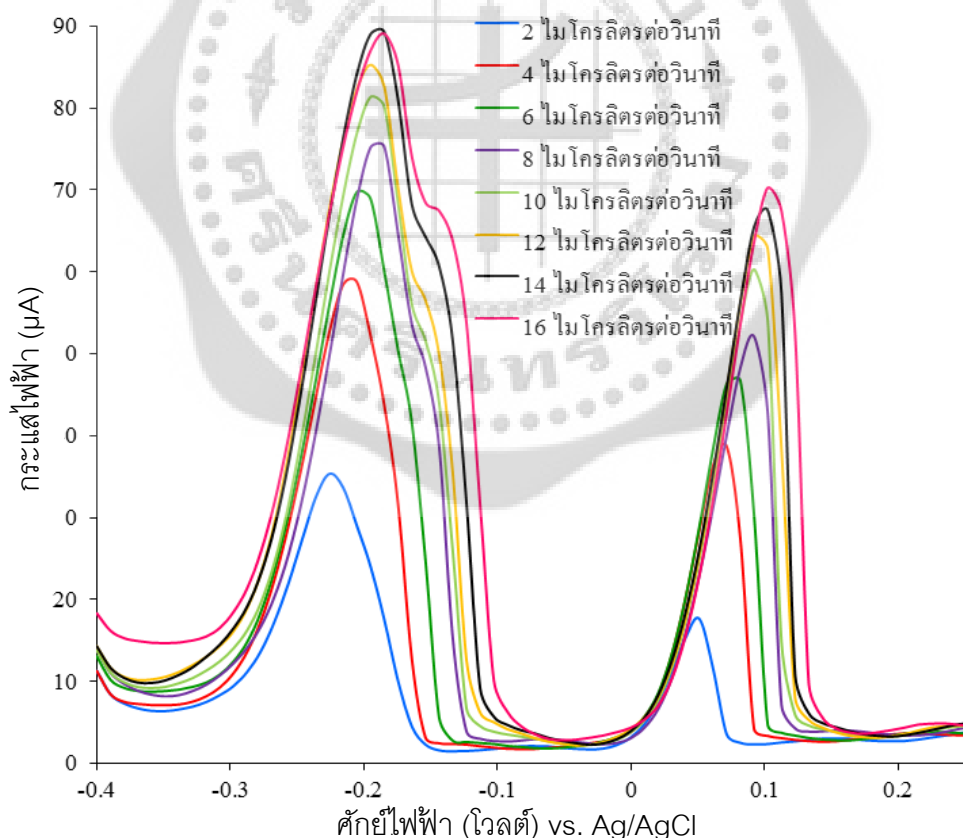


ภาพประกอบ 65 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ Step Potential ต่าง ๆ

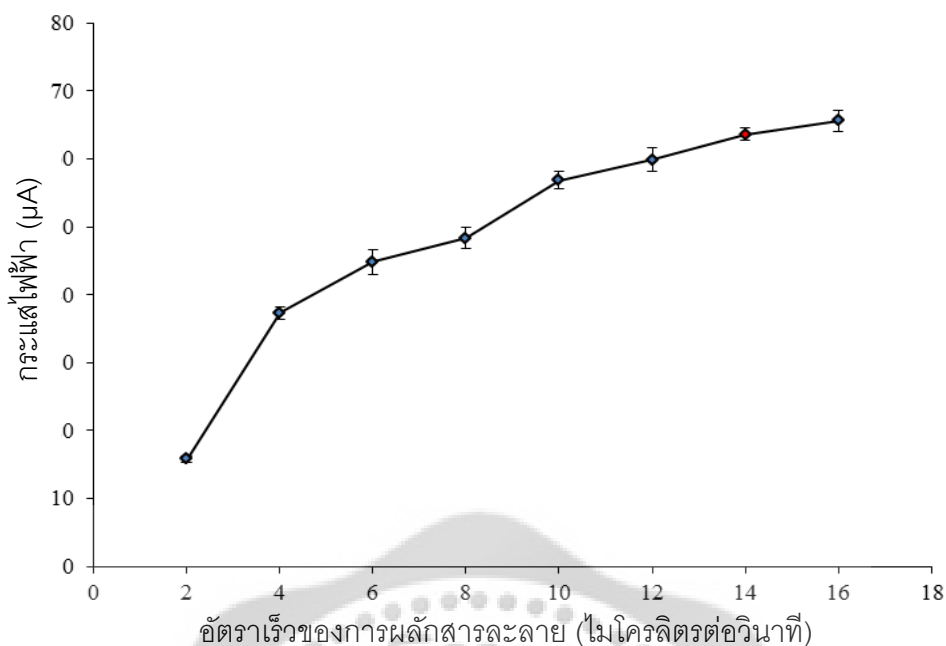
### 3.2.8 อัตราเร็วของการผลึกสารละลาย

การศึกษาอัตราเร็วความเร็วของการผลึกสารละลายเป็นปัจจัยสำคัญในการวิเคราะห์ในระบบอัตโนมัติ โดยที่จะส่งผลกระทบต่อสัญญาณการวิเคราะห์ปริมาณปรอท ช่วงอัตราเร็วของการผลึกสารละลายที่ทำการศึกษาคือ 2 ถึง 16 ไมโครลิตรต่อวินาที ทำการควบคุมเวลาในการสะสมโลหะไว้ที่ 150 วินาที โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรและปริมาณทองแดงที่ความเข้มข้น 200 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรใน ภาวะดังภาพประกอบ 51

ผลของการศึกษาอัตราเร็วของการผลึกสารละลาย พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราเร็วของการผลึกสารละลายทำให้สัญญาณในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทเพิ่มขึ้นด้วย ดังแสดงในภาพประกอบ 66 และการเปรียบเทียบที่อัตราเร็วของการผลึกสารละลายต่าง ๆ ดังแสดงในภาพประกอบ 67 แต่การใช้อัตราเร็วของการผลึกสารละลายมากขึ้นก็ต้องใช้ปริมาตรสารตัวอย่างมากขึ้นด้วย ดังนั้นเพื่อให้ได้สัญญาณในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทเหมาะสมและใช้ปริมาตรสารตัวอย่างไม่มากไป จึงเลือกอัตราเร็วของการผลึกสารละลายที่ 14 ไมโครลิตรต่อวินาที



ภาพประกอบ 66 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณทองปรอท โดยใช้ อัตราเร็วของการผลึกสารละลายต่าง ๆ

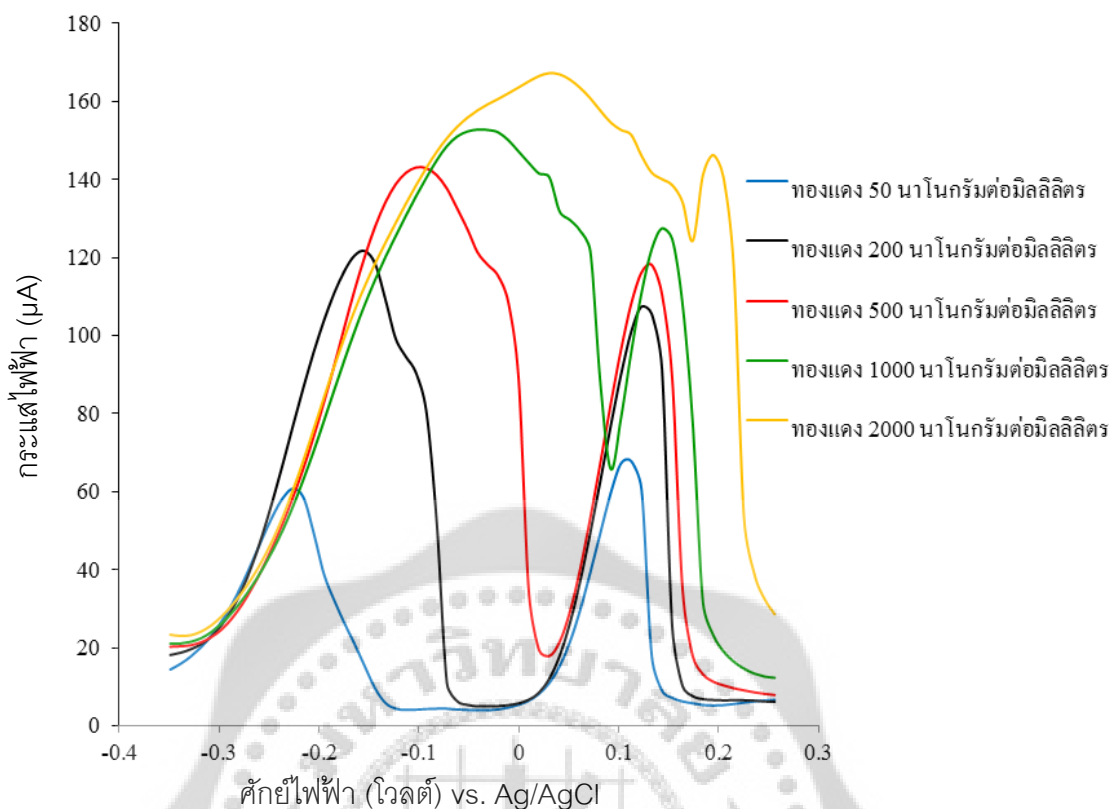


ภาพประกอบ 67 แสดงการเปรียบเทียบค่าของกระแสไฟฟ้าของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยทำการวิเคราะห์ที่อัตราเร็วของการผลัดสารละลายต่าง ๆ

### 3.2.9 ความเข้มข้นของทองแดง

เนื่องจากในงานวิจัยนี้ใช้ทองแดงเป็นตัวช่วยเพิ่มสัญญาณในการวิเคราะห์ปริมาณปรอท ดังนั้นปัจจัยของความเข้มข้นของทองแดงย่อมส่งต่อสัญญาณในการวิเคราะห์ปริมาณปรอท จึงทำการศึกษาหาความเข้มข้นที่เหมาะสมของทองแดงที่นำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปรอท ช่วงความเข้มข้นของทองแดงที่ใช้ในการศึกษาคือ 50 ถึง 2000 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้น 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ภาพดังภาพประกอบ 51

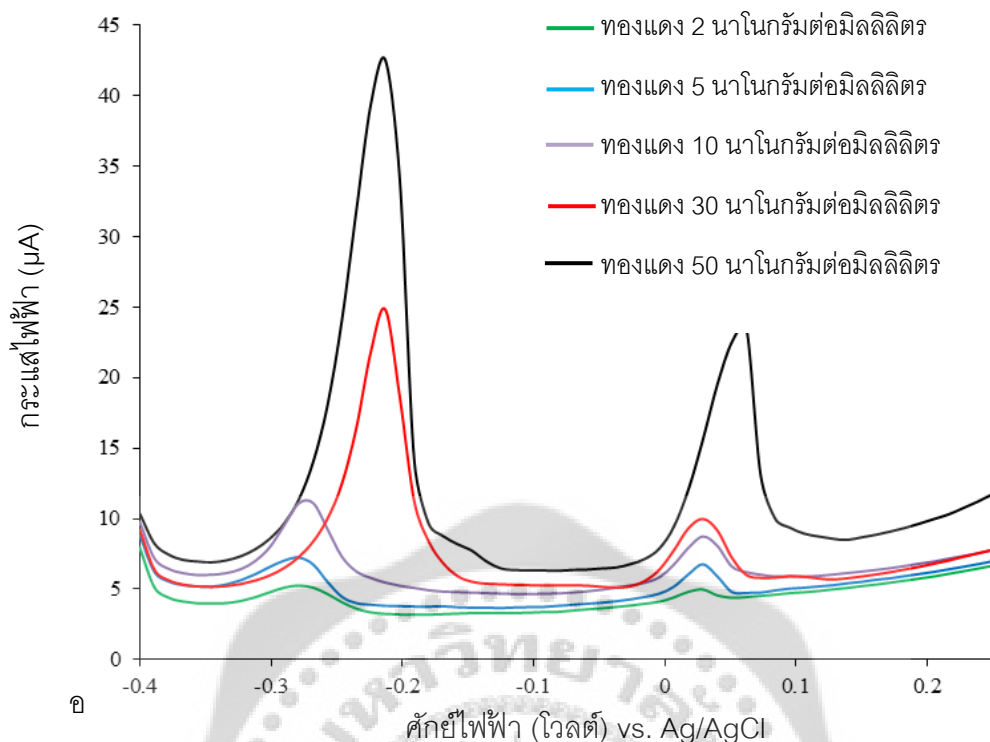
ผลของการศึกษาความเข้มข้นของทองแดงที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณปรอท พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของทองแดงมากขึ้นทำให้สัญญาณในการวิเคราะห์สูงเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของทองแดงมากกว่า 500 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร จะพบว่าพีคของทองแดงนั้นจะกว้างขึ้น จนมาซ้อนทับพีคของปรอทที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ +0.1 โวลต์ ดังแสดงในภาพประกอบ 68 ดังนั้นเพื่อให้ได้สัญญาณของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทสูงที่สุดและแยกออกจากพีคของทองแดงได้อย่างชัดเจน จึงเลือกใช้ความเข้มข้นของทองแดงที่ 200 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร



ภาพประกอบ 68 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณทองปรอท โดยใช้ ความเข้มข้นของทองแดงต่าง ๆ

จากการศึกษาหาความเข้มข้นของทองแดงที่ใช้เป็นตัวช่วยเพิ่มสัญญาณในการวิเคราะห์ปริมาณปรอท จะเห็นได้ว่าเมื่อมีปริมาณทองแดงในระบบที่ความเข้มข้นระดับหนึ่งจะทำให้สามารถวิเคราะห์หาปริมาณปรอทได้ ดังนั้นเมื่อมีปริมาณทองแดงน้อย ๆ ก็จะมีสัญญาณของปรอทได้เช่นกัน เพราะฉะนั้นจึงทำการศึกษาปริมาณความเข้มข้นของทองแดงในระดับความเข้มข้นต่ำ ๆ โดยทำการควบคุมความเข้มข้นของปรอทไว้ที่ 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ที่ภาวะตามภาพประกอบ 51

ผลของการศึกษาความเข้มข้นของทองแดงในระดับความเข้มข้นต่ำ ๆ พบว่าเมื่อมีปริมาณทองแดงในระดับต่ำ ๆ ภายในระบบจะทำให้ช่วยเพิ่มสัญญาณในการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของทองแดงมากขึ้นสัญญาณของปรอทก็จะสูงขึ้นด้วย ดังแสดงในภาพประกอบ 69 แต่สัญญาณปรอทที่เกิดขึ้นยังไม่สูงเพียงพอต่อการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ระดับความเข้มข้นต่ำ ๆ ได้ ดังนั้นในงานวิจัยส่วนจึงเลือกใช้ความเข้มข้นทองแดงที่ในช่วง 50 – 200 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร



ภาพประกอบ 69 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณทองปรอท โดยใช้ ความเข้มข้นของทองแดงต่ำ ๆ

ดังนั้นสามารถสรุปภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปไดมอนด์ได้ดังแสดงในตาราง 16

ตาราง 16 แสดงภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปไดมอนด์

ภาวะต่าง ๆ	ภาวะในการศึกษา	เลือกใช้ในการวิเคราะห์
ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์	HCl, HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl
ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์	0.05 – 2.0 โมลาร์	0.5 โมลาร์
ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะ	-0.5 – -1.2 โวลต์	-1.0 โวลต์
เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ	30 – 180 วินาที	150 วินาที
Frequency	30 – 70 เฮิรตซ์	60 เฮิรตซ์



ตาราง 16 แสดงภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ชีวไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปโดมอนด์ (ต่อ)

ภาวะต่าง ๆ	ภาวะในการศึกษา	เลือกใช้ในการวิเคราะห์
Amplitude	10 – 70 มิลลิโวลต์	60 มิลลิโวลต์
Step Potential	2 – 14 มิลลิโวลต์	10 มิลลิโวลต์
อัตราเร็วของการผลัดสารละลาย	2 – 16 ไมโครลิตรต่อวินาที	14 ไมโครลิตรต่อวินาที
ความเข้มข้นของทองแดง	50 – 2000 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร	200 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร

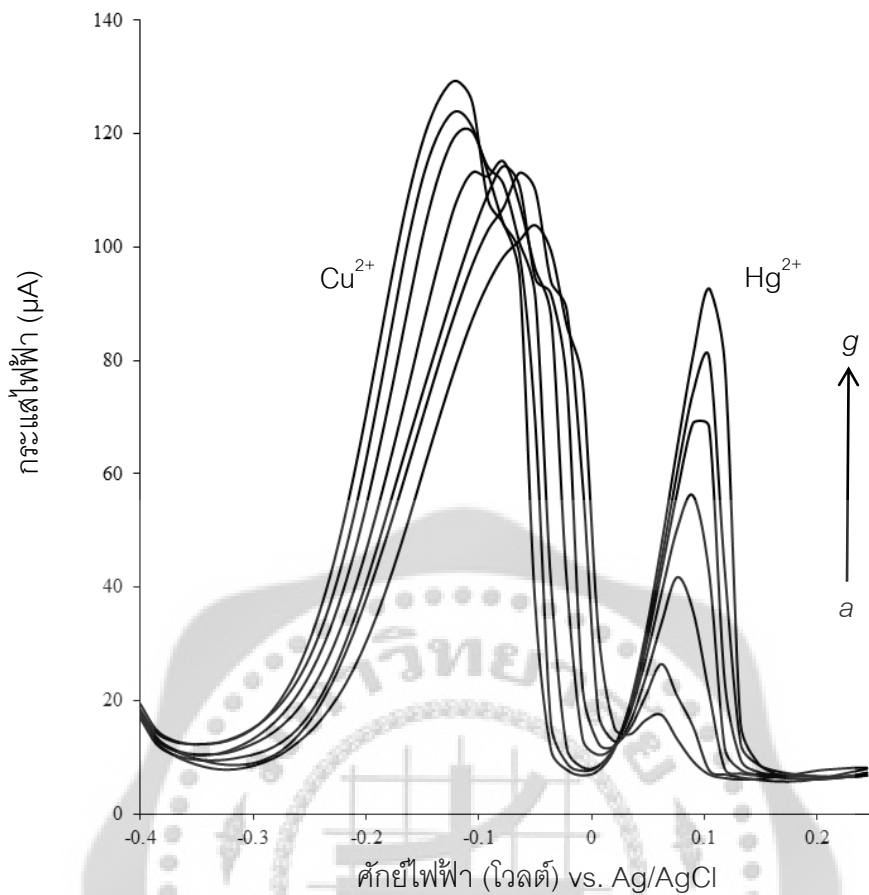
3.3 การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์ (Method validation) สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ชีวไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปโดมอนด์

### 3.3.1 ผลของการทดสอบหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้น

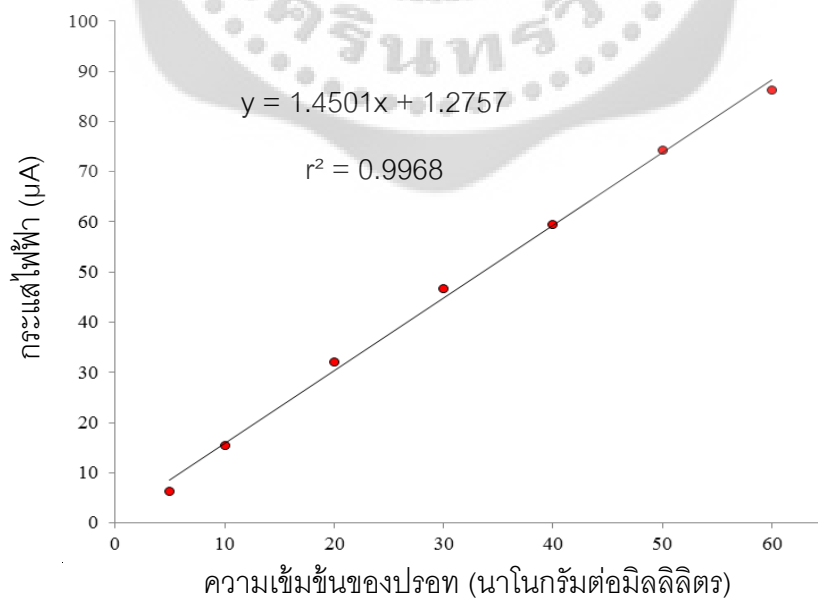
เมื่อได้ภาวะที่เหมาะสมในการทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอท โดยใช้ทองแดงเป็นตัวช่วยเพิ่มสัญญาณ จากนั้นทดสอบหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้น โดยการเตรียมสารมาตรฐานปรอทที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ นำสารมาตรฐานปรอททุกความเข้มข้นมาวิเคราะห์หาปริมาณของปรอทตามวิธีที่พัฒนาขึ้น โดยใช้ค่ากระแสความสูงของพีค เทียบกับความเข้มข้นหน่วยนาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ทำซ้ำ 3 ครั้งในแต่ละระดับความเข้มข้น นำค่าเฉลี่ยที่ได้มาสร้างกราฟเส้นตรงโดยใช้ค่ากระแสที่วัดได้มาสร้างเป็นแกน y และปริมาณความเข้มข้นของปรอทหน่วยนาโนกรัมต่อมิลลิลิตรมาสร้างเป็นแกน x และคำนวณหาค่า  $r^2$  ในงานวิจัยส่วนนี้ได้ทำการทดสอบหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นเป็น 2 ช่วง คือ ช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นที่ทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้นสูงและช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นที่ทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้นต่ำ

#### ช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นที่ทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้นสูง

พบว่าช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นที่ทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้นสูงที่สามารถตรวจวัดได้คือ 5.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ถึง 60.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร โดยจะใช้ปริมาณความเข้มข้นทองแดงเท่ากับ 200 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ดังแสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมในภาพประกอบ 70 และภาพประกอบ 71 แสดงกราฟเส้นตรงโดยใช้ค่ากระแสที่วัดได้มาสร้างเป็นแกน y และปริมาณความเข้มข้นของปรอทหน่วยนาโนกรัมต่อมิลลิลิตรมาสร้างเป็นแกน x จากกราฟเส้นตรงนั้นคำนวณหาค่า  $r^2$  ได้เท่ากับ 0.9968



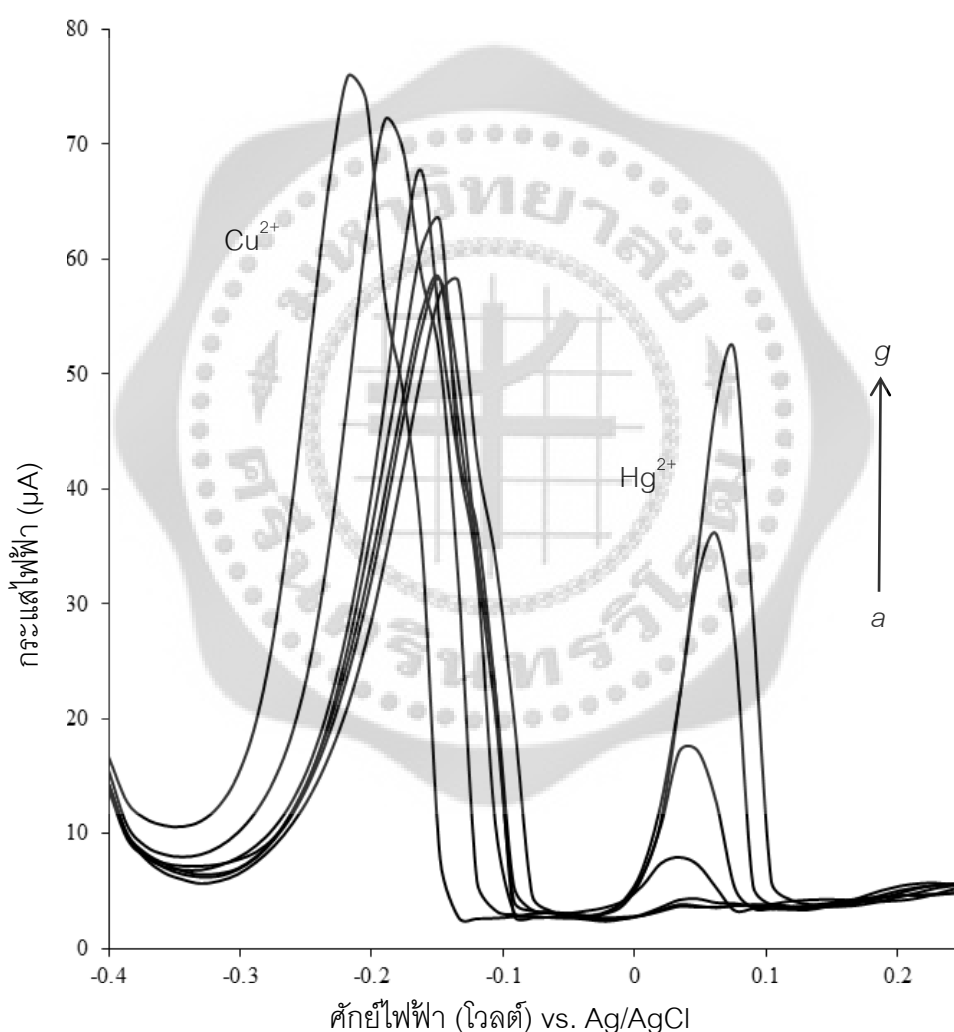
ภาพประกอบ 70 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ; a ถึง g คือ 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 50.0 และ 60.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ



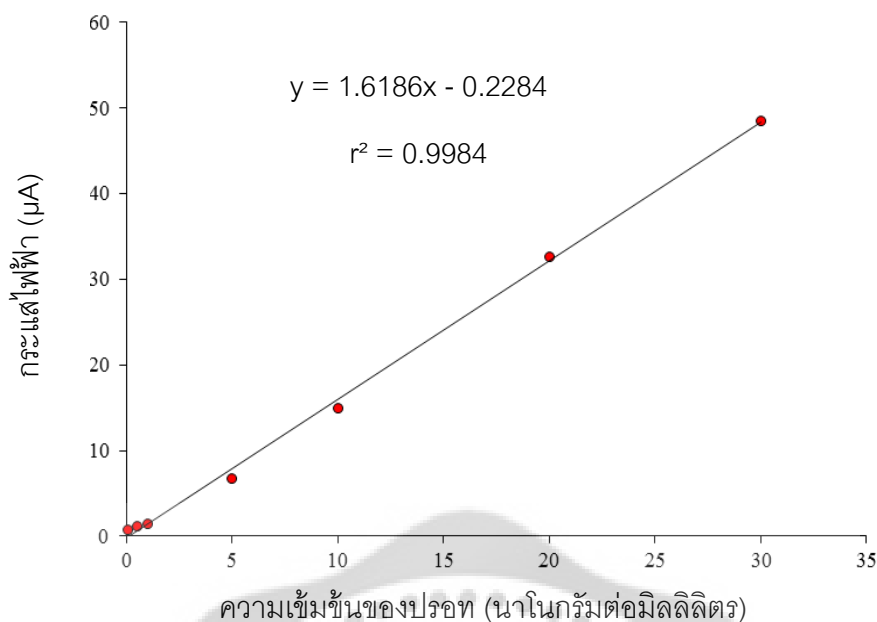
ภาพประกอบ 71 กราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของปรอทกับกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้

ช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นที่ทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้นต่ำ

พบว่าช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นที่ทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้นต่ำที่สามารถตรวจวัดได้คือ 0.1 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ถึง 30.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร โดยจะใช้ปริมาณความเข้มข้นของแดงเท่ากับ 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ดังแสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมในภาพประกอบ 72 และภาพประกอบ 73 แสดงกราฟเส้นตรงโดยใช้ค่ากระแสที่วัดได้มาสร้างเป็นแกน y และปริมาณความเข้มข้นของปรอทหน่วยนาโนกรัมต่อมิลลิลิตรมาสร้างเป็นแกน x จากกราฟเส้นตรงนั้นคำนวณหาค่า  $r^2$  ได้เท่ากับ 0.9984



ภาพประกอบ 72 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ; a ถึง g คือ 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 20.0 และ 30.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ



ภาพประกอบ 73 กราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของปรอทกับกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้

3.3.2 ผลของการทดสอบหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการหาปริมาณ (LOQ)

การหาค่า LOD และ LOQ หาได้โดยการคำนวณจาก  $3SD_b$  และ  $10SD_b$  ตามลำดับ โดยที่  $SD_b$  คือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้จาก Sample blank ที่เติมสารมาตรฐานปรอท 0.1 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร จำนวน 10 ครั้ง ( $n=10$ ) ดังแสดงในตาราง 17 จากนั้นนำค่า  $SD_b$  ที่คำนวณได้ไปแทน  $y$  ในสมการกราฟเส้นตรงของความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของปรอทกับกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้

เมื่อทำการคำนวณหาค่า LOD และ LOQ พบว่ามีค่าเท่ากับ 0.1817 และ 0.2766 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ จากนั้นทำการทดลองการหา LOD โดยการตรวจวัดจริง โดยการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.1000 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ภายใต้ภาวะที่เหมาะสม พบว่าสัญญาณที่ตรวจวัดได้เป็น 3 เท่า ของสัญญาณรบกวน ( $3\text{Signal-to-Noise}$ ) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า LOD และ LOQ ของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทด้วยเทคนิคแอดซอพทีฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับระบบซีเควินเซียลอินเจกชันโดยใช้หัวไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโด๊ปโดมอนด์ได้เท่ากับ 0.1000 และ 0.2766 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ

ตาราง 17 แสดงกระแสไฟฟ้าที่ตรวจได้จากกรณีวิเคราะห์ปรอท 0.1 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร (n=10)

ครั้งที่	กระแสไฟฟ้า( $\mu$ A)	ครั้งที่	กระแสไฟฟ้า( $\mu$ A)
1	0.7289	6	0.7123
2	0.7896	7	0.7734
3	0.7453	8	0.7645
4	0.7523	9	0.7323
5	0.7428	10	0.7654
ค่าเฉลี่ย ( $\bar{X}$ )			0.7507
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)			0.0219

เมื่อทำการเปรียบเทียบผลของ LOD และ LOQ กับงานวิจัยอื่น ๆ ที่ทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยใช้ขั้วไฟฟ้าต่าง ๆ ดังแสดงในตาราง 18 จะเห็นได้ว่างานวิจัยอื่น ๆ ยังมีค่าของ LOD ที่ค่าที่สูง ใช้เวลาในการวิเคราะห์ยาวนาน มีขั้นตอนในการเตรียมขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ใช้สำหรับวิเคราะห์หลายขั้นตอนทำให้เสียเวลาและยากต่อการทำซ้ำ จะสังเกตได้ว่าในงานวิจัยของ Manivannan และคณะ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโพรอนโดปโดมอนด์นั้นมีค่า LOD ที่ต่ำกว่าในงานวิจัยที่พัฒนาขึ้นมา ซึ่งจะมีค่า LOD อยู่ที่ 0.07 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร แต่งานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์ในระบบที่ไม่ต่อเนื่อง ซึ่งจะแตกต่างกับงานวิจัยที่พัฒนาขึ้นมาจะเป็นการวิเคราะห์ปริมาณปรอทโดยระบบอัตโนมัติ สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้อย่างต่อเนื่อง ซึ่งจะมีข้อดีคือ ประหยัดสารละลายตัวอย่าง มีความแม่นยำและเที่ยงตรงสูง ดังนั้นในงานวิจัยนี้มีค่าของ LOD และ LOQ ที่ต่ำพอที่จะทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอทในอาหารหรือสิ่งแวดล้อมได้ โดยจะมีระยะเวลาการวิเคราะห์สั้น และที่สำคัญอย่างยิ่งคือระบบในการวิเคราะห์เป็นระบบอัตโนมัติทำให้มีความแม่นยำและเที่ยงสูง

ตาราง 18 แสดงการเปรียบเทียบ LOD ของการวิเคราะห์ปริมาณปรอท

ชนิดของ ขั้วไฟฟ้า	เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า	LOD (นาโนกรัมต่อ มิลลิลิตร)	ระบบ	เวลาที่ใช้ในการ สะสมโลหะ (วินาที)	อ้างอิง
GE <sup>a</sup>	สทริปปิงโวลแทมเมตรี	100	ไม่ต่อเนื่อง	10	1997 ; Jayaratna et al.
CME <sup>b</sup>	สทริปปิงโวลแทมเมตรี	0.2	ไม่ต่อเนื่อง	300	1999; Zuliang et al.
GE	แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี	0.802	ไม่ต่อเนื่อง	120	2000; Bonfil et al.
CME	แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี	10.02	ไม่ต่อเนื่อง	300	2002; Wensheng et al.
CME	ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์สทริปปิงโวลแทมเมตรี	0.4	ไม่ต่อเนื่อง	480	2003; Kwang et al
BDD <sup>c</sup>	แอนโอดิกดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์สทริปปิงโวลแทมเมตรี	2	ไม่ต่อเนื่อง	30	2004 ; Manivannan et al.
BDD	แอนโอดิกดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์สทริปปิงโวลแทมเมตรี	0.07	ไม่ต่อเนื่อง	60	2004 ; Manivannan et al.
GFE <sup>d</sup>	แอนโอดิกดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์สทริปปิงโวลแทมเมตรี	0.12	ไม่ต่อเนื่อง	180	2005; Fusun. et al
BDD	แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี	0.10	ต่อเนื่อง	150	งานวิจัยนี้

<sup>a</sup> = ขั้วไฟฟ้าทอง (Gold electrode, GE)

<sup>b</sup> = ขั้วไฟฟ้าดัดแปรทางเคมี (Chemically modified electrode, CME)

<sup>c</sup> = ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปไดมอนด์ (Boron-doped diamond electrode; BDD)

<sup>d</sup> = ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางของทอง (Gold film electrode; GFE)

### 3.3.3 ผลของการทดสอบความจำเพาะของวิธี

โดยการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้นเท่ากับ 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร เมื่อเติมสารรบกวนอื่น ๆ ตรวจสอบดูว่าสารรบกวนเหล่านั้นมีผลกระทบต่อความสูงของกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวิเคราะห์ปรอทโดยค่าเบี่ยงเบนของกระแสที่วัดได้ในช่วง  $\pm 5$  เปอร์เซ็นต์เป็นค่าที่ยอมรับได้ พบว่าสารรบกวนต่าง ๆ ไม่มีผลต่อการวิเคราะห์ปริมาณปรอท ดังแสดงในตาราง 19 จะเห็นได้สารรบกวนที่เติมลงไปมีความเข้มข้นสูงถึงจะมีผลรบกวนต่อการวิเคราะห์ปรอท แต่  $\text{CN}^-$ ,  $\text{I}^-$  และ  $\text{Pb}^{2+}$  นั้นมีผลต่อการรบกวนเพียง 10 เท่าของความเข้มข้นปรอท แต่อย่างไรก็ตามในตัวอย่างจริงตามธรรมชาติจะไม่พบปริมาณของ  $\text{CN}^-$ ,  $\text{I}^-$  และ  $\text{Pb}^{2+}$  ในความเข้มข้นสูงอยู่แล้ว ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเป็นวิธีที่มีความจำเพาะสูง สามารถวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงในตัวอย่างจริงตามธรรมชาติได้ ส่วนทองแดงที่ใช้เป็นช่วยในการเพิ่มสัญญาณในการวิเคราะห์ปรอท ถ้ามีปริมาณมากเกินไปอาจเป็นตัวรบกวนในการวิเคราะห์เช่นเดียวกัน แต่ในการวิเคราะห์ศึกษาหาปริมาณปรอทที่เหมาะสมตามหัวข้อ 3.2.9 พบว่าปริมาณทองแดงที่สามารถรบกวนเกินการรบกวนทับกับพีคของปรอทคือ 500 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรหรือ 10 เท่าของความเข้มข้นปรอท ดังแสดงในภาพประกอบ 68 ในทำนองเดียวกันทองแดงนั้นตามในตัวอย่างจริงตามธรรมชาติจะไม่พบในความเข้มข้นสูงอยู่แล้ว ดังนั้นจึงไม่ส่งผลต่อการวิเคราะห์ปริมาณปรอทในตัวอย่างอาหารและ/หรือสิ่งแวดล้อม

ตาราง 19 แสดงอัตราส่วนความเข้มข้นของสารรบกวนที่มีผลต่อการวิเคราะห์ปริมาณปรอท

สารรบกวน	อัตราส่วนความเข้มข้นของสารรบกวน (มวลสารรบกวน/มวลปรอท)
$\text{Na}^+$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{OH}^-$ , $\text{Br}^-$	2000
$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$	1500
$\text{Li}^+$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{NO}_2^-$	1000
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	800
$\text{Mg}^{2+}$	400
$\text{Zn}^{2+}$	200
$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{K}^+$	100
$\text{As}^{3+}$ , $\text{Ca}^{2+}$	20
$\text{CN}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{Pb}^{2+}$	10

### 3.3.4 ผลของความแม่นยำในการวิเคราะห์ซ้ำ

โดยการวิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ดังนี้ 0.5, 10.0 และ 20.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ภายใต้ภาวะที่เหมาะสม โดยการทำซ้ำแต่ละความเข้มข้นอย่างละ 10 ซ้ำ จากนั้นคำนวณหาค่า %RSD พบผลการวิเคราะห์ปริมาณปรอทจำนวน 10 ซ้ำ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ จะแสดงในตาราง 20 จากผลการทดลองพบว่าความเข้มข้นของปรอทที่ 0.5, 10.0 และ 20.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรมีค่า %RSD เท่ากับ 2.87, 2.08 และ 1.09 ตามลำดับ มีค่าที่ยอมรับได้ ดังนั้นวิธีนี้เป็นวิธีที่มีความแม่นยำในการวิเคราะห์ซ้ำสูง

ตาราง 20 แสดงค่า %RSD การวิเคราะห์ซ้ำของการหาปริมาณปรอทที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (n=10)

ความเข้มข้นของปรอท (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)	%RSD
0.5	2.87
10	2.08
20	1.09

### 3.4 ผลของการหาปริมาณปรอทในตัวอย่างจริง

ตัวอย่างที่เลือกทำการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ได้แก่ น้ำทะเล ปลาแซลมอน หมึก หอย และสาหร่ายทะเล ทดสอบโดยการเติมสารมาตรฐานทองแดงลงไปในตัวอย่่างที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ กัน และนำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีที่พัฒนาขึ้นภายใต้ภาวะที่เหมาะสม โดยจะแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ Intra-day คือ การทำซ้ำภายในวันเดียวกัน โดยทำซ้ำ 3 ครั้ง และ Inter-day คือ การทำซ้ำกันระหว่างวันเป็นจำนวน 3 วัน ทำการศึกษาความเที่ยงและความแม่นยำของวิธี

จากการวิเคราะห์ปริมาณปรอทในตัวอย่างจริง พบว่าเมื่อทำการคำนวณหาค่า %Recovery และค่า %RSD ดังแสดงในตาราง 21 ค่าที่ได้คือ ค่า Intra-day มีค่า %Recovery เฉลี่ยอยู่ในช่วง 74.73 - 108.18 % และ %RSD อยู่ในช่วง 0.33 - 17.17 % ส่วน Inter-day จะมีค่า %Recovery เฉลี่ยอยู่ในช่วง 79.86 - 102.83 % และ %RSD อยู่ในช่วง 0.26 - 17.38 % จะเห็นได้ว่าค่า %Recovery และค่า %RSD ที่ได้เป็นค่าที่สามารถยอมรับได้ ดังนั้นวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทที่พัฒนาขึ้นมานี้ เป็นวิธีที่สามารถตรวจวัดหาปริมาณปรอทในตัวอย่างจริงได้



ตาราง 21 แสดง Intra-day และ Inter-day ในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทในตัวอย่าง (n=3)

ตัวอย่าง	ความเข้มข้นของ สารละลายมาตรฐาน ปรอทที่เติม (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)	Intra-day		Inter-day	
		ค่าเฉลี่ย %Recovery ( $\bar{X} \pm SD$ )	RSD (%)	ค่าเฉลี่ย %Recovery ( $\bar{X} \pm SD$ )	RSD (%)
น้ำทะเล	1.0	82.25 ± 3.02	15.40	90.12 ± 14.18	13.65
	5.0	95.19 ± 6.69	13.28	94.68 ± 5.31	6.70
	10.0	101.80 ± 2.81	7.05	102.22 ± 4.00	3.87
	30.0	100.11 ± 0.23	0.33	99.91 ± 0.41	0.26
ปลาแซลมอน	1.0	77.08 ± 11.62	10.35	79.86 ± 5.07	14.27
	5.0	96.09 ± 10.94	4.16	97.45 ± 10.37	3.75
	10.0	100.80 ± 4.51	2.90	99.00 ± 6.06	3.50
	30.0	100.04 ± 0.31	0.29	100.20 ± 0.39	0.38
หมึก	1.0	74.73 ± 2.61	12.68	81.76 ± 16.64	11.89
	5.0	108.18 ± 7.58	13.40	100.57 ± 19.60	10.66
	10.0	94.97 ± 4.45	8.28	96.71 ± 6.03	6.93
	30.0	100.58 ± 0.26	0.79	100.37 ± 0.24	0.52

ตาราง 21 แสดง Intra-day และ Inter-day ในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทในตัวอย่าง (n=3) (ต่อ)

ตัวอย่าง	ความเข้มข้นของ สารละลายมาตรฐาน ปรอทที่เติม (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)	Intra-day		Inter-day	
		ค่าเฉลี่ย %Recovery ( $\bar{X} \pm SD$ )	RSD (%)	ค่าเฉลี่ย %Recovery ( $\bar{X} \pm SD$ )	RSD (%)
หอย	1.0	80.37 ± 9.34	17.17	86.33 ± 4.45	17.38
	5.0	97.60 ± 5.91	7.32	96.23 ± 5.96	12.71
	10.0	99.79 ± 6.22	5.29	97.74 ± 2.59	9.28
	30.0	100.10 ± 0.60	0.52	100.63 ± 0.57	0.39
สาหร่ายทะเล	1.0	80.27 ± 16.26	13.81	83.30 ± 12.72	9.38
	5.0	92.84 ± 13.78	3.88	88.88 ± 10.54	4.09
	10.0	101.21 ± 1.13	3.70	102.83 ± 2.53	4.08
	30.0	99.27 ± 1.68	1.84	100.02 ± 0.41	0.35

### 3.5 ผลของการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน

ผลของการทดสอบเปรียบเทียบผลที่ได้จากการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน (Tran. 2010: ไม่ปรากฏเลขหน้า) โดยใช้เทคนิค inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES) โดยมีค่า LOD ของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทของวิธีมาตรฐานเท่ากับ 0.02 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร (Tran. 2010: ไม่ปรากฏเลขหน้า) โดยทำการวิเคราะห์ตัวอย่างจริง ได้แก่ น้ำทะเล ปลาแซลมอน หมึก หอย และสาหร่ายทะเล

จะเห็นได้ว่าการวิเคราะห์ปริมาณปรอททั้งวิธีที่พัฒนาขึ้นและวิธีมาตรฐานนั้นไม่สามารถตรวจพบปริมาณปรอทในตัวอย่างต่าง ๆ ได้ ดังแสดงในตาราง 22 อาจสรุปได้ว่าในตัวอย่างต่าง ๆ นั้นอาจไม่มีปริมาณปรอทปนเปื้อนอยู่ในตัวอย่างนั้น ๆ

เมื่อทำการทดสอบความแตกต่างแบบจับคู่ (Paired t-Test) เป็นการทดสอบความแตกต่างของค่าเฉลี่ยระหว่างตัวอย่าง 2 กลุ่มเมื่อข้อมูลตัวอย่างที่ใช้ทดสอบมีความสัมพันธ์กันคือ กลุ่มแรกเป็นการวิเคราะห์ปรอทในตัวอย่างจริงจากวิธีที่พัฒนาขึ้น และกลุ่มที่สองเป็นการวิเคราะห์ปรอทในตัวอย่างจริงจากวิธีมาตรฐาน โดยทำการทดสอบความแตกต่างแบบจับคู่ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

- ความเข้มข้นปรอท 1.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร เมื่อทำการคำนวณหาค่าพิจารณาค่าความแตกต่างแบบจับคู่พบว่า P-value  $[P(T \leq t) \text{ two-tail}] = 0.0990$  มีค่ามากกว่า 0.05 หรือพิจารณาจากค่า t Stat = 2.1409 ซึ่งน้อยกว่าค่า t Critical two-tail = 2.7764
- ความเข้มข้นปรอท 5.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร เมื่อทำการคำนวณหาค่าพิจารณาค่าความแตกต่างแบบจับคู่พบว่า P-value  $[P(T \leq t) \text{ two-tail}] = 0.4627$  มีค่ามากกว่า 0.05 หรือพิจารณาจากค่า t Stat = 0.8112 ซึ่งน้อยกว่าค่า t Critical two-tail = 2.7764
- ความเข้มข้นปรอท 10.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรเมื่อทำการคำนวณหาค่าพิจารณาค่าความแตกต่างแบบจับคู่พบว่า P-value  $[P(T \leq t) \text{ two-tail}] = 0.3213$  มีค่ามากกว่า 0.05 หรือพิจารณาจากค่า t Stat = 1.1309 ซึ่งน้อยกว่าค่า t Critical two-tail = 2.7764
- ความเข้มข้นปรอท 30.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรเมื่อทำการคำนวณหาค่าพิจารณาค่าความแตกต่างแบบจับคู่พบว่า P-value  $[P(T \leq t) \text{ two-tail}] = 0.5523$  มีค่ามากกว่า 0.05 หรือพิจารณาจากค่า t Stat = 0.6480 ซึ่งน้อยกว่าค่า t Critical two-tail = 2.7764

ดังนั้นจึงสรุปว่าค่าเฉลี่ยของผลการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ

ตาราง 22 แสดงการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน (n=3)

ตัวอย่าง	ความเข้มข้นของสารละลาย	วิธีที่พัฒนาขึ้น	วิธีมาตรฐาน
	มาตรฐานปรอทที่เติม (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)	ความเข้มข้นของปรอทที่พบ (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)	ความเข้มข้นของปรอทที่พบ (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)
น้ำทะเล	0.0	ND	ND
	1.0	0.83 ± 0.10	1.09 ± 0.10
	5.0	4.74 ± 0.06	4.36 ± 0.14
	10.0	10.65 ± 0.38	9.19 ± 0.11
	30.0	29.83 ± 0.12	30.37 ± 0.05
	ปลาแซลมอน	0.0	ND
ปลาแซลมอน	1.0	0.86 ± 0.10	1.09 ± 0.12
	5.0	4.27 ± 0.03	5.17 ± 0.33
	10.0	10.60 ± 0.42	9.76 ± 0.55
	30.0	29.93 ± 0.13	30.05 ± 0.20
	หมึก	0.0	ND
หมึก	1.0	1.01 ± 0.21	0.87 ± 0.08
	5.0	3.90 ± 0.31	3.96 ± 0.20
	10.0	10.34 ± 0.80	10.72 ± 0.23
	30.0	30.07 ± 0.23	29.94 ± 0.08

ตาราง 22 แสดงการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน (n=3) (ต่อ)

ตัวอย่าง	ความเข้มข้นของสารละลาย มาตรฐานปรอทที่เติม (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)	วิธีที่พัฒนาขึ้น (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)	วิธีมาตรฐาน (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)
หอย	0.0	ND <sup>a</sup>	ND
	1.0	0.90 ± 0.17	1.10 ± 0.15
	5.0	4.67 ± 0.92	5.47 ± 0.28
	10.0	9.81 ± 0.69	10.21 ± 0.54
	30.0	30.13 ± 0.08	29.85 ± 0.15
	สาหร่ายทะเล	0.0	ND
1.0		0.66 ± 0.10	1.03 ± 0.08
5.0		5.01 ± 0.19	4.72 ± 0.33
10.0		9.99 ± 0.53	9.48 ± 0.36
30.0		30.01 ± 0.17	30.22 ± 0.08

<sup>a</sup> ND = ไม่สามารถตรวจวัดได้ (Not Detected)

## บทที่ 5

### สรุปผล อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

การดำเนินการวิจัยครั้งนี้เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงและปรอทโดยสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยทำงานวิจัยจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ การวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงโดยเติม 1,10-ฟีแนนโทรีน ให้เกิดไปเป็นสารประกอบเชิงซ้อนเพื่อเพิ่มสัญญาณในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแอดซอร์พทีฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน และการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดยการเติมทองแดงเพื่อเพิ่มสัญญาณในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแอดซอร์พทีฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับระบบซีเควินเซียลอินเจกชันโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนและขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปไดมอนด์

#### การวิเคราะห์หาปริมาณทองแดง

การวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงโดยการเติม 1,10-ฟีแนนโทรีน ลงไปในระบบทำให้สามารถเห็นสัญญาณในการวิเคราะห์ทองแดงสูงขึ้นอย่างชัดเจนที่ศักย์ไฟฟ้า +0.02 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ที่ภาวะเหมาะสมดังต่อไปนี้ สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ 0.1 โมลาร์ โซเดียมคลอไรด์ ที่ pH 4.5 ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ -0.5 โวลต์ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ 120 วินาที Frequency เท่ากับ 25 เฮิร์ตซ์ Amplitude เท่ากับ 20 มิลลิโวลต์และ Step Potential เท่ากับ 5 มิลลิโวลต์ และความเข้มข้นของ 1,10-ฟีแนนโทรีนที่เหมาะสมคือ  $1.0 \times 10^{-4}$  โมลาร์

เมื่อได้ภาวะที่เหมาะสมหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นของความเข้มข้นของทองแดงที่ความสามารถตรวจวัดได้คือ 0.1 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ถึง 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร โดยมีค่า  $r^2$  เท่ากับ 0.9989 ซึ่งมีขีดจำกัดในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (LOD) ( $S/N = 3$ ) และขีดจำกัดในการวิเคราะห์คุณภาพ (LOQ) ( $S/N = 10$ ) เท่ากับ 0.0175 และ 2.6490 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ ทดสอบความแม่นยำในการวิเคราะห์ซ้ำที่ความเข้มข้นของทองแดงที่ 1, 10 และ 30 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร มีค่า %RSD เท่ากับ 3.64, 1.54 และ 1.45 ตามลำดับ ซึ่งวิธีนี้ปราศจากตัวรบกวนจากไอออนต่าง ๆ

การวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงในตัวอย่าง ได้แก่ น้ำส้ม น้ำผัก น้ำชาและน้ำผึ้ง พบว่าเมื่อทำการคำนวณหาค่า %recovery และค่า %RSD ค่าที่ได้คือ ค่า Intra-day มีค่า %recovery เฉลี่ยอยู่ในช่วง 98.58-111.56 % และ %RSD อยู่ในช่วง 0.09-4.71 % ส่วน Inter-day จะมีค่า %recovery เฉลี่ยอยู่ในช่วง 97.83-108.74 % และ %RSD อยู่ในช่วง 0.05-7.14 % จะเห็นได้ว่าค่าที่ได้เป็นค่าที่

สามารถยอมรับได้ จากนั้นทดสอบการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐานที่ดัดแปลงจากวิธีมาตรฐาน AOAC โดยใช้เทคนิค Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES) การทดสอบความแตกต่างแบบจับคู่ (Paired t-Test) สรุปได้ว่าค่าเฉลี่ยของผลการวิเคราะห์ทั้ง 2 วิธี ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

ในงานวิจัยการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงโดยการเติม 1,10-ฟีแนนโทรีน ให้เกิดไปเป็นสารประกอบเชิงซ้อนเพื่อเพิ่มสัญญาณในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแอดซอพฟิฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วกลาสสิคาร์บอน สามารถตรวจวัดหาปริมาณทองแดงในปริมาณน้อย ๆ ได้โดยจะมีสัญญาณในการวิเคราะห์สูง มีความจำเพาะเจาะจงและความแม่นยำสูง สามารถตรวจวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงในตัวอย่างจริงได้อีกด้วย ดังนั้นวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงที่ได้รับการพัฒนาขึ้นมานี้ สามารถเทียบเท่ากับวิธีมาตรฐานที่ใช้ในปัจจุบันได้

#### การวิเคราะห์หาปริมาณปรอท

การวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดยการเติมทองแดงเพื่อเพิ่มสัญญาณในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแอดซอพฟิฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับระบบซีเควินเซียลอินเจกชันโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน ได้ภาวะเหมาะสมดังต่อไปนี้ สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ 0.5 โมลาร์ กรดไฮโดรคลอริก ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ -0.9 โวลต์ และเวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ 150 วินาที Frequency เท่ากับ 50 เฮิร์ตซ์ Amplitude เท่ากับ 40 มิลลิโวลต์ Step Potential เท่ากับ 7 มิลลิโวลต์ ความเข้มข้นทองแดงเท่ากับ 700 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรและอัตราการไหลเท่ากับ 12 ไมโครลิตรต่อวินาที

เมื่อได้ภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทด้วยเทคนิคแอดซอพฟิฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับระบบซีเควินเซียลอินเจกชันโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน จากนั้นหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นของความเข้มข้นของปรอทที่ความสามารถตรวจวัดได้คือ 5.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ถึง 50.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร โดยมีค่า  $r^2$  เท่ากับ 0.9979 ซึ่งมีขีดจำกัดในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (LOD) (S/N = 3) และขีดจำกัดในการวิเคราะห์คุณภาพ (LOQ) (S/N = 10) เท่ากับ 5.8284 และ 6.3050 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ

การวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดยการเติมทองแดงเพื่อเพิ่มสัญญาณในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแอดซอพฟิฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับระบบซีเควินเซียลอินเจกชันโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปโดมอนด์ ได้ภาวะเหมาะสมดังต่อไปนี้ สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ 0.5 โมลาร์ กรดไฮโดรคลอริก ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ -1.0 โวลต์ และเวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ 150 วินาที Frequency เท่ากับ 60 เฮิร์ตซ์ Amplitude เท่ากับ 50 มิลลิโวลต์ Step Potential เท่ากับ 10

มิลลิโวลต์ความเข้มข้นของแดงเท่ากับ 200 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรและอัตราการไหลเท่ากับ 14 ไมโครลิตรต่อวินาที

เมื่อได้ภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทด้วยเทคนิคแอดซอร์ปทีฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับระบบซีเควินเซียลอินเจกชันโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางไบรอนโดปโดมอนด์ จากนั้นหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นของความเข้มข้นของปรอทที่ความสามารถตรวจวัดได้ การทดสอบหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นเป็น 2 ช่วง คือ ช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นที่ทำการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทที่ความเข้มข้นสูงที่สามารถตรวจวัดได้คือ 5.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ถึง 60.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร โดยจะใช้ปริมาณความเข้มข้นของแดงเท่ากับ 200 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร โดยมีค่า  $r^2$  เท่ากับ 0.9968 และช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นที่ทำการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทที่ความเข้มข้นต่ำที่สามารถตรวจวัดได้คือ 0.1 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ถึง 30.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร โดยจะใช้ปริมาณความเข้มข้นของแดงเท่ากับ 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร โดยมีค่า  $r^2$  เท่ากับ 0.9984 ซึ่งมีขีดจำกัดในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (LOD) ( $S/N = 3$ ) และขีดจำกัดในการวิเคราะห์คุณภาพ (LOQ) ( $S/N = 10$ ) เท่ากับ 0.1000 และ 0.2766 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ ความเข้มข้นของปรอทที่ 0.5, 10.0 และ 20.0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรมีค่า %RSD เท่ากับ 2.87, 2.08 และ 1.09 ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้และวิธีนี้ปราศจากการรบกวนจากไอออนต่าง ๆ

เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองระหว่างการใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟิตคาร์บอนและขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางไบรอนโดปโดมอนด์ สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณปรอท พบว่าขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางไบรอนโดปโดมอนด์ให้ขีดจำกัดการตรวจวัดที่ต่ำกว่าขั้วไฟฟ้ากราฟิตคาร์บอนประมาณ 58 เท่า ทั้งนี้เนื่องจากขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางไบรอนโดปโดมอนด์ให้ค่ากระแสพื้นหลังที่ต่ำกว่าขั้วไฟฟ้ากราฟิตคาร์บอน ส่งผลให้การตรวจวัดปริมาณปรอทมีสภาพไวที่สูง

การวิเคราะห์หาปริมาณปรอทในตัวอย่างน้ำทะเล ปลาแซลมอน หมึก หอย และสาหร่ายทะเล พบว่าเมื่อทำการการคำนวณหาค่า %recovery และค่า %RSD ค่าที่ได้คือ ค่า Intra-day มีค่า %recovery เฉลี่ยอยู่ในช่วง 74.73 - 108.18 % และ %RSD อยู่ในช่วง 0.33 - 17.17 % ส่วน Inter-day จะมีค่า %recovery เฉลี่ยอยู่ในช่วง 79.86 - 102.83 % และ %RSD อยู่ในช่วง 0.26 - 17.38 % จะเห็นได้ว่าค่าที่ได้เป็นค่าที่สามารถยอมรับได้ จากนั้นทดสอบการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐานด้วย ICP-OES การทดสอบความแตกต่างแบบจับคู่ (Paired t-Test) สรุปได้ว่าค่าเฉลี่ยของผลการวิเคราะห์ทั้ง 2 วิธี ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

ในงานวิจัยการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทโดยการเติมของแดงเพื่อเพิ่มสัญญาณในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแอดซอร์ปทีฟสทริปปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับระบบซีเควินเซียลอินเจกชันโดยใช้



ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนและขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโพรอนโดปโดมอนด์ สามารถตรวจวัดหาปริมาณปรอทน้อย ๆ ได้โดยจะมีความเที่ยงตรงและความแม่นยำสูง ปราศจากตัวรบกวนต่าง ๆ สามารถตรวจวิเคราะห์หาปริมาณปรอทในตัวอย่างจริงได้ โดยทำการเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน ดังนั้นวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทที่ได้รับการพัฒนาขึ้นมาี้ สามารถเทียบเท่ากับวิธีมาตรฐานที่ใช้ในปัจจุบันได้อีกด้วย

### งานวิจัยในอนาคต

จากงานวิจัยข้างต้นจะเห็นได้ว่าการวิเคราะห์แบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงและปรอท ซึ่งเป็นการวิเคราะห์แยกกันแต่ละธาตุ ดังนั้นงานวิจัยในอนาคตคือ การพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงและปรอทไปพร้อม ๆ กัน ด้วยเทคนิคแอดซอร์พชันของฟอสฟอรัสที่ป้องกันการรบกวนของปรอทด้วยเทคนิคซีเควินเซียลอินเจกชัน เพื่อให้สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งทองแดงและปรอทในคราวเดียวกัน เพื่อให้ประหยัดเวลาในการวิเคราะห์ และยังสามารถลดของเสียที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมที่ได้จากการวิเคราะห์ได้อีกด้วย





บรรณานุกรม

## บรรณานุกรม

- กุลนารี สิริสาดีและคณะ (2542). *กระบวนการวิเคราะห์คุณภาพห้องปฏิบัติการชั้นสูงตรโรคตามระบบ ISO*. เพรส. กรุงเทพฯ: เอช. ที. พี. หน้า 13-33.
- จิณณธรรม หารเทา. (2552). *ระดับของปรอทที่ปนเปื้อนในทรัพยากรประมงจากอ่าวเบงกอลและทะเลอันดามัน (น่านน้ำพม่า) และการประเมินความเสี่ยงด้านสุขภาพ*. วิทยานิพนธ์ วท.ม. (การจัดการสิ่งแวดล้อม). สงขลา: บัณฑิตวิทยาลัย. ถ่ายเอกสาร.
- พรพรรณ พนาปวุฒิกุล. (2549). *โลหะหนัก : ตัวการปัญหาสิ่งแวดล้อม*. สืบค้นเมื่อ 4 กรกฎาคม 2554, จาก <http://www.chemtrack.org/News-Detail.asp?TID=4&ID=7>.
- ภิญโญ พานิชพันธ์. (2554). *มลพิษจากแหล่งอุตสาหกรรมและโลหะเป็นพิษ*. สืบค้นเมื่อ 4 กรกฎาคม 2554, จาก [http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/ecology/chapter2/chapter2\\_airpolution11.htm](http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/ecology/chapter2/chapter2_airpolution11.htm).
- ไยผกา เพียนศรีวัชรา. (2537). *ความเป็นไปได้ในการนำกากตะกอนโลหะหนักมาใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตกระเบื้องดินเผาปูพื้น*. วิทยานิพนธ์ กศ.ม. (เคมี). กรุงเทพฯ: บัณฑิตวิทยาลัย. ถ่ายเอกสาร.
- รพีพัฒน์ ชคิตประกาศ; วิลาวัลย์ จิ่งประเสริฐ; และ สรุจิต สุนทรธรรม. (2542). *ปรอท*. อาชีวเวชศาสตร์ ฉบับพิษวิทยา. กรุงเทพฯ: เบอริเพรส. หน้า 49-59.
- วิลาวัลย์ พงษ์พิทักษ์. (2543). *การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธี (Test Method Validation) และการประยุกต์ใช้เทคนิคทางสถิติ*. กรุงเทพฯ: สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย. หน้า 58.
- ศูนย์สุขภาพและโภชนาการไทย, (2553). *ทองแดง*. สืบค้นเมื่อ 5 กรกฎาคม 2554, จาก <http://www.nutritionthailand.com/nutrition/%C3%A0%C2%B9%E2%82%AC%C3%A0%C2%B8%20%C3%A0%C2%B8%C2%A5%C3%A0%C2%B8%C2%B7%C3%A0%C2%B8%AD%C3%A0%C2%B9%20%C3%A0%C2%B8%C2%A3%C3%A0%C2%B9%CB%86/350-copper>.
- สถาบันอาหาร. (2547). *เอกสารประกอบการอบรมเรื่อง การตรวจสอบความถูกต้องของวิธีทดสอบอาหารเคมี*. กรุงเทพฯ: สถาบันฯ. หน้า 58.

อรรณวน ชัยลภากุล, (2546), การประยุกต์ใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนไดโอดีมอนด์สำหรับการหาปริมาณสารประกอบอินทรีย์. สืบค้นเมื่อ 6 กรกฎาคม 2554, จาก

[http://www.research.chula.ac.th/Prize\\_Research/rsGood/example/ex46\\_1.htm](http://www.research.chula.ac.th/Prize_Research/rsGood/example/ex46_1.htm).

Alemu H.; & Chandravanshi B. S. (1998). Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of copper (II) with N-phenylcinnamohydroxamic acid modified carbon paste electrode. *Analytica Chimica Acta*. 368: pp165–173.

AOAC. (1990). *Official Methods of Analysis of the association of official Analytical Chemists*. 15th ed. Virginia modified. p 1094.

Arthur S. & Bradley T.J. (1999). Simultaneous determination of Cu, Cd and Pb in drinking-water using W-Coil AAS. *Talanta*. 50: pp 649–659.

Atanassova D.; Stefanova V.; & Russeva E. (1998). Co-precipitative pre-concentration with sodium diethyldithiocarbamate and ICP-AES determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in water. *Talanta*. 47: pp 1237–1243.

Babaei A.; Babazadeh M.; & Shams E. (2007). Simultaneous determination of iron, copper and cadmium by adsorptive stripping voltammetry in the presence of thymolphthaloxene. *Electroanalysis*. 19: pp 1215–1219.

Bard, A. J. Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. Hardcover.

Berman, E. (1980). Toxic metal and their analysis. *Cambridge University Press*, London.: p 115.

Bonfil, Y.; Brand, M.; & Kirowa-Eisner, E. (2000). Trace determination of mercury by anodic stripping voltammetry at the rotating gold electrode. *Analytica Chimica Acta*. 424: pp 65–76.

Cerda, V.; Miro, M.; & Estela, J.M. (2002). Multisyringe flow injection analysis: Characterization and applications. *Trends Anal. Chem.* 21: pp 199-210.

- Cesar A.G.; et al. (1999). Anodic stripping voltammetry of copper at insolated glassy carbon-based electrodes: application to the determination of copper in beer. *Analyst*. 124: pp 1053–1057.
- Chen, P.; & McCreery, R. L. (1996). Control of electron transfer kinetics at glassy carbon electrodes by specific surface modification. *American Chemical Society*. 68: pp 3958-3965.
- Clark, R.B. (1992). Marine pollution. Third edition. *University of Newcastle upon Tyne*.: p 172.
- Cobelo G.A.; et al. (2005). Direct simultaneous determination of Cu, Ni and V in seawater using adsorptive cathodic stripping voltammetry with mixed ligands. *Electroanalysis*. 17: pp 906–911.
- Culjak I.; Mlakar M.; & Branica M. (1995). Cathodic stripping voltammetry of the copper–1,10-phenanthroline complex. *Electroanalysis*. 7: pp 64–69.
- Deng P.; et al. (2008). Determination of trace copper by adsorptive voltammetry using a multilayered carbon nanotube modified carbon paste electrode. *Electroanalysis*. 20: pp 1215–1219.
- EChem Market, (2554). *Glassy Carbon Electrode*. Retrieved July 25, 2011, from [http://electrochemistry.co.kr/mall1/m\\_mall\\_detail.php?ps\\_ctid=14010000&ps\\_goid=251](http://electrochemistry.co.kr/mall1/m_mall_detail.php?ps_ctid=14010000&ps_goid=251).
- Economou, A. (2005). Sequential-injection analysis (SIA): a useful tool for on-line sample-handling and pre-treatment. *Anal.Chem.* 24: pp 416-425.
- Economou, A.; Voulgaropoulos, A. (2007). 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*. 71: pp 758-765.
- Eisenberg, M. & Topping, J.J. (1980). Trace metal residues in shellfish from Maryland waters. *J.Environ. Sci. Health*. 19: pp 649-671.

- Ensafi A. A.; Khayamian T.; & Khaloo S. S. (2004). Application of adsorptive cathodic differential pulse stripping method for simultaneous determination of copper and molybdenum using pyrogallol red. *Analytica Chimica Acta*. 505: pp 201–207.
- Fusun OKCU.; et al. (2005). Anodic stripping voltammetric behavior of mercury in chloride medium and its determination at a gold film electrode. *Turk J Chem*. 29: pp 355-366.
- Galeano Diaz T.; et al. (2006). Determination of copper with 5,5-Dimethylcyclohexane-1,2,3-trione-1,2-Dioxime thiosemicarbazone in olive oils by adsorptive stripping voltammetry. *Food Chemistry*. 96: pp 156–162.
- Gholivand M. B.; & Romiani A. A. (2006). Application of adsorptive stripping voltammetry to the simultaneous determination of bismuth and copper in the presence of nuclear fast red. *Analytica Chimica Acta*. 571: pp 99–104.
- Gholivand M. B.; Sohrabi A.; & Abbasai S. (2007). Determination of copper by adsorptive stripping voltammetry in the presence of calcein blue. *Electroanalysis*. 19: pp 319–322.
- Grudpan, K. (2004). Some recent developments on cost-effective flow-based analysis. *Talanta*. 64: pp 1084–1090.
- Guanghan L.; et al. (2004). Determination of copper in food by stripping voltammetry using Cu(II)-[2-(2,3,5-triazolylazo)-5-dimethylaninobenzonic acid] complex. *Food Chemistry*. 84: pp 319–322.
- Hajian R.; & Shams E. (2003). Application of adsorptive stripping voltammetry to the determination of bismuth and copper in the presence of morin. *Analytica Chimica Acta*. 491: pp 63–69.
- Hawley, G.G. (1997). The condensed chemical dictionary. *Van Nostran Reinhold Co. London.*: p 957.

- Hearn, G. M. (1996). *A Guide to Validation in HPLC. R.A. van Iterson Drenthe College Emmen. Holland.*
- Howarth, R.S.; & Stephen. (1978). Copper lethality to rainbow trout in waters of various hardness and pH. *Wat. Res.* 12: pp 455-462.
- Itabashi, H.; Kawamoto, H.; & Kawashima, T. (2001). A novel flow injection technique: All injection analysis. *Anal. Sci.* 17: pp 229-231.
- Jayaratra, H.G.; et al. (1997). Determination of trace mercury (Hg(II)) by anodic stripping voltammetry at a gold electrode. *Bioanalytical Systems, Inc. Lafayette.:* pp 389-391.
- Katarina R. K.; Lenghor N.; & Motomizu S. (2007). On-line Preconcentration method for the determination of trace metals in water sample using a fully automated pretreatment system coupled with ICP-AES. *Analytical Science.* 23: pp 343-350.
- Khaloo S. S.; Ensafi A. A.; & Khayamian T. (2007). Determination of bismuth and copper using adsorptive stripping voltammetry coupled with continuous wavelet transform. *Talanta.* 71: pp 324–332.
- Krishnamachari M.S.; et al. (1997). Kinetics of oxidation of vanadium( IV) by iron( III) - 1, IO-phenanthroline complex: Micellar effect of sodium dodecyl sulphate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 123: pp 103 - 112.
- Kwang, S. Y.; Sang, B. W.; & Jyoung, J.Y. (2003). Trace mercury determination by differential pulse anodic stripping voltammetry using polythiophene-quinoline/glassy carbon modified electrode. *Bull. Korean Chem. Soc.* 24: pp 27-31.
- Latha Ramakrishnan. (2004). Trace detection of mercury using boron-doped diamond electrodes. *Thesis submitted to the College of Engineering and Mineral Resources at West Virginia University.*

- Mahajan R. K.; et al. (2006). Cyclopentanone thiosemicarbazone, a new complexing agent for copper determination in biological samples by adsorptive stripping voltammetry. *Analytical Science*. 22: pp 389–392.
- Manivannan, A.; et al. (2005). Mercury detection at boron doped diamond electrodes using a rotating disk technique. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 577: pp 287–293.
- Manivannan, A.; Seehra, M.S.; & Fujishima, A. (2004). Detection of mercury at the ppb level in solution using boron-doped diamond electrode. *Fuel Processing Technol.* 85: pp 513-519.
- Manivannan, A.; Tryk, D. A.; & Fujishima, A. (1999). Detection of trace lead at boron-doped diamond electrodes by anodic stripping analysis. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2 (9): pp 455-456.
- McNeely, R. F. C.; Dickson; & Riley, J.P. (1978). The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science*. 6: pp 387-408.
- Mount, D.I. (1968). Chronic toxicity of copper to fathead minnows (*Pimephales promelas* Rafinesque). *Mar. Pollut.* 11: pp 93-101.
- Nascimento V. B.; & Gutz I. G. R. (1998). Selective determination of traces of copper by adsorptive accumulation of copper benzotriazolate transient amalgamation and anodic stripping voltammetry. *Electrochimica Acta*. 43: pp 3423–3429.
- NATA Technical Note 17. (1998). Format and content of test methods and procedures for validation and verification of chemical test methods. *National Association of Testing Authorities. Australia.*: pp 1-33.
- Nilesh C. S.; Shivendra V. S.; & Jinesh C.J. (2005). *Sesbania drummondii* cell cultures: ICP-MS determination of the accumulation of Pb and Cu. *Microchemical Journal*. 81: pp 163-169.



- Chuanuwatanakul S.; Dungchai W.; Chailapakul O.; & Motomizu S. (2008). Determination of trace heavy Metals by Sequential Injection - anodic Stripping Voltammetry using Bismuth Film Screen-printed Carbon Electrode. *Analytical Sciences*. 24: pp 589-594.
- Pournaghi A.; & Dastangoo H. (2000). Differential pulse anodic stripping voltammetry of copper in dichloromethane: application to analysis of human hair. *Analytica Chimica Acta*. 405: pp 135–144.
- Quentel F.; & Madec C. (1990). Voltammetric study of the copper-1,10-phenanthroline complex. *Analytica Chimica Acta*. 230: pp 83-90.
- Ronald T. P.; Warren W.B. (1954). Metal-amine coordination compounds. I. Copper (II) complexes. *American Chemical Society*. 76: pp 6215-6219.
- Ruzicka, J.; & Hansen, E.H. (1975). Flow injection analyses : Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. *Analytica Chimica Acta* 78: pp 145-157.
- Ruzicka, J.; Marshall, G.D. (1990). Sequential injection: a new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays. *Analytica Chimica Acta*. 237: pp 329-343.
- Safavi A.; Maleki N.; Shams E.; & Shahbazi H. R. (2002). Determination of copper by adsorptive stripping voltammetry of its complex with adenine. *Electroanalysis* 14: pp 929–934.
- Sayed A. M. M.; Wadie T. A.; & Saad S. M. H. (2003). A novel 1,10-phenanthroline-sensitive membrane sensor for potentiometric determination of Hg(II) and Cu(II)cations. *Anal Bioanal Chem*. 375: pp 1186-1192.
- Sawant V. A.; et al. (2009). Characterization and electrochemical studies of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 2-mercapto-3-substituted-quinazolin-4-one and 1,10-phenanthroline or ethylenediamine as ligands. *Spectrochimica Acta*. Part A 72: pp 663–669.

- Schroeder, H. W. (1982). Sampling and analysis of mercury and its compounds in atmosphere. *Environmental Science & Technology*. 11: pp 394-400.
- Shahryar A.; Hossein K.; & Reza T. (2010). Determination of ultra trace levels of copper in food samples by a highly sensitive adsorptive stripping voltammetric method. *Food Chemistry*. 123: pp 507–512.
- Shyh J. L.; Cheng H. H.; & Chia C.C. (2003). Oxygen reduction in phosphate solution with the Cu(II) complex of 1,10-phenanthroline at glassy carbon electrode. *Materials Chemistry and Physics*. 82: pp 551–556.
- Stein, E. D.; Cohen, Y; & Winer, A.M. (1996). Environmental distribution and transformation of mercury compounds. *Environmental Science & Technology*. 26: pp 1-43.
- Stopford W. (1979). Industrial exposure to mercury. *Biogeochemistry of Mercury*. Amsterdam: Elsevier/North Holland. Pp 367-397.
- Sunderman, F. E. Jr. (1971). Metal Carcinogenesis in experimental animals. *Fed. Toxicol*. 9: pp 105-120.
- Taher M. A.; et al. (2008). Indirect determination of trace copper (II) by adsorptive stripping voltammetry with zincon at carbon paste electrode. *Electroanalysis*. 20: pp 374–378.
- Tayebi L.; et al. (2011). Mercury Content in Edible Part of *Otolithes Ruber* Marketed in Hamedan, Iran. *Engineering and Technology*. 59: pp 1527 – 1529.
- Tran T. N. (2010). Determination of Mercury With On-line Addition of Stannous Chloride Using an Axial ICP-OES. *Agilent Technologies*. SI-01319.
- U.S. EPA. (2007). Organic mercury. *Toxicity and Exposure Assessment for Children's Health*. pp 1-27.
- USGS. (1970). Mercury in the environment. D.C.: U.S. Geological Survey Professional.: 713.

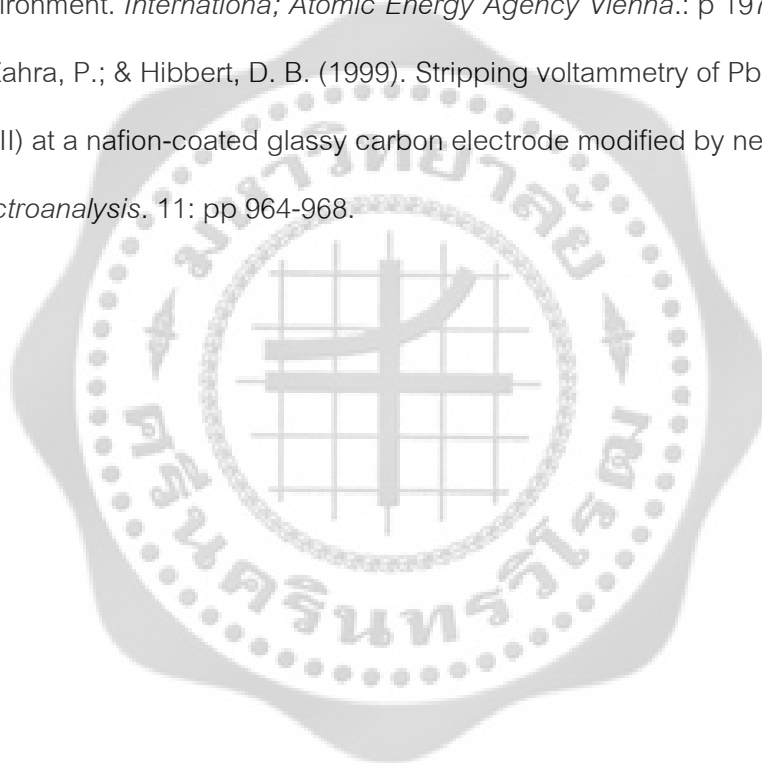
Wang, J. (2000). Analytical Electrochemistry. *Wiley-VCH*, Canada.

\_\_\_\_\_. (1985). Stripping Analysis Principles, Instrumentation, and Applications. *Wiley-VCH*, Canada.

Wensheng, H.; & Shenghui, Z. (2002). Determination of mercury at dithizone-modified glassy carbon electrode by anodic stripping voltammetry. *Analytical Sciences*. 18: pp 187-189.

Winteringham, P.P.W. (1972). Introduction to mercury contamination in man and his Environment. *Internationa; Atomic Energy Agency Vienna*.: p 197.

Zuliang, C.; Zahra, P.; & Hibbert, D. B. (1999). Stripping voltammetry of Pb(II), Cu(II), and Hg(II) at a nafion-coated glassy carbon electrode modified by neutral ionophores. *Electroanalysis*. 11: pp 964-968.





## ตารางแสดงค่า Paired t-test

Degrees of Freedom	ระดับความน่าเชื่อถือ (%)			
	90	95	99	99.9
1	6.31	12.71	63.66	636.62
2	2.92	4.30	9.93	31.60
3	2.35	3.18	5.84	12.92
4	2.13	2.78	4.60	8.61
5	2.02	2.57	4.03	6.87
6	1.94	2.45	3.71	5.96
7	1.89	2.37	3.50	5.41
8	1.86	2.31	3.36	5.04
9	1.83	2.26	3.25	4.78
10	1.81	2.23	3.17	4.59
11	1.80	2.20	3.11	4.44
12	1.78	2.18	3.06	4.32
13	1.77	2.16	3.01	4.22
14	1.76	2.14	2.98	4.14
15	1.75	2.13	2.95	4.07
16	1.75	2.12	2.92	4.02
17	1.74	2.11	2.90	3.97
18	1.73	2.10	2.88	3.92
19	1.73	2.09	2.86	3.88
20	1.72	2.09	2.85	3.85
infinity	1.65	1.96	2.58	3.29

ตารางแสดง Paired t-test ของการวิเคราะห์ทองแดงในตัวอย่างระหว่างวิธีที่พัฒนากับวิธีมาตรฐาน<sup>a</sup>

	วิธีที่พัฒนา	วิธีมาตรฐาน <sup>a</sup>
Mean	18.0633495	18.20885842
Variance	614.6597484	591.6437014
Observations	12	12
Pearson Correlation	0.99550252	
Hypothesized Mean Difference	0	
df	11	
t Stat	0.21217269	
P(T<=t) one-tail	0.417926314	
t Critical one-tail	1.795884819	
P(T<=t) two-tail	0.835852629	
t Critical two-tail	2.20098516	

<sup>a</sup> Inductively Couple Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP – OES)

ตารางแสดง Paired t-test ของการวิเคราะห์ปรอทในตัวอย่างที่เติมปรอทความเข้มข้น 1.0 นาโนกรัม  
ต่อมิลลิลิตรระหว่างวิธีที่พัฒนากับวิธีมาตรฐาน

	วิธีพัฒนา	วิธีมาตรฐาน
Mean	0.852	1.036
Variance	0.01617	0.00938
Observations	5	5
Pearson Correlation	-0.462014746	
Hypothesized Mean Difference	0	
df	4	
t Stat	2.140982766	
P(T<=t) one-tail	0.049489244	
t Critical one-tail	2.131846786	
P(T<=t) two-tail	0.098978489	
t Critical two-tail	2.776445105	

ตารางแสดง Paired t-test ของการวิเคราะห์ปรอทในตัวอย่างที่เติมปรอทความเข้มข้น 5.0 นาโนกรัม  
ต่อมิลลิลิตรระหว่างวิธีที่พัฒนามกับวิธีมาตรฐาน

	วิธีที่พัฒนา	วิธีมาตรฐาน
Mean	4.518	4.736
Variance	0.18947	0.36773
Observations	5	5
Pearson Correlation	0.371422787	
Hypothesized Mean Difference	0	
df	4	
t Stat	0.811177181	
P(T<=t) one-tail	0.231385368	
t Critical one-tail	2.131846786	
P(T<=t) two-tail	0.462770736	
t Critical two-tail	2.776445105	



ตารางแสดง Paired t-test ของการวิเคราะห์ปรอทในตัวอย่างที่เติมปรอทความเข้มข้น 10.0 นาโนกรัม  
ต่อมิลลิลิตรระหว่างวิธีที่พัฒนามกับวิธีมาตรฐาน

	วิธีที่พัฒนา	วิธีมาตรฐาน
Mean	10.278	9.872
Variance	0.13697	0.36617
Observations	5	5
Pearson Correlation	-0.315336037	
Hypothesized Mean Difference	0	
df	4	
t Stat	1.130941158	
P(T<=t) one-tail	0.160646399	
t Critical one-tail	2.131846786	
P(T<=t) two-tail	0.321292798	
t Critical two-tail	2.776445105	

ตารางแสดง Paired t-test ของการวิเคราะห์ปรอทในตัวอย่างที่เติมปรอทความเข้มข้น 30.0 นาโนกรัม  
ต่อมิลลิลิตรระหว่างวิธีที่พัฒนากับวิธีมาตรฐาน

	วิธีที่พัฒนา	วิธีมาตรฐาน
Mean	29.994	30.086
Variance	0.01388	0.04423
Observations	5	5
Pearson Correlation	-0.860870157	
Hypothesized Mean Difference	0	
df	4	
t Stat	0.648048038	
P(T<=t) one-tail	0.276137413	
t Critical one-tail	2.131846786	
P(T<=t) two-tail	0.552274825	
t Critical two-tail	2.776445105	

ตารางแสดงค่าความแม่นยำที่ยอมรับได้

ความเข้มข้นของสารตัวอย่าง	ค่าเฉลี่ยของ % recovery
100%	98-102
10%	98-102
1%	97-103
0.1%	95-105
100 ppm	90-107
10 ppm	80-110
1 ppm	80-110
100 ppb	80-110
10 ppb	60-115
1 ppb	40-120

ตารางแสดงค่าความเที่ยงที่ยอมรับได้

ความเข้มข้นของสารตัวอย่าง	ค่าเฉลี่ยของ % RSD
100%	± 1.3
10%	± 2.7
1%	± 2.8
0.1%	± 3.7
100 ppm	± 5.3
10 ppm	± 7.3
1 ppm	± 11
100 ppb	± 15
10 ppb	± 21
1 ppb	± 30

ที่มา: AOAC manual for Peer Verified Methods program, VA, NOV 1993

ตารางแสดงความเข้มข้นของปริมาณทองแดงในตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณปรอท โดยใช้วิธีที่พัฒนาขึ้นมา (n=3)

ตัวอย่าง	ปริมาณทองแดง	
	(นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)	RSD (%)
น้ำทะเล	4.31 ± 0.52	12.20
ปลาแซลมอน	12.07 ± 1.58	13.13
หมีก	9.28 ± 0.83	8.94
หอย	7.70 ± 0.38	4.98
สาหร่ายทะเล	1.83 ± 0.24	13.11



ประวัติย่อผู้วิจัย

## ประวัติย่อผู้วิจัย

ชื่อ ชื่อสกุล	นายสุดเขต ไชโย
วันเดือนปีเกิด	22 กุมภาพันธ์ 2530
สถานที่เกิด	อ.สามโก้ จ.อ่างทอง
สถานที่อยู่ปัจจุบัน	27 หมู่ที่ 1 ต.มงคลธรรมนิมิต อ.สามโก้ จ.อ่างทอง 14160
ตำแหน่งหน้าที่การงานปัจจุบัน	-
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	-

### ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2547	ชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนศรีประจันต์ “เมธีประมุข”
พ.ศ. 2551	ปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต (วท.บ.) เคมี จากมหาวิทยาลัยราชภัฏสวนสุนันทา
พ.ศ. 2555	ปริญญาโท วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (วท.ม.) เคมี จากมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ