การพัฒนาวิธีการตรวจวัดนิกเกิลด้วยการวิเคราะห์หลายขั้นตอนแบบอัตโนมัติที่ใช้การไหลควบคู่กับการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า

Method Development for Determination of Nickel by Automated Multi-step Flow Analysis Coupled with Electrochemical Detection

โดย

นางสาวปริญญ์ สุวัฒวิตยากร

นางสาวทิฆัมพร พรหมศิริ

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

เรื่อง การพัฒนาวิธีการตรวจวัดนิกเกิลด้วยการวิเคราะห์หลายขั้นตอนแบบอัตโนมัติที่ใช้การไหลควบคู่กับการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า

โดย นางสาวปริญญ์ สุวัฒวิตยากร และ นางสาวทิฆัมพร พรหมศิริ

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

....ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.นาตยา งามโรจนวณิชย์)

....อาจารย์ที่ปรึกษา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุชาดา จูอนุวัฒนกุล)

....กรรมการ

(อาจารย์ ดร.เจนจิรา ปานชมพู)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

....

(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ 21 เดือน พ.ค พ.ศ. 2557

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ☑ ดีมาก ☐ ดี ☐ พอใช้

ชื่อโครงการ การพัฒนาวิธีการตรวจวัดนิกเกิลด้วยการวิเคราะห์หลายขั้นตอนแบบอัตโนมัติที่ใช้ การไหลควบคู่กับการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า

ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวปริญญ์ สุวัฒวิตยากร เลขประจำตัว 5433108423

นางสาวทิฆัมพร พรหมศิริ เลขประจำตัว 5433093623

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุชาดา จูอนุวัฒนกุล

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2557

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาวิธีตรวจวัดปริมาณนิกเกิล(II) ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี ได้แก่ ไซคลิกโวลแทมเมตรี และสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ร่วมกับเทคนิคซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน ซึ่งเป็นระบบการไหลอัตโนมัติ และใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยในขั้นแรกได้ศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณของนิกเกิล(II) โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ทำปฏิกิริยากับนิกเกิล(II) เกิดเป็นนิกเกิลไฮดรอกไซด์ ($Ni(OH)_2$) จากนั้นให้ศักย์ไฟฟ้าเพื่อทำให้นิกเกิลไฮดรอกไซด์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกลายเป็นนิกเกิลออกซีไฮดรอกไซด์ (NiOOH) ซึ่งสามารถตรวจวัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าได้ จากการทดลองพบว่า วิธีนี้ไม่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณนิกเกิล(II) เนื่องจากสารเชิงซ้อนของนิกเกิลไฮดรอกไซด์ที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นวุ้นติดอยู่บนขั้วไฟฟ้าใช้งาน และเมื่อศึกษาการล้างขั้วไฟฟ้าใช้งานด้วยวิธีต่าง ๆ พบว่า ขั้วไฟฟ้าใช้งานไม่สามารถล้างออกได้โดยการล้างเพียงครั้งเดียว มีผลทำให้ความสามารถในการวัดซ้ำได้ต่ำ ดังนั้นจึงได้ศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณของนิกเกิล(II) โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ร่วมกับเทคนิคซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน และใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยลดขั้นตอนการเกิดนิกเกิลไฮดรอกไซด์ พบว่ามีความสามารถในการทำซ้ำได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับการศึกษาในครั้งแรก และผู้วิจัยได้ทดลองหาภาวะที่เหมาะสม ได้แก่ ศักย์ไฟฟ้าตกสะสม ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เมื่อสร้างกราฟเทียบมาตรฐานพบว่าความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณกระแสไฟฟ้ากับความเข้มข้นของนิกเกิล(II) เป็นเส้นตรงในช่วง 0.1-1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีความชันเป็น 3.9137 µA L/mg และมี R^2 เท่ากับ 0.9778

คำสำคัญ : นิกเกิล(II), ซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน, สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี, สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี

Title Method Development for Determination of Nickel by Automated Multi-step Flow Analysis Coupled with Electrochemical Detection

Student name (s) Miss Parin Suwatvitayakorn ID 5433108423

Miss Thikhamphon Promsiri ID 5433093623

Advisor Assistant Prof. Dr. Suchada Chuanuwatanakul

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic year 2014

Abstract

This research project has developed the method for the determination of nickel(II) by voltammetric techniques such as cyclic voltammetry and square wave anodic stripping voltammetry coupled with sequential injection analysis, which is an automated flow system, using a screen-printed carbon electrode as a working electrode. Firstly, nickel(II) was determined by the reaction between nickel(II) and sodium hydroxide that produced nickel(II) hydroxide ($Ni(OH)_2$). After that, the potential was applied to oxidize nickel(II) hydroxide to be nickel(III) oxyhydroxide (NiOOH). This process can be measured by electrochemical detection. However, from the results, this method was not suitable for determination of nickel(II) because the nickel(II) hydroxide complex formed on the working electrode could not be removed from the electrode surface by any cleaning methods. The repeatability of this method was hence not good. Therefore, another method for determination of nickel(II) by sequential injection-square wave anodic stripping voltammetry using a screen-printed carbon electrode was investigated by performing without the step of nickel(II) hydroxide forming. As the results, the repeatability of this method was better than the previous one. The detection condition such as a deposition potential, a type of supporting electrolyte solution and a concentration of supporting electrolyte solution were optimized. The relationship between the obtained peak currents and the nickel(II) concentrations was linear in the range of 0.1-1.0 mg/L with the slope of 3.9137 µA L/mg and R^2 of 0.9778.

Keywords: Nickel(II), Sequential injection, Square wave voltammetry, Square wave anodic stripping voltammetry

กิตติกรรมประกาศ

รายงานฉบับนี้จะไม่สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีหากไม่ได้รับความกรุณาอย่างสูงจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุชาดา จูอนุวัฒนกุล อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำ กำลังใจที่ดีเยี่ยม ตลอดจนให้คำปรึกษา การดูแลเอาใจใส่ และสละเวลาช่วยเหลือในด้านต่าง ๆ อย่างดียิ่ง ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.นาตยา งามโรจนวณิชย์ และอาจารย์ ดร.เจนจิรา ปานชมพู ที่ให้ความกรุณาประเมินและตรวจทานเล่มรายงานโครงการ รวมถึงเป็นคณะกรรมการประเมินโครงการในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ ดร.เอกสิทธิ์ ปั้นรัตน์ ที่แนะนำและให้ความรู้เกี่ยวกับการใช้เครื่องมือในห้องปฏิบัติการ ให้ความรู้เกี่ยวกับเทคนิค วิธีการทำงานวิจัยในครั้งนี้ ตลอดจนให้คำแนะนำในการแก้ไขปัญหา และดูแลเอาใจใส่ระหว่างการดำเนินโครงการ ขอขอบคุณสมาชิกในหน่วยปฏิบัติการวิจัยเชิงเคมีไฟฟ้าและแสง (Electrochemistry and Optical Spectroscopy Research Unit) ที่ช่วยให้คำแนะนำต่าง ๆ และเอื้อเฟื้ออุปกรณ์และสารเคมีในการดำเนินโครงการ

ขอขอบคุณ โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่สนับสนุนทุนวิจัยในการดำเนินโครงการครั้งนี้

ขอขอบพระคุณคุณพ่อ คุณแม่ ที่คอยสนับสนุนและให้กำลังใจตลอดระยะเวลาดำเนินโครงการ รวมถึงเพื่อน ๆ พี่ ๆ และคณาจารย์ภาควิชาเคมี ที่คอยช่วยเหลือและให้คำแนะนำ ตลอดจนถ่ายทอดวิชาความรู้ต่าง ๆ ให้ผู้วิจัยสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้ในชีวิต ผู้วิจัยขอระลึกในความกรุณาของบุคคลที่ได้กล่าวมาข้างต้น และบุคคลที่ไม่ได้เอ่ยนามไว้ ณ ที่นี้ด้วย

ผู้วิจัย

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย ... ค

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ... ง

กิตติกรรมประกาศ ... จ

สารบัญ ... ฉ

สารบัญตาราง ... ญ

สารบัญรูปภาพ ... ฎ

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ ... ด

บทที่ 1 บทนำ ... 1

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจของโครงการ ... 1

1.2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ... 3

บทที่ 2 ทฤษฎี ... 5

2.1 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า ... 5

2.2 โวลแทมเมตรี ... 6

2.3 สทริปปิงโวลแทมเมตรี ... 6

2.4 ไซคลิกโวลแทมเมตรี ... 8

2.5 ขั้วไฟฟ้า ... 9

2.6 ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ... 10

2.7 ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ... 10

2.8 การวิเคราะห์แบบโฟลว์อินเจ็กชัน ... 11

2.9 การวิเคราะห์แบบซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน ... 12

บทที่ 3 การทดลอง ... 14

3.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง ... 14

3.2 สารเคมี ... 14

3.3 การเตรียมสารละลาย ... 14

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หน้า

3.3.1 สารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ความเข้มข้น 0.6 โมลาร์ 14
3.3.2 สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ 15
3.3.3 สารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 1 โมลาร์ 15
3.3.4 สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร 15
3.3.5 สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) ความเข้มข้นต่าง ๆ 15
3.4 การสร้างขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน 16
3.4.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ 16
3.4.2 สารเคมี 16
3.4.3 การพิมพ์สกรีนขั้วไฟฟ้า 16
3.5 การเตรียมเซลล์ 16
3.5.1 การเตรียมโฟลว์เซลล์สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี 16
3.5.2 การจัดการเครื่องมือสำหรับการววิเคราะห์ด้วยเทคนิคซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน 18
3.6 การให้ศักย์ไฟฟ้าและการวัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าโดยเทคนิคโวลแทมเมตรี 19
3.7 การศึกษาสัญญาณของโวลแทมโมแกรมที่เกิดขึ้น 22
3.7.1 การศึกษาสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ให้ค่ากระแสไฟฟ้าได้ 22
3.7.2 การศึกษาสัญญาณสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ให้ค่ากระแสไฟฟ้าได้ 22
3.8 การศึกษาการล้างขั้วไฟฟ้าใช้งานคาร์บอนพิมพ์สกรีนเพื่อให้สามารถตรวจวัดซ้ำได้ 22
3.8.1 การศึกษาปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในการล้างขั้วไฟฟ้า 22
3.8.2 การศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นตอนการล้างขั้วไฟฟ้า 23
3.8.3 การทดสอบการล้างขั้วไฟฟ้าโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกสลับกับเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ 23
3.8.4 การศึกษาระดับความเข้มข้นของสารละลายนิกเกิล(II) ที่ให้โวลแทมโมแกรมได้ชัดเจน 23
3.8.5 การศึกษาการดัดแปรขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนด้วยฟิล์มบิสมัท 23
3.9 การศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์นิกเกิล(II) ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิง-โวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานคาร์บอนพิมพ์สกรีน 24

หน้า

3.9.1 การศึกษาสัญญาณของโวลแทมโมแกรมที่เกิดขึ้น 25

3.9.2 การศึกษาศักย์ไฟฟ้าตกสะสม (Deposition potential) ที่เหมาะสม 25

3.9.3 การศึกษาการดัดแปรขั้วคาร์บอนพิมพ์สกรีนด้วยฟิล์มบิสมัต 26

3.9.4 การศึกษาชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม 26

3.9.5 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ที่เหมาะสม 26

3.10 การสร้างกราฟเทียบมาตรฐาน (calibration curve) 26

บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง 27

4.1 การศึกษาสัญญาณของโวลแทมโมแกรมที่เกิดขึ้น 27

4.1.1 การศึกษาสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ให้ค่ากระแสไฟฟ้าได้ 27

4.1.2 การศึกษาสัญญาณสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ให้ค่ากระแสไฟฟ้าได้ 28

4.2 การศึกษาการล้างขั้วไฟฟ้าใช้งานคาร์บอนพิมพ์สกรีนเพื่อให้สามารถตรวจวัดซ้ำได้ 29

4.2.1 การศึกษาปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในการล้างขั้วไฟฟ้า 29

4.3 การศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นตอนการล้างขั้วไฟฟ้าใช้งาน 31

4.4 การทดสอบการล้างขั้วไฟฟ้าโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกสลับกับเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ 36

4.5 การศึกษาระดับความเข้มข้นของนิกเกิล(II) ที่ให้โวลแทมโมแกรมได้ชัดเจน 37

4.6 การศึกษาการดัดแปรขั้วไฟฟ้าคาร์พิมพ์สกรีนด้วยฟิล์มบิสมัท 39

4.7 การศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์นิกเกิล(II) ด้วยซีเควิ้นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานคาร์บอนพิมพ์สกรีน 40

4.7.1 การศึกษาสัญญาณของโวลแทมโมแกรมที่เกิดขึ้น 41

4.7.2 การศึกษาศักย์ไฟฟ้าตกสะสม (Deposition potential) ที่เหมาะสม 41

4.7.3 การศึกษาสัญญาณกระแสไฟฟ้าเมื่อดัดแปรขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนด้วยฟิล์มบิสมัท 45

4.7.4 การศึกษาชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม 47

4.7.5 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ที่เหมาะสม 49

4.8 การสร้างกราฟเทียบมาตรฐาน (calibration curve) 51

หน้า

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง......55
เอกสารอ้างอิง......57
ประวัติผู้วิจัย......58

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ 15

ตารางที่ 3.2 พารามิเตอร์ในการวัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าโดยใช้ไซคลิกโวลแทมเมตรี 19

ตารางที่ 3.3 พารามิเตอร์ในการวัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าโดยใช้สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี 20

ตารางที่ 3.4 ลำดับขั้น (Step sequence) สำหรับการหาปริมาณ Ni(II) ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรี (sequential injection analysis-cyclic voltammetry, SIA-CV) 20

ตารางที่ 3.5 ลำดับขั้น (Step sequence) สำหรับการหาปริมาณ Ni(II) ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (sequential injection analysis-square wave voltammetry, SIA-SWV) 21

ตารางที่ 3.6 ลำดับขั้น (Step sequence) สำหรับการหาปริมาณนิกเกิล(II) ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (sequential injection analysis-square wave anodic stripping voltammetry, SIA-SWASV) 25

ตารางที่ 4.1 ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าตกสะสม (deposition potential) ต่าง ๆ กัน 44

ตารางที่ 4.2 ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้นต่าง ๆ 50

ตารางที่ 4.3 ความสูงของพีนิกเกิล(II) จากโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) ที่ความเข้มข้น 0.1–5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานคาร์บอนพิมพ์สกรีนที่ภาวะเหมาะสม 51

ตารางที่ 4.4 ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) ที่ความเข้มข้น 0.1–1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานคาร์บอนพิมพ์สกรีน ที่ภาวะเหมาะสม 53

ตารางที่ 5.1 ภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์นิกเกิล(II) ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน 55

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นด้วยวิธีสทริปปิงโวลแทมเมตรี (stripping voltammetry) 7
รูปที่ 2.2 โวลแทมโมแกรมที่ได้จากวิธีสทริปปิงโวลแทมเมตรี 7
รูปที่ 2.3 รูปแบบของศักย์ไฟฟ้าที่ให้ในไซคลิกโวลแทมเมตรี 8
รูปที่ 2.4 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม 9
รูปที่ 2.5 โครงสร้างของคาร์บอนลักษณะต่าง ๆ 11
รูปที่ 2.6 ระบบการวิเคราะห์แบบโฟลว์อินเจ็กชัน (flow injection analysis, FIA) 12
รูปที่ 2.7 ระบบการวิเคราะห์แบบซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน (sequential injection analysis, SIA) 13
รูปที่ 3.1 (ก) อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมโฟลว์เซลล์สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี 17
รูปที่ 3.1 (ข) ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน (Screen-printed carbon electrode, SPCE) 17
รูปที่ 3.1 (ค) ขั้วไฟฟ้าทั้งสามชนิดที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี 17
รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการประกอบโฟลว์เซลล์ 18
รูปที่ 3.3 แผนภาพระบบการวิเคราะห์ซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน (sequential injection analysis, SIA) 18
รูปที่ 3.4 การเชื่อมต่อขั้วไฟฟ้าทั้งสามชนิดกับเครื่อง Potentiostat 19
รูปที่ 4.1 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน 27
รูปที่ 4.2 ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ซ้ำ 20 ครั้ง 28
รูปที่ 4.3 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน และสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ หรือสารละลายแบลงก์ 29
รูปที่ 4.4(ก) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน แล้วล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร และไซคลิกโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายแบลงก์ 30

หน้า

รูปที่ 4.4(ข) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน แล้วล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 5.0 มิลลิลิตร และไซคลิกโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายแบลงก์ 30

รูปที่ 4.4(ค) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน แล้วล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 7.5 มิลลิลิตร และไซคลิกโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายแบลงก์ 31

รูปที่ 4.5(ก) สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ (2^{nd} analysis) แล้วล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกพร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +0.8 โวลต์ และสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายแบลงก์ 32

รูปที่ 4.5(ข) สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ แล้วล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกพร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +1.0 โวลต์ และสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายแบลงก์........ 32

รูปที่ 4.5(ค) สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ แล้วล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกพร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +1.5 โวลต์ และสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายแบลงก์........ 33

รูปที่ 4.5(ง) สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ แล้วล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกพร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +2.0 โวลต์ และสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายแบลงก์........ 33

รูปที่ 4.5(จ) สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ แล้วล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกพร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +2.5 โวลต์ และสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายแบลงก์........ 34

รูปที่ 4.5(ฉ) สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ แล้วล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกพร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +3.0 โวลต์ และสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายแบลงก์........ 34

หน้า

รูปที่ 4.6(ก) ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก พร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +2.0 โวลต์ จากการทดลองซ้ำ 20 ครั้ง ได้ค่าเฉลี่ย 0.401 ไมโครแอมแปร์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) 0.066 ไมโครแอมแปร์ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 16.4% 35

รูปที่ 4.6(ข) ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก พร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +2.5 โวลต์ จากการทดลองซ้ำ 20 ครั้ง ได้ค่าเฉลี่ย 0.596 ไมโครแอมแปร์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) 0.120 ไมโครแอมแปร์ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 20.1% 36

รูปที่ 4.7 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี และล้างขั้วไฟฟ้าโดยฉีดสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ กับสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 1 โมลาร์ อย่างละ 500 ไมโครลิตร สลับกัน 37

รูปที่ 4.8(ก) ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก พร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +2.0 V ได้ค่าเฉลี่ย 0.374 ไมโครแอมแปร์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) 0.122 ไมโครแอมแปร์ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 32.7% 38

รูปที่ 4.8(ข) ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก พร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +2.0 V ได้ค่าเฉลี่ย 0.400 ไมโครแอมแปร์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) 0.066 ไมโครแอมแปร์ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 16.4% 38

หน้า

รูปที่ 4.8(ค) ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก พร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +2.0 V ได้ค่าเฉลี่ย 2.420 ไมโครแอมแปร์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) 0.955 ไมโครแอมแปร์ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 39.5% 39

รูปที่ 4.9 ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยฟิล์มบิสมัท ได้ค่าเฉลี่ย 0.211 ไมโครแอมแปร์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) 0.062 ไมโครแอมแปร์ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 29.4% 40

รูปที่ 4.10 สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน........ 41

รูปที่ 4.11(ก) สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน เมื่อใช้ศักย์ไฟฟ้าตกสะสม –1.5 โวลต์ 42

รูปที่ 4.11(ข) สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน เมื่อใช้ศักย์ไฟฟ้าตกสะสม –1.4 โวลต์ 42

รูปที่ 4.12(ก) ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน และใช้ศักย์ไฟฟ้าตกสะสม –1.5 โวลต์ ได้ค่าเฉลี่ย 2.248 ไมโครแอมแปร์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) 0.403 ไมโครแอมแปร์ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 17.9% 43

หน้า

รูปที่ 4.12(ข) ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน และใช้ศักย์ไฟฟ้าตกสะสม –1.4 โวลต์ ได้ค่าเฉลี่ย 2.284 ไมโครแอมแปร์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) 0.195 ไมโครแอมแปร์ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 8.55% 43

รูปที่ 4.13 ผลของศักย์ไฟฟ้าตกสะสม (deposition potential) ต่อความสูงของพีกนิกเกิล(II) ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ศักย์ไฟฟ้าตกสะสม (deposition potential) ต่าง ๆ 45

รูปที่ 4.14(ก) สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนที่ไม่ได้ดัดแปร 45

รูปที่ 4.14(ข) สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยฟิล์มบิสมัท 46

รูปที่ 4.14(ค) สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน เปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยฟิล์มบิสมัท 46

รูปที่ 4.15(ก) สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) 1 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน...... 47

รูปที่ 4.15(ข) สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) เข้มข้น 1 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน...... 48

รูปที่ 4.15(ค) สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายกรดไนทริก (HNO_3) เข้มข้น 1 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน...... 48

หน้า

รูปที่ 4.15(ง) สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เข้มข้น 1 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน.. 49

รูปที่ 4.16 ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ... 50

รูปที่ 4.17 กราฟเทียบมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณนิกเกิล(II) ในช่วงความเข้มข้น 0.1-5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ที่ภาวะเหมาะสม 52

รูปที่ 4.18 แนวโน้มความเป็นเส้นตรงสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณนิกเกิล(II) ในช่วงความเข้มข้น 0.1-1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ที่ภาวะเหมาะสม 52

รูปที่ 4.19 กราฟเทียบมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณนิกเกิล(II) ในช่วงความเข้มข้น 0.1-1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ที่ภาวะเหมาะสม 54

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

Ag/AgCl	ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอดไรด์ (Silver/Silver Chloride electrode)
CE	ขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter Electrode)
CV	ไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry)
FIA	การวิเคราะห์แบบโฟลว์อินเจ็กชัน (Flow Injection Analysis)
g/cm^3	กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
g/mol	กรัมต่อโมล
Hz	เฮิรตซ์ (Hertz)
M	โมลาร์ (Molar)
MW	มวลโมเลกุล (Molecular Weight)
mg/L	มิลลิกรัมต่อลิตร
mV	มิลลิโวลต์ (Millivolt)
ppm	หนึ่งส่วนในล้านส่วน (part per million)
PVC	แผ่นพลาสติกพอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinylchloride)
RE	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference Electrode)
RSD	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative Standard Deviation)
S	วินาที (Second)
SCE	ขั้วไฟฟ้าคาโลเมลอิ่มตัว (Saturated Calomel Electrode)
SD	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard Deviation)
SIA	การวิเคราะห์แบบซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน (Sequential Injection Analysis)
SIA-CV	ซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรี (Sequential Injection Analysis-Cyclic Voltammetry)
SIA-SWV	ซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (Sequential Injection Analysis-Square Wave Voltammetry)
SPCE	ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน (Screen-Printed Carbon Electrode)
WE	ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working Electrode)
V	โวลต์ (Volt)
$V\ s^{-1}$	โวลต์ต่อวินาที

μA	ไมโครแอมป์ (Microampere)
μL	ไมโครลิตร (Microliter)
μL/s	ไมโครลิตรต่อวินาที

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจของโครงการ

สภาพสังคมในปัจจุบันส่งผลให้การดำเนินชีวิตของผู้คนในสังคมเปลี่ยนไป การดำเนินชีวิตที่เต็มไปด้วยความเร่งรีบ รวมถึงสภาพอากาศที่เปลี่ยนแปลงไปทำให้เกิดปัจจัยเสี่ยงทางด้านสุขภาพมากขึ้น โดยปัญหาสุขภาพนั้นอาจเกิดจากการรับประทานอาหารที่ไม่ถูกสุขลักษณะ ความไม่ใส่ใจในคุณค่าทางสารอาหารหรือความปลอดภัยของอาหาร โดยเฉพาะอย่างยิ่งอาหารที่ขายริมทาง ซึ่งอาจมีการปนเปื้อนของสารพิษที่ตกค้างอยู่ในวัตถุดิบและภาชนะบรรจุ เช่น ยาปราบศัตรูพืช สารเคมีจากบรรจุภัณฑ์ โลหะหนักที่ปนเปื้อนจากแหล่งน้ำ เป็นต้น

การปนเปื้อนของโลหะหนักในอาหารและน้ำดื่มเกิดจากกระบวนการผลิต ตัวอย่างเช่น การใช้ยาฆ่าแมลงที่มีองค์ประกอบของโลหะหนักในการเกษตร ส่งผลให้เกิดการตกค้างของโลหะหนักในดินหรือในแหล่งน้ำ ทำให้โลหะหนักสะสมและถ่ายทอดในห่วงโซ่อาหาร หากตกค้างในดิน พืชผลทางการเกษตรก็จะได้รับสารพิษเหล่านั้น หากตกค้างในแหล่งน้ำ สัตว์น้ำก็จะได้รับสารพิษเหล่านั้น และสารพิษเหล่านั้นก็จะถูกถ่ายทอดไปยังผู้บริโภคลำดับถัดไปในห่วงโซ่อาหาร นอกจากนี้ ยังมีการใช้โลหะหนักในอุตสาหกรรมหลายชนิด เช่น อุตสาหกรรมปิโตรเคมี อุตสาหกรรมการผลิตพลาสติกและยาง อุตสาหกรรมชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ และอุตสาหกรรมการผลิต เคลือบ หรือชุบโลหะ เป็นต้น กระบวนการผลิตเหล่านั้นมักก่อให้เกิดของเสียที่มีโลหะหนักปนเปื้อน หากบริเวณโรงงานใดที่ขาดแผนการป้องกันหรือแผนรับมือทางด้านสิ่งแวดล้อม ของเสียที่เกิดขึ้นจะถูกนำไปกำจัดอย่างผิดวิธี เช่น ลักลอบทิ้งของเสียลงในดินหรือแหล่งน้ำ เป็นต้น ซึ่งการกระทำเหล่านี้ทำให้เกิดการสะสมของโลหะหนักในสิ่งแวดล้อม และเมื่อมีการสะสมในปริมาณมาก ๆ สิ่งแวดล้อมโดยรอบก็จะเสียหาย ส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตทั้งทางตรงและทางอ้อม ทั้งนี้ โลหะหนักสามารถเข้าสู่ร่างกายได้ผ่านทางระบบทางเดินอาหาร ระบบหายใจ ระบบผิวหนัง เป็นต้น

นิกเกิล (Nickel, Ni) เป็นโลหะหนักชนิดหนึ่งที่นำมาใช้ในอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย ในธรรมชาติ นิกเกิลเป็นโลหะที่มักอยู่ในรูปของซัลไฟด์ โดยปะปนมากับโลหะชนิดอื่น เช่น ทองแดง โคบอลต์ และแร่โลหะมีค่าในกลุ่มแพลทินัม นิกเกิลผลิตได้จากกระบวนการสกัดแร่นิกเกิล เรียกว่า Mond's Process ซึ่งจากกระบวนการนี้จะได้สารประกอบนิกเกิลคาร์บอนิล ($Ni(CO)_4$) เมื่อเป็นโลหะบริสุทธิ์แล้วจะมีสมบัติต้านทานการกัดกร่อนสูง มีความเหนียวและอ่อนตัวสูง สามารถนำมาใช้ขึ้นรูปในอุณหภูมิต่ำได้ นอกจากนั้น นิกเกิลยังสามารถหลอมรวมกับโลหะอื่นได้ง่าย นิกเกิลจึงถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมหลากหลายประเภท เช่น การผลิตสเตนเลสสตีลและอัลลอยด์กันสนิม การผลิตเหรียญกษาปณ์ การผลิตถ่านไฟฉายและแบตเตอรี่รถยนต์ การชุบโลหะเพื่อป้องกันการเกิดสนิม การผลิตอุปกรณ์ไฟฟ้าต่าง ๆ รวมถึง การนำนิกเกิลมาผสมกับทองแดงเพื่อป้องกันการผุกร่อน นอกจากนั้นยังมีการใช้นิกเกิลในรูปเหล็กกล้าไร้สนิมในการก่อสร้างอาคาร หรือทำอุปกรณ์ประดับอาคาร เพราะนอกจากนิกเกิลจะมีความต้านทานการกัดกร่อนและแข็งแรงแล้ว นิกเกิลยังมีความสวยงามอีกด้วย จะเห็นได้ว่า โลหะนิกเกิลถูกนำมาใช้

ประโยชน์มากมาย อย่างไรก็ดี หากผู้ใช้ขาดความรับผิดชอบก็อาจก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและสุขภาพได้ นิกเกิลสามารถเข้าสู่ร่างกายได้โดยผ่านทางการหายใจ ทางอาหาร และการสัมผัส [1] แต่ภาวะความเป็นพิษมักเกิดจากการหายใจเป็นหลัก การดูดซึมของนิกเกิลเข้าสู่ร่างกายนั้นเกิดจากสมบัติการละลายน้ำของนิกเกิล โดยสารประกอบนิกเกิลคาร์บอนิลเป็นสารประกอบที่ละลายน้ำได้ง่าย จึงทำให้ถูกดูดซึมเข้าสู่ร่างกายได้ดี และก่อให้เกิดอันตรายจากนิกเกิลได้ อันตรายของนิกเกิลได้แก่

1) ภาวะความเป็นพิษของนิกเกิลจากการหายใจทำให้เกิดอาการไอ เจ็บหน้าอก ปวดศีรษะ หายใจลำบาก ซึ่งต่อมาอาจทำให้เกิดภาวะปอดอักเสบเฉียบพลัน และทำให้เสียชีวิตจากการหายใจล้มเหลวในที่สุด
2) การสัมผัสนิกเกิลทางผิวหนัง เช่น การสวมใส่เครื่องประดับซึ่งมีโลหะนิกเกิลเป็นส่วนประกอบ จะเกิดอาการแพ้ได้
3) การดื่มน้ำที่มีการปนเปื้อนนิกเกิลในปริมาณมากจะทำให้เกิดอาการคลื่นไส้ อาเจียน ปวดมวนท้อง และท้องเสีย โดยองค์การอนามัยโลกได้กำหนดค่าคุณภาพมาตรฐานน้ำดื่มให้มีปริมาณนิกเกิลไม่เกิน 0.02 มิลลิกรัมต่อลิตร และตามประกาศกรมควบคุมมลพิษ กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อมได้กำหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรมให้มีปริมาณนิกเกิลไม่เกิน 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร

เนื่องจากนิกเกิลเป็นโลหะที่ก่อให้เกิดปัญหาทางด้านสุขภาพและเป็นอันตรายหากมีปริมาณที่มากเกินไป จึงต้องมีการตรวจวัดปริมาณนิกเกิล ในปัจจุบัน วิธีที่ใช้ในการตรวจวัดาปริมาณนิกเกิลนั้นมีหลายวิธี ได้แก่ อินดักทิฟลีคัปเปิลพลาสมา-แมสสเปกโทรเมตรี (inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS) อะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรสโกปี (atomic absorption spectroscopy, AAS) และวิธีทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical method)

วิธีทางเคมีไฟฟ้าเป็นวิธีหนึ่งที่นิยมใช้ในการตรวจวัดกันอย่างแพร่หลาย โดยเทคนิคแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (anodic stripping voltammetry, ASV) [2] ถือเป็นเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่นิยมใช้ตรวจวัดโลหะ เนื่องจากให้ผลที่แม่น รวดเร็ว มีขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำ จึงสามารถตรวจวัดได้ในระดับความเข้มข้นต่ำ ให้ช่วงความเป็นเส้นตรงที่กว้าง รวมทั้งเครื่องมือที่ใช้มีราคาไม่แพง มีขนาดเล็ก สามารถใช้ในการตรวจวัดนอกสถานที่ได้เมื่อเทียบกับวิธีอื่น ๆ นอกจากนี้เทคนิค ASV นั้นยังเหมาะสมสำหรับการทำเป็นระบบอัตโนมัติอีกด้วย

การนำเทคนิค ASV มาใช้งานร่วมกับระบบการไหล (flow system) มีข้อดีหลายประการ ได้แก่ เพิ่มความสะดวกรวดเร็วในการตรวจวัด ลดการสัมผัสสารพิษของผู้ทดลอง ลดความเสี่ยงในการปนเปื้อนของสาร รวมถึงมีความแม่นและความเที่ยงในการตรวจวัดมากขึ้น

ระบบการวิเคราะห์โฟลว์อินเจ็กชัน (flow injection analysis, FIA) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์หาปริมาณโดยการฉีดสารตัวอย่างปริมาณน้อย ๆ ในระดับไมโครลิตรเข้าสู่กระแสตัวพา เช่น รีเอเจนต์ สารละลายบัฟเฟอร์ หรือตัวทำละลาย สารตัวพาจะไหลอย่างต่อเนื่องในท่อที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็ก โดยที่อัตราการไหลจะต้องเหมาะสมและคงที่ จากนั้นสารตัวอย่างกับรีเอเจนต์จะทำปฏิกิริยาเคมีที่ mixing reactor และไหลเข้าสู่ flow through cell ของเครื่องตรวจวัดชนิดต่าง ๆ ซึ่งเทคนิค

นี้นิยมใช้ในการวิเคราะห์หลายสาขา เนื่องจากให้ความแม่นและความเที่ยงสูง ประหยัดต้นทุน และนำมาทำเป็นระบบอัตโนมัติได้ง่าย

เทคนิคการวิเคราะห์ซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน (sequential injection analysis, SIA) เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการไหล โดย SIA มีสมบัติเด่นที่เพิ่มเติมจาก FIA เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของระบบคือ มีการไหลในสองทิศทางที่ไม่ต่อเนื่องกัน (bi-direction discontinuous flow) การใช้เทคนิคนี้สามารถทำให้เป็นระบบอัตโนมัติควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ จึงช่วยให้การปฏิบัติงานง่ายขึ้น การใช้ระบบอัตโนมัตินี้จะทำให้สารที่เข้าทำปฏิกิริยามีปริมาณคงที่ การวิเคราะห์จึงมีความแม่นและความเที่ยงสูง นอกจากนี้ SIA ยังสามารถใช้ในการขนถ่ายสารสำหรับการวิเคราะห์ที่ต้องทำหลายขั้นตอน ข้อดีของเทคนิค SIA คือ ความสะดวกรวดเร็ว เครื่องมือมีขนาดเล็ก ประหยัดสารเคมี จึงมีการใช้เทคนิค SIA อย่างแพร่หลาย

งานวิจัยนี้จะพัฒนาวิธีตรวจวัดปริมาณนิกเกิลด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน (screen-printed carbon electrode) ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าที่สามารถเตรียมได้ง่าย มีราคาถูก โดยนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) เพื่อพัฒนาประสิทธิภาพการตรวจวัดปริมาณนิกเกิลให้มีความรวดเร็ว มีสภาพไว ความแม่น และความเที่ยงสูง

1.2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 2008 A. Crew และคณะ [3] ได้รายงานการตรวจวัดสังกะสีในเหงื่อของมนุษย์โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนควบคู่กับแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยการตกสะสม (deposition) ของสังกะสีที่ศักย์ไฟฟ้า –1.6 V เป็นเวลา 60 วินาที แล้วตรวจวัดด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี (differential pulse voltammetry) พบว่า ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณไฟฟ้ากับความเข้มข้นของโลหะเป็นเส้นตรงในช่วง 0.01–5 µM และมีขีดจำกัดการตรวจวัดเท่ากับ 6.67×10^{-3} µM และเมื่อนำมาตรวจวัดหาปริมาณสังกะสีในกลุ่มอาสาสมัครจำนวน 10 คน พบว่าความเข้มข้นของสังกะสีที่วัดได้อยู่ในช่วงความเป็นเส้นตรง วิธีการตรวจวัดนี้มีความเที่ยงและสามารถใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนทดแทนการใช้ขั้วไฟฟ้าปรอทซึ่งทำลายสิ่งแวดล้อมได้

ในปี ค.ศ. 2011 Uthaitip Injang และคณะ [4] ได้ทดลองตรวจวัดปริมาณโลหะหนักในสมุนไพรโดยใช้แอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีร่วมกับซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนนาโนทิวบ์พิมพ์สกรีน พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณไฟฟ้ากับความเข้มข้นของโลหะเป็นเส้นตรงในช่วง 2–100 µg L^{-1} สำหรับตะกั่วและแคดเมียม และ 12–100 µg/L สำหรับสังกะสี และมีขีดจำกัดการตรวจวัด ($S_{bl}/S = 3$) เท่ากับ 0.2, 0.8 และ 11 µg L^{-1} สำหรับตะกั่ว แคดเมียม และสังกะสีตามลำดับ วิธีนี้สามารถตรวจวัดปริมาณโลหะหนักในสมุนไพรได้ ให้ผลที่เที่ยง และการนำระบบอัตโนมัติมาใช้ทำให้ประหยัดค่าใช้จ่ายได้

ในปี ค.ศ. 2012 S. Neodo และคณะ [5] ได้รายงานการวิเคราะห์นิกเกิลด้วยดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอโนดิกโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าโบรอนโดปไดมอนด์เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์นิกเกิลได้ในสภาวะที่

เป็นกรด โดยการตรวจวัดสามารถทำได้ในช่วง pH 8–4 ขีดจำกัดการตรวจวัดมีค่า 26.1 μM งานวิจัยนี้เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่ใช้ขั้วไฟฟ้าโบรอนโดปไดมอนด์แทนขั้วไฟฟ้าปรอทซึ่งมีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม สมการที่เกี่ยวข้องในงานวิจัยมีดังนี้

$$Ni^{2+} + 2OH^{-} \longrightarrow Ni(OH)_2 \tag{1.1}$$

$$\alpha\text{-}Ni(OH)_2 \longrightarrow \gamma\text{-}NiOOH + H^{+} + e^{-} \tag{1.2}$$

$$\beta\text{-}Ni(OH)_2 \longrightarrow \beta\text{-}NiOOH + H^{+} + e^{-} \tag{1.3}$$

หลังจากทำให้โลหะนิกเกิลที่เกาะติดอยู่ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าหลุดออกกลายเป็น Ni(II) แล้ว ไฮดรอกไซด์จะเข้าไปทำปฏิกิริยากับ Ni(II) เกิดเป็น $Ni(OH)_2$ ซึ่งมีลักษณะเป็นชั้นบาง ๆ เคลือบที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า จากนั้นจะกลายเป็น NiOOH ซึ่งนิกเกิลในสารเชิงซ้อนนี้คือ Ni(III) และสามารถตรวจวัดอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาได้

ในปี ค.ศ. 2014 Andrzej Bobrowski และคณะ [6] ได้รายงานการใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มตะกั่วควบคู่กับเทคนิคแอดซอร์พ-ทีฟสทริปปิงโวลแทมเมตรี (adsorptive stripping voltammetry) ในการตรวจวัดปริมาณโคบอลต์และนิกเกิลที่อยู่ในรูปของสารประกอบไดเมทิลไดออกซิม (dimethyldioxim) โดยใช้สารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 0.2 M มีค่า pH เท่ากับ 8.2 เป็นสารละลายบัฟเฟอร์ พบว่าสามารถตรวจวัดปริมาณโคบอลต์และนิกเกิลซ้ำได้ดีและมีขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำ โดยขีดจำกัดการตรวจวัดของนิกเกิลและโคบอลต์ในช่วงเวลา 90 วินาที เท่ากับ 0.2 และ 0.3 $\mu g\ L^{-1}$ ตามลำดับ

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยสนใจพัฒนาวิธีตรวจวัดนิกเกิลด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน วิธีตรวจวัดนิกเกิลด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้านี้มีหลายขั้นตอน จึงได้นำมาใช้ควบคู่กับการวิเคราะห์ด้วยระบบที่มีการไหลแบบซีเคว็นเชียล-อินเจ็กชันซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถควบคุมการวิเคราะห์หลายขั้นตอนแบบอัตโนมัติ เพื่อให้การตรวจวัดมีประสิทธิภาพดีขึ้น มีความแม่นและความเที่ยงสูง ทำได้สะดวกรวดเร็ว และทำให้ผู้วิเคราะห์ไม่ต้องสัมผัสกับนิกเกิลในตัวอย่างและสารเคมีอื่น ๆ

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2
ทฤษฎี

เคมีไฟฟ้าเป็นวิธีตรวจวัดทางเคมีวิธีหนึ่งที่ใช้ในหลากหลายสาขา โดยเป็นศาสตร์แขนงหนึ่งที่ศึกษาการถ่ายโอนประจุ (charge transfer) ระหว่างสารละลายกับผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า โดยอาศัยความสัมพันธ์ทางไฟฟ้ากับการเปลี่ยนแปลงทางเคมี การตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าสามารถนำไปประยุกต์ในทางเคมี เช่น การศึกษากลไกปฏิกิริยาเคมี รวมถึงการวิเคราะห์ทางเคมี โดยการวิเคราะห์ด้วยวิธีเคมีไฟฟ้านั้นสามารถควบคุมทิศทางการเกิดปฏิกิริยาได้ซึ่งแตกต่างจากการวิเคราะห์ทางเคมีวิธีอื่น

2.1 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า

เป็นการนำหลักการทางเคมีไฟฟ้ามาใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณโดยอาศัยการตอบสนองทางไฟฟ้าของสารตัวอย่างจากการเปลี่ยนแปลงทางปฏิกิริยาเคมี ซึ่งการวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้สามารถควบคุมทิศทางการเกิดปฏิกิริยาได้

เซลล์ไฟฟ้าเคมี คือวงจรที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า (electrode) สองขั้วจุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยขั้วไฟฟ้าด้านหนึ่งซึ่งเรียกว่า ขั้วแอโนด (anode) หรือครึ่งเซลล์แอโนดิก (anodic half-cell) ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน และขั้วไฟฟ้าอีกด้านหนึ่งซึ่งเรียกว่า ขั้วแคโทด (cathode) หรือครึ่งเซลล์แคโทดิก (cathodic half-cell) ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน เซลล์ไฟฟ้าเคมีประกอบด้วย

1) สารละลายตัวอย่างหรือสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ จะต้องอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึ่งสามารถนำไฟฟ้าได้
2) ขั้วไฟฟ้า (electrode) ทำหน้าที่เป็นขั้วให้กระแสผ่านเข้าและออกจากเซลล์ไฟฟ้าเคมี ซึ่งประกอบด้วยสองส่วน คือ ตัวนำไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ (electronic conductor) ได้แก่ ขั้วโลหะนำไฟฟ้า และตัวนำไฟฟ้าอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte conductor) ได้แก่ สารละลายอิเล็กโทรไลต์
3) อุปกรณ์ตรวจวัดสัญญาณไฟฟ้า

เซลล์ไฟฟ้าเคมี มี 2 ชนิด ได้แก่

1) เซลล์กัลวานิก (galvanic cell) คือ เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่เปลี่ยนปฏิกิริยาเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เอง กระแสที่เกิดขึ้นเป็นผลจากปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) และคงอยู่ตลอดเท่าที่องค์ประกอบทั้งหมดยังคงมีอยู่
2) เซลล์อิเล็กโทรไลต์ (electrolyte cell) คือ เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ เมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าหรือกระแสไฟฟ้าจากภายนอก

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า แบ่งเป็น 2 เทคนิคหลัก คือ

1) โพเทนชิออเมตรี (potentiometry) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีเชิงไฟฟ้าวิธีหนึ่งที่นำมาประยุกต์ใช้สำหรับการทำปริมาณวิเคราะห์ เกี่ยวข้องกับการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายตัวอย่างภายใต้เงื่อนไขที่ไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่าน เซลล์เคมีไฟฟ้าของเทคนิคโพเทนชิออเมตรีจัดเป็นเซลล์กัลวานิก ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาทางเคมีขึ้นได้เองที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า เซลล์ไฟฟ้าเคมีประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าแอโนดต่ออยู่กับขั้วลบ และขั้วไฟฟ้าแคโทดเป็นขั้วบวก ค่าความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วแอโนดและขั้วแคโทดเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (E_{cell})
2) โวลแทมเมตรี (voltammetry) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีที่ต้องให้ศักย์ไฟฟ้าที่คงที่เข้าไปในวงจรและวัดกระแสที่เกิดขึ้น เซลล์เคมีไฟฟ้าของเทคนิคโวลแทมเมตรีจัดเป็นเซลล์อิเล็กโทรไลต์ ขั้วไฟฟ้าที่ใช้สำหรับเทคนิคนี้จะต่างจากเทคนิคโพเทนชิออเมตรีคือมีการใช้ขั้วไฟฟ้าช่วย (auxiliary electrode) เช่น ขั้วไฟฟ้าช่วยแพลทินัม (platinum wire auxiliary electrode) นอกจากนี้ ขั้วไฟฟ้าใช้งานสำหรับเทคนิคนี้มักเป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาค (microelectrode) ทั้งนี้เพื่อให้เกิดโพลาไรเซชันที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน เทคนิคที่สำคัญสำหรับการวิเคราะห์โดยโวลแทมเมตรี ได้แก่ โพลาโรกราฟี แอมเพอโรเมตรี พัลส์โวลแทมเมตรี สทริปปิงโวลแทมเมตรี

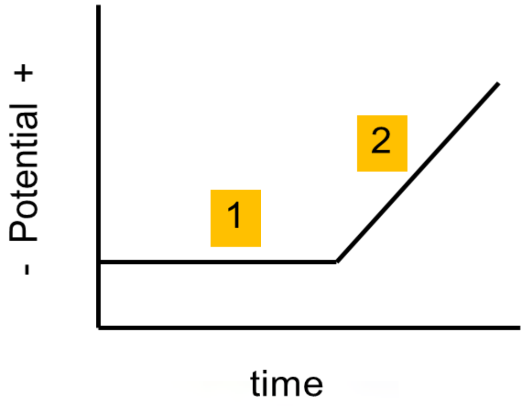
2.2 โวลแทมเมตรี

โวลแทมเมตรีเป็นวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า ข้อมูลของการวิเคราะห์ได้จากการวัดกระแส ณ ศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับวงจรภายใต้สภาวะการทดลองที่เกิดโพลาไรเซชันที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าต้องมีขนาดเล็ก มีผิวสัมผัสน้อยมาก โวลแทมเมตรีเกี่ยวข้องกับการให้ศักย์ไฟฟ้าที่ควบคุมได้จากวงจรภายนอกแก่ขั้วไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมี ศักย์ไฟฟ้านี้ทำให้ขั้วไฟฟ้าใช้งานมีศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งจะทำให้สารบางชนิดที่อยู่ในสารละลายรอบขั้วไฟฟ้าใช้งานสามารถเกิดปฏิกิริยาถ่ายเทอิเล็กตรอน (electron transfer reaction) บนผิวของขั้วไฟฟ้าได้ นั่นคือ มีการให้หรือรับอิเล็กตรอนที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลผ่าน กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนี้จะถูกตรวจวัดโดยวงจรภายนอก ซึ่งค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้สัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารที่เกิดปฏิกิริยา

2.3 สทริปปิงโวลแทมเมตรี

เทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรีเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์หาปริมาณของโลหะหนักซึ่งเป็นที่นิยมอย่างแพร่หลายเพราะสามารถทำได้อย่างรวดเร็ว และเมื่อเทียบกับเทคนิคอื่น ๆ แล้ว เทคนิคนี้ใช้ปริมาณสารตัวอย่างน้อย และมีความว่องไวในการวิเคราะห์สูงสุด สทริปปิงโวลแทมเมตรีประกอบด้วยขั้นตอนที่เรียกว่า การตกสะสม (accumulation หรือ deposition) ซึ่งทำให้โลหะที่เจือจางเกิดการยึดเกาะที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าใช้งาน ทำให้มีความเข้มข้นมากขึ้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.1 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นด้วยวิธีสทริปปิงโวลแทมเมตรี (stripping voltammetry)

เทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนหลักคือ

1) ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้น (preconcentration step) ขั้นตอนนี้สารที่ต้องการวิเคราะห์จะเข้าไปยึดเกาะที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (electrodeposition) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการ

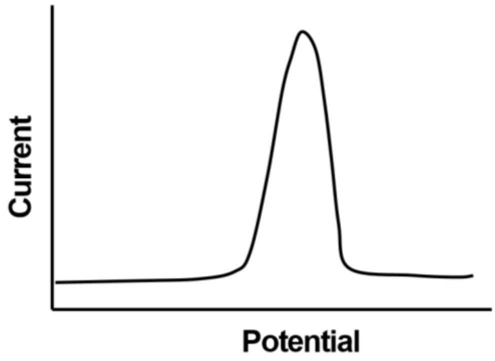
$$M^{n+} + e^{-} \longrightarrow M^{0} \qquad (2.1)$$

2) ขั้นตอนการวัด (stripping step) ขั้นตอนนี้จะให้ศักย์ไฟฟ้าเพื่อทำให้สารที่เกาะอยู่ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าหลุดออกมาสู่สารละลาย ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการ

$$M^{0} \longrightarrow M^{n+} + e^{-} \qquad (2.2)$$

กราฟระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ขั้วไฟฟ้า ($E_{applied}$) กับกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ เรียกว่า สทริปปิงโวลแทมโมแกรม การวัดความสูงของพีกทำได้หลายแบบ เช่น การวัดแบบลากเส้นตรงผ่านฐานหน้า (linear front base line) วัดแบบฐานหน้าถึงฐานหลัง (whole base line) หรือวัดแบบการลากเส้นตรงฐานหลัง (linear rear base line)

สทริปปิงโวลแทมโมแกรมที่ได้สามารถใช้ในคุณภาพวิเคราะห์ (qualitative analysis) และปริมาณวิเคราะห์ (quantitative analysis) โดยคุณภาพวิเคราะห์สามารถดูได้จากตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าของพีกที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ส่วนปริมาณวิเคราะห์ทำได้โดยการวัดความสูงกระแสไฟฟ้าของพีก แล้วนำกระแสไฟฟ้าที่ได้ไปแปรผลเพื่อหาความเข้มข้นของสารตัวอย่าง

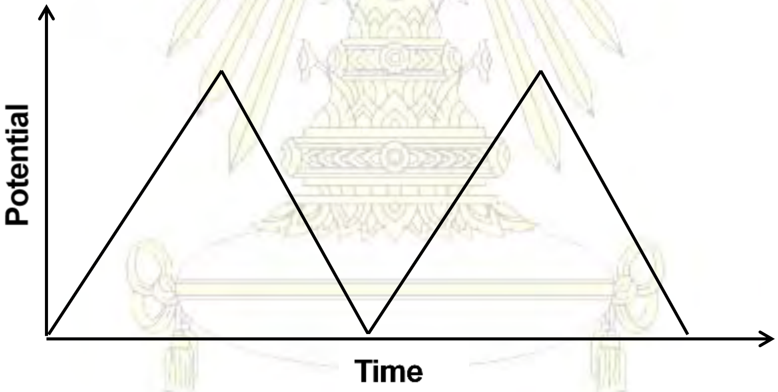


รูปที่ 2.2 โวลแทมโมแกรมที่ได้จากวิธีสทริปปิงโวลแทมเมตรี

2.4 ไซคลิกโวลแทมเมตรี

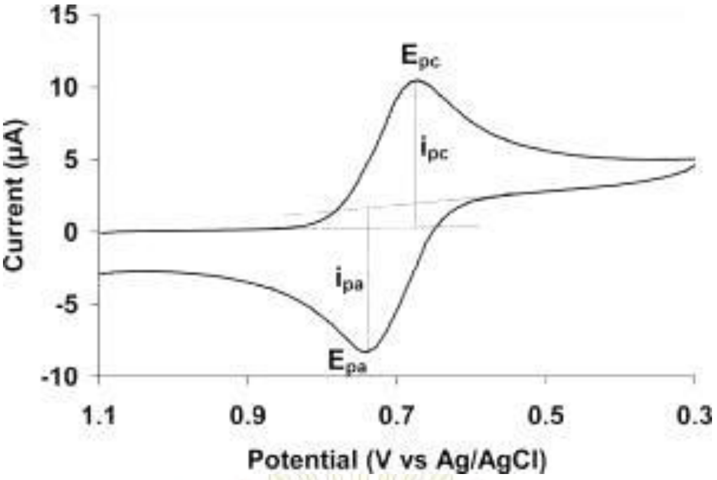
ไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry) เรียกย่อ ๆ ว่า CV เป็นเทคนิคหนึ่งที่นำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (quantitative analysis) ทางสาขาเคมีและสาขาอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง นอกจากนี้ยังมีการนำมาศึกษาในด้านที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการรีดอกซ์ (redox process) การเกิดสารตัวกลาง (intermediates) และความคงตัวของสารผลิตภัณฑ์เป็นต้น

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



รูปที่ 2.3 รูปแบบของศักย์ไฟฟ้าที่ให้ในไซคลิกโวลแทมเมตรี

ไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่วัดได้จากกระแสที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานในระหว่างการสแกนศักย์ เมื่อนำมาพล็อตกราฟระหว่างกระแส (แกนตั้ง) กับศักย์ไฟฟ้า (แกนนอน) จะได้ดังรูปที่ 2.4 เมื่อพิจารณาพีกด้านบนจากจุดยอดของพีกลากเส้นมาตัดแกนศักย์จะได้ตำแหน่งศักย์ของพีกแอโนดิก (anodic peak potential) ซึ่งมีค่าเป็นบวก ในทำนองเดียวกัน พีกด้านล่างจากจุดยอดของพีกลากเส้นมาตัดแกนศักย์จะได้ตำแหน่งศักย์ของพีกแคโทดิก (cathodic peak potential) ส่วนความสูงของพีกด้านบนคือกระแสของพีกแอโนดิก (anodic peak current) และความสูงของพีกด้านล่างเป็นกระแสของพีกแคโทดิก (cathodic peak current) กระแสของพีกจะแปรผันตามความเข้มข้นของสาร และตำแหน่งศักย์ของพีกเป็นค่าเฉพาะของสารแต่ละชนิดเหมือนกับเทคนิคอื่น ๆ



รูปที่ 2.4 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม

2.5 ขั้วไฟฟ้า

ขั้วไฟฟ้าเป็นองค์ประกอบหนึ่งในครึ่งเซลล์ไฟฟ้าเคมี ทำหน้าที่เชื่อมต่อระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์และอุปกรณ์วัดสัญญาณไฟฟ้า โดยทั่วไป วงจรจำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้วคือ แอโนดและแคโทด โดยขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะมีหน้าที่แตกต่างกัน ขั้วไฟฟ้าหนึ่งใช้เป็นเพียงขั้วที่ต่อให้ครบวงจร เรียกขั้วไฟฟ้านี้ว่า **ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode)** ขั้วไฟฟ้านี้ถูกต่อไว้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด สมบัติเฉพาะตัวของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคือ มีค่าศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอน ไม่แปรผันไปตามการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในวงจร ไม่ขึ้นกับส่วนประกอบของสารตัวอย่าง มีส่วนประกอบคงตัวไม่เปลี่ยนแปลงง่าย การเปลี่ยนแปลงใด ๆ ในสารละลายอันเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างจะไม่มีผลต่อศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง อีกขั้วไฟฟ้าหนึ่งซึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทดของเซลล์ เรียกว่า **ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode)** หรือ **ขั้วไฟฟ้าชี้บอก (indicating electrode)** มีสมบัติเฉพาะคือ สามารถตอบสนองอย่างรวดเร็วและสม่ำเสมอต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนหรือกลุ่มไอออนของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ในบางเทคนิคจำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าต่อเข้ากับวงจร 3 ขั้ว เช่น เทคนิคโวลแทมเมตรี เรียกขั้วไฟฟ้าที่เพิ่มมานี้ว่า **ขั้วไฟฟ้าช่วย (auxiliary electrode)** หรือ**ขั้วไฟฟ้าร่วม (counter electrode)** ขั้วไฟฟ้าช่วยนี้มีหน้าที่ช่วยในการส่งผ่านอิเล็กตรอนหรือกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใช้งานโดยไม่ต้องผ่านขั้วไฟฟ้าอ้างอิงของวงจร โดยขั้วไฟฟ้าช่วยไม่มีส่วนเกี่ยวข้องหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ เกิดขึ้นในขณะเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างระหว่างการวิเคราะห์ ขั้วไฟฟ้าช่วยจึงมักมีพื้นผิวมาก ๆ เพื่อให้นำไฟฟ้าได้ดี ขั้วไฟฟ้าทั้งสามคือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าช่วยทำหน้าที่ในวงจรเซลล์ไฟฟ้าเคมีต่างกัน เนื่องจากส่วนประกอบที่ใช้ในการทำขั้วไฟฟ้าไม่เหมือนกัน ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการใช้งาน

2.6 ขั้วไฟฟ้าใช้งาน

ในกลุ่มวิเคราะห์โวลแทมเมตรี ขั้วไฟฟ้าใช้งานจะแตกต่างจากการวิเคราะห์อื่น ๆ เพราะขนาดของขั้วไฟฟ้าต้องเล็ก ซึ่งมักเรียกว่า ขั้วไฟฟ้าจุลภาค ทั้งนี้เพื่อให้พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าที่สัมผัสกับสารตัวอย่างมีน้อย เกิดภาวะโพลาไรเซชันตลอดเวลา ขั้วไฟฟ้าจุลภาคที่ใช้กันในทางปฏิบัติมักเป็นโลหะเฉื่อย เช่น แพลทินัม ทอง ไพโรไลต์แกรไฟต์ กลาสซีคาร์บอน และปรอท รูปแบบของขั้วไฟฟ้าที่ผลิตแตกต่างกันไปขึ้นกับชนิดของส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าที่กะทัดรัด เหมาะแก่การใช้งานวิเคราะห์ทั่วไปหรือการนำไปประยุกต์กับการวิเคราะห์อื่น ๆ เช่น ขั้วไฟฟ้าที่ส่วนประกอบอัดเป็นแผ่นแบนเล็ก ๆ อาจเป็นแพลทินัมหรือคาร์บอน โดยแผ่นที่ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้านี้ถูกฝังอยู่ในแท่งวัตถุที่ไม่นำไฟฟ้า เช่น เทฟลอน และมีลวดตะกั่วเป็นตัวนำไฟฟ้าเสียบติดไว้เพื่อต่อกับวงจรของเซลล์ไฟฟ้าเคมี ปรอทสามารถนำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นได้ โดยการทำเป็นแผ่นฟิล์มเคลือบแผ่นโลหะ

ปัจจุบันนี้เทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี ถือเป็นเทคนิควิธีเคราะห์ที่มีประสิทธิภาพในการตรวจวิเคราะห์โลหะปริมาณน้อยมากในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม ทางคลินิก และทางอุตสาหกรรม ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่นิยมใช้กันมาแต่เดิมสำหรับวิธีวิเคราะห์ด้วยแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าเคลือบฟิล์มปรอท (mercury film electrode) และขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว (hanging mercury drop electrode) ทั้งนี้เนื่องจากสมบัติของปรอทที่มีศักย์เกินตัวของไฮโดรเจนสูงมาก ทำให้ปรอทมีขีดจำกัดศักย์ด้านลบได้ถึง –2.0 โวลต์ หรือมากกว่า แต่ปรอทมีความเป็นพิษและอันตรายสูง ดังนั้นผู้ใช้งานจึงมีความเสี่ยงที่จะได้รับพิษของปรอทเพิ่มขึ้น ทั้งจากการใช้งาน การควบคุมจัดการ และการกำจัดของเสียจากปรอทที่เกิดขึ้น อีกทั้งปัจจุบันเทคนิควิธีการตรวจวิเคราะห์ก็มีทิศทางไปในลักษณะที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ทำให้เกิดการพัฒนาและค้นคว้าเพื่อหาวัสดุที่จะนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทางเลือกซึ่งมีความแม่นและเที่ยง รวมถึงไม่ก่อให้เกิดพิษต่อสิ่งแวดล้อม ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าดัดแปรเคมี (chemically modified electrode) ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัท (bismuth film electrode) และขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน (screen-printed electrode) เพื่อนำมาใช้แทนขั้วไฟฟ้าปรอท

2.7 ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

ธาตุคาร์บอนจัดเป็นธาตุองค์ประกอบหลักของสิ่งมีชีวิต ธาตุคาร์บอนมีหลายอัญรูป แต่อัญรูปหลักๆ ที่ส่วนใหญ่รู้จักกันเป็นอย่างดีและถูกนำมาใช้ในชีวิตเป็นเรื่องปกติคือ ถ่าน หรือแกรไฟต์ และเพชร แม้จะประกอบขึ้นจากอะตอมของธาตุคาร์บอนเหมือนกัน แต่มีการจัดเรียงตัวที่ต่างกัน ส่งผลให้สมบัติของอัญรูปทั้งสองนี้แตกต่างกันด้วย

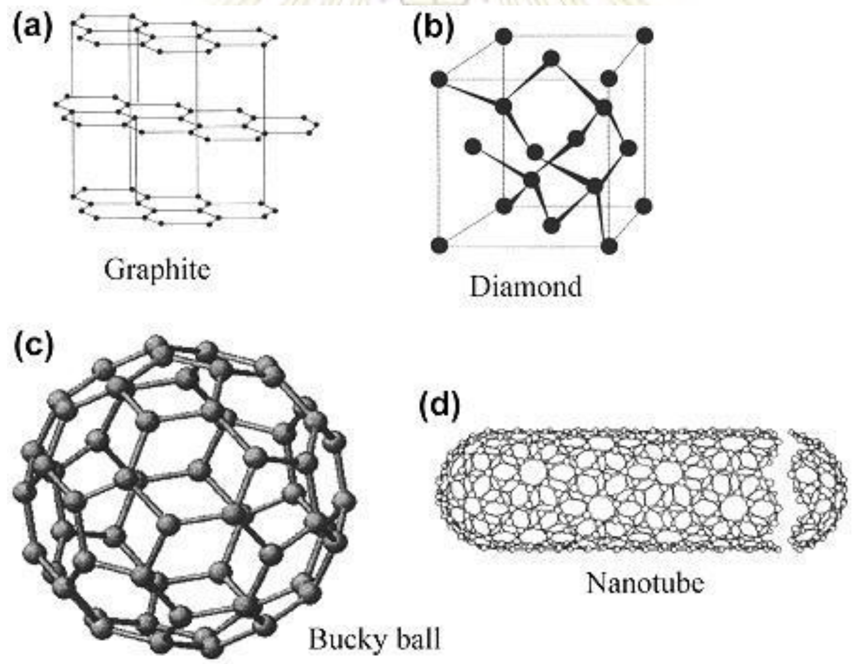
ปกติอะตอมของคาร์บอนจะสามารถเกิดพันธะได้ถึง 4 พันธะ โดยแกรไฟต์นั้น พันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนในชั้นเดียวกันจะเกิดพันธะโคเวเลนต์ ซึ่งมีความแข็งแรงสูงและมีระยะสั้นมากคือ 142 พิโกเมตร แต่ระหว่างชั้นเชื่อมกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ซึ่งมีความอ่อนแอและมีความยาวถึง 335 พิโกเมตร ทำให้แกรไฟต์มีความเปราะมาก เพราะพันธะระหว่างชั้นไม่แข็งแรง รูปทรงการสร้างพันธะในชั้นเดียวกันเป็นแบบ hexagonal สมบัติของแกรไฟต์คือ มีความสามารถในการนำไฟฟ้าตาม

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

แนวระนาบของชั้นเนื่องจากมีอิเล็กตรอนอิสระที่ไม่เกิดพันธะ ทำให้สามารถนำไฟฟ้า แกรไฟต์หลอมเหลวที่อุณหภูมิ 3,652–3,697 °C และจุดเดือดที่อุณหภูมิ 4,200 °C แกรไฟต์จัดเป็นฉนวนกันความร้อนได้ดี มีความหนาแน่น 2.27 g/cm^3

เพชรเป็นอัญรูปหนึ่งของคาร์บอนและเป็นผลึกโคเวเลนต์ ในโครงสร้างของเพชร คาร์บอนแต่ละอะตอมใช้เวเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมดสร้างพันธะโคเวเลนต์กับอะตอมอีก 4 อะตอมที่อยู่ล้อมรอบ เพชรจึงไม่นำไฟฟ้า มีความยาวพันธะ C–C 154 พิโกเมตร การจัดอะตอมในผลึกเพชรคล้ายตาข่ายโยงกันทั้ง 3 มิติ เป็นผลให้อะตอมของคาร์บอนยึดกันไว้แน่น เพชรจึงมีความแข็งสูงที่สุด โดยมีจุดหลอมเหลวสูงถึง 3550 °C และมีจุดเดือดสูงมากถึง 4830 °C

ฟูลเลอรีน (Fullerene) เป็นอัญรูปหนึ่งของคาร์บอน ฟูลเลอรีนประกอบด้วยโมเลกุลของธาตุคาร์บอนทั้งหมด โดยมีรูปทรงเป็นทรงกลมกลวง ทรงรี หรือท่อ ฟูลเลอรีนทรงกลมนั้นบางครั้งเรียกว่า "บัักกีบอล" (buckyballs) รูป C60 นั้นมักจะถูกเปรียบเทียบกับลูกฟุตบอลสีขาวดำ สำหรับฟูลเลอรีนทรงกระบอกนั้นเรียกว่า “บักกีทิวบ์” หรือ “คาร์บอนนาโนทิวบ์” ฟูลเลอรีนมีโครงสร้างคล้ายกับแกรไฟต์ ซึ่งประกอบด้วยแผ่นวงแหวนหกเหลี่ยม แต่มีวงแหวนห้าเหลี่ยม (หรือบางครั้งก็เป็นวงแหวนเจ็ดเหลี่ยม) กั้นมิให้แผ่นวงแหวนนั้นกลายเป็นแผ่นเรียบ

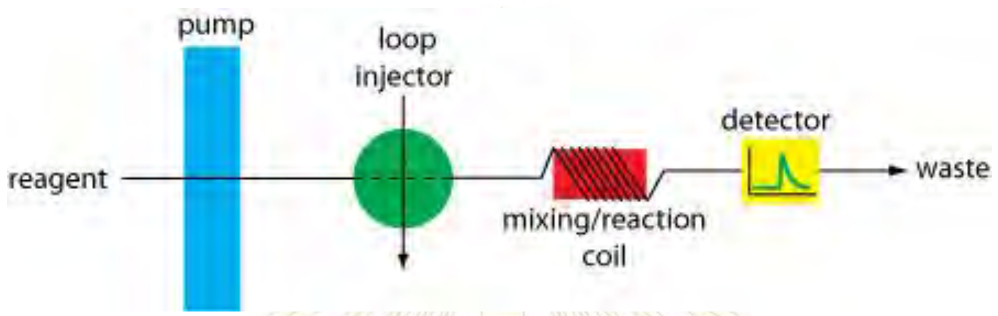


รูปที่ 2.5 โครงสร้างของคาร์บอนลักษณะต่าง ๆ

2.8 การวิเคราะห์แบบโฟลว์อินเจ็กชัน

การวิเคราะห์แบบโฟลว์อินเจ็กชัน เริ่มต้นจากแนวคิดการฉีดสารตัวอย่างเข้าไปในกระแสไหลของเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography) แล้วจึงพัฒนาเป็นการวิเคราะห์แบบไม่ต่อเนื่อง (batch method) โดยฟองอากาศ ที่คั่นอยู่เปรียบได้กับผนังของบีกเกอร์ ดังนั้นจึงเปรียบเสมือนบีกเกอร์หลาย ๆ ใบ ที่บรรจุสารต่าง ๆ อยู่ในท่อ ปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ

จะต้องเกิดได้อย่างสมบูรณ์ในบีกเกอร์ แล้วจึงตรวจวัด จากเทคนิคดังกล่าวนี้ เมื่อการแยกฟองอากาศออกไปจึงกลายเป็นระบบการวิเคราะห์แบบโฟลว์อินเจ็กชัน FIA เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีง่าย ๆ ซึ่งอาศัยหลักการฉีดสารละลายตัวอย่างปริมาตรน้อย ๆ ในระดับไมโครลิตรเข้าสู่กระแสตัวพาซึ่งอาจเป็นรีเอเจนต์ ตัวทำละลาย หรือสารละลายบัฟเฟอร์ ซึ่งไหลอย่างต่อเนื่องภายในระบบท่อ (ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็ก) ด้วยอัตราการไหลที่เหมาะสมและคงที่ การพาสารเหล่านี้เข้าสู่ระบบจะอาศัยปั๊ม (peristaltic pump) สารตัวอย่างกับรีเอเจนต์จะทำปฏิกิริยาเคมีกันที่ mixing coil แล้วไหลเข้าสู่ flow cell ของเครื่องตรวจวัด (detector) ชนิดใด ๆ

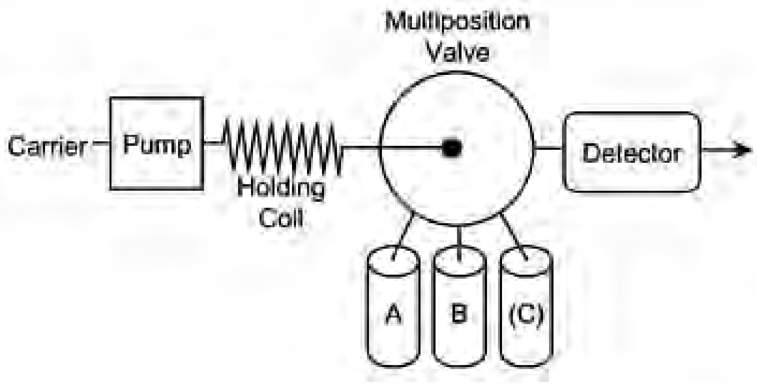


รูปที่ 2.6 ระบบการวิเคราะห์แบบโฟลว์อินเจ็กชัน (flow injection analysis, FIA)

2.9 การวิเคราะห์แบบซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน

การวิเคราะห์แบบซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน (sequential injection analysis, SIA) เป็นวิธีการใหม่เพื่อใช้เป็นเครื่องมือสำหรับการขนถ่ายตัวอย่างและเตรียมตัวอย่างขั้นต้นก่อนการวิเคราะห์แบบออนไลน์ เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์บนพื้นฐานของการไหล (flow-based analysis) โดยจะมีลักษณะเด่นที่พัฒนาเพิ่มจาก FIA เพื่อปรับปรุงระบบให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น กล่าวคือเทคนิค SIA จะมีการไหลของกระแสในทิศทางที่ไม่ต่อเนื่องกัน (bidirection discontinuous flow) การใช้เทคนิค SIA ช่วยให้การปฏิบัติงานง่ายขึ้นเพราะทำงานเป็นระบบอัตโนมัติควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ จึงเหมาะสำหรับตัวอย่างที่ต้องทำหลายขั้นตอน

ข้อดีของ SIA คือมีความเที่ยง เครื่องมือมีขนาดเล็ก ทำงานได้สะดวก รวดเร็ว และลดค่าใช้จ่าย ประหยัดการใช้สารเคมี เหมาะสมกับการใช้แยกสารและทำให้สารละลายมีความเข้มข้นสูงขึ้น สามารถกำหนดการทำงานของสารตัวอย่างได้หลากหลาย อีกทั้งยังช่วยลดความเสี่ยงในการสัมผัสสารเคมีของผู้ใช้งาน จึงทำให้เกิดอันตรายทางสุขภาพน้อยกว่า เทคนิคนี้มีผู้ใช้กันมากในการวิเคราะห์ในสาขาวิชาต่าง ๆ เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ให้ความแม่นและความเที่ยงสูง ให้ข้อมูลที่เชื่อถือได้ ประหยัดต้นทุน ใช้สารเคมีในปริมาณน้อย สามารถทำให้เป็นอัตโนมัติได้ง่าย และสะดวกในการวิเคราะห์ตัวอย่างจำนวนมากแบบต่อเนื่อง



รูปที่ 2.7 ระบบการวิเคราะห์แบบซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน (sequential injection analysis, SIA)

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1) เครื่อง Potentiostat (Autolab PGSTAT101, Eco Chemie)
2) Flow cell
3) ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน (screen-printed carbon electrode)
4) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode)
5) ระบบซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน MGC Auto-Pret MP-0145 (MGC, Japan) ประกอบด้วย
   5.1) Syringe pump (Hamilton, USA)
   5.2) 8-port selection valve พร้อมโมดูลควบคุม (Hamilton, USA)
   5.3) 6-port switching valve พร้อมโมดูลควบคุม (Hamilton, USA) (ส่วนนี้ไม่ได้ใช้งาน)
   5.4) PTFE tubing
6) คอมพิวเตอร์พร้อมโปรแกรม PSTAT สำหรับควบคุมเครื่อง Potentiostat และโปรแกรม SIA MPV 2 Autopret 1P2V สำหรับควบคุมระบบ SIA
7) เครื่องชั่งไฟฟ้าทศนิยม 4 ตำแหน่ง (AT 200, Mettler Toledo, Thailand)
8) ไมโครปิเปตขนาดต่าง ๆ (Eppendorf, Germany)

3.2 สารเคมี

1) Nickel sulfate hexahydrate, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (Merck, Germany)
2) Sodium chloride (Carlo Erba, France)
3) Sodium hydroxide (Merck, Germany)
4) Hydrochloric acid, fuming 37% w/w (Merck, Germany)
5) น้ำบริสุทธิ์ ความต้านทาน ≥ 18.3 MΩ cm^{-1} (Milli-Q Ultrapure Water Purification Systems, Millipore, USA)

3.3 การเตรียมสารละลาย

3.3.1 สารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ความเข้มข้น 0.6 โมลาร์

ชั่งโซเดียมคลอไรด์ (มวลโมเลกุล 58.44 g/mol) น้ำหนัก 34.8 กรัม ใส่ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร ละลายปรับปริมาตรด้วยน้ำบริสุทธิ์

3.3.2 สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 โมลาร์

ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ (มวลโมเลกุล 40.0 g/mol) น้ำหนัก 20.00 กรัม ใส่ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำบริสุทธิ์

3.3.3 สารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 1 โมลาร์

ตวงสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (ความเข้มข้น 37% โดยมวล) 41.5 มิลลิลิตร ใส่ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำบริสุทธิ์

3.3.4 สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร

ชั่งสารมาตรฐานนิกเกิลไนเทรตเฮกซะไฮเดรต ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$, mw = 262.85 g/mol) 2.63 กรัม ใส่ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ละลายและปรับปริมาตรด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.6 โมลาร์

3.3.5 สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) ความเข้มข้นต่าง ๆ

ปิเปตสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) ใส่ในขวดกำหนดปริมาตร แล้วปรับปริมาตรด้วยสารละลายโซเดียม-คลอไรด์ ความเข้มข้น 0.6 โมลาร์ ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน นิกเกิล (II) ที่เตรียม ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ใช้ และปริมาตรรวมของสารละลายที่เตรียม แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ความเข้มข้นสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) ที่เตรียม (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ปริมาตรสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ใช้ (ไมโครลิตร)	ปริมาตรรวมของสารละลายที่เตรียม (มิลลิลิตร)
0.10	10	100
0.50	50	100
1.0	100	100
2.5	250	100
5.0	500	100

3.4 การสร้างขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

3.4.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1) บล็อกสกรีนแม่แบบ
2) แผ่นยางปาด
3) แผ่นพลาสติกพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC)
4) เตาอบ

3.4.2 สารเคมี

1) หมึกคาร์บอน (carbon ink); (Acheson, USA)
2) acetone (Merck, Germany)
3) ethanol (Merck, Germany)

3.4.3 การพิมพ์สกรีนขั้วไฟฟ้า

สร้างขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

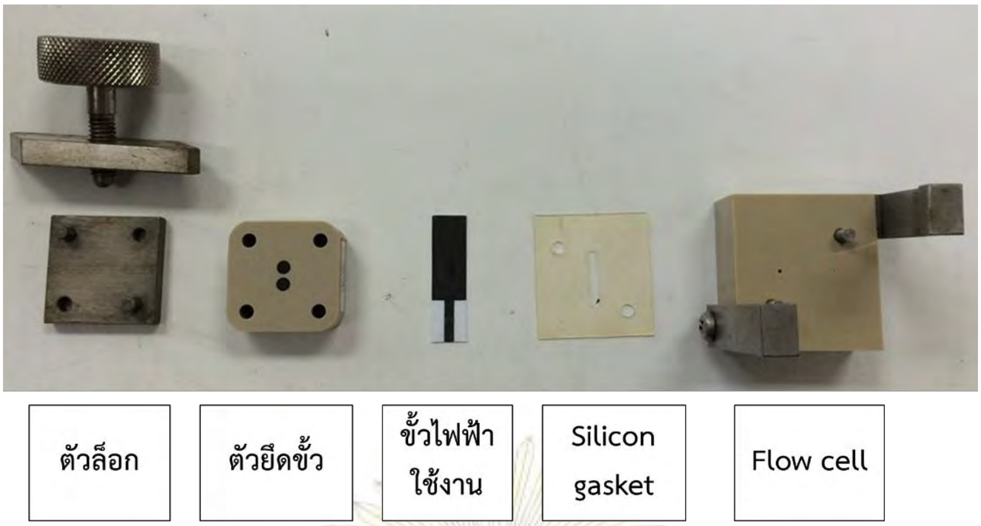
1) ตัดแผ่นพลาสติกพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) ให้ได้ขนาดตามต้องการเพื่อใช้เป็นซับสเตรต
2) เช็ดทำความสะอาดแผ่น PVC ที่ตัดแล้วด้วยเอทานอล
3) ทำความสะอาดบล็อกสกรีนแม่แบบและแผ่นยางปาดด้วยแอซีโตนและเอทานอล ตามลำดับ
4) วางบล็อกสกรีนแม่แบบสำหรับแถบคาร์บอนลงบนแผ่นซับสเตรต PVC ตามแบบที่ตัดไว้ให้แนบสนิท
5) ใช้หมึกคาร์บอนเป็นหมึกพิมพ์โดยปาดหมึกผ่านสกรีนแม่แบบ 2-3 ครั้ง แล้วยกบล็อกสกรีนแม่แบบออก
6) นำแผ่นซับสเตรต PVC ที่พิมพ์หมึกแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1ชั่วโมง
7) ทำความสะอาดบล็อกสกรีนแม่แบบและแผ่นยางปาดอีกครั้ง แล้วพิมพ์สกรีนตามข้อ 4-6 โดยพิมพ์ให้ทับตำแหน่งเดิมเพื่อให้หมึกติดชัดเจนขึ้น
8) เก็บรักษาขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนที่ได้ไว้ในตู้ดูดความชื้น

3.5 การเตรียมเซลล์

3.5.1 การเตรียมโฟลว์เซลล์สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี

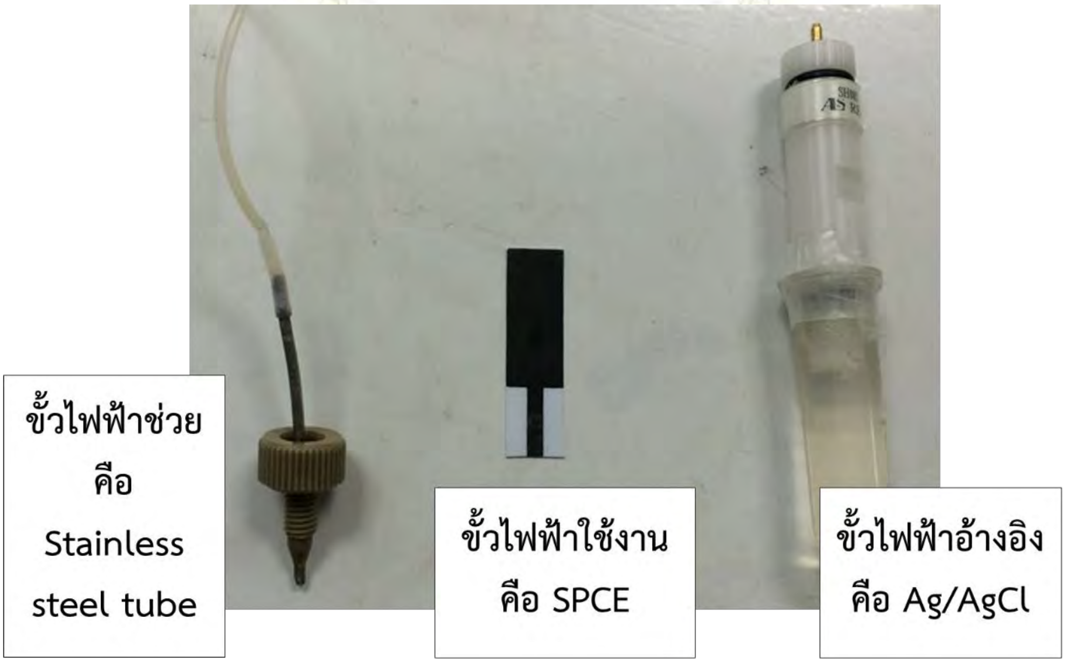
อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมโฟลว์เซลล์สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรีแสดงดังรูปที่ 3.1

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.1 (ก) อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมโฟลว์เซลล์สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี

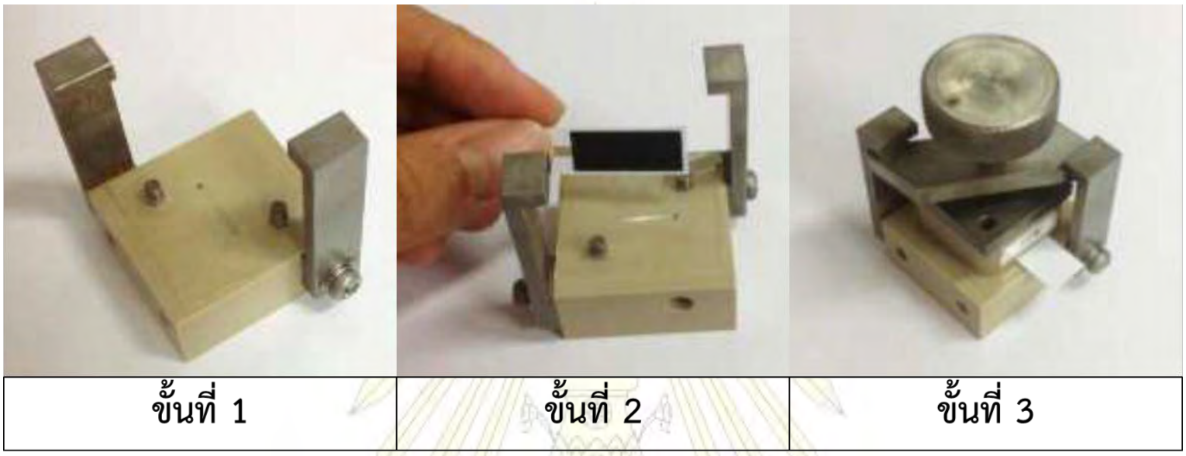
รูปที่ 3.1 (ข) ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน (Screen-printed carbon electrode, SPCE)



รูปที่ 3.1 (ค) ขั้วไฟฟ้าทั้งสามชนิดที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี

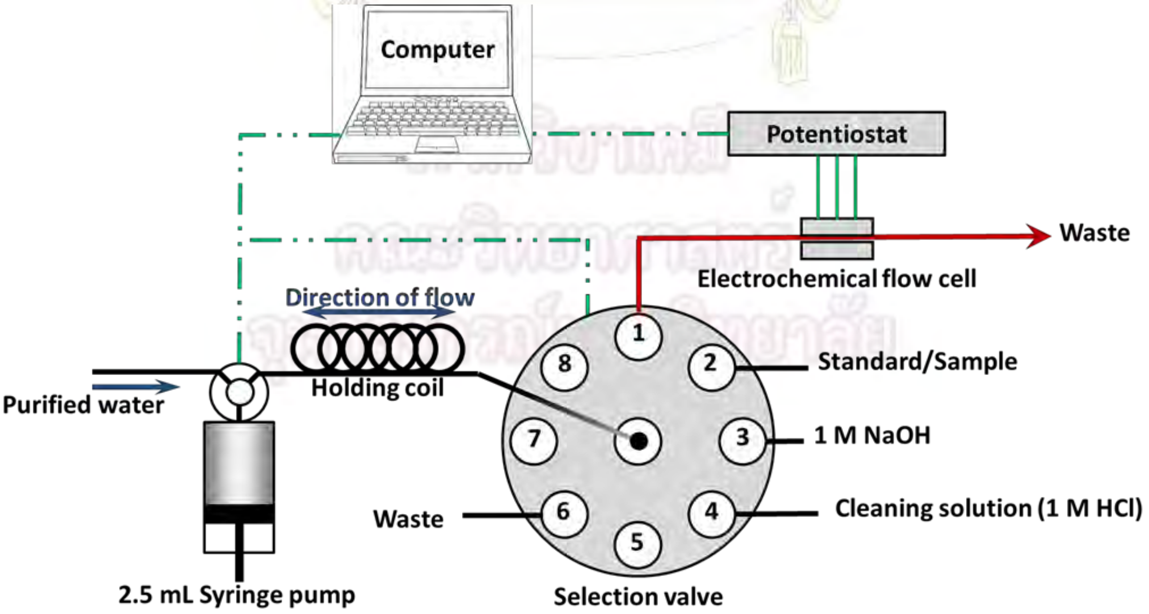
ขั้นตอนการประกอบโฟลว์เซลล์สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี แสดงดังรูปที่ 3.2 ดังนี้

1) วางแผ่น Silicon gasket ลงบน Electrode block ซึ่งต้องวางให้ช่องตรงกลางครอบอยู่ระหว่างช่องสารเข้าและออก
2) วางขั้วไฟฟ้าใช้งานปิดช่องว่างของ Silicon gasket
3) วางตัวยึดขั้วและตัวล็อค เพื่อให้ขั้วไฟฟ้าใช้งานไม่ขยับเขยื้อน และป้องกันการรั่วซึมของสารละลายที่ผ่านเข้ามาในโฟลว์เซลล์



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการประกอบโฟลว์เซลล์

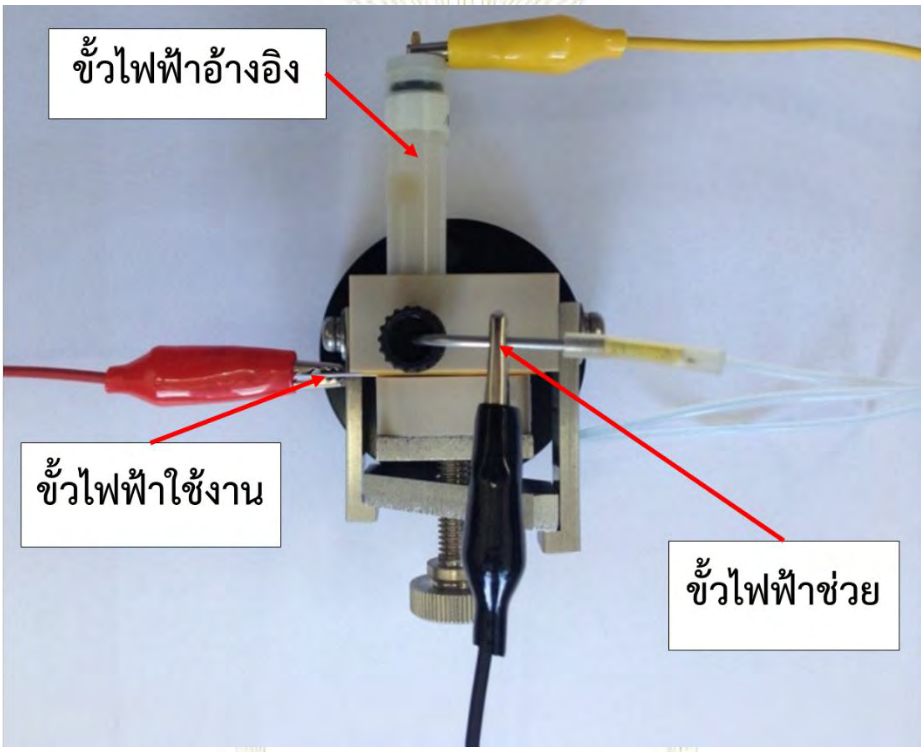
3.5.2 การจัดการเครื่องมือสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน



รูปที่ 3.3 แผนภาพระบบการวิเคราะห์ซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน (sequential injection analysis, SIA)

3.6 การให้ศักย์ไฟฟ้าและการวัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าโดยเทคนิคโวลแทมเมตรี

1) เปิดเครื่อง Potentiostat และเครื่องคอมพิวเตอร์ควบคุม
2) นำสายไฟของเครื่อง Potentiostat สำหรับขั้วไฟฟ้าใช้งานต่อกับขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน สายไฟของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต่อบริเวณลวดทองแดงของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl และสายไฟสำหรับขั้วไฟฟ้าช่วยต่อกับท่อสแตนเลสสตีลซึ่งใช้เป็นท่อนำสารออกจากโฟลว์เซลล์และขั้วไฟฟ้าช่วย ดังรูปที่ 3.4
3) ตั้งค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ดังตารางที่ 3.2 และ 3.3
4) ทำการทดลองโดยใช้ลำดับขั้น (step sequence) ดังตารางที่ 3.4 และ 3.5



รูปที่ 3.4 การเชื่อมต่อขั้วไฟฟ้าทั้งสามชนิดกับเครื่อง Potentiostat

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.2 พารามิเตอร์ในการวัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าโดยใช้ไซคลิกโวลแทมเมตรี

กระบวนการ	การตั้งค่า
ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (initial potential)	0.0 V
ศักย์ไฟฟ้าสิ้นสุด (end potential)	+0.6 V
ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น (step potential)	1.0 mV
อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า (scan rate)	0.1 V s^{-1}

ตารางที่ 3.3 พารามิเตอร์ในการวัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าโดยใช้สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

กระบวนการ	การตั้งค่า
ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (initial potential)	0.0 V
ศักย์ไฟฟ้าสิ้นสุด (end potential)	+0.6 V
ความถี่ (frequency)	25 Hz
แอมพลิจูด (amplitude)	0.02 V
อัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า (scan rate)	0.125 V s^{-1}

ตารางที่ 3.4 ลำดับขั้น (Step sequence) สำหรับการหาปริมาณ Ni(II) ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรี (sequential injection analysis-cyclic voltammetry, SIA-CV)

Step	Description	SIA status				Potentiostat status	Time (s)
		Pump status*	Selection valve position	Volume (μL)	Flow rate (μL/s)		
1	Aspirate standard/sample solution into holding coil	Asp	2	1000	100	Standby	18
2	Electrodeposit Ni on SPCE	Dis	1	1000	10	–1.5 V	100
3	Aspirate precipitating reagent (1 M NaOH)	Asp	3	1000	100	Standby	21
4	Strip out Ni(II) and then precipitate $Ni(OH)_2$ on SPCE	Dis	1	1000	10	+0.7 V	100
5	CV measurement (step potential = 1 mV; scan rate = 0.1 V s^{-1})	–	–	–	–	Scan from 0.0 to +0.6 V	36
6	Aspirate cleaning solution	Asp	4	2500	100	Standby	34
7	Clean electrode	Dis	1	2500	50	+0.8 V	50
						Total time of analysis (s)	**359**

*Asp = Aspirate (จังหวะสูบ), Dis = Dispense (จังหวะผลัก)

ตารางที่ 3.5 ลำดับขั้น (Step sequence) สำหรับการหาปริมาณ Ni(II) ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (sequential injection analysis-square wave voltammetry, SIA-SWV)

Step	Description	SIA status				Potentiostat status	Time (s)
		Pump status*	Selection valve position	Volume (µL)	Flow rate (µL/s)		
1	Aspirate standard/sample solution into holding coil	Asp	2	1000	100	Standby	18
2	Electrodeposit Ni on SPCE	Dis	1	1000	10	−1.5 V	100
3	Aspirate precipitating reagent (1 M NaOH)	Asp	3	1000	100	Standby	21
4	Strip out Ni(II) and then precipitate $Ni(OH)_2$ on SPCE	Dis	1	1000	10	+0.7 V	100
5	SWV measurement (step potential = 5 mV; amplitude = 20 mV; frequency = 25 Hz)	–	–	–	–	Scan from 0.0 to +0.6 V	10
6	Aspirate cleaning solution	Asp	4	2500	100	Standby	34
7	Clean electrode	Dis	1	2500	50	+0.8 V	50
						Total time of analysis (s)	**333**

* Asp = Aspirate (จังหวะสูบ), Dis = Dispense (จังหวะผลัก)

จากตารางที่ 3.4 และตารางที่ 3.5 สามารถอธิบายลำดับขั้นตอนได้ ดังต่อไปนี้

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

2) ดูดสารละลายนิกเกิล(II) ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ เข้าไปใน holding coil แล้วผลักเข้าไปยังโฟลว์เซลล์พร้อมกับให้ศักย์ไฟฟ้า –1.5 โวลต์ เป็นเวลา 100 วินาที เพื่อรีดิวซ์ Ni(II) ให้เป็น Ni(s) ตกสะสมบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งาน

$$Ni^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Ni(s) \qquad (3.1)$$

3) ดูดสารละลาย NaOH 1 โมลาร์ เข้าไปใน holding coil แล้วผลักเข้าไปยังโฟลว์เซลล์พร้อมกับให้ศักย์ไฟฟ้า +0.7 โวลต์ เป็นเวลา 100 วินาที เพื่อออกซิไดส์ Ni ที่ตกสะสมบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งานให้เป็น $Ni(OH)_2$ และ NiOOH

$$Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+} + 2e^{-} \qquad (3.2)$$

$$Ni^{2+} + 2OH^{-} \longrightarrow Ni(OH)_2 \qquad (3.3)$$

$$Ni(OH)_2 \longrightarrow NiOOH + H^{+} + e^{-} \qquad (3.4)$$

4) วัดสัญญาณกระแสไฟฟ้า

4.1) วัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยใช้พารามิเตอร์ตามตารางที่ 3.2 คือ สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.0 ถึง +0.6 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น (step potential) 1 มิลลิโวลต์ และอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า (scan rate) 0.1 โวลต์ต่อวินาที

4.2) วัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตร โดยใช้พารามิเตอร์ตามตารางที่ 3.3 คือ สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.0 ถึง +0.6 โวลต์ ความถี่ (frequency) 25 เฮิรตซ์ แอมพลิจูด (amplitude) 0.02 โวลต์ และอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า (scan rate) 0.125 โวลต์ต่อวินาที

5) ดูดสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) 1.0 โมลาร์ 2500 ไมโครลิตร เข้าไปใน holding coil แล้วผลักเข้าไปยังโฟลว์เซลล์พร้อมให้ศักย์ไฟฟ้า +0.8 โวลต์ เพื่อให้ Ni, $Ni(OH)_2$ และ NiOOH บนขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนหลุดออกจากขั้วไฟฟ้า

3.7 การศึกษาสัญญาณของโวลแทมโมแกรมที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาของนิกเกิลไฮดรอกไซด์

3.7.1 การศึกษาสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ให้ค่ากระแสไฟฟ้าได้

ทำการทดลองวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเควี้นเชียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรี (SIA-CV) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน โดยทำการทดลองซ้ำ 20 ครั้ง วัดความสูงของสัญญาณกระแสไฟฟ้าจากไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ได้

3.7.2 การศึกษาสัญญาณสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ให้ค่ากระแสไฟฟ้าได้

ทำการทดลองวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียม-คลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเควี้นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

3.8 การศึกษาการล้างขั้วไฟฟ้าใช้งานคาร์บอนพิมพ์สกรีนเพื่อให้สามารถตรวจวัดซ้ำได้

3.8.1 การศึกษาปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในการล้างขั้วไฟฟ้า

ทำการทดลองวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเควี้นเชียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน และใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอลิคเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตรต่าง ๆ คือ 2.5, 5.0, และ 7.5 มิลลิลิตร ในการล้างขั้ว ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง

3.8.2 การศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นตอนการล้างขั้วไฟฟ้า

ทำการทดลองวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน และใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกล้างขั้วไฟฟ้าโดยให้ศักย์ไฟฟ้าในขั้นตอนการล้างต่าง ๆ คือ 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 และ 3.0 โวลต์ และที่ศักย์ไฟฟ้า 2.0 และ 2.5 โวลต์ ทำการทดลองซ้ำ 20 ครั้ง วัดความสูงของสัญญาณกระแสไฟฟ้าจากสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม หาค่าเฉลี่ย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)

3.8.3 การทดสอบการล้างขั้วไฟฟ้าโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกสลับกับเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์

ทำการทดลองวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน และล้างขั้วไฟฟ้าโดยฉีดสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ กับสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์อย่างละ 500 ไมโครลิตร สลับกัน

3.8.4 การศึกษาระดับความเข้มข้นของสารละลายนิกเกิล(II) ที่ให้โวลแทมโมแกรมได้ชัดเจน

ทำการทดลองวิเคราะห์ สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) ความเข้มข้นต่าง ๆ คือ 5, 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ทำการทดลองซ้ำ 20 ครั้ง วัดความสูงของสัญญาณกระแสไฟฟ้าจากสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม หาค่าเฉลี่ย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)

3.8.5 การศึกษาการดัดแปรขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนด้วยฟิล์มบิสมัท

ทำการทดลองดัดแปรขั้วไฟฟ้าใช้งานคาร์บอนพิมพ์สกรีนด้วยฟิล์มบิสมัทโดยใช้ระบบซีเคว็นเชียลอินเจ็กชันดูดสารละลายบิสมัท(III) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ เข้าไปใน holding coil แล้วผลักเข้าไปยังโฟลว์เซลล์พร้อมกับให้ศักย์ไฟฟ้า –1.5 โวลต์ เป็นเวลา 100 วินาที เพื่อรีดิวซ์ Bi(III) ให้เป็น Bi(s) ตกสะสมบนเป็นฟิล์มบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งาน

$$Bi^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow Bi(s) \qquad (3.5)$$

จากนั้นทำการทดลองวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยฟิล์มบิสมัท ทำการทดลองซ้ำ 20 ครั้ง วัดความสูงของสัญญาณกระแสไฟฟ้าจากสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม หาค่าเฉลี่ย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)

3.9 การศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์นิกเกิล(II) ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิง-โวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานคาร์บอนพิมพ์สกรีนและลดขั้นตอนของการเกิดนิกเกิลไฮดรอกไซด์ออก

1) ทำความสะอาด holding coil โดยดูดน้ำ Milli-Q ผลักเข้าไปใน holding coil แล้วปล่อยออก จากนั้นทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าใช้งานโดยดูดสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) เข้มข้น 1.0 โมลาร์ เข้าไปใน holding coil แล้วผลักเข้าไปยังโฟลว์เซลล์

2) ดูดสารละลายนิกเกิล(II) ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ เข้าไปใน holding coil แล้วผลักเข้าไปยังโฟลว์เซลล์พร้อมกับให้ศักย์ไฟฟ้า –1.5 โวลต์ เป็นเวลา 100 วินาที เพื่อรีดิวซ์ Ni(II) ให้เป็น Ni(s) ตกสะสมบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งาน

$$Ni^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Ni(s) \quad (3.6)$$

3) วัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยทำให้ Ni(s) ที่ตกสะสมอยู่บนขั้วไฟฟ้าใช้งานเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดเป็น Ni^{2+} และหลุดออกจากขั้วไฟฟ้าโดยใช้พารามิเตอร์ตามตารางที่ 3.6 คือ สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง –1.5 ถึง +0.6 โวลต์ ความถี่ (frequency) 25 เฮิรตซ์ แอมพลิจูด (amplitude) 0.02 โวลต์ และอัตราการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า (scan rate) 0.125 โวลต์ต่อวินาที

$$Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+} + 2e^{-} \quad (3.7)$$

4) ดูดสารละลายกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 1.0 โมลาร์ ปริมาตร 2500 ไมโครลิตร เข้าไปใน holding coil แล้วผลักเข้าไปยังโฟลว์เซลล์พร้อมให้ศักย์ไฟฟ้า +0.8 โวลต์ เพื่อล้างขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

ลำดับขั้น (step sequence) ที่ใช้เป็นดังตารางที่ 3.6

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.6 ลำดับขั้น (Step sequence) สำหรับการหาปริมาณนิกเกิล(II) ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (sequential injection analysis-square wave anodic stripping voltammetry, SIA-SWASV)

Step	Description	SIA status				Potentiostat status	Time (s)
		Pump status*	Selection valve position	Volume (μL)	Flow rate (μL/s)		
1	Aspirate standard/ sample solution into holding coil	Asp	2	1800	200	Standby	18
2	Electrodeposit Ni on SPCE	Dis	1	1800	10	–1.5 V	180
5	SWASV measurement (step potential = 5 mV; amplitude = 0.01 mV; frequency = 25 Hz)	-	-	-	-	Scan from –1.5 to +0.6 V	10
6	Aspirate cleaning solution	Asp	4	2500	200	Standby	24
7	Clean electrode	Dis	1	2500	50	+1.0 V	50
Total time of analysis (s)							272

*Asp = Aspirate (จังหวะสูบ), Dis = Dispense (จังหวะผลัก)

3.9.1 การศึกษาสัญญาณของโวลแทมโมแกรมที่เกิดขึ้น

ทำการทดลองวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

3.9.2 การศึกษาศักย์ไฟฟ้าตกสะสม (Deposition potential) ที่เหมาะสม

ทำการทดลองวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน และใช้ศักย์ไฟฟ้าในขั้นตอนการตกสะสมนิกเกิล(II) บนขั้วไฟฟ้าใช้งานเป็น –1.4 และ –1.5 โวลต์ ทำการทดลองซ้ำ 10 ครั้ง ที่แต่ละค่าศักย์ไฟฟ้าตกสะสม วัดความสูงของสัญญาณกระแสไฟฟ้าจากสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม หาค่าเฉลี่ย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) เพื่อศึกษาความเที่ยงของการวิเคราะห์

ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้างต้นโดยใช้ศักย์ไฟฟ้าตกสะสมต่าง ๆ คือ –1.5, –1.4, –1.3, –1.2, –1.1 และ –1.0 โวลต์ เพื่อหาศักย์ไฟฟ้าตกสะสมที่เหมาะสม ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง วัดความสูงของสัญญาณกระแสไฟฟ้าจากแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรม หาค่าเฉลี่ย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่วัดได้เมื่อเทียบกับศักย์ไฟฟ้าตกสะสม

3.9.3 การศึกษาการดัดแปรขั้วคาร์บอนพิมพ์สกรีนด้วยฟิล์มบิสมัต

ทำการทดลองดัดแปรขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนด้วยฟิล์มบิสมัทโดยใช้ระบบซีเคว็นเชียลอินเจ็กชันดูดสารละลายบิสมัท(III) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ เข้าไปใน holding coil แล้วผลักเข้าไปยังโฟลว์เซลล์พร้อมกับให้ศักย์ไฟฟ้า –1.5 โวลต์ เป็นเวลา 100 วินาที เพื่อรีดิวซ์ Bi(III) ให้เป็น Bi(s) ตกสะสมเป็นฟิล์มบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งาน

$$Bi^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow Bi(s) \qquad (3.8)$$

ทำการทดลองวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยฟิล์มบิสมัท ทำการทดลองซ้ำ 20 ครั้ง วัดความสูงของสัญญาณกระแสไฟฟ้าจากแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรม หาค่าเฉลี่ย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)

3.9.4 การศึกษาชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม

ทำการทดลองวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ เข้มข้น 1 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ คือ สารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) สารละลายกรดไนทริก (HNO_3) และสารละลายกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4)

3.9.5 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ที่เหมาะสม

ทำการทดลองวิเคราะห์สารละลายนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม (สารละลายโซเดียมคลอไรด์) ความเข้มข้นต่าง ๆ คือ 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5 และ 1.8 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

3.10 การสร้างกราฟเทียบมาตรฐาน (calibration curve)

ทำการทดลองวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) ความเข้มข้นต่าง ๆ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้นที่เหมาะสม ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ที่ภาวะเหมาะสม วัดความสูงของสัญญาณกระแสไฟฟ้าจากสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมที่ได้ สร้างกราฟเทียบมาตรฐานระหว่างความสูงของพีกกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II)

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาวิธีตรวจวัดนิกเกิล(II) ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชันร่วมกับเทคนิคโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

4.1 การศึกษาสัญญาณของโวลแทมโมแกรมที่เกิดขึ้น

เนื่องจากนิกเกิล(II) ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้วได้นิกเกิลไฮดรอกไซด์ ซึ่งเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปจะทำให้นิกเกิลไฮดรอกไซด์เปลี่ยนรูปได้ ดังสมการ

1) $Ni^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Ni(s)$ (การสะสมนิกเกิลที่ขั้วไฟฟ้า)

2) $Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+} + 2e^{-}$

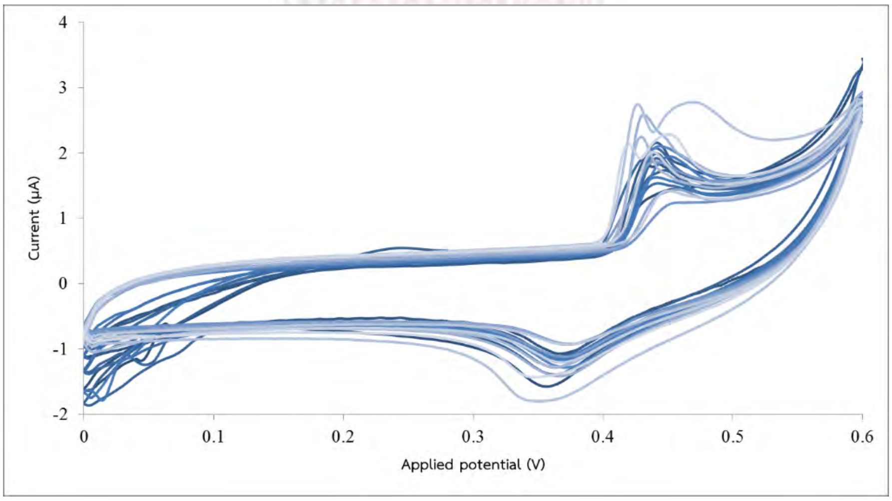
$Ni^{2+} + 2OH^{-} \longrightarrow Ni(OH)_2$

$Ni(OH)_2 \longrightarrow NiOOH + H^{+} + e^{-}$ (ให้สัญญาณกระแสไฟฟ้าได้)

ดังนั้นจึงศึกษาสัญญาณของกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยาข้างต้น

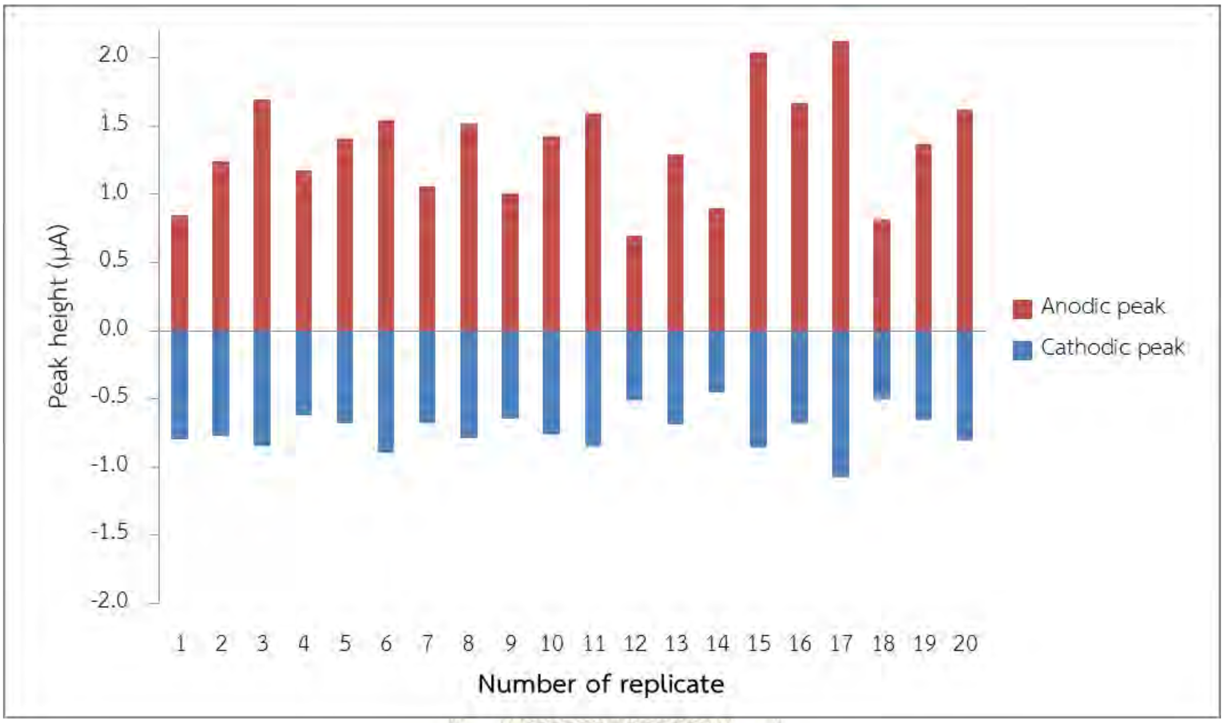
4.1.1 การศึกษาสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ให้ค่ากระแสไฟฟ้าได้

จากการทดลองการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโซเดียม-คลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ซ้ำ 20 ครั้ง ได้ไซคลิกโวลแทมโมแกรม ดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

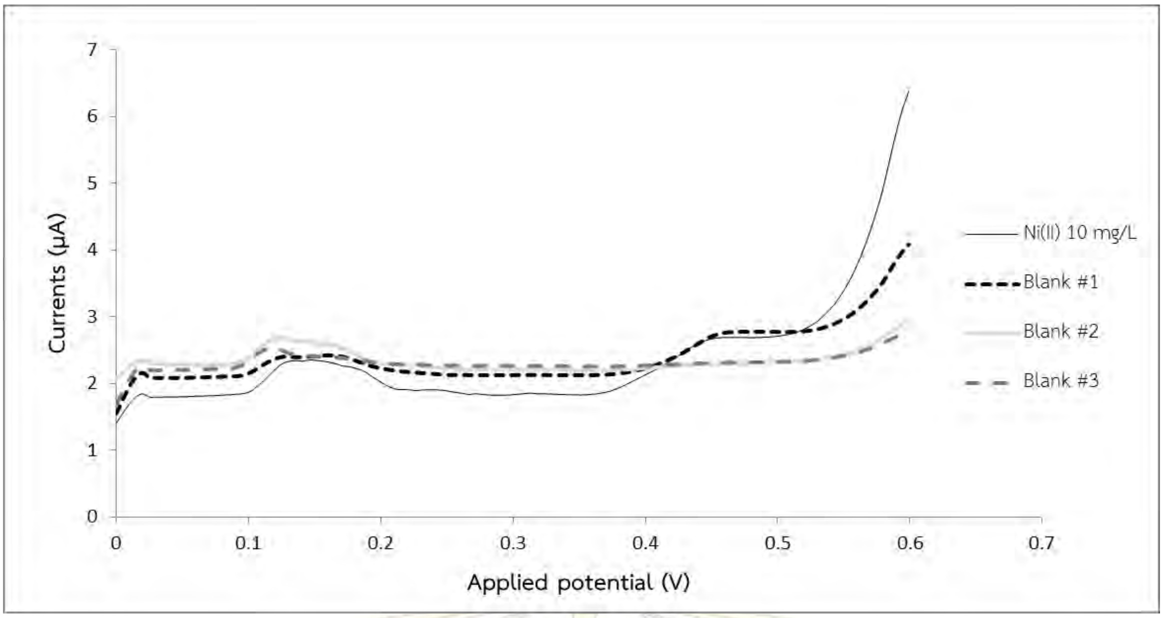
ความสูง (กระแสไฟฟ้า) ของพีกแอโนดิก (anodic peak) และพีกแคโทดิก (cathodic peak) จากไซคลิก-โวลแทมโมแกรมที่วัดได้จากการทดลองซ้ำ 20 ครั้ง แสดงดังรูปที่ 4.2 จะเห็นได้ว่า ความสูงของพีกจากการวิเคราะห์ซ้ำมีค่าแตกต่างกัน แสดงว่าการวิเคราะห์มีสภาพทำซ้ำได้ (repeatability) ต่ำ ซึ่งอาจเกิดจากลำดับขั้น (step sequence) ที่ใช้ ไม่สามารถล้างขั้วไฟฟ้าได้หมด



รูปที่ 4.2 ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ซ้ำ 20 ครั้ง

4.1.2 การศึกษาสัญญาณสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ให้ค่ากระแสไฟฟ้าได้

จากการทดลองวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียม-คลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ได้สแควร์-เวฟโวลแทมโมแกรม ดังรูปที่ 4.3



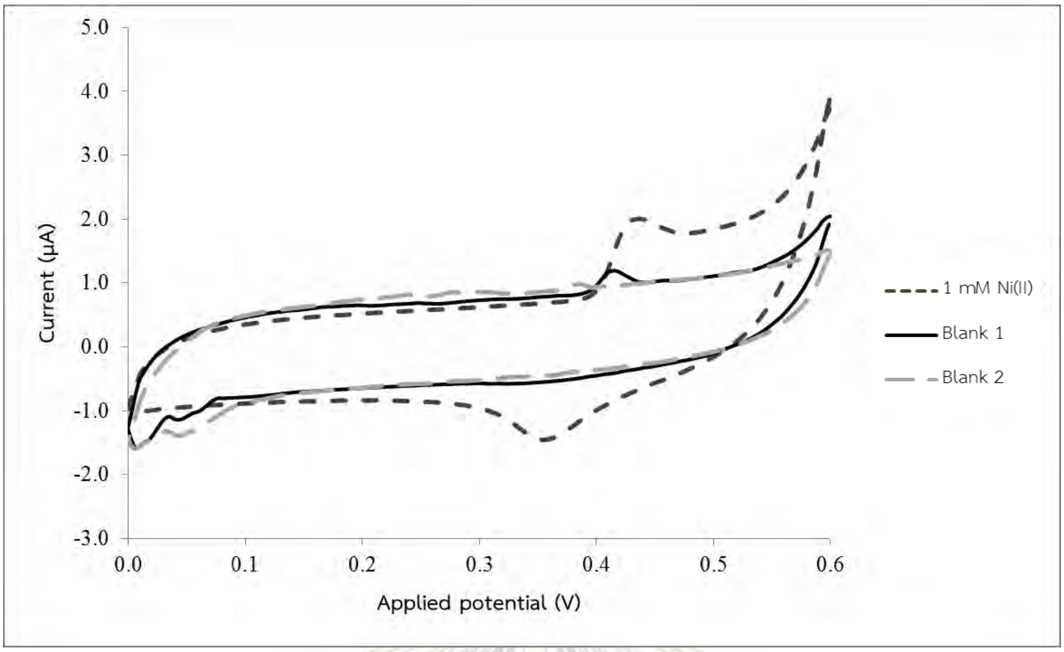
รูปที่ 4.3 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเควิ้นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน และสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ หรือสารละลายแบลงก์

หลังจากที่ตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ได้ทดลองตรวจวัดสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ หรือสารละลายแบลงก์ (blank) ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนซ้ำ 3 ครั้ง พบว่า สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของแบลงก์ (ดังรูปที่ 4.3) จากการทดลองครั้งแรกปรากฏพีกของนิกเกิล(II) ที่ศักย์ไฟฟ้า +0.45 โวลต์ แสดงให้เห็นว่า ยังมีนิกเกิลติดอยู่ที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน แต่โวลแทมโมแกรมของแบลงก์จากการทดลองครั้งที่ 2 และ 3 ไม่ปรากฏพีกของนิกเกิล(II) ซึ่งอาจเกิดจากลำดับขั้นที่ใช้ไม่สามารถล้างขั้วไฟฟ้าได้หมดภายในครั้งเดียว

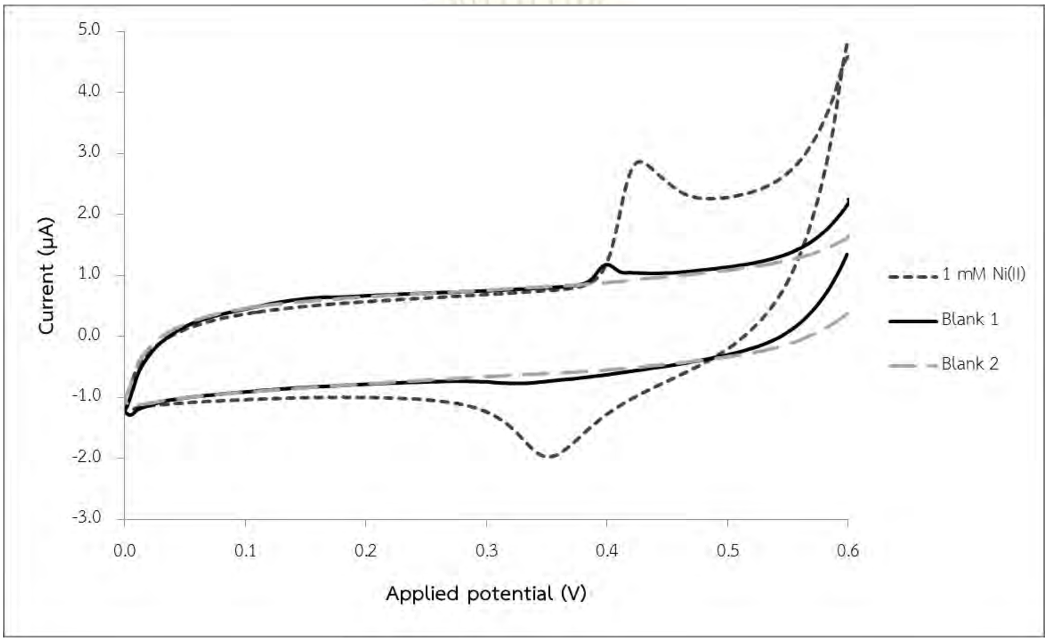
4.2 การศึกษาการล้างขั้วไฟฟ้าใช้งานคาร์บอนพิมพ์สกรีนเพื่อให้สามารถตรวจวัดซ้ำได้

4.2.1 การศึกษาปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในการล้างขั้วไฟฟ้า

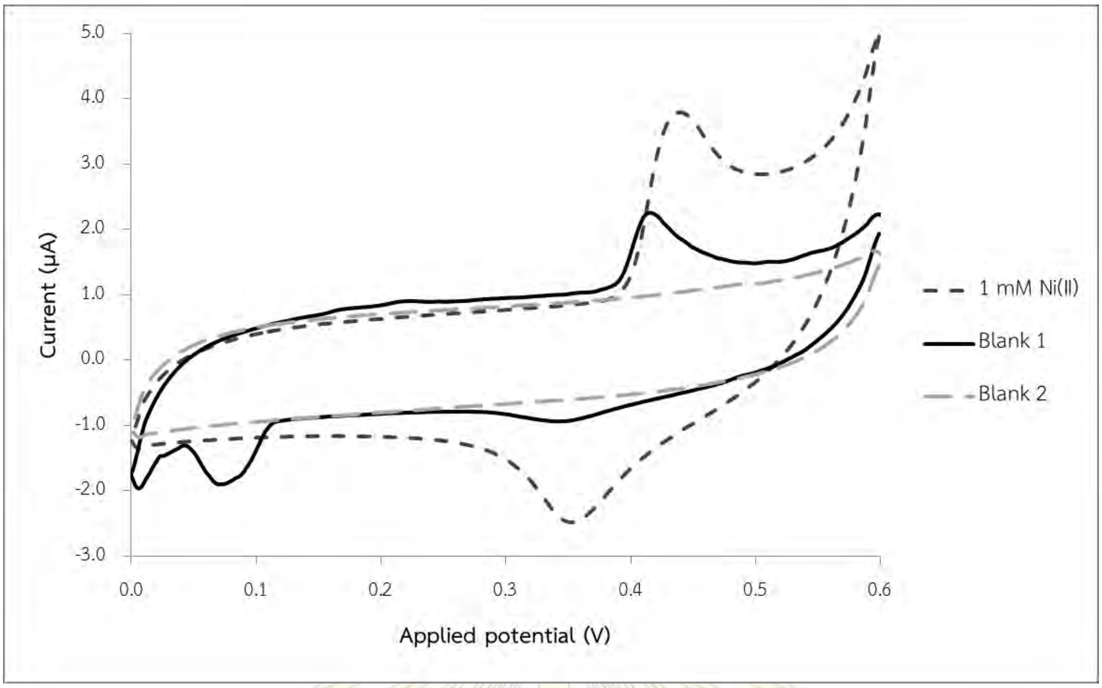
จากการทดลองการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน และใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตรต่าง ๆ คือ 2.5, 5.0 และ 7.5 มิลลิลิตร ในการล้างขั้วไฟฟ้า ได้ไซคลิกโวลแทมโมแกรมดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4(ก) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน แล้วล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร และไซคลิกโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายแบลงก์



รูปที่ 4.4(ข) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน แล้วล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 5.0 มิลลิลิตร และไซคลิกโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายแบลงก์



รูปที่ 4.4(ค) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-ไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน แล้วล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 7.5 มิลลิลิตร และไซคลิกโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายแบลงก์

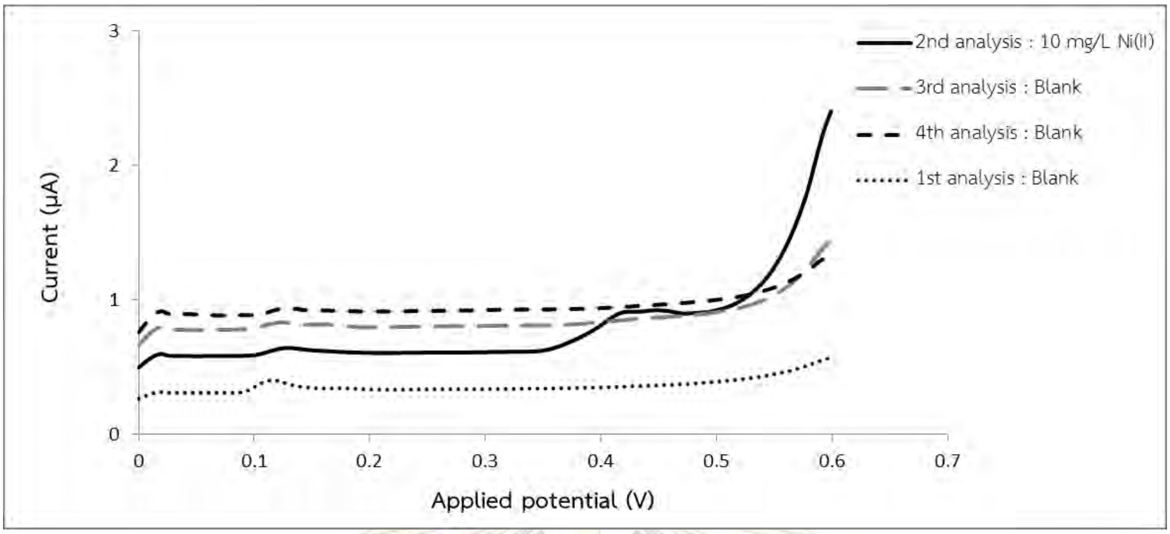
จากรูปที่ 4.4 พบว่า เมื่อใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 2.5, 5.0 และ 7.5 มิลลิลิตร ในการล้างขั้วไฟฟ้า ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของแบลงก์จากการทดลองครั้งที่ 1 จะปรากฏพีกของนิกเกิล(II) ที่ศักย์ไฟฟ้า +0.45 โวลต์ ในขณะที่ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของแบลงก์จากการทดลองครั้งที่ 2 ไม่ปรากฏพีกของนิกเกิล(II) แสดงให้เห็นว่า การเพิ่มปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในการล้างขั้วไฟฟ้าใช้งาน ไม่สามารถทำให้ล้างขั้วไฟฟ้าได้หมดภายในครั้งเดียว

4.3 การศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นตอนการล้างขั้วไฟฟ้าใช้งาน

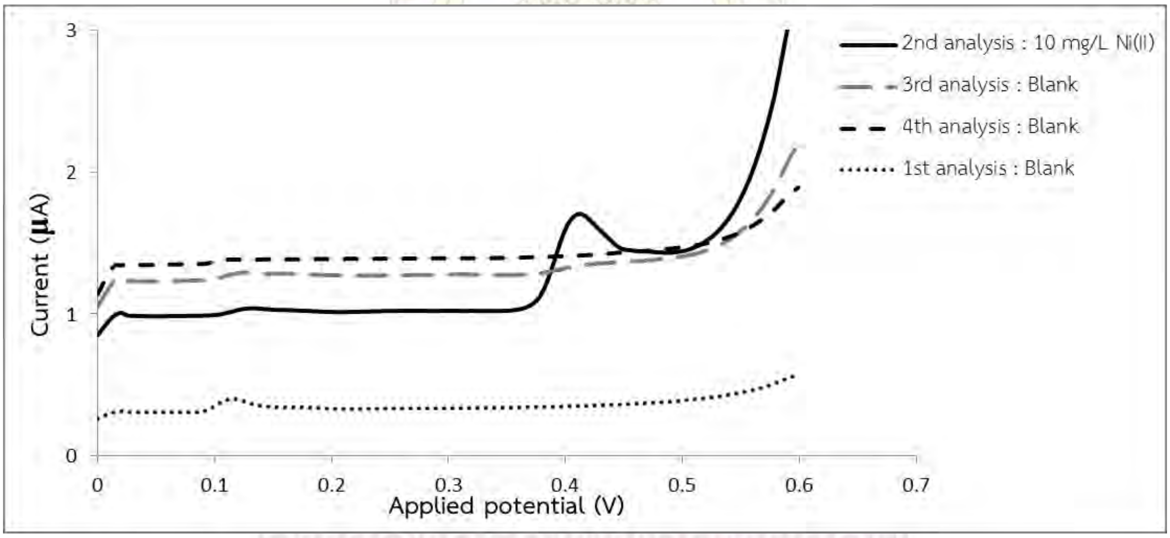
จากการทดลองวิเคราะห์สารละลายต่อไปนี้ตามลำดับ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

1) สารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ หรือแบลงก์ (1^{st} analysis: Blank)
2) สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ (2^{nd} analysis: 10 ppm Ni(II) แล้วใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกล้างขั้วไฟฟ้าโดยให้ศักย์ไฟฟ้าในขั้นตอนการล้างต่าง ๆ คือ 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 และ 3.0 โวลต์
3) สารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ หรือแบลงก์ (3^{rd} analysis: Blank)
4) สารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ หรือแบลงก์ (4^{th} analysis: Blank)

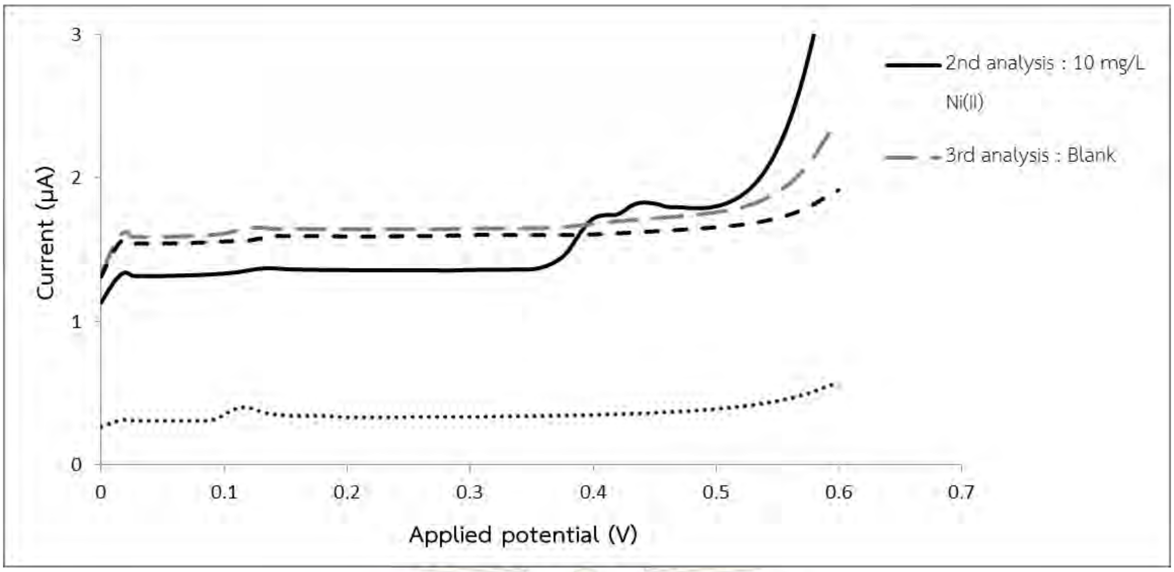
ได้สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม ดังรูปที่ 4.5



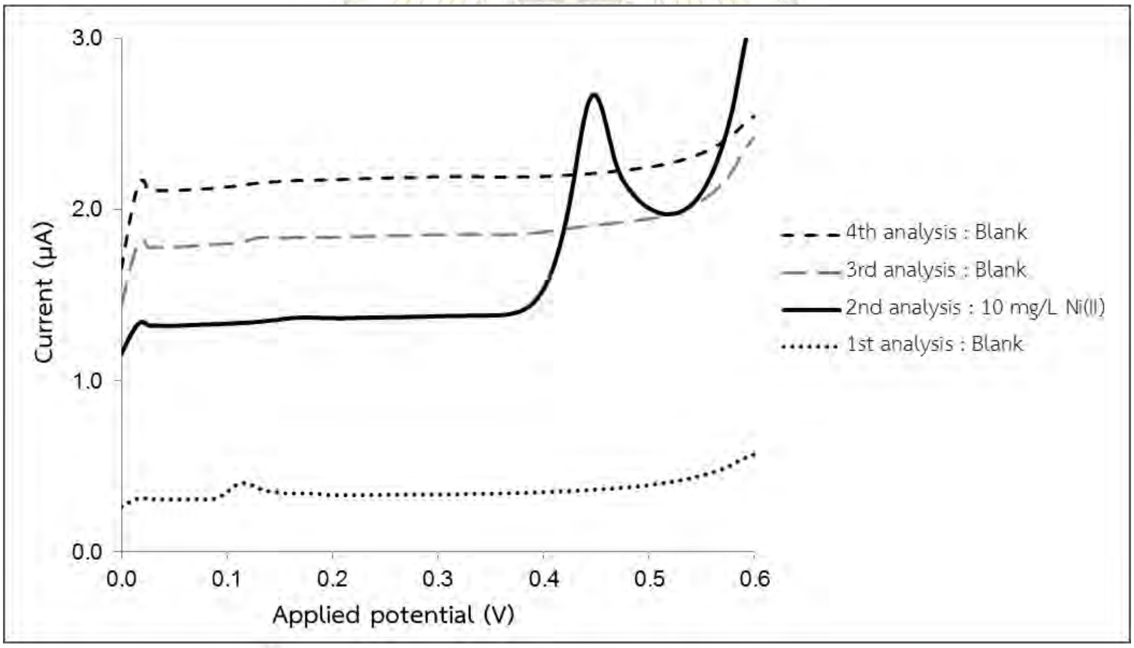
รูปที่ 4.5(ก) สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์แล้วล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกพร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +0.8 โวลต์ และสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายแบลงก์



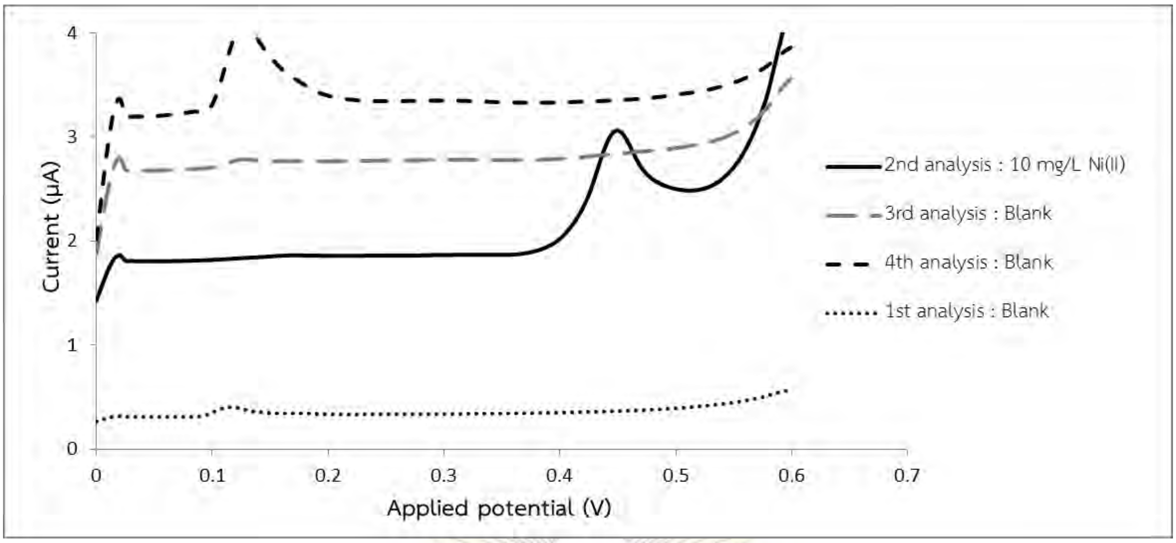
รูปที่ 4.5(ข) สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ แล้วล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกพร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +1.0 โวลต์ และสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายแบลงก์



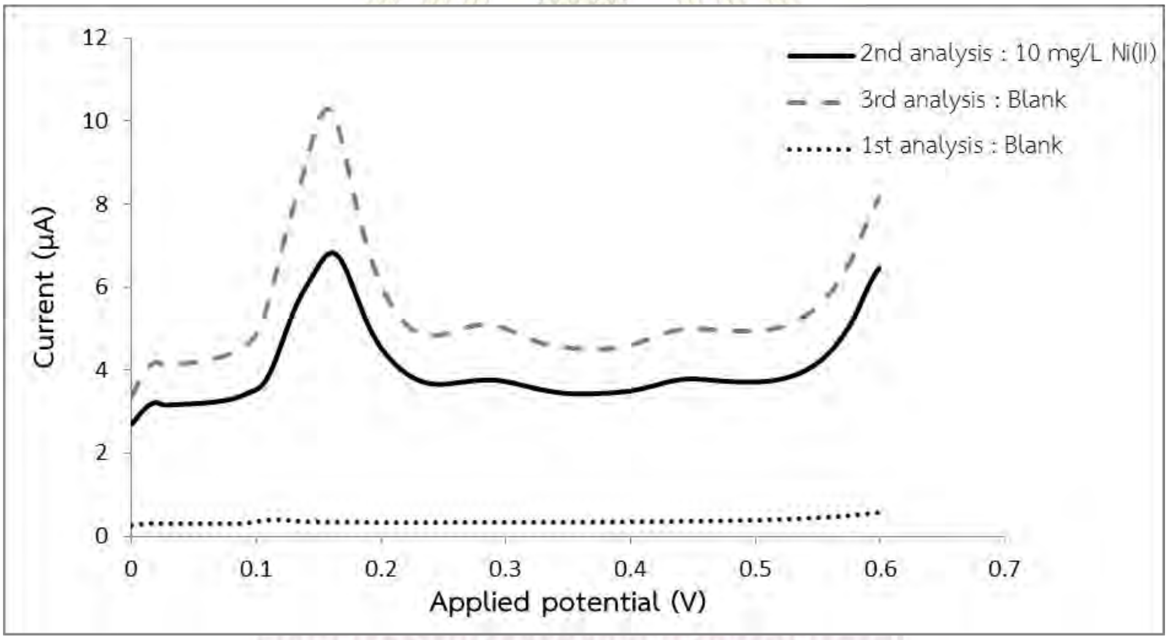
รูปที่ 4.5(ค) สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตรในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ แล้วล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกพร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +1.5 โวลต์ และสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายแบลงก์



รูปที่ 4.5(ง) สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตรในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ แล้วล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกพร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +2.0 โวลต์ และสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายแบลงก์



รูปที่ 4.5(จ) สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ แล้วล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกพร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +2.5 โวลต์ และสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายแบลงก์

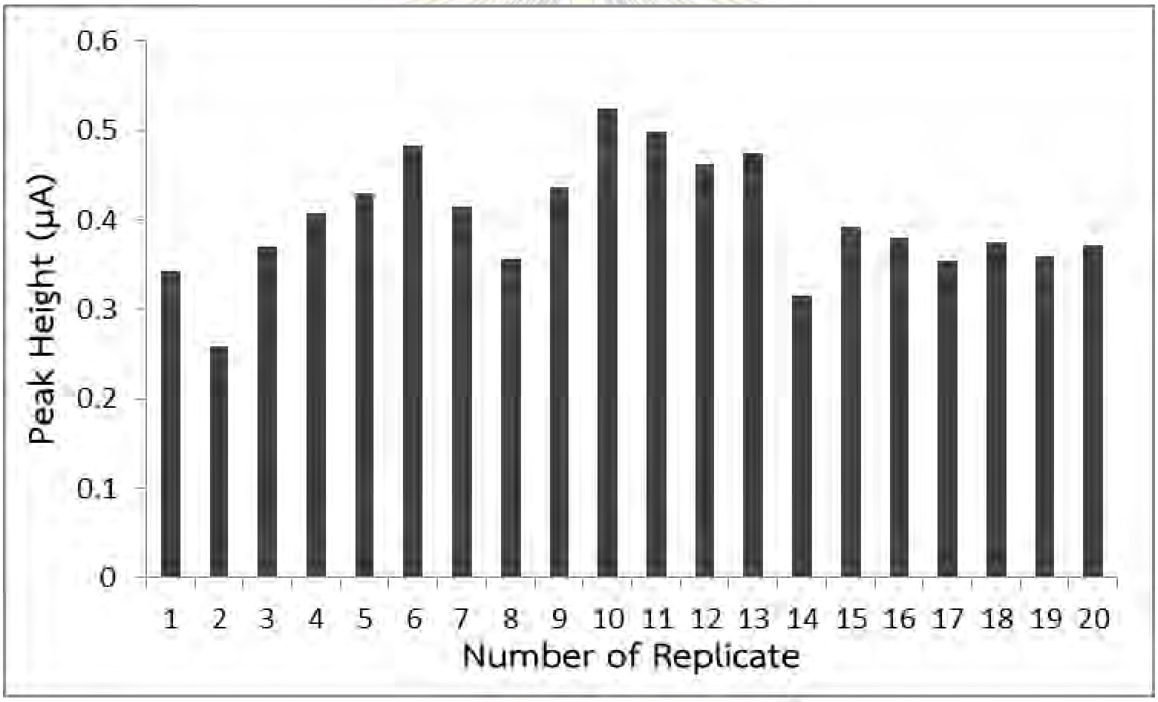


รูปที่ 4.5(ฉ) สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ แล้วล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกพร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +3.0 โวลต์ และสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายแบลงก์

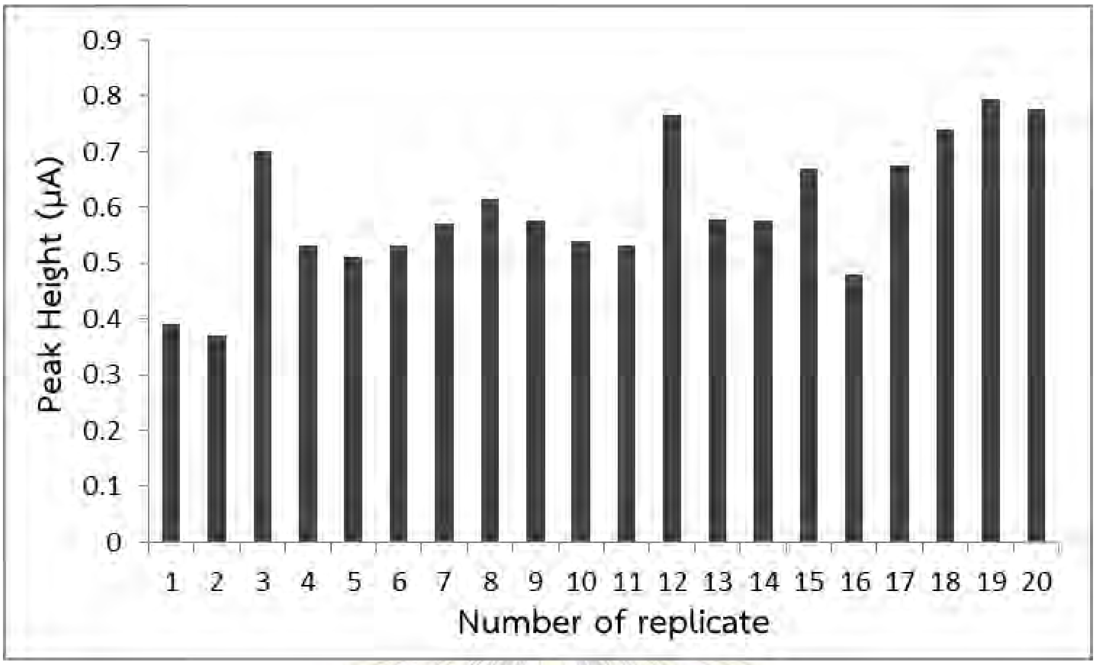
จากโวลแทมโมแกรมในรูปที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่า เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าในขั้นตอนการล้างเพิ่มขึ้นจาก +0.8 ถึง +2.5 โวลต์ จะสามารถล้างขั้วไฟฟ้าใช้งานได้ดีขึ้น ทำให้ไม่ปรากฏพีกของนิกเกิล(II) ที่ศักย์ไฟฟ้า +0.45 โวลต์ แต่เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้า +3.0 โวลต์ พบว่าสัญญาณของนิกเกิล(II) หายไป ดังนั้นจึงไม่สามารถเพิ่มศักย์ไฟฟ้ามากกว่า +2.5 โวลต์ ในขั้นตอนการล้างขั้วไฟฟ้า

จากการทดลองวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน และใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกล้างขั้วไฟฟ้าพร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +2.0 และ +2.5 โวลต์ ซ้ำ 20 ครั้ง ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.6

จากรูปที่ 4.6 แสดงให้เห็นว่า ในขั้นตอนการล้างขั้วไฟฟ้าใช้งาน เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้า +2.0 โวลต์ ได้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 16.4% สามารถทำซ้ำได้ดีกว่าเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้า +2.5 โวลต์ ซึ่งได้ค่าค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 20.1% ดังนั้นในการทดลองต่อไปจึงให้ศักย์ไฟฟ้า +2.0 โวลต์ ในขั้นตอนการล้างขั้วไฟฟ้าใช้งาน



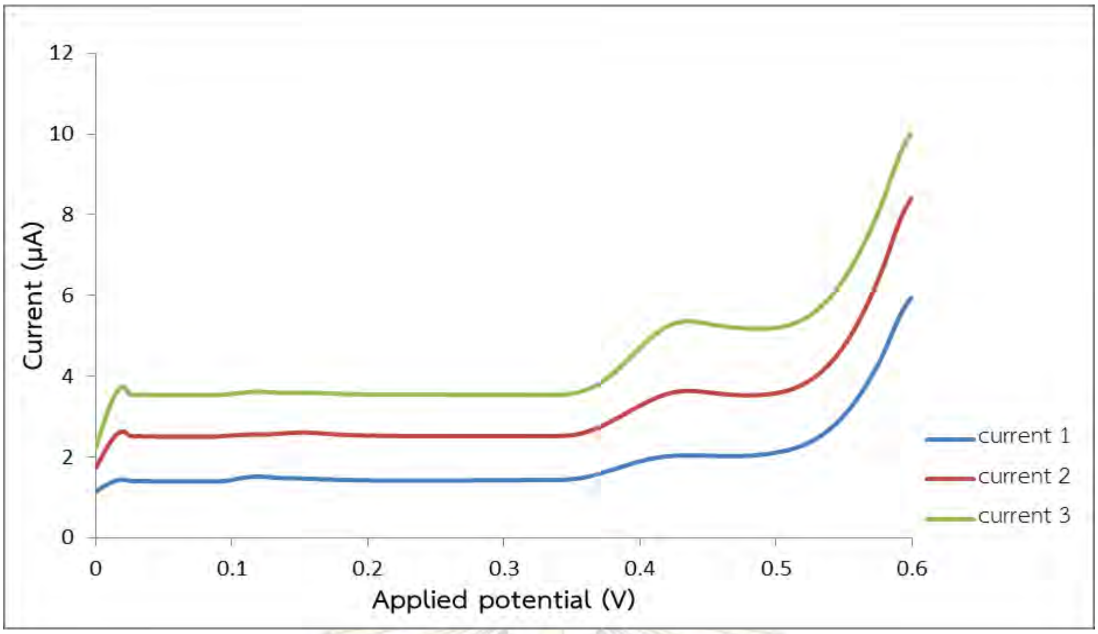
รูปที่ 4.6(ก) ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกพร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +1.5 โวลต์ จากการทดลองซ้ำ 20 ครั้ง ได้ค่าเฉลี่ย 0.401 ไมโครแอมแปร์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) 0.066 ไมโครแอมแปร์ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 16.4%



รูปที่ 4.6(ข) ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกพร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +2.5 โวลต์ จากการทดลองซ้ำ 20 ครั้ง ได้ค่าเฉลี่ย 0.596 ไมโครแอมแปร์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) 0.120 ไมโครแอมแปร์ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 20.1%

4.4 การทดสอบการล้างขั้วไฟฟ้าโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกสลับกับเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์

จากการทดลองวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน และล้างขั้วไฟฟ้าโดยฉีดสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ กับสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์ อย่างละ 500 ไมโครลิตร สลับกัน ได้สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมดังรูปที่ 4.7

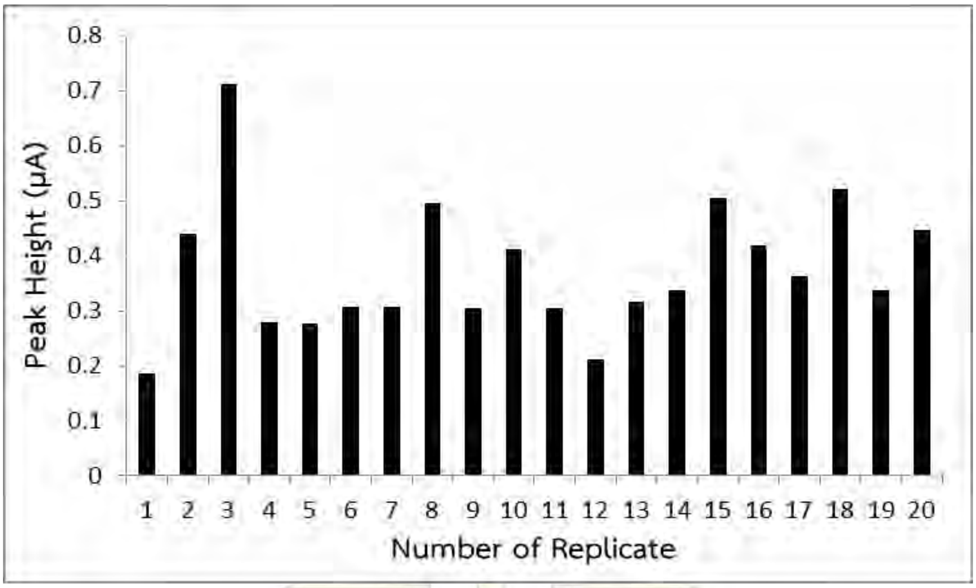


รูปที่ 4.7 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี และล้างขั้วไฟฟ้าโดยฉีดสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ กับสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์ อย่างละ 500 ไมโครลิตร สลับกัน

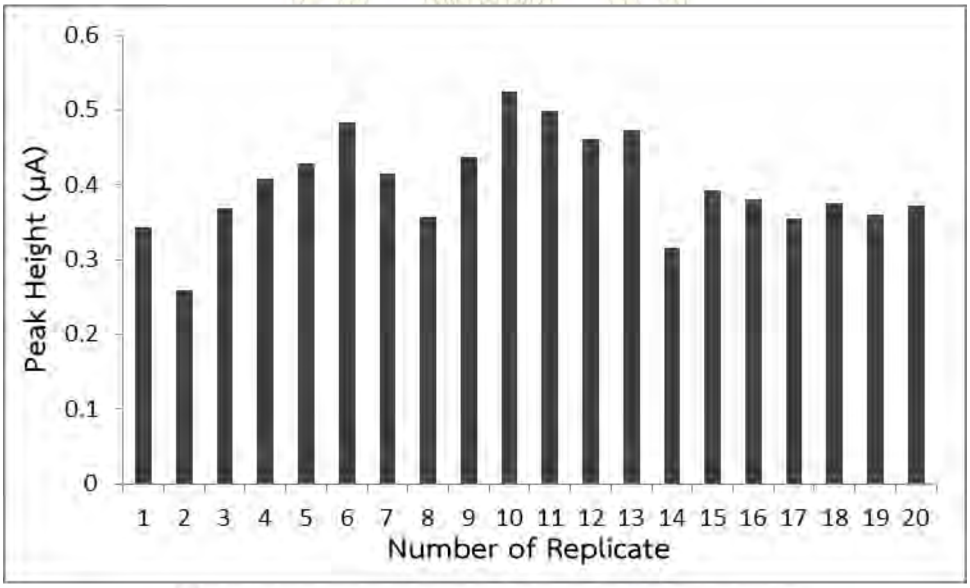
จากรูปที่ 4.7 สังเกตได้ว่า พีกของนิกเกิล(II) ที่เกิดขึ้นเมื่อทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง มีความสูงเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน แสดงว่า การฉีดสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ สลับกับสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์ ไม่สามารถล้างขั้วไฟฟ้าได้

4.5 การศึกษาระดับความเข้มข้นของนิกเกิล(II) ที่ให้โวลแทมโมแกรมได้ชัดเจน

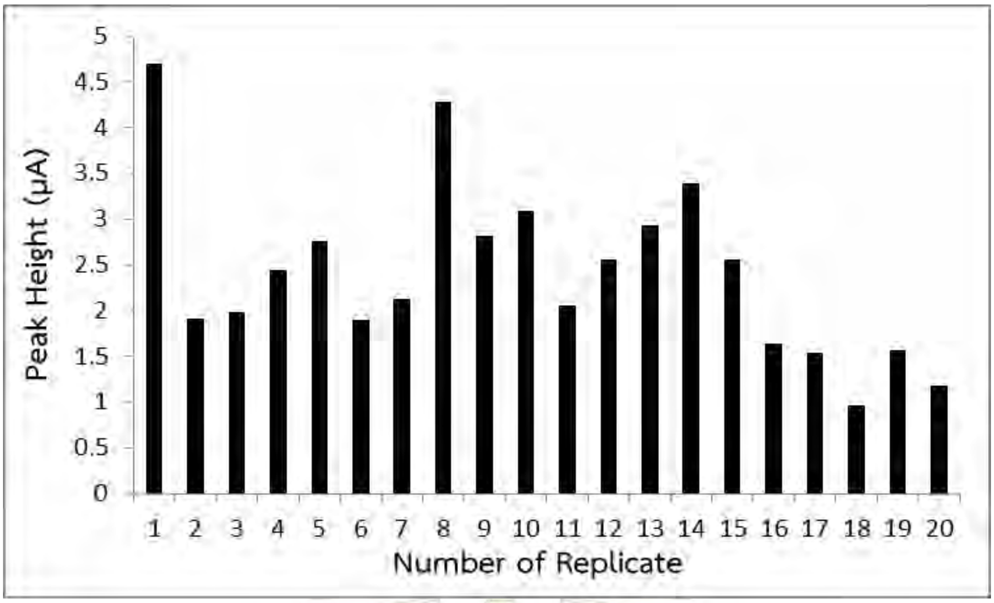
จากการทดลองวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) ความเข้มข้นต่าง ๆ คือ 5, 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ซ้ำ 20 ครั้ง ได้ดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8(ก) ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกพร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +2.0 V ได้ค่าเฉลี่ย 0.374 ไมโครแอมแปร์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) 0.122 ไมโครแอมแปร์ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 32.7%



รูปที่ 4.8(ข) ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกพร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +1.5 โวลต์ ได้ค่าเฉลี่ย 0.400 ไมโครแอมแปร์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) 0.066 ไมโครแอมแปร์ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 16.4%



รูปที่ 4.8(ค) ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ล้างขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกพร้อมทั้งให้ศักย์ไฟฟ้า +2.0 V ได้ค่าเฉลี่ย 2.420 ไมโครแอมแปร์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) 0.955 ไมโครแอมแปร์ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 39.5%

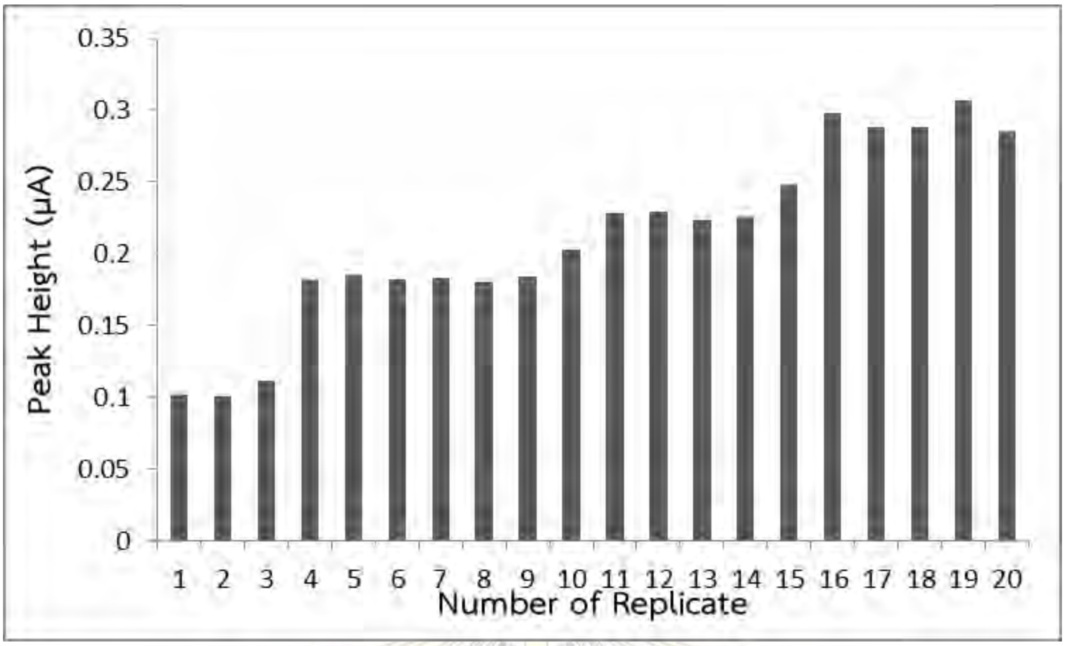
จากรูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่า เมื่อทำการทดลองวิเคราะห์สารละลายนิกเกิล(II) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ คือ 5, 10 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ซ้ำ 20 ครั้ง จะให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 32.7%, 16.4% และ 39.5% ตามลำดับ นั่นคือ สารละลายนิกเกิล(II) ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ให้ผลการทดลองทำซ้ำได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับความเข้มข้น 5 และ50 มิลลิกรัมต่อลิตร

4.6 การศึกษาการดัดแปรขั้วไฟฟ้าคาร์พิมพ์สกรีนด้วยฟิล์มบิสมัท

ทำการทดลองดัดแปรขั้วไฟฟ้าใช้งานคาร์บอนพิมพ์สกรีนด้วยฟิล์มบิสมัทโดยใช้ระบบซีเคว็นเชียลอินเจ็กชันดูดสารละลายบิสมัท(III) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ เข้าไปใน holding coil แล้วผลักเข้าไปยังโฟลว์เซลล์พร้อมกับให้ศักย์ไฟฟ้า –1.5 โวลต์ เป็นเวลา 100 วินาที เพื่อรีดิวซ์ Bi(III) ให้เป็น Bi(s) ตกสะสมเป็นฟิล์มบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งาน

$$Bi^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow Bi(s) \qquad (4.1)$$

จากนั้นทดลองวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยฟิล์มบิสมัท ซ้ำ 20 ครั้ง ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยฟิล์มบิสมัท ได้ค่าเฉลี่ย 0.211 ไมโครแอมแปร์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) 0.062 ไมโครแอมแปร์ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 29.4%

จากผลการทดลองดังรูปที่ 4.9 พบว่า ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) ของพีกนิกเกิล(II) มีค่าสูงถึง 29.4% แสดงว่าการใช้ดัดแปรขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนด้วยฟิล์มบิสมัทไม่ได้ช่วยให้ล้างขั้วไฟฟ้าได้ง่ายขึ้น ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยฟิล์มบิสมัทจึงไม่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณนิกเกิล(II)

4.7 การศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์นิกเกิล(II) ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานคาร์บอนพิมพ์สกรีน

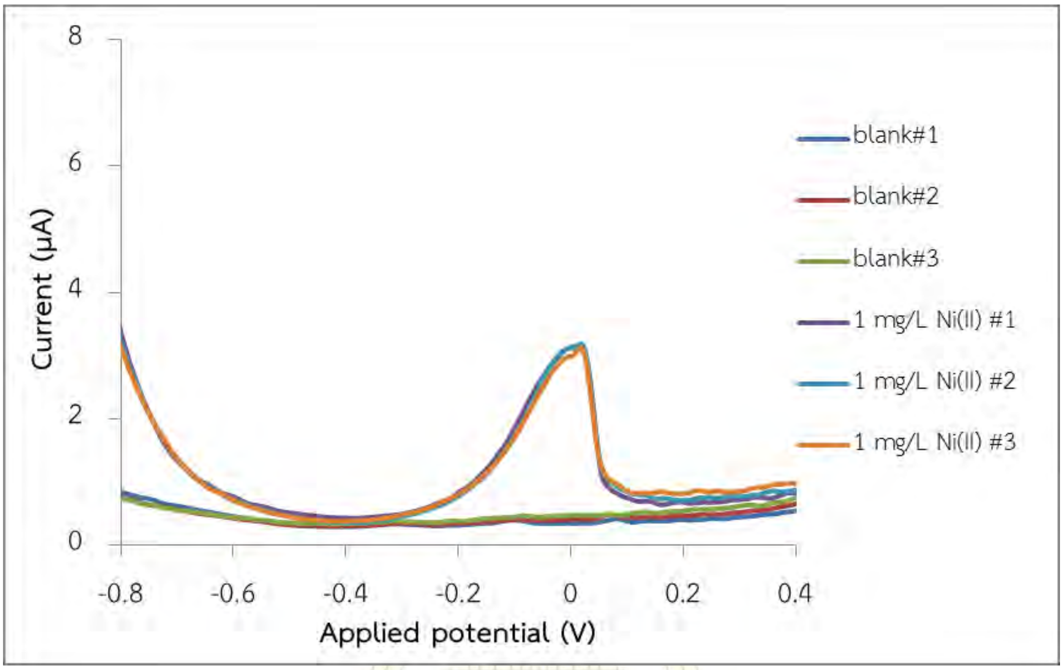
จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าการวิเคราะห์หาปริมาณนิกเกิล(II) จากการให้นิกเกิล(II) ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์นั้นไม่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี เนื่องจากการทดลองด้วยระบบซีเคว็นเชียลอินเจ็กชันนั้นเป็นระบบที่อาศัยการไหลของสารผ่านโฟลว์เซลล์ ดังนั้นหากไม่สามารถล้างขั้วไฟฟ้าภายในครั้งเดียวได้และต้องมีการเปลี่ยนขั้วไฟฟ้าในการตรวจวัดแต่ละครั้ง จะไม่สะดวกและเสียเวลาในการวิเคราะห์ จึงเปลี่ยนมาทำการวิเคราะห์หาปริมาณนิกเกิล(II) ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยลดขั้นตอนการเกิดนิกเกิลไฮดรอกไซด์ ซึ่งสัญญาณของกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาดังนี้

$Ni^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Ni(s)$ (ขั้นตอนการเกาะติดของนิกเกิล)

$Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+} + 2e^{-}$ (ขั้นตอนการสทริปปิง ให้สัญญาณกระแสไฟฟ้าได้)

4.7.1 การศึกษาสัญญาณของโวลแทมโมแกรมที่เกิดขึ้น

จากการทดลองวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียม-คลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ซ้ำ 3 ครั้ง ได้สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรม ดังรูปที่ 4.10

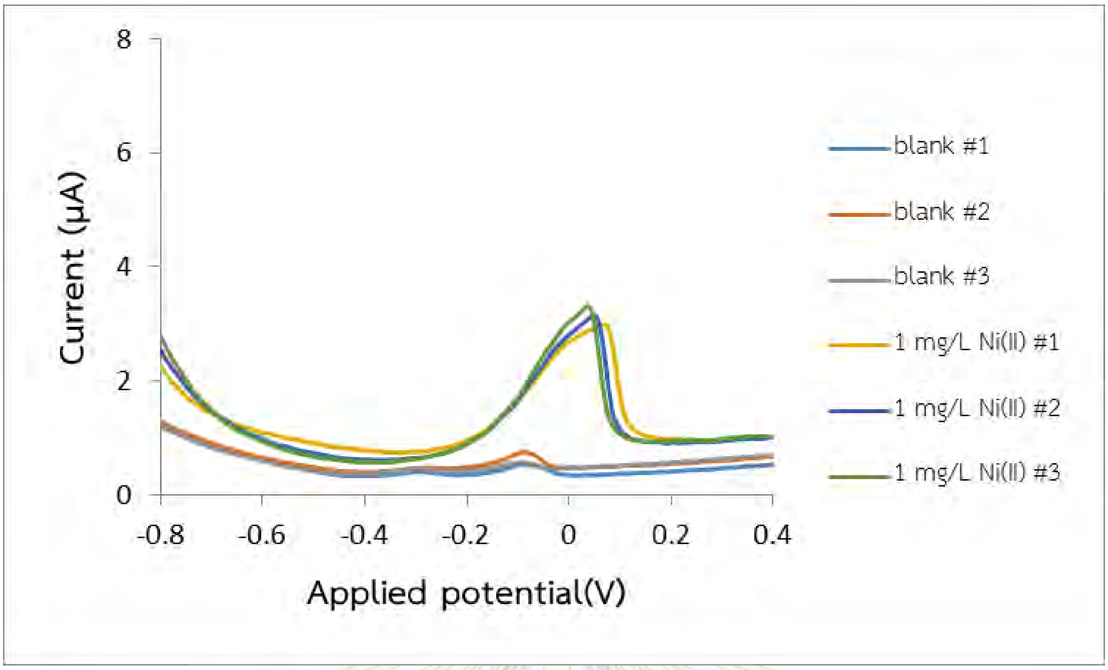


รูปที่ 4.10 สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

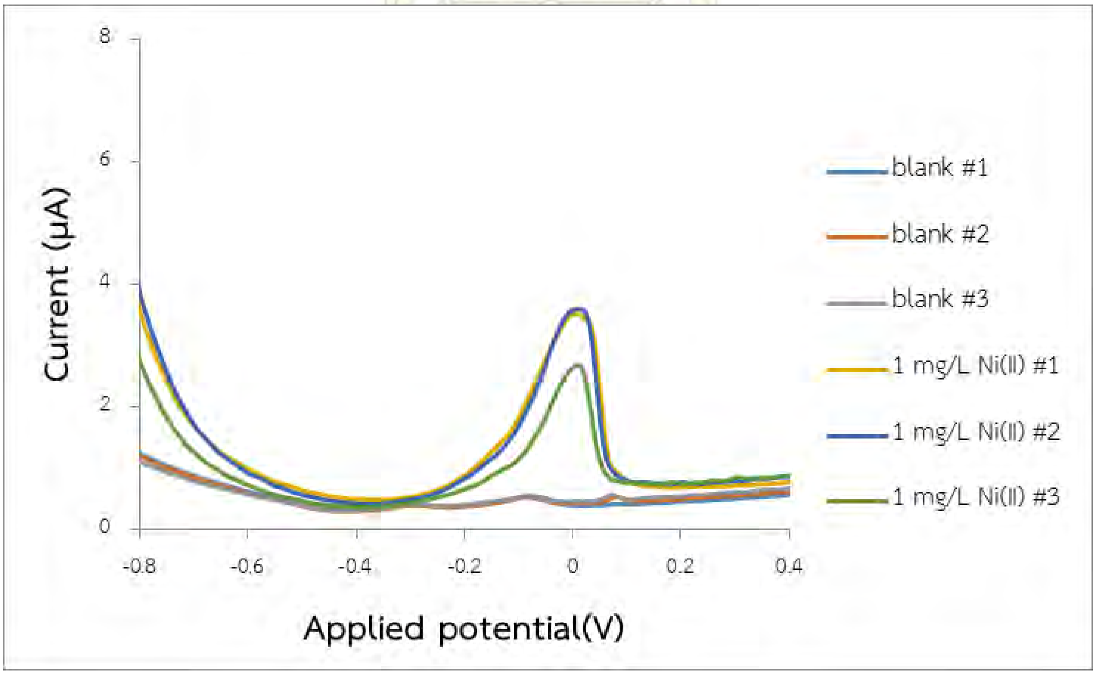
จากรูปที่ 4.10 แสดงให้เห็นว่า พีกของนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ที่เกิดขึ้นเมื่อทำการทดลองวิเคราะห์ซ้ำ 3 ครั้ง มีความสูงและลักษณะของพีกใกล้เคียงกันมาก

4.7.2 การศึกษาศักย์ไฟฟ้าตกสะสม (Deposition potential) ที่เหมาะสม

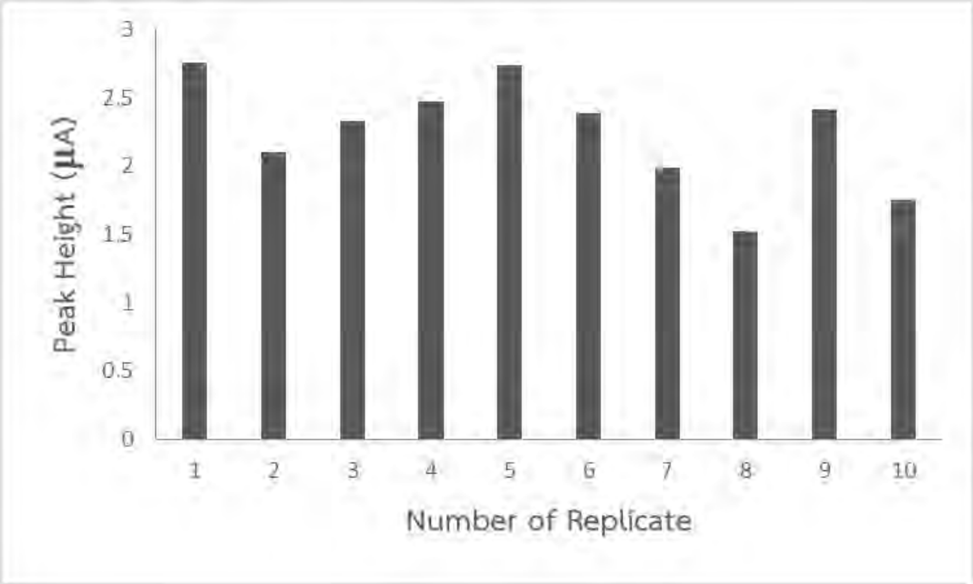
จากการทดลองวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียม-คลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน และให้ศักย์ไฟฟ้าในขั้นตอนการตกสะสมนิกเกิลบนขั้วไฟฟ้าใช้งานเป็น –1.4 และ –1.5 โวลต์ ซ้ำ 10 ครั้ง ได้โวลแทม-โมแกรมดังรูปที่ 4.11 วัดความสูงของพีกนิกเกิล(II) หาค่าเฉลี่ย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) ได้ดังรูปที่ 4.12 จะเห็นได้ว่า เมื่อใช้ศักย์ไฟฟ้าตกสะสมเป็น –1.4 และ –1.5 โวลต์ จะให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 8.55% และ 17.9% ตามลำดับ นั่นคือการใช้ศักย์ไฟฟ้าตกสะสม –1.4 โวลต์ จะทำให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความเที่ยงสูงกว่า



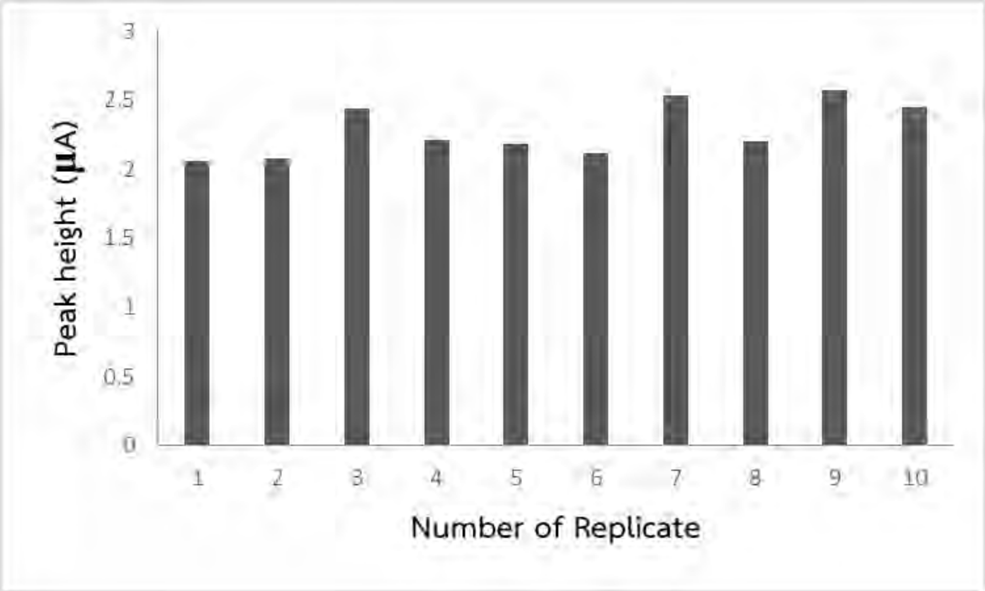
รูปที่ 4.11(ก) สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเควิ้นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน เมื่อใช้ศักย์ไฟฟ้าตกสะสม –1.5 โวลต์



รูปที่ 4.11(ข) สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเควิ้นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน เมื่อใช้ศักย์ไฟฟ้าตกสะสม –1.4 โวลต์



รูปที่ 4.12(ก) ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน และใช้ศักย์ไฟฟ้าตกสะสม –1.5 โวลต์ ได้ค่าเฉลี่ย 2.248 ไมโครแอมแปร์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) 0.403 ไมโครแอมแปร์ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 17.9%

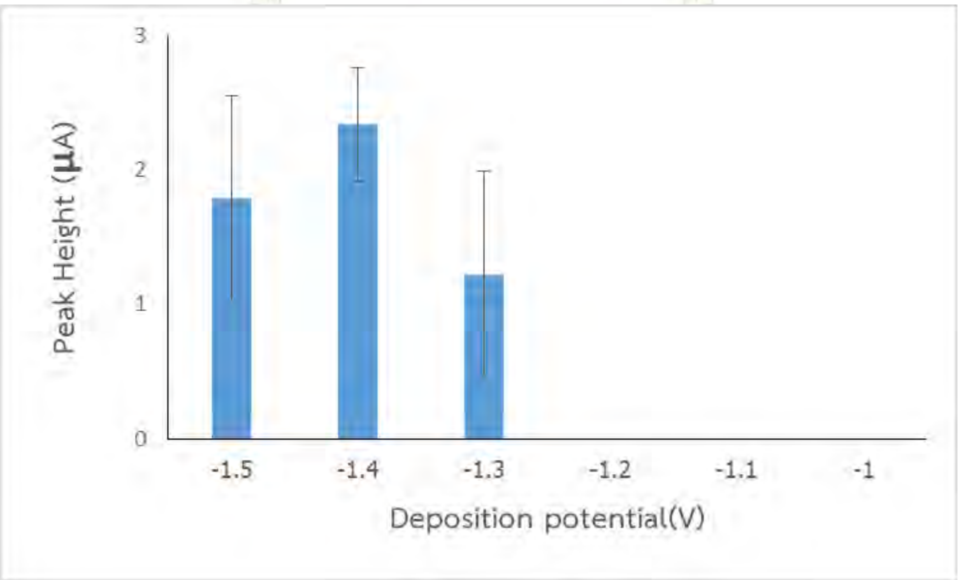


รูปที่ 4.12(ข) ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน และใช้ศักย์ไฟฟ้าตกสะสม –1.4 โวลต์ ได้ค่าเฉลี่ย 2.284 ไมโครแอมแปร์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) 0.195 ไมโครแอมแปร์ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 8.55%

จากการทดลองวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน และใช้ศักย์ไฟฟ้าในขั้นตอนการตกสะสมต่าง ๆ คือ –1.5, –1.4, –1.3, –1.2, –1.1 และ –1.0 โวลต์ โดยทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง วัดความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรม หาค่าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ได้ผลดังตารางที่ 4.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัญญาณกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยกับศักย์ไฟฟ้าตกสะสมเป็นดังรูปที่ 4.13

ตารางที่ 4.1 ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าตกสะสม (deposition potential) ต่าง ๆ กัน

ศักย์ไฟฟ้าตกสะสม (V)	ความสูงของพีกนิกเกิล(II) (μA)						
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	ครั้งที่ 5	ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
–1.5	1.162	2.119	2.950	1.113	1.59	1.788	0.766
–1.4	2.534	2.983	2.117	1.924	2.127	2.337	0.424
–1.3	2.397	1.196	1.405	0.6900	0.3914	1.216	0.773
–1.2	0	0	0	0	0	0	0
–1.1	0	0	0	0	0	0	0
–1.0	0	0	0	0	0	0	0

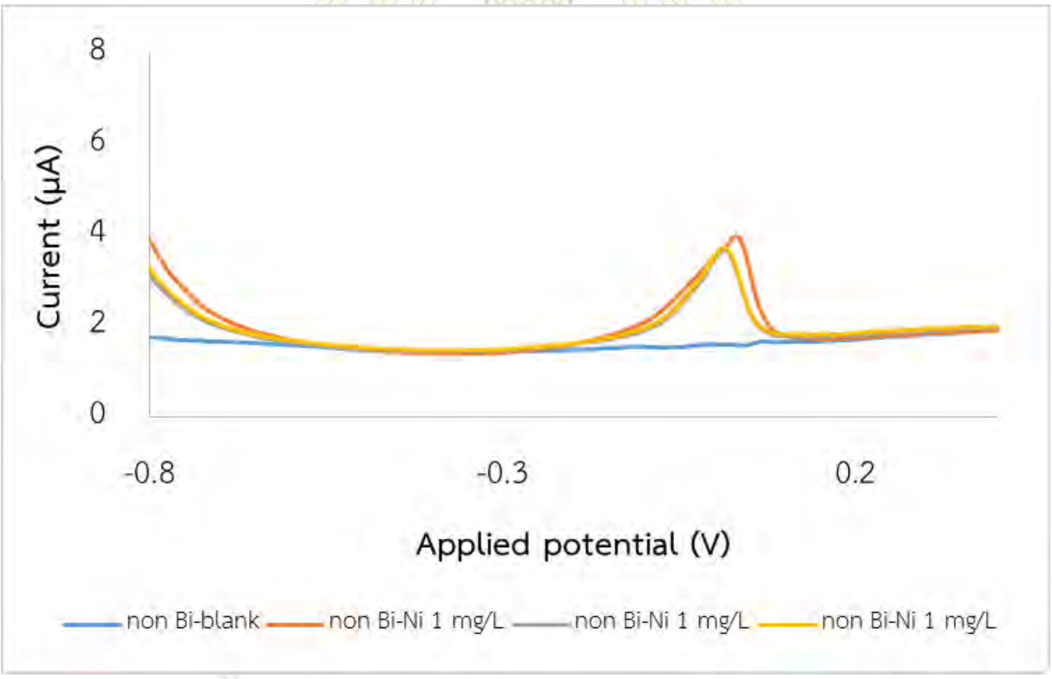


รูปที่ 4.13 ผลของศักย์ไฟฟ้าตกสะสม (deposition potential) ต่อความสูงของพีกนิกเกิล(II) ที่ตรวจวัดได้ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ศักย์ไฟฟ้าตกสะสม (deposition potential) ต่าง ๆ

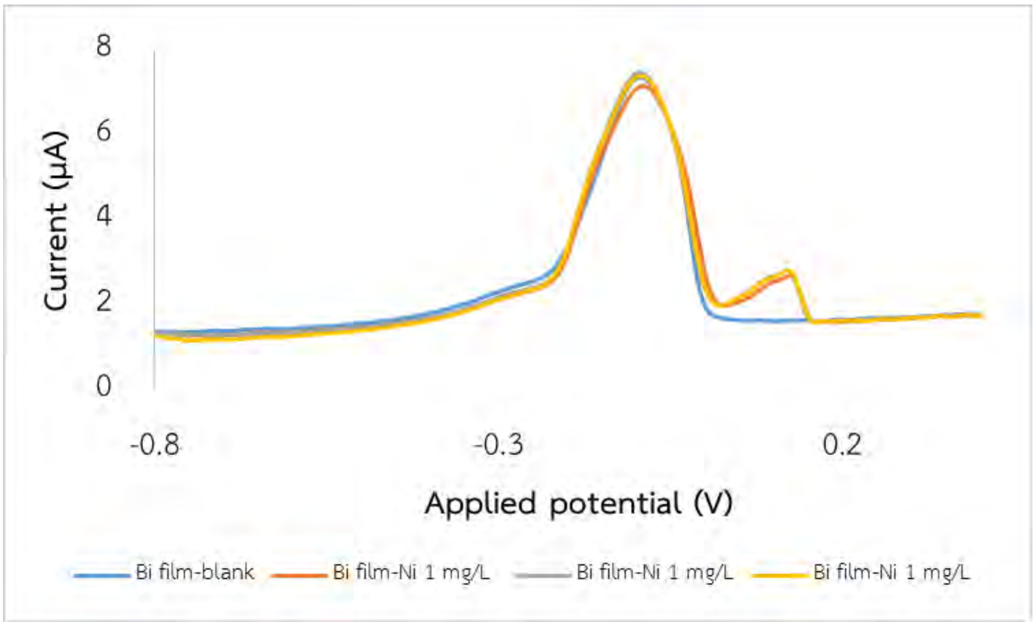
รูปที่ 4.13 แสดงให้เห็นว่า เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าตกสะสมไปทางลบเพิ่มขึ้น สัญญาณกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้จะสูงขึ้น โดยศักย์ไฟฟ้าตกสะสม -1.4 โวลต์ จะให้ความสูงของพีกเฉลี่ยสูงที่สุด และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานน้อยที่สุด จึงเลือกใช้ศักย์ไฟฟ้าตกสะสม -1.4 โวลต์ ในการวิเคราะห์สารละลายนิกเกิล(II) ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

4.7.3 การศึกษาสัญญาณกระแสไฟฟ้าเมื่อดัดแปรขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนด้วยฟิล์มบิสมัท

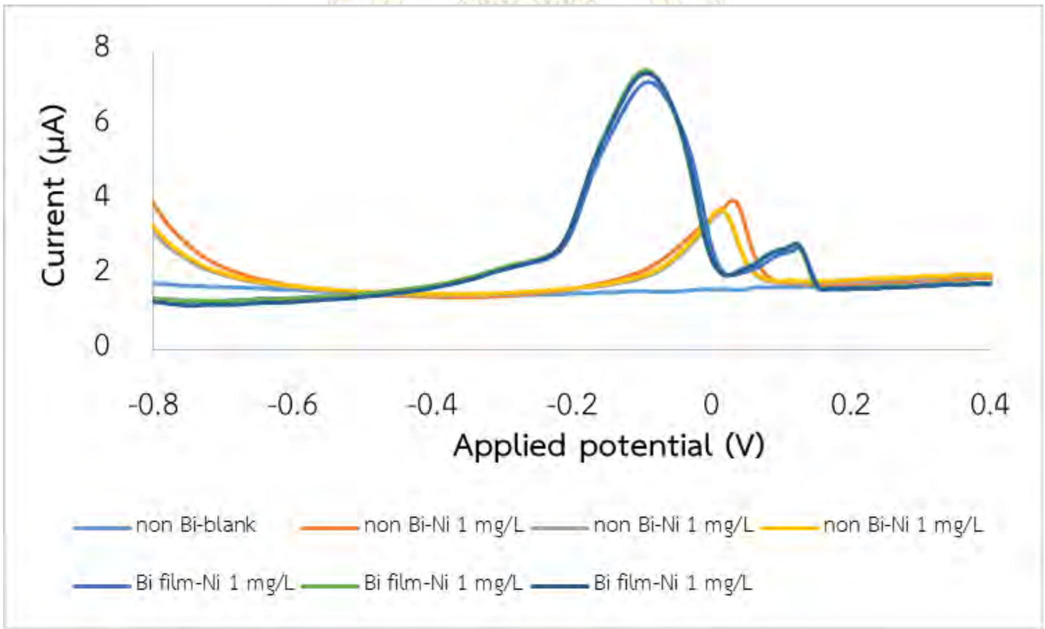
จากการทดลองดัดแปรขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนด้วยฟิล์มบิสมัท แล้ววิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยฟิล์มบิสมัท ได้แอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรม ดังรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14(ก) สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนที่ไม่ได้ดัดแปร



รูปที่ 4.14(ข) สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยฟิล์มบิสมัท

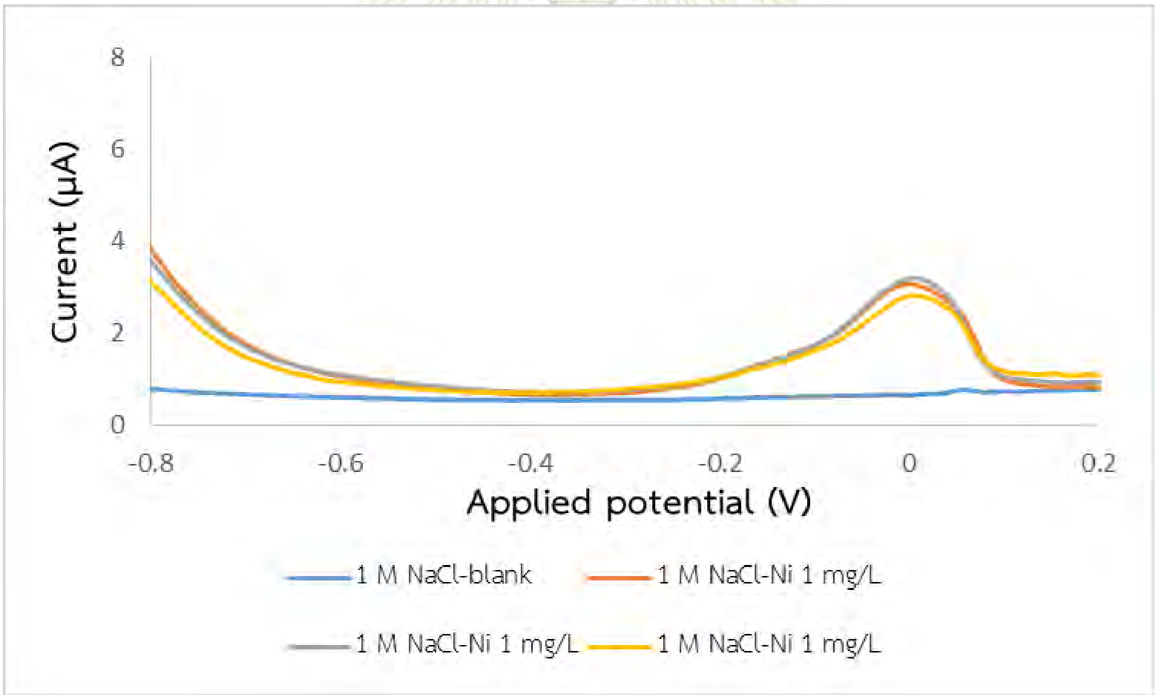


รูปที่ 4.14(ค) สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยฟิล์มบิสมัท

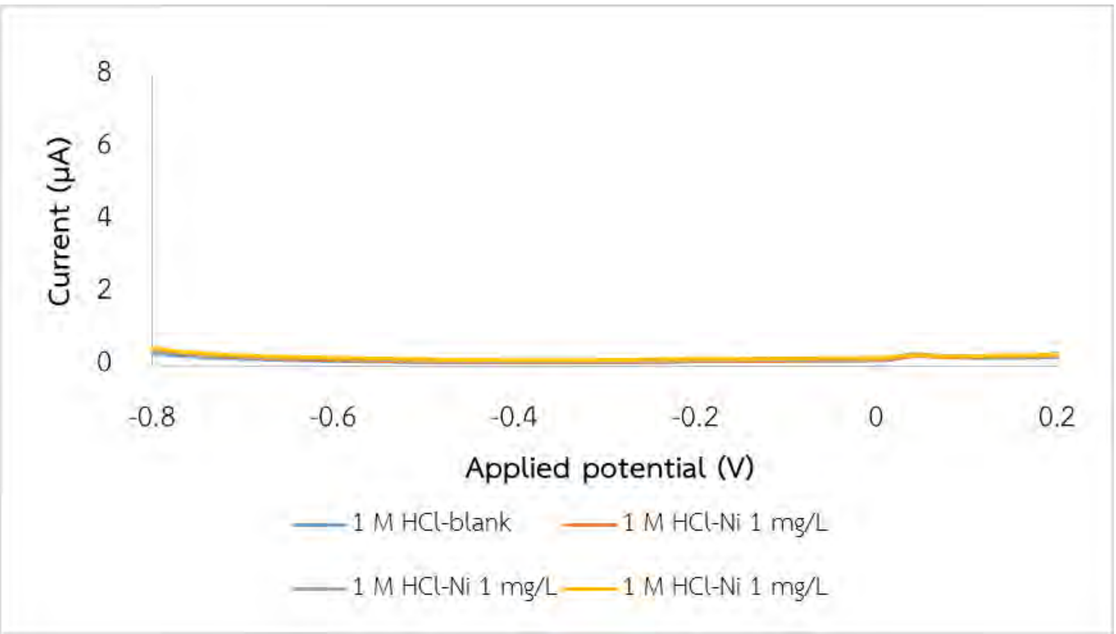
จากรูปที่ 4.14 จะเห็นว่า เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานคาร์บอนพิมพ์สกรีน พีกของนิกเกิล(II) ที่เกิดขึ้นสูงกว่าพีกของนิกเกิล(II) เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยฟิล์มบิสมัท จึงสรุปได้ว่า การตรวจวัดนิกเกิล(II) ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนจะให้สภาพไว (sensitivity) สูงกว่าขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยฟิล์มบิสมัทสทริปปิง

4.7.4 การศึกษาชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม

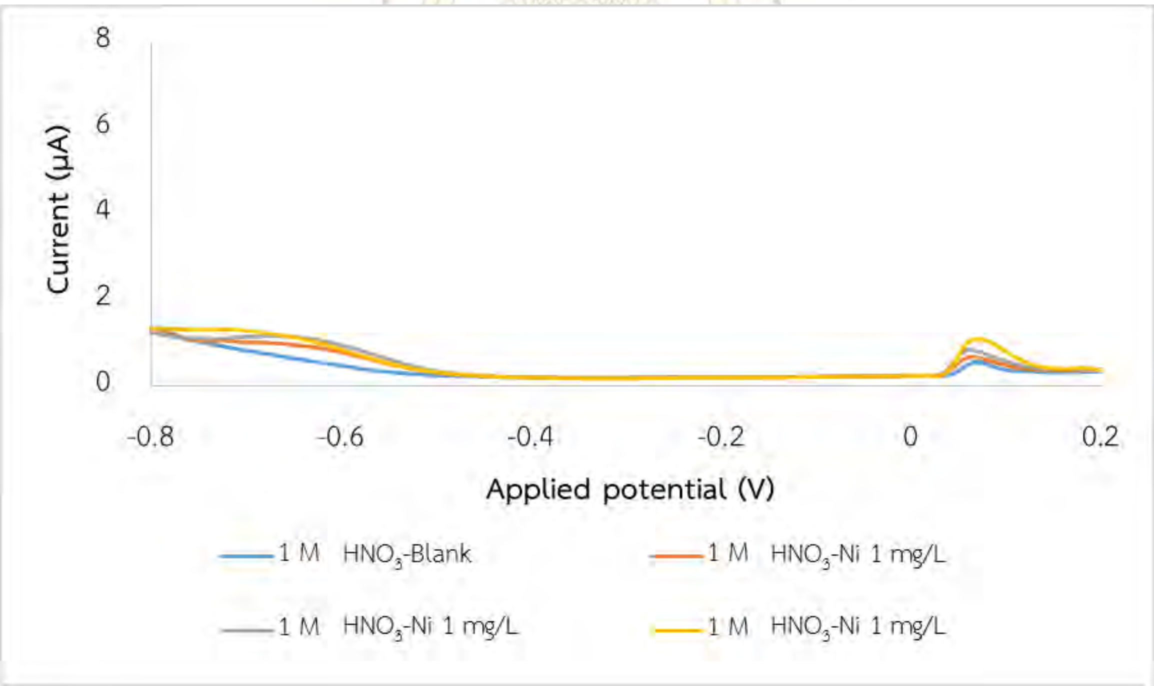
จากการเปรียบเทียบการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ คือสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) สารละลายกรดไนทริก (HNO_3) และสารละลายกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เข้มข้น 1 โมลาร์ ในการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน จะได้สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมดังรูปที่ 4.15



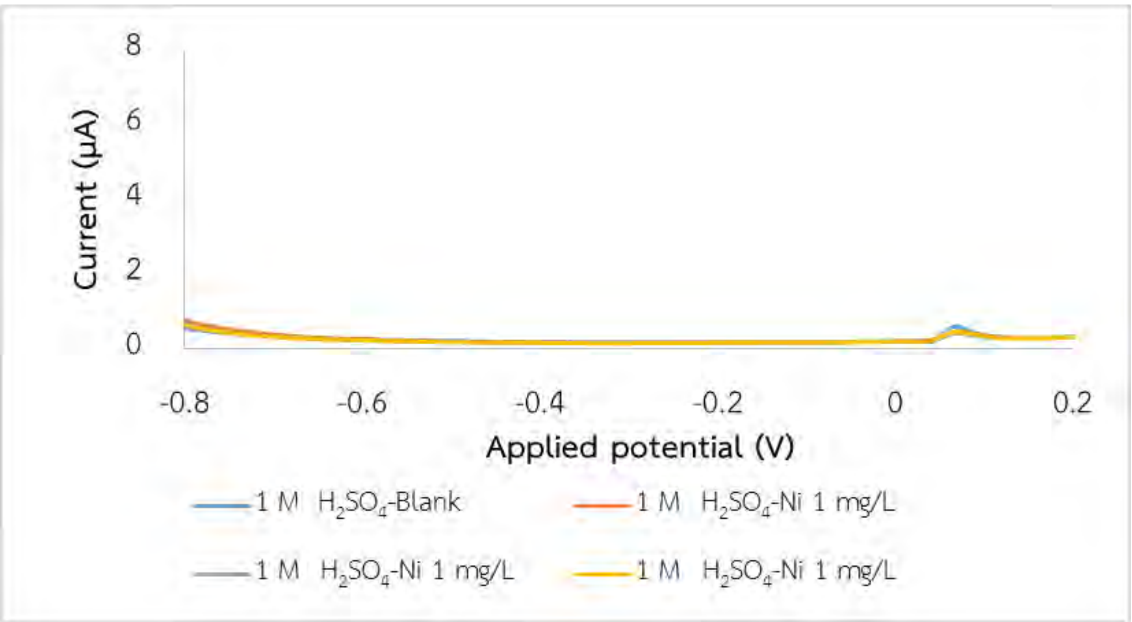
รูปที่ 4.15(ก) สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) เข้มข้น 1 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน



รูปที่ 4.15(ข) สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) เข้มข้น 1 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน



รูปที่ 4.15(ค) สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายกรดไนทริก (HNO_3) เข้มข้น 1 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน



รูปที่ 4.15(ง) สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เข้มข้น 1 โมลาร์ ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

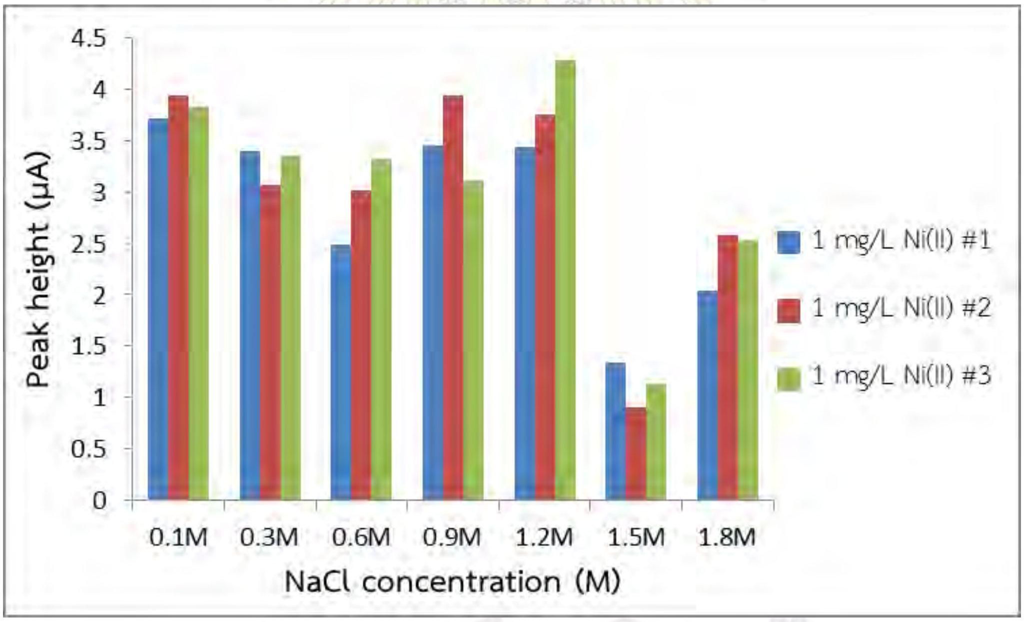
จากรูปที่ 4.15 พบว่าเมื่อใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ สัญญาณกระแสไฟฟ้าของนิกเกิล(II) จะมีค่าสูงที่สุด

4.7.5 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ที่เหมาะสม

จากการเปรียบเทียบการใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้นต่าง ๆ คือ 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5 และ 1.8 โมลาร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน จะได้ความสูงของพีกนิกเกิล(II) ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้นต่าง ๆ

ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์	ความสูงของพีกนิกเกิล(II) (μA)					%RSD
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	
0.1 M	3.711	3.932	3.832	3.825	0.1101	2.89
0.3 M	3.393	3.061	3.341	3.265	0.1785	5.46
0.6 M	2.484	3.011	3.313	2.936	0.4194	14.2
0.9 M	3.446	3.937	3.104	3.496	0.4183	11.9
1.2 M	3.433	3.757	4.273	3.821	0.4234	11.0
1.5 M	1.335	0.9	1.135	1.123	0.2173	19.3
1.8 M	2.042	2.582	2.528	2.384	0.2971	12.5



รูปที่ 4.16 ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน

จากตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.16 พบว่าการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) เข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และ 1.2 โมลาร์ ให้พีกนิกเกิล(II) ที่มีความสูงเฉลี่ยมากที่สุด อย่างไรก็ดีเมื่อใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) ของความสูงของ

พีกนิกเกิล(II) จากการทดลองซ้ำ 3 ครั้งมีค่า 2.89% ซึ่งน้อยกว่าค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของความสูงของพีกเมื่อใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 1.2 โมลาร์มาก ดังนั้นในการวิจัยนี้จึงเลือกใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

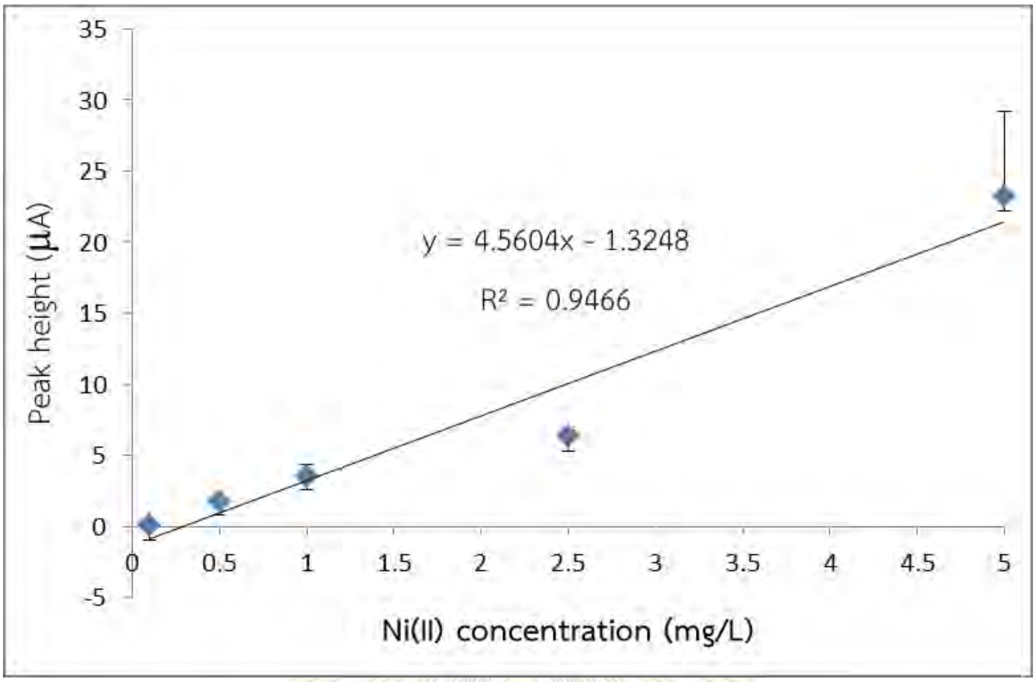
4.8 การสร้างกราฟเทียบมาตรฐาน (calibration curve)

จากการทดลองวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) ความเข้มข้นต่าง ๆ คือ 0.10, 0.50, 1.0, 2.5 และ 5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยซีเควิ้นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ที่ภาวะเหมาะสมคือ ใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และใช้ศักย์ไฟฟ้าตกสะสม (deposition potential) –1.4 โวลต์ ได้ความสูงของพีกนิกเกิล(II) ดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) ที่ความเข้มข้น 0.1–5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยซีเควิ้นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานคาร์บอนพิมพ์สกรีน ที่ภาวะเหมาะสม

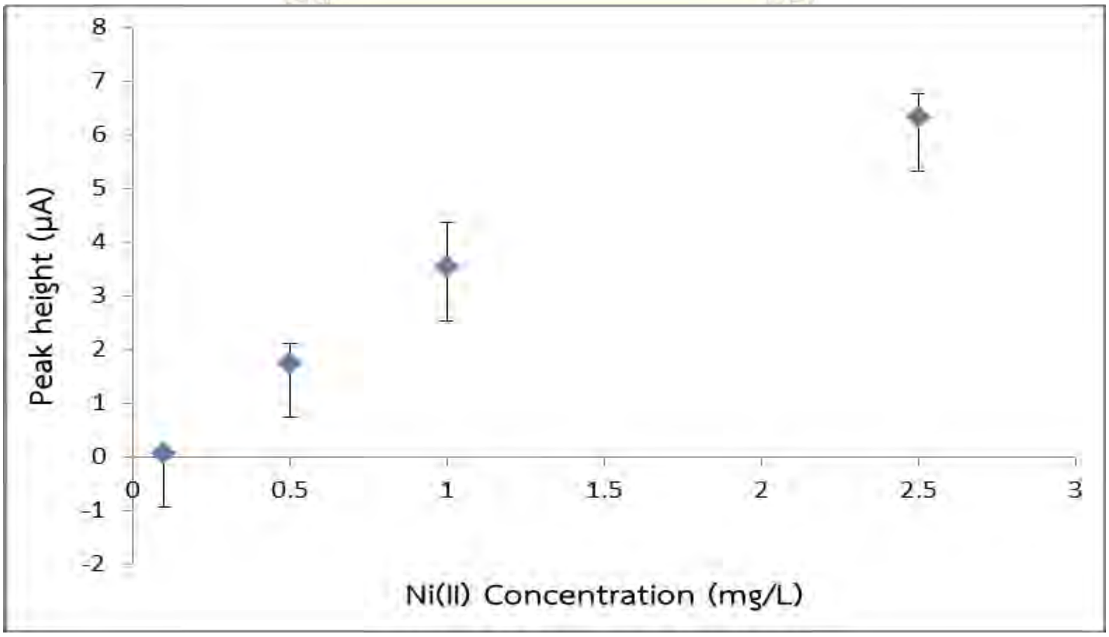
ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ความสูงของพีกนิกเกิล(II) (μA)					%RSD
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	
0.10	0.0706	0.0607	0.0812	0.0708	0.0102	14.4
0.50	1.344	1.859	2.063	1.755	0.371	21.1
1.0	2.662	3.632	4.309	3.534	0.828	23.4
2.5	6.097	6.833	6.018	6.316	0.450	7.12
5.0	25.64	27.56	16.385	23.2	5.978	25.7

ศูนย์วิทยทรัพยากร
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.17 กราฟเทียบมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณนิกเกิล(II) ในช่วงความเข้มข้น 0.1-5.0 มิลลิกรัมต่อลิตรด้วยซีเควิ้นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ที่ภาวะเหมาะสม

จากรูปที่ 4.17 เมื่อพล็อตกราฟระหว่างความสูงของพีกนิกเกิลII) และความเข้มข้นของสารละลายพบว่า มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 0.1-5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร กราฟเทียบมาตรฐานที่ได้มีสมการเป็น $y = 4.5604x – 1.3248$ โดยมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9466 และความชันของกราฟเส้นตรงมีค่าเท่ากับ 4.5604 μA L/mg



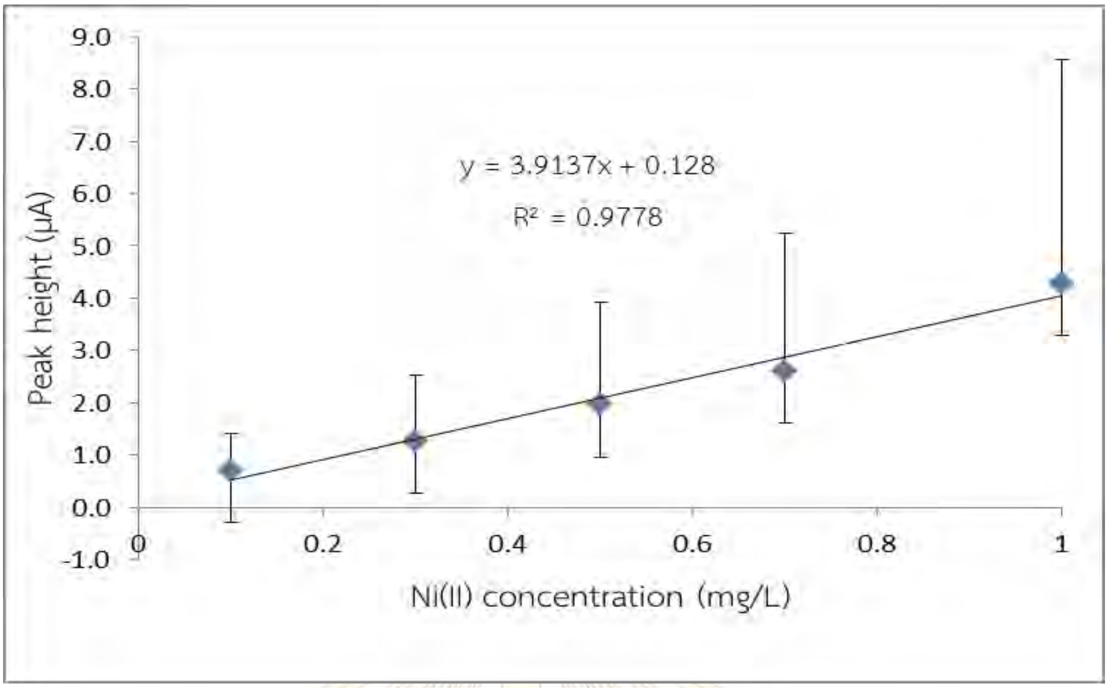
รูปที่ 4.18 แนวโน้มความเป็นเส้นตรงสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณนิกเกิล(II) ในช่วงความเข้มข้น 0.1-1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ที่ภาวะเหมาะสม

จากรูปที่ 4.18 พบว่า แนวโน้มความเป็นเส้นตรงของการวิเคราะห์หาปริมาณนิกเกิล(II) อยู่ในช่วงความเข้มข้นที่ 0.1 ถึง 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ดังนั้นจึงทำการสร้างกราฟมาตรฐานในช่วงความเข้มข้น 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 และ 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ที่ภาวะเหมาะสมคือ ใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และใช้ศักย์ไฟฟ้าตกสะสม (deposition potential) –1.4 โวลต์ ได้ความสูงของพีกนิกเกิล(II) ดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ความสูงของพีกนิกเกิล(II) จากโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) ที่ความเข้มข้น 0.1–1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานคาร์บอนพิมพ์สกรีน ที่ภาวะเหมาะสม

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานนิกเกิล(II) (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ความสูงของพีกนิกเกิล(II) (µA)					%RSD
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	
0.10	0.990	0.652	0.462	0.701	0.268	38.16
0.30	1.273	1.294	1.240	1.269	0.027	2.13
0.50	1.456	2.845	1.568	1.956	0.771	39.43
0.70	2.036	2.669	3.137	2.614	0.552	21.13
1.0	4.488	4.338	4.000	4.275	0.250	5.84

ศูนย์วิทยทรัพยากร
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.19 กราฟเทียบมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณนิกเกิล(II) ในช่วงความเข้มข้น 0.1-1.0 มิลลิกรัมต่อลิตรด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ที่ภาวะเหมาะสม

จากรูปที่4.19 เมื่อพล็อตกราฟระหว่างความสูงของพีกนิกเกิลII)และความเข้มข้นของสารละลายพบว่า มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 0.1-1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร กราฟเทียบมาตรฐานที่ได้มีสมการเป็น $y = 3.9137x + 0.128$ โดยมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9778 และความชันของกราฟเส้นตรงมีค่าเท่ากับ 3.9137 µA L/mg

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาวิธีตรวจวัดปริมาณนิกเกิล(II) ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี ได้แก่ ไซคลิกโวลแทมเมตรีและสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ร่วมกับเทคนิคซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน ซึ่งเป็นระบบการไหลอัตโนมัติ และใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยในขั้นแรกได้ศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณของนิกเกิล(II) โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ทำปฏิกิริยากับนิกเกิล(II) เกิดเป็นนิกเกิลไฮดรอกไซด์ ($Ni(OH)_2$) จากนั้นให้ศักย์ไฟฟ้าเพื่อทำให้นิกเกิลไฮดรอกไซด์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกลายเป็นนิกเกิลออกซีไฮดรอกไซด์ (NiOOH) ซึ่งสามารถตรวจวัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าได้ จากการทดลองพบว่า วิธีนี้ไม่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณนิกเกิล(II) เนื่องจากสารเชิงซ้อนของนิกเกิลไฮดรอกไซด์ที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นวุ้นติดอยู่บนขั้วไฟฟ้าใช้งาน และเมื่อศึกษาการล้างขั้วไฟฟ้าใช้งานด้วยวิธีต่าง ๆ คือ ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นตอนการล้าง ใช้กรดไฮโดรคลอริกสลับกับเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ และดัดแปรขั้วไฟฟ้าคาร์พิมพ์สกรีนด้วยฟิล์มบิสมัทเพื่อให้ล้างออกง่ายขึ้น พบว่าขั้วไฟฟ้าใช้งานไม่สามารถล้างออกได้โดยการล้างเพียงครั้งเดียว ผลทำให้ความสามารถในการวัดซ้ำได้ต่ำ ดังนั้นจึงได้ศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณของนิกเกิล(II) โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ร่วมกับเทคนิคซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน และใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยลดขั้นตอนการเกิดนิกเกิลไฮดรอก-ไซด์ พบว่ามีความสามารถในการทำซ้ำได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับการศึกษาในครั้งแรก และผู้วิจัยได้ทดลองหาภาวะที่เหมาะสมดังตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 *ภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์นิกเกิล(II) ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน*

ภาวะที่ศึกษา	*ภาวะที่เหมาะสม*
ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม	สารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl)
ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม	0.1 โมลาร์
ศักย์ไฟฟ้าการตกสะสม (deposition potential)	–1.4 โวลต์

ภายใต้ภาวะที่เหมาะสมจากการทดลองนี้พบว่า วิธีวิเคราะห์นิกเกิล(II) ด้วยซีเคว็นเชียลอินเจ็กชัน-สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีที่พัฒนาขึ้น มีความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณกับความเข้มข้นของนิกเกิล(II) เป็น

เส้นตรงในช่วง 0.1–1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยความสัมพันธ์ของความสูงของสัญญาณกับความเข้มข้น มีความชันเป็น 3.9137 μA L/mg โดยมี R^2 เท่ากับ 0.9778

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

[1] Na Li, Li.; Bing Li, Nian.; Qun Luo, Hong. A new chemiluminescence method for the determination of nickel ion. *Spectrochimica Acta Part A* 2006, *64*, 391–396.

[2] Jiao Yi, Wen.; Li, Yang.; Ran, Gu.; Qun Luo, Hong.; Bing Li, Nian. Determination of cadmium(II) by square wave anodic stripping voltammetry using bismuth–antimony film electrode. *Sensors and Actuators B* 2012, 166–167, 544– 548.

[3] Crew, A.; Cowell, D.C.; Hart, J.P. Development of an anodic stripping voltammetric assay, using a disposable mercury-free screen-printed carbon electrode, for the determination of zinc in human sweat. *Talanta* 2008, 75, 1221–1226.

[4] Injang, Uthaitip.; Noyrod, Peeyanun; Siangproh, Weena.; Dungchai, Wijitar.; Motomizu, Shoji.; Chailapakul, Orawon. Determination of trace heavy metals in herbs by sequential injection analysis-anodic stripping voltammetry using screen-printed carbon nanotubes electrodes. *Analytica Chimica Acta* 2010, 668, 54–60.

[5] Bobrowski, Andrzej.; Królicka, Agnieszka.; Maczuga, Mariola.; Zarębski, Jerzy. A novel screen-printed electrode modified with lead film for adsorptive stripping voltammetric determination of cobalt and nickel*, Sensors and Actuators B* 2014, 191, 291– 297.

[6] Neodo, S.; Nie, M.; Wharton, J.A.; Stokes, K.R. Nickel-ion detection on a boron-doped diamond electrode in acidic media*., Electrochimica Acta* 2013, 88, 718– 724.

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวปริญญ์ สุวัฒวิตยากร เกิดเมื่อวันที่ 8 เมษายน พ.ศ. 2536 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนการเรียนวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนหอวัง กรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2553 เข้าศึกษาในระดับในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2554 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจบการศึกษาปริญญาตรี 119/128 ซอยสายไหม 8 ถนนสายไหม แขวงสายไหม เขตสายไหม กรุงเทพมหานคร 10220

นางสาวทิฆัมพร พรหมศิริ เกิดเมื่อวันที่ 27 กรกฎาคม พ.ศ. 2535 ที่จังหวัดมุกดาหาร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนการเรียนวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนจุฬาภรณราชวิทยาลัย มุกดาหาร เมื่อปีการศึกษา 2553 เข้าศึกษาในระดับในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2554 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจบการศึกษาปริญญาตรี 58/3 ตำบลโพธิ์ไทร อำเภอดอนตาล จังหวัดมุกดาหาร 49120

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย