



การพัฒนาการดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนด้วยพอลิกลูตามิกแอซิดและ
อนุภาคนาโนสำหรับการหาปริมาณอาร์เซนิก

DEVELOPMENT OF MODIFIED SCREEN-PRINTED GRAPHENE
ELECTRODE WITH POLY-GLUTAMIC ACID AND GOLD NANOPARTICLES FOR
DETERMINATION OF ARSENIC

สัตตกมล เครือแก้ว

บัณฑิตวิทยาลัยมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

การพัฒนาการดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนด้วยพอลิกลูตามิกแอซิดและ
อนุภาคทองคำสำหรับการหาปริมาณอาร์เซนิก



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
ปีการศึกษา 2561
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

DEVELOPMENT OF MODIFIED SCREEN-PRINTED GRAPHENE
ELECTRODE WITH POLY-GLUTAMIC ACID AND GOLD
NANOPARTICLES FOR DETERMINATION OF ARSENIC



SATTAKAMON KRUEKAEW

A Thesis Submitted in partial Fulfillment of Requirements
for MASTER OF SCIENCE (Chemistry)
Faculty of Science Srinakharinwirot University

2018

Copyright of Srinakharinwirot University

ปริญญานิพนธ์

เรื่อง

การพัฒนาการดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนด้วยพอลิกลูตามิกแอซิดและ
อนุภาคทองคำสำหรับการหาปริมาณอาร์เซนิก

ของ

สัตตกมล เครือแก้ว

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ นายแพทย์ฉัตรชัย เอกปัญญาสกุล)

คณะกรรมการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์

ที่ปรึกษาหลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร.วีณา เสียงเพระ)

ประธาน

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อมรา อภิลักษณ์)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เกรียงศักดิ์ สงศรีโรจน์)

ชื่อเรื่อง	การพัฒนาการดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนด้วยพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองคำนาโนสำหรับการหาปริมาณอาร์เซนิก
ผู้วิจัย	สัตตคมล เครือแก้ว
ปริญญา	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
ปีการศึกษา	2561
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร. วิธนา เสี่ยงเพราะ

ในงานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาการดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนด้วยพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองคำนาโนสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก โดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอมโวนิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ในขั้นตอนแรก กลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองคำจะถูกสะสมบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี เกิดเป็นชั้นของพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองคำนาโนที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน ซึ่งอาร์เซนิกสามารถเกิดอันตรกิริยากับพอลิกลูตามิกแอซิดที่มีประจุลบที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ ทำให้เกิดกระแสออกซิเดชันของอาร์เซนิกที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.1 โวลต์ ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาอิทธิพลของพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัด ได้แก่ แอมพลิจูด การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า ความกว้างของพัลส์ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เกาะติดสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า และเวลาที่ใช้เกาะติดสาร ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ได้ช่วงความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณกระแสและความเข้มข้นของอาร์เซนิกเป็นเส้นตรงในช่วง 25 ถึง 125 ไมโครโมลาร์ และขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดเท่ากับ 1 ไมโครโมลาร์ จากนั้นหาค่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) ของการตรวจวัดอาร์เซนิก พบว่ามีค่า %RSD อยู่ในช่วง 0.57 ถึง 5.81 เปอร์เซ็นต์ สำหรับการประเมินประสิทธิภาพและความเป็นไปได้ของวิธีการที่พัฒนาขึ้นนั้นได้มีการนำไปประยุกต์ใช้เพื่อตรวจวัดปริมาณอาร์เซนิกในตัวอย่างข้าว พบว่าหาค่าร้อยละการคืนกลับอยู่ในช่วง 94.23 ถึง 98.19 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นนำวิธีที่พัฒนาขึ้นมานี้ทำการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES) การทดสอบความแตกต่างแบบจับคู่ (Paired t-Test) สรุปได้ว่า ค่าเฉลี่ยของผลการวิเคราะห์ทั้ง 2 วิธี ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

คำสำคัญ : อาร์เซนิก, พอลิกลูตามิกแอซิด, อนุภาคทองคำนาโน, ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน, เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอมโวนิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี

Title	DEVELOPMENT OF MODIFIED SCREEN-PRINTED GRAPHENE ELECTRODE WITH POLY-GLUTAMIC ACID AND GOLD NANOPARTICLES FOR DETERMINATION OF ARSENIC
Author	SATTAKAMON KRUEKAEW
Degree	MASTER OF SCIENCE
Academic Year	2018
Thesis Advisor	Associate Professor Weena Siangproh

In this research, the electrochemical sensor prepared by electrochemical co-deposition between glutamic acid (GA) and gold nanoparticles (AuNPs) on a screen-printed graphene electrode (AuNPs-PGA/SPGE) was developed for the determination of arsenic using differential pulse anodic stripping voltammetry. First, GA and gold ions were ex-situ deposited onto SPGE by cyclic voltammetry to obtain the layer of poly-glutamic acid (PGA) and AuNPs on the SPGE surface. In the presence of arsenic, the interaction between negatively charge PGA and arsenic occurred and provided a well-defined oxidation peak of arsenic around 0.1 volts. The influences of affecting parameters on the performance of AuNPs-PGA/SPGE were investigated such as amplitude, step potential, pulse width, deposition potential and deposition time to obtain the optimal operating conditions. Under the optimal conditions, the developed sensor showed a linear relationship between currents and concentrations from 25 to 125 μM with a detection limit of 1 μM . The relative standard deviation was found to be 0.57 - 5.81%. Furthermore, this developed method was successfully applied to measure the amount of arsenic in rice sample. The recoveries were studied by spiking standard solution and results obtained between 94.23% and 98.19%. According to paired *t*-test, the results were in good agreement with results from the standard ICP-OES method ($P=0.05$).

Keyword : Arsenic, poly-glutamic acid, Gold Nanoparticles, screen-printed electrode, differential pulse anodic stripping voltammetry

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี เนื่องจากผู้วิจัยได้รับความกรุณาอย่างยิ่งจาก รองศาสตราจารย์ ดร. วิณา เสียงเพระ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญานิพนธ์ที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำในการดำเนินการวิจัยทุกขั้นตอน ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ อย่างดียิ่ง และให้ความช่วยเหลือในการดำเนินการวิจัย และการเขียนปริญญานิพนธ์ฉบับนี้แก่ผู้วิจัยเป็นอย่างดี อีกทั้งทำให้ผู้วิจัยได้รับประสบการณ์ในการทำงานวิจัย ได้เรียนรู้และเห็นคุณค่าของงานวิจัยและพร้อมทั้งเป็นแบบอย่างของอาจารย์ที่ทุ่มเทให้กับศิษย์ในงานด้านการวิจัยและการพัฒนาอย่างไม่เหน็ดเหนื่อย ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้ง และขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อมรา อภิลักษณ์ จากภาควิชาเคมีเทคนิค คณะเทคนิคการแพทย์ มหาวิทยาลัยมหิดล ที่ให้ความกรุณาเป็นประธานกรรมการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เกรียงศักดิ์ สงศรีโรจน์ ที่ได้กรุณาเป็นกรรมการควบคุมการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์ ให้คำแนะนำและชี้แนะข้อบกพร่องต่าง ๆ เพื่อให้ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์และถูกต้องมากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ทุก ๆ ท่านที่ได้ประสิทธิประสาทวิชาความรู้ ให้ความเมตตา ความเอาใจใส่ และความช่วยเหลือแก่ผู้วิจัยด้วยดีเสมอมา ซึ่งทำให้ผู้วิจัยได้รับความรู้อย่างเต็มเปี่ยม สามารถนำความรู้ไปใช้ให้เกิดประโยชน์ได้อย่างสูงสุด

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

สุดท้ายนี้คุณค่าและประโยชน์ของปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ ขอมอบเป็นเครื่องบูชาพระคุณของ บิดา มารดา ญาติ ตลอดจนบรรพบุรุษคณาจารย์ทุกท่าน ที่อบรมสั่งสอนแนวทางปฏิบัติที่ดีและสนับสนุนในทุก ๆ ด้าน ทำให้ผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการศึกษาครั้งนี้

สัตตกมล เครือแก้ว

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูปภาพ	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
ภูมิหลัง	1
ความมุ่งหมายของงานวิจัย.....	3
ความสำคัญของการวิจัย	3
ขอบเขตของการวิจัย	3
ขั้นตอนการดำเนินงาน	4
นิยามศัพท์เฉพาะ.....	5
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
1. โลหะหนัก.....	6
1.1 นิยามและความหมาย	6
1.2 แหล่งที่มาของโลหะหนัก	6
1.3 อาริเซนิก	7
2. การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า	12
2.1 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า	12
2.2 โวลแทมเมตรี (Voltammetry)	14

2.3	สทริปปิงโวลแทมเมตรี (Stripping voltammetry)	16
2.4	พัลส์โวลแทมเมตรี (Pulse voltammetry)	18
2.5	ขั้วไฟฟ้า (Electrode)	21
2.6	ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode).....	22
2.7	ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (Screen-printed electrode)	24
3.	การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธี (Method validation)	28
3.1	ความหมายของ Method validation	28
3.2	การทำ Method validation	28
3.3	พารามิเตอร์ (Parameter) ที่ใช้สำหรับ Method validation	28
4.	เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	32
4.1	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้อนุภาคทองคำนาโนดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้า.....	32
4.2	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้พอลิกลูตามิกแอซิดดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้า	33
4.3	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการหาปริมาณอาร์เซนิก	34
บทที่ 3	วิธีดำเนินการวิจัย.....	36
1.	อุปกรณ์ เครื่องมือ และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย	36
1.1	อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย	36
1.2	สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย	36
2.	การวิเคราะห์อาร์เซนิกด้วยเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี	37
2.1	การเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการพิมพ์สกรีน.....	37
2.2	การดัดแปรผิวขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนด้วยพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองคำนาโน	37
2.3	การเตรียมสารละลายอาร์เซนิกเพื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี ..	38
2.4	การหาสภาวะที่เหมาะสมในการดัดแปรผิวขั้วไฟฟ้า	38
2.5	การหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิก	39

2.6 ความสามารถในการใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์ (Analytical performances).....	39
2.7 การหาปริมาณอาร์เซนิกในตัวอย่างจริง.....	41
บทที่ 4 ผลการทดลอง และอภิปรายผลการทดลอง	42
1. การเปรียบเทียบพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของอาร์เซนิกบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน	42
2. การหาสภาวะที่เหมาะสมในการสะสมอนุภาคทองนาโนและพอลิกลูตามิกแอซิดบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน	44
2.1 ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานทอง.....	44
2.2 ความเข้มข้นของสารละลายกลูตามิกแอซิด	46
2.3 จำนวนรอบในการสแกนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	48
2.4 อัตราการสแกน	50
3. การหาสภาวะที่เหมาะสมของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี ในการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก	52
3.1 สารละลายอิเล็กโทรไลต์	52
3.2 การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า	55
3.3 แอมพลิจูด	56
3.4 ความกว้างของพัลส์	57
3.5 ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า.....	59
3.6 เวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า.....	60
4. การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก.....	63
4.1 การทดสอบหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้น.....	63
4.2 การทดสอบหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการหาปริมาณ.....	64
4.3 การทดสอบความเที่ยง	65
4.4 การทดสอบความจำเพาะของการวิเคราะห์	66

5. การหาปริมาณอาร์เซนิกในตัวอย่างซ้ำว.....	67
6. การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นและวิธีมาตรฐาน	68
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	70
งานวิจัยในอนาคต	71
บรรณานุกรม	72
ประวัติผู้เขียน.....	79



สารบัญตาราง

หน้า

ตาราง 1 ตัวอย่างการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิกด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า.....	34
ตาราง 2 แสดงสภาวะที่เหมาะสมในการสะสมอนุภาคทองคำนาโนและพอลิกลูตามิกแอซิดบน ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรไฟน์	52
ตาราง 3 แสดงสภาวะที่เหมาะสมของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ในการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก...	62
ตาราง 4 แสดงค่า %RSD การวิเคราะห์ซ้ำของการหาปริมาณอาร์เซนิกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (n=5)	66
ตาราง 5 แสดงอัตราส่วนความเข้มข้นของสารรบกวนที่มีผลต่อการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก	66
ตาราง 6 แสดง Intra-day และ Inter-day สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิก (n=3)	68
ตาราง 7 แสดงการเปรียบเทียบผลของการวิเคราะห์อาร์เซนิกระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นและวิธี มาตรฐาน (n=3)	69

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
ภาพประกอบ 1 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นด้วยวิธีลิเนียร์สแกน (Linear-scan)	15
ภาพประกอบ 2 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นด้วยวิธีพัลส์ (Pulse)	15
ภาพประกอบ 3 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นด้วยวิธีสทริปปิง (Stripping)	16
ภาพประกอบ 4 วิธีแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี.....	17
ภาพประกอบ 5 สัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์ปกติ (Normal pulse)	19
ภาพประกอบ 6 สัญญาณกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (Differential pulse).....	20
ภาพประกอบ 7 สัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟ (Square wave)	21
ภาพประกอบ 8 โครงสร้างของแกรไฟน์	25
ภาพประกอบ 9 โครงสร้างของกลูตามิกแอซิด	27
ภาพประกอบ 10 ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรไฟน์	37
ภาพประกอบ 11 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 ในแต่ละขั้นตอนของการดัดแปรผิวหน้า ขั้วไฟฟ้า พิมพ์สกรีนแกรไฟน์	43
ภาพประกอบ 12 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 เมื่อใช้สารละลายมาตรฐานทองความเข้มข้นต่าง ๆ ในการสะสมบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรไฟน์.....	45
ภาพประกอบ 13 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้สารละลายมาตรฐานทองความเข้มข้นต่าง ๆ ในการสะสมบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรไฟน์	45
ภาพประกอบ 14 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 ที่ใช้สารละลายกลูตามิกแอซิดความเข้มข้นต่าง ๆ ในการสะสมบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรไฟน์.....	47

ภาพประกอบ 15 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้สารละลายกลูตามิกแอซิดความเข้มข้นต่าง ๆ ในการสะสมบนข้าวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน.....	47
ภาพประกอบ 16 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 ที่ใช้จำนวนรอบในการสแกนต่าง ๆ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	49
ภาพประกอบ 17 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้จำนวนรอบในการสแกนต่าง ๆ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี.....	49
ภาพประกอบ 18 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 ที่ใช้อัตราการสแกนต่าง ๆ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	51
ภาพประกอบ 19 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้อัตราการสแกนต่าง ๆ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	51
ภาพประกอบ 20 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ.....	53
ภาพประกอบ 21 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ.....	54
ภาพประกอบ 22 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH ต่าง ๆ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์	55
ภาพประกอบ 23 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ	56
ภาพประกอบ 24 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 เมื่อใช้แอมพลิจูดต่าง ๆ	57
ภาพประกอบ 25 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้แอมพลิจูดต่าง ๆ	57
ภาพประกอบ 26 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 เมื่อใช้ความกว้างของพัลส์ต่าง ๆ.....	58
ภาพประกอบ 27 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้ความกว้างของพัลส์ต่าง ๆ.....	59
ภาพประกอบ 28 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 เมื่อใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารต่าง ๆ.....	60

ภาพประกอบ 29 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารต่าง ๆ	60
ภาพประกอบ 30 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 เมื่อใช้เวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสารต่าง ๆ	61
ภาพประกอบ 31 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้เวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสารต่าง ๆ	62
ภาพประกอบ 32 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์อาร์เซนิกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในหน่วยไมโครโมลาร์	63
ภาพประกอบ 33 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้กับความเข้มข้นของอาร์เซนิกในหน่วยไมโครโมลาร์	64
ภาพประกอบ 34 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์อาร์เซนิกที่ความเข้มข้น 1 ไมโครโมลาร์	65
ภาพประกอบ 35 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์อาร์เซนิกเมื่อมี Cu(II) เป็นสารรบกวน	67

บทที่ 1

บทนำ

ภูมิหลัง

ปัญหาสิ่งแวดล้อมในปัจจุบันนั้นมีความรุนแรงมากขึ้นเรื่อย ๆ เนื่องจากการเจริญเติบโตทางด้านเศรษฐกิจและอุตสาหกรรม อันเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของจำนวนประชากรโลก จึงมีการใช้ความรู้ทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี เพื่อเพิ่มผลผลิตให้เพียงพอต่อความต้องการ รวมไปถึงการเพิ่มขึ้นของโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ หากไม่มีการวางแผนการจัดการของเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตที่เหมาะสมก่อนปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมแล้วนั้น อาจก่อให้เกิดมลพิษกับสิ่งแวดล้อมได้

โลหะหนักเป็นสารพิษที่มีความเป็นพิษต่อมนุษย์และสิ่งมีชีวิตอื่น ๆ พบได้ในธรรมชาติ และจากกิจกรรมของมนุษย์ ซึ่งอาร์เซนิกจัดเป็นโลหะหนักที่เป็นพิษชนิดหนึ่งที่ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในภาคอุตสาหกรรมเช่น อุตสาหกรรมการผลิตปุ๋ยเคมี อุตสาหกรรมการฟอกหนังสัตว์ อุตสาหกรรมการผลิตยาฆ่าแมลง การทำเหมืองแร่ เป็นต้น อาร์เซนิกเป็นสารที่มีความคงตัวสูง ไม่สามารถสลายตัวได้ในกระบวนการธรรมชาติ เป็นเหตุให้อาร์เซนิกตกค้างอยู่ในสิ่งแวดล้อม และสามารถกระจายลงสู่แหล่งน้ำได้ ทำให้เกิดปัญหามลพิษต่อสิ่งแวดล้อมในแหล่งน้ำตามมา ซึ่งน้ำเป็นปัจจัยสำคัญในการดำรงชีวิตของมนุษย์และสิ่งมีชีวิต เป็นแหล่งกำเนิดของสัตว์น้ำและพืชหลากหลายชนิด นอกจากนั้นน้ำยังมีประโยชน์ในด้านเกษตรกรรม อุตสาหกรรม มีประโยชน์สำหรับครัวเรือนในการดื่มกิน ใช้ประกอบอาหาร และชำระล้างร่างกายจากสิ่งสกปรกต่าง ๆ (ลู๊คส์ รอยัล(ไทยแลนด์) 2015) ซึ่งหากมีการใช้น้ำจากแหล่งน้ำที่ปนเปื้อนอาร์เซนิกนั้น มนุษย์ก็ได้รับอาร์เซนิกเข้าสู่ร่างกายได้

โดยปกติอาร์เซนิกสามารถเข้าสู่ร่างกายได้ทางการหายใจ ทางผิวหนัง และทางการดูดซึมของลำไส้ ซึ่งความรุนแรงของพิษขึ้นอยู่กับรูปแบบและปริมาณของอาร์เซนิกที่ได้รับเข้าสู่ร่างกาย หากร่างกายได้รับอาร์เซนิกในปริมาณ 130 มิลลิกรัมขึ้นไป จะทำให้ลำไส้และตับถูกทำลาย ส่งผลให้การทำงานของระบบหัวใจผิดปกติและเสียชีวิตได้ หากร่างกายได้รับอาร์เซนิกในปริมาณน้อยเป็นเวลานานจะทำให้เกิดการระคายเคืองทางผิวหนังหรืออวัยวะภายในและมีความเสี่ยงในการเป็นโรคมะเร็งอีกด้วย (วิโรจน์ 2547)

อาร์เซนิกที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำ หากมีปริมาณเกินมาตรฐาน (มากกว่า 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร) จะสามารถส่งผลร้ายต่อร่างกายได้ในที่สุด โดยทั่วไปการปนเปื้อนอาร์เซนิกจะพบในระดับความเข้มข้นที่ต่ำมาก ดังนั้นวิธีการวิเคราะห์ที่ใช้จำเป็นต้องเป็นวิธีที่มีความไวและความจำเพาะสูง

เช่น วิธีการทางสเปกโทรเมตรี (Spectrometry) เป็นต้น แต่วิธีเหล่านั้นต้องอาศัยเครื่องมือที่มีราคาสูง ใช้งานยาก มีขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่างหลายขั้นตอน อีกทั้งยังต้องการผู้เชี่ยวชาญในการทำงาน จากสาเหตุที่กล่าวมานั้นจึงนำไปสู่การพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิกด้วยวิธีที่สะดวก ทำได้ง่าย ให้ผลที่เชื่อถือได้ และสามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างได้ในเวลาอันสั้น

การใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเพื่อทำการวิเคราะห์อาร์เซนิกนั้น เป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจและถูกนำมาใช้เพื่อแก้ไขข้อจำกัดของวิธีวิเคราะห์แบบมาตรฐาน โดยเฉพาะเทคนิคทางสเปกโทรเมตรี ซึ่งคุณลักษณะเด่นของเทคนิคเคมีไฟฟ้าคือ เป็นเทคนิคที่ใช้งานง่าย วิเคราะห์ผลได้อย่างรวดเร็ว ให้สภาพไวในการตรวจวัดสูงเนื่องจากสามารถทำให้สารตัวอย่างมีความเข้มข้นสูงก่อนการวิเคราะห์ได้ และมีความจำเพาะเจาะจงสูงอีกด้วย ตัวอย่างเช่น เทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี (Stripping voltammetry) เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพและนิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์โลหะหนัก โดยเฉพาะอาร์เซนิก ซึ่งเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเป็นการวิเคราะห์ที่เกิดจากการวัดสมบัติทางไฟฟ้าของสารที่สนใจภายในเซลล์เคมีไฟฟ้า โดยค่าทางไฟฟ้าที่วัดได้นั้นจะแปรผันตรงกับปริมาณของสารที่สนใจวิเคราะห์ ค่าทางไฟฟ้าที่ทำการวัด ได้แก่ กระแส (Current) ศักย์ไฟฟ้า (Voltage) การนำไฟฟ้า (Conductance) และความต้านทาน (Resistance) เป็นต้น โดยทั่วไปการตรวจวัดจะทำได้โดยนำขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าใช้งาน และขั้วไฟฟ้าช่วย จุ่มในสารละลายภายในเซลล์เคมีไฟฟ้าที่เป็นบีกเกอร์ ทำให้ต้องใช้สารตัวอย่างในปริมาณที่มาก ด้วยเหตุนี้ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาวิธีการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าเพื่อแก้ไขข้อจำกัดของวิธีดั้งเดิมคือมีการใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าขนาดเล็ก ใช้งานได้ง่ายและสะดวกมากขึ้น ใช้เวลาในการตรวจวัดไม่นาน ก่อเกิดของเสียจากการวิเคราะห์น้อย โดยการตรวจวัดนั้นใช้สารตัวอย่างในปริมาณที่น้อยมากระดับไมโครลิตร และสามารถตรวจวัดภายนอกห้องปฏิบัติการได้

จากข้อดีของเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาและพัฒนาวิธีการตรวจวิเคราะห์อาร์เซนิกในตัวอย่างน้ำจากสิ่งแวดล้อม ด้วยวิธีที่ทำได้ง่าย สะดวก รวดเร็ว และให้ผลที่เชื่อถือได้ โดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าคือ เทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี เพื่อเป็นการนำเสนอเทคนิคใหม่ที่สามารถนำมาใช้ตรวจวัดปริมาณอาร์เซนิก และประยุกต์ใช้วิธีที่พัฒนาขึ้นเพื่อการตรวจวัดอาร์เซนิกในตัวอย่างจริง เช่น ตัวอย่างข้าว

ความมุ่งหมายของงานวิจัย

ในการวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้ตั้งความมุ่งหมายไว้ดังนี้

1. เพื่อสร้างหัวใช้งานแบบใหม่และวิธีการวิเคราะห์ทางเลือกใหม่เพื่อการตรวจวัดปริมาณอาร์เซนิก
2. เพื่อพัฒนาวิธีที่มีประสิทธิภาพในการตรวจวัดปริมาณอาร์เซนิกในตัวอย่างน้ำจากสิ่งแวดล้อมด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า โดยใช้หัวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนดัดแปรด้วยพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองคำนาโน
3. เพื่อนำวิธีที่พัฒนาขึ้นมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิกในตัวอย่างจริง เช่น ตัวอย่างข้าวได้

ความสำคัญของการวิจัย

1. ได้วิธีการวิเคราะห์ทางเลือกใหม่สำหรับวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิก
2. ได้วิธีการวิเคราะห์แบบใหม่สำหรับการประยุกต์ใช้ในการเฝ้าระวังสุขภาพและสิ่งแวดล้อม
3. ได้องค์ความรู้ใหม่ทางด้านเคมีไฟฟ้าที่สามารถใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาต่อยอด ซึ่งจะเปิดโอกาสให้เกิดการพัฒนางานด้านเคมีวิเคราะห์

ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาหาวัสดุชนิดใหม่เพื่อนำมาดัดแปรผิวหน้าหัวไฟฟ้าใช้งานสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิกได้อย่างมีประสิทธิภาพ
2. ศึกษาการเตรียมหรือการเคลือบวัสดุใหม่บนผิวหน้าหัวไฟฟ้าใช้งาน
3. ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์อาร์เซนิกโดยใช้หัวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนดัดแปรด้วยพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองคำนาโน ด้วยเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี ได้แก่ ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Supporting electrolyte) ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (pH) ขั้นตอนการเพิ่มศักย์ไฟฟ้า (Step potential) แอมพลิจูด (Amplitude) ศักย์ไฟฟ้าในการสะสมโลหะ (Deposition potential) และเวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ (Deposition time)
4. ศึกษาหาความแม่นยำ (Accuracy) ความเที่ยง (Precision) และขีดจำกัดการวิเคราะห์ เช่น ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการหาปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ) ของวิธีการที่พัฒนาขึ้น

5. ศึกษาความจำเพาะของวิธีการที่พัฒนาขึ้นโดยดูผลของสารรบกวนต่าง ๆ ต่อการวิเคราะห์

6. วิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิกในตัวอย่างจริง เช่น ตัวอย่างข้าว

ขั้นตอนการดำเนินงาน

1. ค้นคว้าเอกสารและข้อมูลที่เกี่ยวข้อง

2. ศึกษาวิธีการเตรียมหรือการเคลือบวัสดุใหม่บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าใช้งาน เช่น เทคนิคการเคลือบวัสดุบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าใช้งานด้วยวิธีการทางไฟฟ้า

3. ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบวัสดุใหม่บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าใช้งาน เช่น สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ค่าความเป็นกรด-เบส เพื่อการวิเคราะห์อาร์เซนิกโดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนดัดแปรด้วยพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองคำนาโน ด้วยเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี ได้แก่

- สภาวะที่เหมาะสมในการสะสมอนุภาคทองคำนาโนและพอลิกลูตามิกแอซิดลงบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน เช่น จำนวนรอบในการสแกนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Number of cycle) ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานทอง ความเข้มข้นของกลูตามิกแอซิด และลำดับการเคลือบพอลิเมอร์และอนุภาคโลหะ

- สภาวะที่เหมาะสมของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ในเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี เช่น สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ค่าความเป็นกรด-เบส (pH) การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า (Step potential) แอมพลิจูด (Amplitude) ความกว้างของพัลส์ (Pulse width) ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อการเกาะติดสาร (Deposition potential) และเวลาที่ใช้เพื่อการเกาะติดสาร (Deposition time) บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

4. ศึกษาประสิทธิภาพของการวิเคราะห์อาร์เซนิกโดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนดัดแปรด้วยพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองคำนาโน ด้วยเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี

- การสร้างกราฟเทียบมาตรฐานและหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง (Linear range)
- การหาขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD)
- การหาค่าความเที่ยง (%Relative standard deviation, %RSD)
- การหาค่าร้อยละการคืนกลับ (%Recovery)
- ผลของตัวรบกวน (Interference) ที่ส่งผลต่อการตรวจวัด

5. นำวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นมาประยุกต์ใช้กับตัวอย่างจริง เช่น ตัวอย่างข้าว

6. เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์กับวิธีมาตรฐาน เช่น Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)

7. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล เขียนวิทยานิพนธ์ และต้นฉบับเพื่อเตรียมสำหรับการตีพิมพ์

นิยามศัพท์เฉพาะ

1. อาร์เซนิก (Arsenic) คือโลหะหนักชนิดหนึ่งที่มีสูตรทางเคมีคือ As มีเลขออกซิเดชัน 4 ค่าคือ +3 +5 -3 และ -5 มีเลขอะตอม 33 น้ำหนักอะตอม 74.92 จุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 817 องศาเซลเซียส และจุดเดือดที่อุณหภูมิ 614 องศาเซลเซียส

2. สหรีปึงโวลแทมเมตรี หมายถึง เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าแขนงหนึ่งที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์สารประกอบอินทรีย์และสารประกอบอนินทรีย์ โดยจะมีขั้นตอนการเกาะติดสารด้วยไฟฟ้าและขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี



บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในงานวิจัยครั้งนี้เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักคือ อาร์เซนิกโดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ผู้วิจัยได้ศึกษาค้นคว้าเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องและนำเสนอตามหัวข้อต่าง ๆ ดังนี้

1. โลหะหนัก
2. การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า
3. การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธี (Method Validation)
4. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1. โลหะหนัก

1.1 นิยามและความหมาย

โลหะหนัก (Heavy metal) หมายถึง ธาตุที่มีความถ่วงจำเพาะตั้งแต่ 5.0 ขึ้นไป โดยไม่รวมโลหะที่เป็นโลหะแอลคาไลน์ (Alkali) และโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท (Alkaline earth) ซึ่งโดยทั่วไปเป็นธาตุในตารางธาตุที่มีเลขอะตอม (Atomic number) อยู่ในช่วง 23 ถึง 92 อยู่ในคาบที่ 4 ถึง 7 ของตารางธาตุ (Hawley 1977)

จากการศึกษาของนักวิทยาศาสตร์ทำให้ทราบว่าโลหะหนักหลายชนิดเป็นอันตรายต่อพืชและสัตว์แตกต่างกันไป เช่น เป็นพิษต่อเนื้อเยื่ออวัยวะ ทำให้เกิดมะเร็งชนิดต่าง ๆ (Sunderman 1971) สำหรับความเป็นพิษต่อมนุษย์ โลหะหนักบางตัวจะไปยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ และเกิดเป็นพิษได้ โดยระดับความเป็นพิษของโลหะหนักอาจมีอาการแสดงตั้งแต่ไม่รุนแรงนักจนถึงขั้นที่อาจทำให้เสียชีวิตได้ และอาจสะสมอยู่ในเนื้อเยื่อ โดยเริ่มสะสมตั้งแต่ปริมาณน้อย ๆ และเพิ่มมากขึ้นจนถึงขีดที่ร่างกายแสดงอาการออกมา เรียกว่า เป็นพิษเรื้อรัง (Chronic toxicity) ซึ่งความเป็นพิษของโลหะหนักจะมากหรือน้อยเพียงใดขึ้นกับขนาดและปริมาณที่ได้รับ เพศ อายุ และระยะเวลาที่ได้รับ

1.2 แหล่งที่มาของโลหะหนัก

โดยทั่วไปแหล่งที่มาของโลหะหนัก สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แหล่งคือ

1.2.1 แหล่งที่มาตามธรรมชาติ

ในธรรมชาติโลหะหนักชนิดต่าง ๆ เกิดขึ้นจากการสีกกร่อนของพื้นผิวโลกหรือเปลือกโลก หรือจากแก๊สของภูเขาไฟ

1.2.2 แหล่งที่เกิดจากการกระทำของมนุษย์

- แหล่งอุตสาหกรรม ปัจจุบันมีการนำโลหะหนักมาใช้ในการกระบวนการผลิตสินค้า วัสดุ และอุปกรณ์ ต่างๆ ในโรงงานอุตสาหกรรมทำให้โลหะหนักมีการปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ซึ่งอาจจะปนเปื้อนในแหล่งน้ำ บรรยากาศ หรือตัวกลางอื่น ๆ ถ้าปนเปื้อนในแหล่งน้ำ บางส่วนอาจจะสะสมอยู่ในตะกอนดิน ในขณะที่บางส่วนอาจถูกพัดเคลื่อนย้ายสู่ทะเล และสะสมอยู่ในตะกอนดินในทะเลและถ่ายทอดตาม ห่วงโซ่อาหาร มีผลทำให้เกิดอันตรายกับมนุษย์ถ้าได้รับในปริมาณที่มากเกินไป โรงงานอุตสาหกรรม เหล่านี้ได้แก่ โรงงานแบตเตอรี่ โรงงานถลุงโลหะ โรงงานผลิตยากำจัดศัตรูพืช เป็นต้น (ภิญโญ 2555)

- แหล่งเกษตรกรรม เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม ไม่ว่าจะเป็นการทำนา ทำไร่ หรือทำสวนจำเป็นจะต้องมีการใช้สารเคมีต่าง ๆ เพื่อเพิ่มผลผลิต ซึ่งอาจอยู่ในรูปของปุ๋ย หรือยาปราบศัตรูพืชต่างๆซึ่งสิ่งเหล่านี้มักจะมีโลหะหนักเป็นส่วนประกอบอยู่ ดังนั้น แหล่งเกษตรกรรมจึงเป็นแหล่งที่ส่งเสริมให้มีผลตกค้างของโลหะหนักได้อีกทางหนึ่ง (พนาปวุฒิกุล 2549)

- แหล่งชุมชน ชุมชนเป็นแหล่งที่ก่อให้เกิดการปนเปื้อนของโลหะหนักลงสู่แหล่งน้ำ โดยส่วนใหญ่เป็นโลหะหนักที่ปนอยู่กับขยะ และสิ่งปฏิกูล เช่น ขยะมูลฝอยต่าง ๆ ซึ่งมีชิ้นส่วนวัสดุที่มีโลหะหนักเป็นองค์ประกอบอยู่ เช่น กระดาษ ถ่านไฟฉาย สีทาบ้าน แบตเตอรี่รถยนต์และเศษภาชนะที่ เคลือบด้วยโลหะหนัก เป็นต้น (พนาปวุฒิกุล 2549)

1.3 อาร์เซนิก

อาร์เซนิกเป็นสารที่มีคุณสมบัติเป็นทั้งโลหะและอโลหะ พบในรูปธาตุหรือโลหะ และอยู่ในรูปของสารประกอบ ทั้งสารประกอบอินทรีย์ (Organic arsenic) และสารประกอบอนินทรีย์ (Inorganic arsenic) ซึ่งมีอยู่หลายชนิด (ฝ่ายจัดการสารพิษ 2541)

1.3.1 คุณสมบัติของอาร์เซนิกแต่ละประเภท มีดังนี้

1.3.1.1 ประเภทโลหะ (Arsenic) มีลักษณะเป็นของแข็งหรือผง ไม่ละลายน้ำ ประกอบด้วย

- Metallic arsenic เป็นรูปที่มีความเสถียรที่สุด ภายใต้สภาวะปกติ มีสีเทา จืดหลอมเหลวเท่ากับ 817 องศาเซลเซียส เมื่อเผาจะให้เปลวไฟสีน้ำเงิน

- Yellow arsenic มีลักษณะเป็นผงสีเหลือง มีความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 1.97 และเปลี่ยนรูปเป็น Metallic arsenic ได้ง่ายเมื่อถูกแสงหรือความร้อน

- Amorphous arsenic forms เป็นอาร์เซนิกที่มีรูปร่างไม่แน่นอน มีสีดำ ความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 3.7 และสามารถเปลี่ยนรูปเป็น Metallic arsenic ได้ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส

1.3.1.2 ประเภทสารประกอบอนินทรีย์ของอาร์เซนิก (Inorganic arsenic compounds) ที่สำคัญคือ

- Arsenic trioxide เป็นสารเคมีที่ได้จากการถลุงโลหะ Arsenide หรือแร่ กำมะถันที่มีอาร์เซนิกเป็นสารประกอบอยู่ด้วย เมื่อโลหะหรือแร่อดังกล่าวถูกเผา ไอระเหยจากการเผาจะจับตัวกันตามผนังของปล่องไฟ มีลักษณะเป็นผงสีขาวที่เรียกกันว่า White arsenic โดย Arsenic trioxide มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 197.82 จุดเดือดประมาณ 465 องศาเซลเซียส และจะกลายเป็นไอโดยไม่มีการหลอมละลายที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเดือด (193 องศาเซลเซียส) เป็นสารที่ไม่ไวไฟ ละลายน้ำได้น้อย แต่จะละลายได้ดีในสภาวะที่เป็นกรดและเบส อยู่ในรูปของ Arsenite

- Arsenic pentaoxide เป็นสารเคมีที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Metallic arsenic หรือ Arsenic trioxide กับกรดไนตริก เมื่อนำสารละลายนี้ไประเหย นำส่วนที่เหลือขจัดน้ำออกไป จะได้ผลึกหรือผงสีขาวของ Arsenic pentaoxide และสามารถเปลี่ยนเป็น Arsenic trioxide ได้เมื่อถูกความร้อน Arsenic pentaoxide มีลักษณะเป็นผงสีขาว ไม่ไวไฟ มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 229.82 ละลายน้ำได้ดีกว่า Arsenic trioxide นอกจากนี้ยังละลายได้ดีใน แอลกอฮอล์ และรวมตัวกับน้ำอย่างช้า ๆ ไปเป็น Arsenic acid

- Arsenous acid เกิดขึ้นจากการละลายของ Arsenic trioxide

- Arsenic acid สังเคราะห์ได้จากการนำ Arsenic trioxide ละลายในกรดไนตริก แล้วนำสารนี้ไประเหยจะได้ผลึกสีขาว ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 141.93 ละลายได้ดีในน้ำ แอลกอฮอล์ และกลีเซอรอล สามารถเปลี่ยนกลับไปเป็น Arsenic pentaoxide โดยการเผาที่ อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส

- Arsenites สูตรโมเลกุลของ Arsenites คือ MH_2AsO_3 , M_2HAsO_3 และ M_3HAsO_3 โดยที่ M คือไอออนของโลหะวาเลนซ์ที่ 1 หรือกลุ่มของไอออนที่มีวาเลนซ์ที่ 1 คุณสมบัติการละลายน้ำของพวกเกลือ Arsenites พอจัดแบ่งได้เป็น Alkaline-metal arsenites ละลายน้ำได้ดี Alkaline-earth arsenites ละลายน้ำได้เล็กน้อย ส่วน Heavy-metal arsenites ไม่ละลายน้ำ

- Arsenates เป็นเกลือของ Arsenic acid ยกตัวอย่างเช่น Calcium arsenate ละลายน้ำได้เล็กน้อย แต่ละลายได้ดีในกรดเจือจาง และ Lead arsenate ลักษณะเป็นผงสีขาว ไม่ละลายน้ำ แต่ละลายได้ดีในกรดไนตริกเจือจาง

- Halides of arsenic โดยทั่วไปจะไม่พบ แต่จะพบในการวิเคราะห์ทางเคมี สารประกอบสำคัญในกลุ่มนี้ คือ Arsenic trichloride, Arsenic tribromide, Arsenic trifluoride

- Arsenic sulfides เป็นสารที่มีคุณสมบัติในการละลายน้ำต่ำเมื่ออยู่ในสภาวะของน้ำที่ไม่มีออกซิเจนและมีความคงตัวในอากาศที่อุณหภูมิห้อง

1.3.1.3 ประเภทสารประกอบอินทรีย์ของอาร์เซนิก (Organic arsenic compounds) ที่สำคัญและใช้กันแพร่หลาย ได้แก่ Methanearsonic acid, Cacodylic acid, Methylhydroxyarsine, Dimethylhydroxyarsine, Trimethylarsine และ Trimethylarsine oxide ส่วนกลุ่มของ Aromatic arsenic derivatives จะใช้เป็นสารเติมในอาหารสัตว์และยารักษาโรคสัตว์ที่สำคัญ คือ Arsenilic acid, 3-nitro-4-hydroxyphenylarsonic acid, 4-nitrophenylarsonic acid และ 3-nitro-4-ureidophenylarsonic acid

1.3.1.4 ประเภทแก๊ส อาร์เซนิกที่ออกมาในรูปของแก๊สคือ Arsine หรือ Arsenic hydride เป็นแก๊สที่เกิดขึ้นเมื่อสารประกอบอินทรีย์ของอาร์เซนิกทำปฏิกิริยากับ Nascent hydrogen แก๊สนี้มีความเป็นพิษสูง ไม่มีสี ละลายได้ดีในน้ำ และละลายได้ในแอลกอฮอล์

1.3.2 การใช้ประโยชน์จากอาร์เซนิก

1.3.2.1 ทางด้านเกษตรกรรม

- ใช้เป็นสารเคมีป้องกันและกำจัดแมลง (Insecticides) ที่สำคัญคือ Copper acetoarsenites, Lead arsenate, Magnesium arsenate, Zinc arsenate, Sodium arsenite และ Calcium arsenate

- ใช้เป็นสารกำจัดวัชพืช ได้แก่ Monosodium methanearsonate (MSMA), Disodium methanearsonate (DSMA) และ Cacodylic acid

- ใช้เป็นน้ำยารักษาสภาพเนื้อไม้ ใช้ป้องกันเชื้อราและแมลงที่มาทำลายเนื้อไม้ ได้แก่ Chromate copper arsenate และ Pentavalent arsenic compounds

- ใช้ผสมในอาหารสัตว์เพื่อเร่งการเจริญเติบโต ยกตัวอย่างเช่น Arsenic acid และ Carbarsone

1.3.2.2 ทางด้านอุตสาหกรรม

- ใช้ผสมกับโลหะอื่น เช่น ตะกั่ว ทองแดง เป็นโลหะอัลลอยด์หรือโลหะเพื่อให้ทนต่อการกัดกร่อน
- ใช้เป็นวัตถุดิบตัวนำ (Semi-conductor) ในเครื่องมือทางด้านอิเล็กทรอนิกส์
- ใช้เป็นสารให้สีแดงหรือไม่มีสีในผลิตภัณฑ์แก้ว
- ใช้ในอุตสาหกรรมฟอกหนัง สำหรับรักษาสภาพหนังสัตว์

1.3.2.3 ทางการแพทย์

ใช้เป็นส่วนประกอบของยารักษาโรคทั้งในคนและในสัตว์ สำหรับใช้รักษาโรคที่เกิดจากโปรโตซัว พยาธิบางชนิด และพวกสไปโรซิด ชนิดของยาที่ใช้กันมากในปัจจุบัน เช่น Glycobiarsol, Carbasone, Metarsoprol lead arsenate เป็นต้น

1.3.2.4 ทางด้านทหาร

ใช้สารประกอบอาร์เซนิกเป็นสารพิษในการทำสงคราม หรือยับยั้งการก่อจลาจล สารพิษพวกนี้จะก่อให้เกิดการระคายเคืองต่อผิวหนังและเนื้อเยื่อเมือก สารพิษที่นำมาใช้ทางด้านนี้ ได้แก่ Methylchloroarsine, Ethylchloroarsine, Phenylchloroarsine และ Diphenylcyanoarsine

1.3.3 การแพร่กระจายของอาร์เซนิกทางชีววิทยา

1.3.3.1 การเข้าสู่ร่างกาย (Absorption)

ปกติร่างกายมนุษย์จะหายใจเอาอาร์เซนิกอนินทรีย์เนื่องจากการทำงาน หรือระหว่างการสูบบุหรี่ และอาร์เซนิกที่หายใจเข้าไปส่วนใหญ่อยู่ในรูปของ Aerosol โดยเฉพาะในโรงงานอุตสาหกรรมอนุภาคของอาร์เซนิกมีขนาดค่อนข้างใหญ่ ฉะนั้นเมื่อหายใจเข้าไปในระยะแรก อาร์เซนิกจะไปตกค้างอยู่ที่ทางเดินหายใจส่วนบน (ได้แก่ ช่องจมูก คอหอย กลัองเสียง หลอดคอ และหลอดลม) และต่อมาจะถูกดูดซึมเข้าไปในระบบทางเดินหายใจหรือทางเดินอาหาร ระยะเวลาในการตกค้างและดูดซึมจากระบบทางเดินหายใจจะขึ้นอยู่กับคุณสมบัติการละลายของสารที่หายใจเข้าไป

การดูดซึมสารอาร์เซนิกจากระบบทางเดินอาหาร ที่มาจากการรับประทาน อาหาร น้ำ เครื่องดื่ม หรือยาที่มีอาร์เซนิก หรือที่มาจากหายใจและต่อมาผ่านเข้าไปทางเนื้อเยื่อ

สำหรับทางผิวหนังพบว่า หนูสามารถดูดซึมอาร์เซนิกอนินทรีย์ผ่านทางผิวหนัง

1.3.3.2 การแพร่กระจาย (Distribution)

อาร์เซนิกที่เข้าสู่ร่างกาย ประมาณครึ่งหนึ่งจะแพร่กระจายไปอยู่ในกระแสโลหิตโดยเฉพาะเม็ดเลือดแดง นอกจากนั้นก็จะแพร่กระจายอยู่ตามเนื้อเยื่อต่าง ๆ เช่น ตับ ไต ผิวหนัง ปอด และม้าม เป็นต้น

1.3.3.3 การขับออกจากร่างกาย (Excretion)

อาร์เซนิกส่วนใหญ่ถูกขับออกมากับปัสสาวะ และบางส่วนขับออกมากับอุจจาระ เส้นผม เล็บ และมีจำนวนน้อยที่ออกมากับลมหายใจออก อัตราการขับออกจากร่างกายค่อนข้างช้า ใช้เวลาประมาณ 10 วัน หลังจากสัมผัสอาร์เซนิกเข้าไปแบบเฉียบพลัน และในรายที่สัมผัสเข้าไปติดต่อกันต้องใช้เวลานานมากกว่า 1 ปี ในการขับออกจากร่างกาย ซึ่งอาร์เซนิกที่ขับออกมาพร้อมกับปัสสาวะจะอยู่ในรูป Dimethylarsinic acid ประมาณร้อยละ 65 และ Methylarsonic acid ประมาณร้อยละ 20

1.3.4 ความเป็นพิษของอาร์เซนิก

1.3.4.1 ความเป็นพิษต่อสัตว์

จากการศึกษาในหลอดทดลองพบว่า Trivalent inorganic arsenic มีความเป็นพิษมากกว่า Pentavalent และสารประกอบที่มีคุณสมบัติละลายน้ำได้ จะมีความเป็นพิษมากกว่าสารประกอบที่ไม่ละลาย ทั้งนี้เนื่องจากสารประกอบที่ละลายน้ำได้จะทำให้เกิดการดูดซึมเข้าไปในร่างกายได้ดี

ปฏิกิริยาการเกิดพิษเกิดขึ้นเนื่องจากอาร์เซนิกไปยับยั้งการทำงานของ SH-group ในเอนไซม์ เช่น Pyruvate dehydrogenase

ปริมาณต่ำสุดของอาร์เซนิกที่ทำให้หนูตายเมื่อฉีดเข้ากล้ามเนื้อคือ 25 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และปริมาณต่ำสุดของอาร์เซนิกที่ทำให้กระต่ายตายเมื่อฉีดเข้าใต้ผิวหนังคือ 300 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

1.3.4.2 ความเป็นพิษต่อมนุษย์

ลักษณะการเกิดพิษเนื่องจากอาร์เซนิกส่วนใหญ่เป็นการเกิดพิษแบบเรื้อรังจากการสัมผัสสารหนูเข้าสู่ร่างกายนานติดต่อกัน ซึ่งอาการที่แสดงออกทางระบบต่าง ๆ อาจแยกเป็น

- ที่ผิวหนัง ผิวหนังส่วนที่สัมผัสกับอาร์เซนิกจะเกิดการระคายเคือง เกิดเป็นโรคผิวหนัง โดยเฉพาะผิวหนังที่อยู่ตามซอกมุมต่าง ๆ เช่น รักแร้ ซอกคอ หนีงตา มุมปาก ซึ่งบางทีจะเป็นตุ่มแข็งใสพอง หรือผิวหนังแข็งด้าน โดยเฉพาะที่ฝ่าเท้า ฝ่ามือ ผิวหนัง อาจจะหลุด

ออกมาคล้ายกับใบไม้สลดใบ หรือบริเวณที่สัมผัสจะเป็นจุดสี ๆ คล้ายกับเม็ดฝนเกิดเป็นหยด และต่อไปอาจจะเป็นสาเหตุของมะเร็งที่ผิวหนัง

- ที่เยื่อเมือก (Mucous membrane) เมื่อสัมผัสกับฝุ่นผง หรือก๊าซจะทำให้เกิดการระคายเคืองตรงส่วนนั้น และฝุ่นบางส่วนจะลงไปปอด มีอาการคล้ายกับเป็นหวัด คัดจมูก

- ตาจะเกิดตาแดง ตาอักเสบ (Conjunctivitis)

- ระบบหายใจ อาร์เซนิกจะไปสะสมที่ปอด ทำให้หลอดลมเกิดการอักเสบ อาจจะมีผลทำให้เกิดมะเร็งที่ปอด

- ระบบประสาท อาร์เซนิกเมื่อเข้าไปสู่ระบบการไหลเวียนของโลหิตจะมีผลต่อเอนไซม์ (Cellular enzyme) ที่ช่วยในการเมตาบอลิซึม ทำให้หน้าที่ในการทำงานเสียไป เกิดการเบื่ออาหาร ปลายประสาทอักเสบ แขนขาชา อาจจะเป็นอัมพาตได้

- สมอง ทำให้เกิดการระคายเคืองต่อสมอง ความจำเสื่อม

- อื่น ๆ เช่น เกิดโลหิตจาง อาการทางตับ ไต

2. การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า

เคมีไฟฟ้าเป็นศาสตร์แขนงหนึ่งของวิชาเคมีที่ศึกษาการเคลื่อนย้ายของประจุ (Charge transfer) ระหว่างสารละลายกับผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างไฟฟ้ากับการเปลี่ยนแปลงทางเคมี หลักการดังกล่าวนี้สามารถนำไปประยุกต์ในทางเคมี เช่น การศึกษากลไก และจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ และที่สำคัญคือการใช้เคมีไฟฟ้าในทางเคมีวิเคราะห์นั้น เป็นการวิเคราะห์ที่เกิดจากการวัดสมบัติทางไฟฟ้าภายในเซลล์เคมีไฟฟ้า โดยค่าทางไฟฟ้าที่วัดได้นั้นจะแปรผันโดยตรงกับปริมาณของสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ได้แก่ กระแส (Current) ศักย์ไฟฟ้า (Voltage) การนำไฟฟ้า (Conductance) และความต้านทาน (Resistance) เป็นต้น เมื่อมีวิธีการสร้างเซลล์เคมีไฟฟ้าที่สามารถวัดค่าทางไฟฟ้าต่าง ๆ นี้ได้จะสามารถวิเคราะห์หาปริมาณสารตัวอย่างได้ (Bard and Faulkner 2001)

2.1 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า

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

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

- สารละลายตัวอย่าง หรือ สารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ สารตัวอย่างจะต้องอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Supporting electrolyte) ซึ่งสามารถนำไฟฟ้าได้

- ขั้วไฟฟ้าทำหน้าที่เป็นขั้วที่ให้กระแสไฟฟ้าผ่านเข้าและออกจากเซลล์เคมีไฟฟ้า คือ ตัวนำไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic conductor) ซึ่งเป็นขั้วโลหะนำไฟฟ้า และตัวนำไฟฟ้าอิเล็กโทรไลต์ (Electrolytic conductor) ซึ่งเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้

- อุปกรณ์ตรวจวัดสัญญาณไฟฟ้าอาจเป็นการตรวจวัดศักย์ไฟฟ้า หรือ กระแสไฟฟ้า

เซลล์เคมีไฟฟ้าแบ่งได้ 2 ชนิด คือ

1. เซลล์กัลวานิก (Galvanic cell) คือ เซลล์เคมีไฟฟ้าที่เปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เอง เนื่องจากค่าทางไฟฟ้าของเซลล์กัลวานิกขึ้นอยู่กับแอคติวิตีของไอออนที่ไวต่อขั้วไฟฟ้าที่มีอยู่ในสารละลาย ดังนั้นการวัดค่าทางไฟฟ้าของเซลล์กัลวานิกจึงสามารถนำมาประยุกต์ในการวิเคราะห์หาปริมาณสารได้ ขั้วไฟฟ้าของเซลล์ที่นำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าที่ไวต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณนั้นเรียกว่า ขั้วชี้บอก (Indicator electrode) หรือขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) ส่วนอีกขั้วหนึ่งที่ถูกนำมาใช้จะเป็นขั้วไฟฟ้าที่ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย และต้องมีค่าทางไฟฟ้าคงที่ เรียกว่า ขั้วอ้างอิง (Reference electrode) นั่นคือ ค่าทางไฟฟ้าที่วัดภายในเซลล์เคมีไฟฟ้าจะแปรผันโดยตรงกับค่าทางไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใช้งานหรือความเข้มข้นของไอออนในสารละลายนั่นเอง (Wang 2000)

2. เซลล์อิเล็กโทรไลต์ (Electrolytic cell) คือ เซลล์เคมีไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาทางเคมีได้ เมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าหรือกระแสไฟฟ้าจากภายนอก ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเกี่ยวกับเซลล์อิเล็กโทรไลต์ซึ่งจะประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้า 3 ชนิด ได้แก่

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

เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า แบ่งเป็น 2 เทคนิคหลัก คือ

1. โพลเทนชิอเมตรี (Potentiometry) เป็นเทคนิคที่สารตัวอย่างสามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีได้เองอย่างต่อเนื่องที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า โดยไม่ต้องอาศัยแหล่งพลังงานจากภายนอก ดังนั้นเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ใช้จึงเป็นแบบกัลวานิก จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารตัวอย่างทำให้ได้พลังงานในรูปศักย์ไฟฟ้าซึ่งสามารถวัดค่าได้ และศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จะมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง (Allen; & Larry 2001)

2. โวลแทมเมตรี (Voltammetry) เป็นเทคนิคที่ให้พลังงานไฟฟ้าในรูปศักย์แก่เซลล์เคมีไฟฟ้า เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่าง ดังนั้นการจัดเซลล์เคมีไฟฟ้าของวงจรเป็นแบบเซลล์อิเล็กโทรไลต์ และการไหลของกระแสอยู่ภายใต้สภาวะการเกิดโพลาริเซชันที่ขั้วไฟฟ้า โดยข้อมูลของการวิเคราะห์ได้จากการวัดกระแส ณ ศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ ที่ให้กับวงจร (Allen; & Larry. 2001)

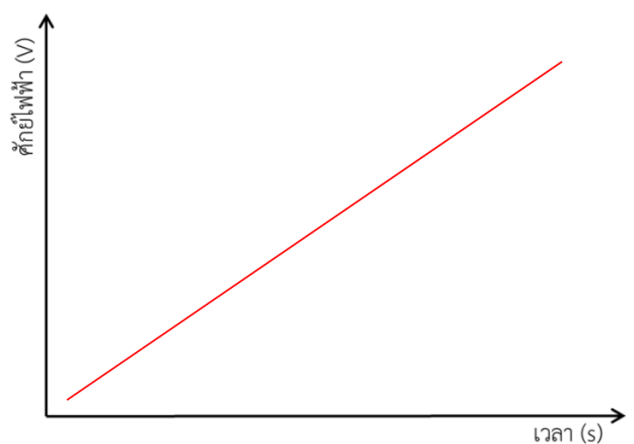
2.2 โวลแทมเมตรี (Voltammetry)

โวลแทมเมตรี เป็นชื่อรวมของกลุ่มวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่ข้อมูลวิเคราะห์ได้จากการวัดกระแส ณ ศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ ที่ให้กับวงจร ภายใต้สภาวะการทดลองที่เกิดโพลาริเซชันที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าใช้งานมีขนาดเล็กมีพื้นที่ผิวน้อยมากเพียงไม่กี่ตารางมิลลิเมตร ดังนั้นขั้วไฟฟ้าใช้งานในเทคนิคโวลแทมเมตรีจึงเรียกเป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาค (Microelectrode)

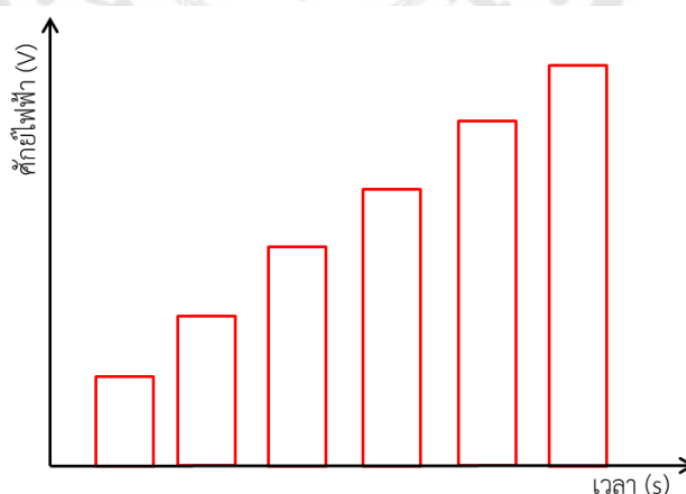
2.2.1 ความเป็นมาของกลุ่มวิธีการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี

ตามบันทึกทางเคมีวิเคราะห์โพลาริกราฟี (Polarography) เป็นวิธีการวิเคราะห์วิธีแรกในกลุ่มโวลแทมเมตรีโดยนักเคมีชาวเชโกสโลวาเกีย ชื่อ Jaroslav Heyrovsky เป็นผู้คิดค้นพัฒนาขึ้นในปี ค.ศ. 1920 Heyrovsky ได้บันทึกผลของกระแสเมื่อมีการให้พลังงานศักย์ไปในสารละลายตัวอย่างโดยใช้หยดปรอทเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าหยดปรอท (Dropping mercury electrode, DME) จึงถูกกำหนดให้เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานสำหรับวิธีการวิเคราะห์โพลาริกราฟี การดัดแปลงเทคนิควิธีการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี เริ่มขึ้นราวกลาง ค.ศ. 1960 โดย พัฒนาวิธีการบันทึกศักย์และกระแสที่ต่างไปจากแบบดั้งเดิม ทั้งนี้ยังมีการพัฒนาด้านอุปกรณ์ในการวิเคราะห์เกิดขึ้นด้วย ทำให้เกิดเทคนิควิธีการวิเคราะห์ในกลุ่มโวลแทมเมตรีขึ้นอีกหลายวิธี อุปกรณ์การวิเคราะห์ที่ทันสมัยรวมเข้ากับเทคนิควิธีการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นมาใหม่ เน้นในด้านความจำเพาะเจาะจงและความสามารถในการตรวจสอบสารในปริมาณต่าง ๆ ทำให้กลุ่มวิธีการวิเคราะห์ของเทคนิคโวลแทมเมตรีกลายเป็นจุดสนใจที่กลับมาเป็นที่นิยมอีกจนถึงปัจจุบัน เทคนิควิธีการวิเคราะห์ในกลุ่มโวลแทมเมตรี มีลักษณะสำคัญคือ ต้องจัดเซลล์แบบเซลล์อิเล็กโทรไลต์ มีการ

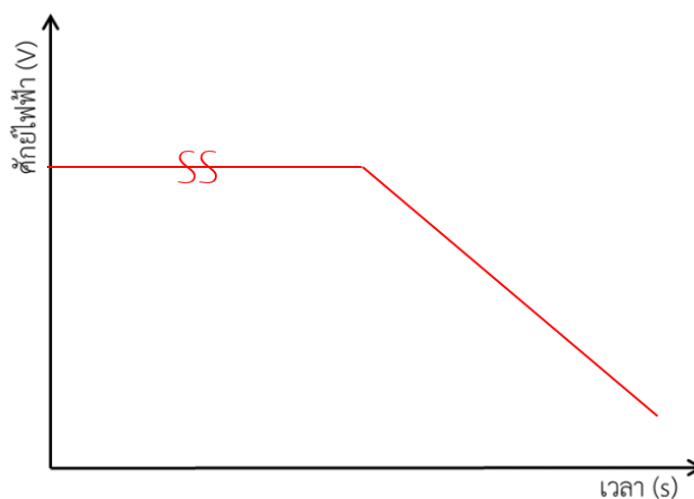
บันทึกกระแสตามศักย์ที่ให้กับวงจรหรือชั่วไฟฟ้า ดังได้กล่าวมาแล้วว่าพัฒนาการของเทคนิคการวิเคราะห์มาจากโพลารोगราฟีแบบดั้งเดิม ศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับวงจรในช่วงระยะเวลาหนึ่งเป็นเสมือนสัญญาณกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้า ซึ่งรูปแบบของสัญญาณกระตุ้นที่แตกต่างกัน จะทำให้การตอบสนองของกระแสไฟฟ้านั้นต่างกัน นำไปสู่เทคนิควิธีการวิเคราะห์แบบต่าง ๆ ซึ่งรูปแบบของสัญญาณกระตุ้นที่ใช้ในโวลแทมเมตรีนั้นมีหลายรูปแบบ ดังตัวอย่างที่แสดงในภาพประกอบ 1, 2 และ 3



ภาพประกอบ 1 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นด้วยวิธีลิเนียร์สแกน (Linear-scan)



ภาพประกอบ 2 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นด้วยวิธีพัลส์ (Pulse)



ภาพประกอบ 3 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นด้วยวิธีสทริปปิง (Stripping)

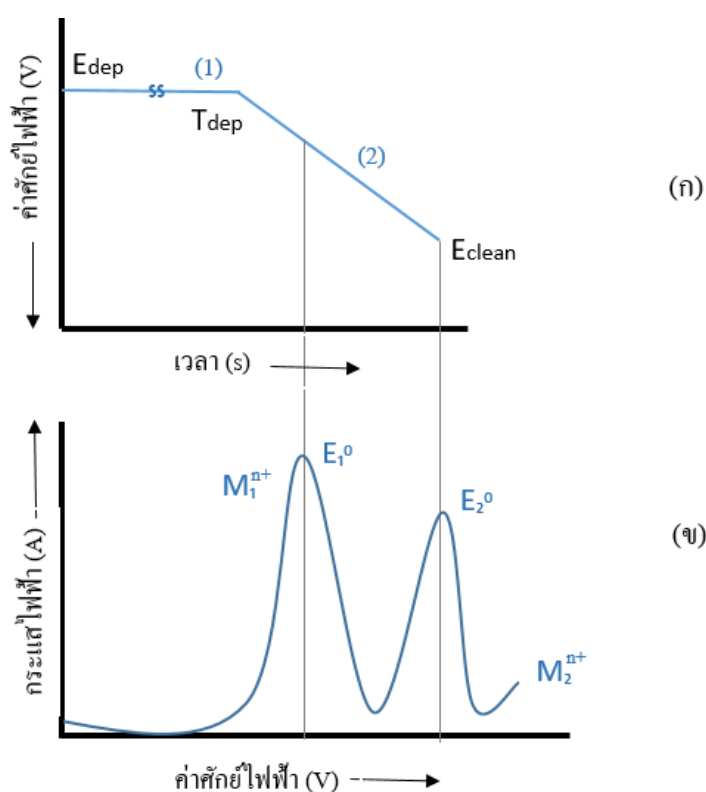
2.3 สทริปปิงโวลแทมเมตรี (Stripping voltammetry)

สทริปปิงโวลแทมเมตรีเป็นเทคนิควิเคราะห์ที่มีขีดความสามารถในการวิเคราะห์สารปริมาณต่ำมากที่สุดในกลุ่มการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี สามารถวิเคราะห์สารในปริมาณน้อยมากถึง 1×10^{-9} โมลาร์ หรือประมาณ 0.01 ส่วนในพันล้านส่วน (Parts per billion: ppb) ทั้งนี้ในการวิเคราะห์ เป็นการเพิ่มขึ้นตอนของการทำให้สารตัวอย่างมีความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้นก่อนวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ เช่น พัลส์โวลแทมเมตรี เป็นต้น

2.3.1 สัญญาณกระตุ้นในการทำสทริปปิง

สัญญาณกระตุ้นมีลักษณะเป็น 2 แบบต่อกัน ดังรูปภาพ 4 ช่วงแรกเป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าแก่วงจรในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใกล้เคียงกับค่าศักย์มาตรฐานของการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง เพื่อให้ถึงจุดศักย์แตกตัว และเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสของสารตัวอย่าง ในขณะที่สารละลายตัวอย่างถูกกวนตลอดเวลา เกิดการเกาะตัวของสารตัวอย่างบนขั้วไฟฟ้าใช้งาน เรียกขั้นตอนนี้ว่า ขั้นตอนการเกาะติดสารด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition step) สารตัวอย่างที่แยกตัวจากสารละลายไปเกาะติดกับขั้วไฟฟ้าถือเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน หลังจากนั้นเป็นการปรับศักย์ของวงจรใหม่ เพื่อให้สารตัวอย่างที่เกาะติดบนผิวขั้วไฟฟ้าใช้งานนั้นเกิดการละลายหรือการสทริป (Strip) เพื่อให้สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิควิธีโวลแทมเมตรีต่าง ๆ ที่กล่าวไปแล้ว เช่น สัญญาณกระตุ้นช่วงหลังเป็นลิเนียร์-สแกน โดยศักย์ไฟฟ้าเพิ่มเป็นเส้นตรงเมื่อเทียบกับเวลา หรือสัญญาณกระตุ้นในช่วงนี้อาจเป็นลักษณะพัลส์ในการวิเคราะห์แบบพัลส์โวลแทมเมตรีก็ได้

ในการวิเคราะห์ ถ้าสารตัวอย่างเป็นไอออนบวกจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันเกาะติดที่ขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าจะทำหน้าที่เป็นแคโทดในช่วงแรก ต่อมาในขั้นตอนของการสทริป ขั้วไฟฟ้าจะทำหน้าที่เป็นแอโนด เรียกเทคนิคนี้ว่า เทคนิคการวิเคราะห์แอโนดิกสทริปปีงโวลแทมเมตรี และในทางกลับกัน ถ้าสารตัวอย่างเป็นไอออนลบในสารละลาย ขั้วไฟฟ้าจะทำหน้าที่เป็นแอโนดในช่วงแรก และเป็นแคโทดในขั้นตอนการสทริป เรียกเทคนิคการวิเคราะห์ว่า เทคนิคการวิเคราะห์แคโทดิกสทริปปีงโวลแทมเมตรี



ภาพประกอบ 4 วิธีแอโนดิกสทริปปีงโวลแทมเมตรี

2.3.2 ขั้นตอนการเกาะติดสารด้วยไฟฟ้า

การทำให้ไอออนของสารตัวอย่างเกิดปฏิกิริยา และเกาะติดที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานนั้น ไม่จำเป็นต้องให้เกิดการเกาะติดของสารตัวอย่างทั้งหมดในสารละลาย ทั้งนี้ปริมาณการเกาะติดที่เหมาะสมแก่การวิเคราะห์ ด้วยวิธีสทริปปีงโวลแทมเมตรีขึ้นกับการควบคุมปัจจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง ในทางปฏิบัติจะวิเคราะห์ชุดสารมาตรฐานของสารตัวอย่างพร้อมกันกับสารตัวอย่าง โดยควบคุม ปริมาตร ขนาดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน อัตราเร็วของการกวนสารละลาย ความลึกของขั้วไฟฟ้าที่จุ่มอยู่

ในสารละลาย และระยะห่างระหว่างแท่งแม่เหล็กในการคนสารละลายและขั้วไฟฟ้าใช้งาน เพื่อเป็นการควบคุมระยะทางหรือความหนาของชั้นที่เกิดการแพร่กับชั้นที่เกิดการกวน ตลอดจนการควบคุมขนาดศักย์ไฟฟ้า และเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน

ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ใช้ในวิธีสทรีปปีงอาจเป็น พรอท แพลทินัม หรือแท่งคาร์บอนรูปร่างต่าง ๆ กัน ขั้วไฟฟ้าชนิดที่นิยมใช้มากที่สุดคือ ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว (Hanging mercury dropping electrode, HMDE) ซึ่งควบคุมการเกิดหยดปรอทที่ปลายหลอดรูเล็ก และหยดปรอทคงอยู่เช่นนั้นได้

ตัวอย่างการวิเคราะห์ไอออนของโลหะโดยวิธีแอดดิติฟสทรีปปีงโวลแทมเมตรีหยดปรอท จะถูกปล่อยคาอยู่ปลายหลอดรูเล็กพร้อมกับเริ่มกวนสารละลาย และให้ศักย์ไฟฟ้ากับวงจรในขนาดศักย์ที่ใกล้เคียงกับศักย์ครึ่งคลื่นของสารนั้น (เป็นลบมากกว่าศักย์ครึ่งคลื่นประมาณ 0.2 ถึง 0.3 โวลต์) ไอออนของโลหะในสารละลายจะถูกแรงกวนพามาถึงชั้นของการแพร่ (Diffusion layer) และแพร่เข้าหาผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งไอออนนี้จะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และรวมกับปรอทโดยเกิดเป็นโลหะเจือปรอท หรือที่เรียกว่าอัมัลกัม (amalgam) ระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างนั้น โดยทั่วไปสารละลาย 10^{-5} โมลาร์ ใช้เวลา 5 นาที และสารละลาย 10^{-8} โมลาร์ ใช้เวลา 30 นาที สำหรับระยะเวลาที่ปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาการเกาะติดสารที่ขั้วไฟฟ้านี้ให้ใช้เวลาเท่ากันทั้งสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน เมื่อเสร็จสิ้นการเกาะติดสารต้องหยุดการกวนสารละลาย และพัก ณ ศักย์เดิมนี้ประมาณ 30 วินาที เพื่อปล่อยให้สารละลายเข้าสู่สภาวะนิ่ง ไม่มีแรงกวนเหลืออยู่ ก่อนเริ่มปรับศักย์ ใหม่ให้กับวงจรเพื่อให้เกิดสทรีปปีง ถ้าสารละลายไม่อยู่ในสภาวะนิ่งก่อนปรับศักย์ใหม่ จะทำให้เกิดกระแสที่ไม่ต้องการขึ้นได้ (Wang 1985)

2.3.3 ขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี

การทำให้ไอออนสารตัวอย่างเกิดการเกาะติดกับขั้วไฟฟ้า เป็นการเพิ่มความเข้มข้นของสารตัวอย่างนั้นให้มากพอที่จะวิเคราะห์ ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรีวิธีต่าง ๆ เช่น ลิเนียร์สแกนโวลแทมเมตรี หรือพัลส์โวลแทมเมตรี ทั้งนี้การเพิ่มขีดความสามารถของวิธีวิเคราะห์ นอกจากจะเลือกที่เทคนิควิธีวิเคราะห์ในช่วงสทรีปปีงแล้ว ยังอาจทำได้โดยการเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่เหมาะสมอีกด้วย (Wang 1985)

2.4 พัลส์โวลแทมเมตรี (Pulse voltammetry)

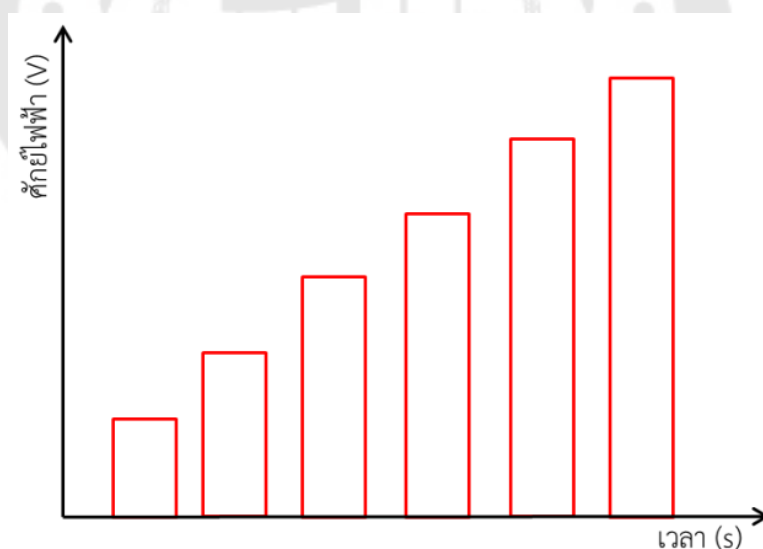
พัลส์โวลแทมเมตรี ถูกพัฒนาขึ้นในปี ค.ศ. 1960 โดยเปลี่ยนรูปแบบสัญญาณกระตุ้นจากลิเนียร์สแกน ซึ่งมีข้อเสียคือ ใช้เวลานานในการวิเคราะห์ เครื่องมือใช้งานยาก โดยเฉพาะ

ชั่วไฟฟ้าใช้งานที่ใช้ชั่วไฟฟ้าหยุดปรอท และมีขีดความสามารถในการวิเคราะห์ต่ำกว่าวิธีวิเคราะห์ทางสเปกโทรสโกปี จากเดิมลิเนียร์สแกนจะทำการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้กับวงจรเรื่อย ๆ จนถึงที่สุดการวิเคราะห์ ถูกพัฒนาให้เป็นแบบพัลส์โวลแทมเมตรี ซึ่งทำการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าเป็นพัก ๆ ให้กับวงจร นอกจากนั้นยังปรับเปลี่ยนชั่วไฟฟ้าใช้งานโดยใช้อุปกรณ์และเทคนิคที่ทันสมัยมากขึ้น เกิดเป็นเทคนิควิธีต่าง ๆ ในพัลส์โวลแทมเมตรี (Wang 2000)

การให้ศักย์กับวงจรหรือชั่วไฟฟ้าหยุดปรอทเป็นช่วงสั้น ๆ เป็นพัก ๆ หรือพัลส์โวลแทมเมตรีทำได้ 3 ลักษณะ ได้แก่ พัลส์ปกติ (Normal pulse) ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (Differential pulse) และสแควร์เวฟ (Square wave)

2.4.1 พัลส์ปกติ (Normal pulse)

พัลส์ปกติเป็นการให้ศักย์ไฟฟ้ากับวงจรในช่วงเวลาสั้น ๆ ในลักษณะพัลส์ โดยจะให้ศักย์ไฟฟ้ามากขึ้นเรื่อย ๆ อย่างเท่า ๆ กัน และวัดค่ากระแสของแต่ละหยุดปรอทที่ครึ่งหลังของทุกช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ให้ ซึ่งเป็นช่วงเวลาที่หยุดปรอทใกล้จะหยุดออกจากปลายหลอดแก้ว (Wang 2000)

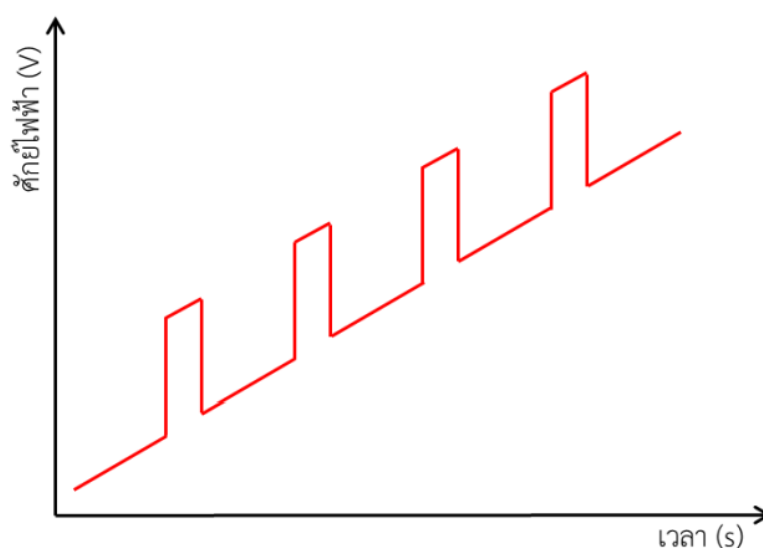


ภาพประกอบ 5 สัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์ปกติ (Normal pulse)

2.4.2 ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (Differential pulse)

สัญญาณกระตุ้นของดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ เป็นการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าคงที่ในลักษณะพัลส์ ให้กับชั่วไฟฟ้าที่รับศักย์ไฟฟ้าในแบบลิเนียร์สแกนอยู่แล้ว ฐานของแต่ละพัลส์เป็นเส้นศักย์ปกติของวงจร จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรง ส่วนของศักย์ที่สูงพื้นฐานคือพัลส์เกิด

จากการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าขนาดคงที่ให้กับวงจรในช่วงเวลาสั้น ๆ ก่อนหยุดปรอทหยุดหลุดจากปลายหลอดรูเล็ก กระแสไฟฟ้าจะถูกวัด 2 ครั้งต่อ 1 หยุดปรอท โดยวัดครั้งแรก (i_1) ที่ประมาณ 20 มิลลิวินาทีก่อนการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าแต่ละพัลส์ และวัดครั้งที่สอง (i_2) ที่ประมาณ 20 มิลลิวินาทีก่อนสิ้นสุดแต่ละพัลส์ ค่าผลต่างของกระแสที่วัดได้ ($\Delta i = i_2 - i_1$) ถูกบันทึกตามการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าของวงจร (Wang 2000)



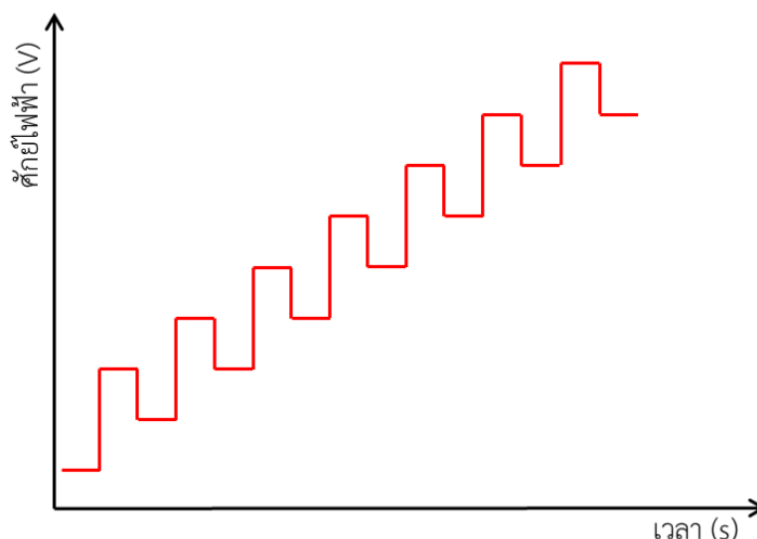
ภาพประกอบ 6 สัญญาณกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (Differential pulse)

2.4.3 สแควร์เวฟ (Square wave)

สแควร์เวฟเป็นสัญญาณกระตุ้นที่ให้กับวงจรแบบช่วงสั้น ๆ (พัลส์) ที่แตกต่างกันไปจากพัลส์ปกติ หรือ ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ คือ สามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างได้เสร็จสิ้นภายในเวลาของการหยุดปรอทเพียง 1 หยุด ในการทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า นั่นคือใช้เวลาต่อการวิเคราะห์ 1 ตัวอย่าง เพียงไม่กี่วินาทีเท่านั้น

โดยทั่วไปเวลาของการหยุดปรอท 1 หยุดจะถูกปรับให้ใช้เวลานานขึ้น ซึ่งจะให้ศักย์ไฟฟ้าแกว่งจรสองรูปแบบพร้อม ๆ ศักย์ไฟฟ้าที่ให้นี้มีลักษณะเป็นขั้นบันได (Staircase) ขณะเดียวกัน จะให้ศักย์ไฟฟ้าในลักษณะของสแควร์เวฟกับวงจร ศักย์ไฟฟ้ารูปสแควร์เวฟนี้ซ้อนอยู่บนศักย์ไฟฟ้าขั้นบันได ทำให้ผลลัพธ์ของพัลส์เป็นสแควร์เวฟที่ขึ้นขึ้นตามแต่ละขั้นของบันได ศักย์ไฟฟ้านั้น ปริมาณศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับวงจรนั้นเพียงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างที่ผิวหน้าหยุดปรอทได้ จะทำการวัดกระแส 2 ครั้งต่อ 1 สแควร์เวฟ คือที่จุดสิ้นสุดของเวฟพัลส์ และที่

จุดก่อนเกิดเวฟพัลส์ใหม่ ผลต่างของกระแสจะถูกบันทึกพร้อมกับศักย์ไฟฟ้าเฉลี่ยที่ให้กับแต่ละพัลส์ที่วัดค่า ข้อมูลทั้งหมดได้จากเส้นอายุของหยดปรอทเท่านั้น (Wang 2000)



ภาพประกอบ 7 สัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟ (Square wave)

พัลส์ทั้งสามลักษณะที่กล่าวมานี้ ใช้ได้ดีกับขั้วไฟฟ้าหยดปรอทซึ่งอาจเป็นแบบดั้งเดิม ที่เรียกว่า Dropping Mercury Electrode (DME) หรือแบบใช้อุปกรณ์ควบคุมหยด Static Mercury Drop Electrode (SMDE) และเรียกเทคนิควิธีวิเคราะห์ว่า พัลส์โพลารกราฟี ถ้าประยุกต์เทคนิคนี้กับขั้วไฟฟ้าอื่น ๆ ได้แก่ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่เป็นโลหะหรือขั้วไฟฟ้าของแข็งอื่น ๆ เช่น ขั้วไฟฟ้าแท่งคาร์บอนจะเรียกว่า พัลส์โวลแทมเมตรี

2.5 ขั้วไฟฟ้า (Electrode)

ขั้วไฟฟ้าเป็นองค์ประกอบหนึ่งในครึ่งเซลล์เคมีไฟฟ้า ทำหน้าที่ต่อเชื่อมระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์และอุปกรณ์วัดสัญญาณไฟฟ้า โดยทั่วไปวงจรจำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าแอนอดกับขั้วไฟฟ้าแคโทด หรือขั้วไฟฟ้าอ้างอิงกับขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยที่ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต้องมีสมบัติเฉพาะตัวคือ มีค่าศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอน ไม่แปรผันตามการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในวงจร ไม่ขึ้นกับส่วนประกอบของสารตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต้องมีส่วนประกอบคงตัว ไม่เปลี่ยนแปลงง่ายเมื่อเก็บไว้และไม่เปลี่ยนตามอุณหภูมิ การเปลี่ยนแปลงใดๆ ในสารละลายอันเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างจะไม่มีผลต่อศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง อีกขั้วไฟฟ้าหนึ่ง เรียกว่า ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) หรือขั้วไฟฟ้าชี้บอก (Indicating electrode) ลักษณะเฉพาะของขั้วไฟฟ้าใช้งาน คือ ต้องสามารถตอบสนองอย่าง

รวดเร็วและสม่ำเสมอต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนหรือกลุ่มไอออนของสารที่วิเคราะห์

ในกรณีของเซลล์อิเล็กโทรไลต์ต้องมีขั้วไฟฟ้าต่อเข้ากับวงจร 3 ขั้ว เช่น ในเทคนิคการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี เรียกขั้วไฟฟ้าที่เพิ่มมานี้ว่า ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) ขั้วไฟฟ้าช่วยนี้มีหน้าที่ช่วยให้ระบบครบวงจรไฟฟ้า โดยการส่งผ่านอิเล็กตรอนหรือกระแสไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าใช้งานโดยไม่ต้องผ่านขั้วไฟฟ้าอ้างอิงของวงจร เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยขั้วไฟฟ้าช่วยไม่มีส่วนเกี่ยวข้องหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ เกิดขึ้นในขณะเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างระหว่างวิเคราะห์ ขั้วไฟฟ้าช่วยจึงมักมีพื้นผิวมาก เพื่อให้น้ำไฟฟ้าได้ดี

ขั้วไฟฟ้าทั้งสามคือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าใช้งาน และขั้วไฟฟ้าช่วย ทำหน้าที่ในวงจรเซลล์เคมีไฟฟ้าต่างกัน ทั้งนี้เพราะส่วนประกอบที่ใช้ในการทำขั้วไฟฟ้าไม่เหมือนกัน ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งาน

2.6 ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode)

ในกลุ่มวิเคราะห์โวลแทมเมตรีนั้น ขั้วไฟฟ้าใช้งานมีหน้าที่ติดตามกระแสไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงภายในเซลล์เคมีไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ใช้กันทางปฏิบัติ มักเป็นโลหะเฉื่อย เช่น แพลทินัม หรือทอง ไพลไธด์กราไฟต์ หรือกลาสคาร์บอน และปรอท รูปแบบของขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ผลิตออกสู่ท้องตลาดมีได้แตกต่างกันไปให้เหมาะสมแก่การใช้งานวิเคราะห์ทั่วไป หรือการนำไปประยุกต์กับการวิเคราะห์อื่น ๆ เช่น ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ส่วนประกอบอัดเป็นแผ่นแบนเล็ก ๆ เรียก ดิสค์อิเล็กโทรด (Disk electrode) ขั้วไฟฟ้าแบบนี้ส่วนของแผ่นแบนเล็ก ๆ อาจเป็นแพลทินัม หรือคาร์บอน โดยแผ่นที่ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้านี้ถูกฝังอยู่ในแท่งวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้า เช่น เทพลอน และมีลวดตะกั่วเป็นตัวนำไฟฟ้าเสียบติดไว้เพื่อต่อกับวงจรของเซลล์เคมีไฟฟ้า ปรอทสามารถนำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นได้ โดยการทำเป็นแผ่นฟิล์มเคลือบบนแผ่นโลหะ

2.6.1 การเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งาน

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

ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่นิยมใช้กัน ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว (Hanging mercury drop electrode, HMDE) และขั้วไฟฟ้าหยดปรอท (Dropping mercury electrode, DME) เป็น ขั้วไฟฟ้าชนิดแรกที่ใช้ในโวลแทมเมตรี ซึ่งการควบคุมขนาดของหยดปรอทและอัตราความเร็วของการหยดทำได้โดยการปรับระยะห่างระหว่างอ่างเก็บปรอทกับปลายหลอดรูเล็กซึ่งมีท่อให้ปรอทไหลมาจากอ่างเก็บขั้วไฟฟ้าหยดปรอทปล่อยหยดปรอทที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางระหว่าง 0.5 - 1 มิลลิเมตร ทุก 2 - 6 วินาที หรือประมาณ 10 - 30 หยดต่อนาที เนื่องจากขั้วไฟฟ้าหยดปรอทนี้ไม่ต้องอาศัยอุปกรณ์ช่วยในการควบคุมหยดปรอทเหมือน HMDE การใช้งานในโวลแทมเมตรีจึงถูกจัดเป็นวิธีโวลแทมเมตรีแบบดั้งเดิม

ข้อดีของหยดปรอทในการเป็นขั้วไฟฟ้ามีหลายประการ ประการแรกคือ การที่ปรอทมีศักย์เกินตัว (Overvoltage) ของการเกิดรีดักชันของไฮโดรเจนไอออนค่อนข้างสูง ทำให้สามารถ วิเคราะห์สารต่างๆ ที่มีค่าศักย์มาตรฐานต่างจากศักย์เกินตัวของไฮโดรเจนได้โดยไม่ถูกรบกวนด้วยการเกิดก๊าซไฮโดรเจน เช่น โลหะ สังกะสี และแคดเมียม เป็นต้น ข้อจำกัดศักย์ด้านลบของปรอทยังเพิ่มมากขึ้นได้อีกตามแต่อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ ยิ่งทำให้การวิเคราะห์สารต่าง ๆ ทั้งโลหะ สารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์เป็นไปได้กว้างขวางยิ่งขึ้น ประการที่สอง การที่แต่ละหยดของปรอททำหน้าที่เป็น ขั้วไฟฟ้า ทำให้ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าใหม่อยู่ตลอดเวลา ไม่ต้องระวังการเกิดสะสมหรือการเกาะติดของสารบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า นอกจากนี้แต่ละหยดปรอทที่เกิดขึ้นใหม่ส่งผลต่อการเกิดกระแสโดยไม่มีผลติดพันจากหยดเดิม ประการสุดท้ายเป็นข้อดีของการที่หยดปรอทแต่ละหยดมีขนาดเล็ก ทำให้วิเคราะห์สารตัวอย่างปริมาณน้อย ๆ (น้อยกว่า 1 มิลลิกรัม) ได้

ข้อจำกัดของขั้วไฟฟ้าหยดปรอทในการวิเคราะห์สารตัวอย่างมีอยู่ไม่น้อยเช่นกัน กล่าวคือ การที่ปรอทเกิดออกซิเดชันได้ง่ายที่ศักย์ของวงจรมากกว่า +0.4 โวลต์ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมล (Saturated calomel electrode, SCE) ทำให้ไม่เหมาะแก่การใช้เทคนิคโวลแทมเมตรี ในการวิเคราะห์สารที่เกิดปฏิกิริยาที่ศักย์บวกมากกว่า +0.4 โวลต์ซึ่งถือเป็นข้อจำกัดศักย์ด้านบวกของขั้วไฟฟ้าหยดปรอท ข้อจำกัดสำคัญของการใช้งานขั้วไฟฟ้าหยดปรอทที่จะไม่กล่าวถึงไม่ได้ คือการเกิดรีดักชันของออกซิเจนในช่วงศักย์ลบซึ่งเป็นช่วงศักย์ที่ใช้วิเคราะห์สาร โดยทั่วไปออกซิเจนในสารละลายจะกลายเป็นสารรบกวนการวิเคราะห์ เนื่องจากออกซิเจนเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.1 โวลต์ (เทียบกับ SCE) เกิดเป็น H_2O_2 ทำให้เกิดกระแสแคโทดิกอย่างน้อย 5 ไมโครแอมแปร์ ทั้งออกซิเจนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, H_2O_2) ที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยากับสารอื่น ๆ ในสารตัวอย่างได้ ดังนั้นถ้าใช้ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทในการ

วิเคราะห์ด้วยโพลาริกราฟี หรือโวลแทมเมตรีอื่น ๆ ต้องทำการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายตัวอย่างก่อนเริ่มทำการวิเคราะห์ (Wang 1985)

ในปัจจุบัน เทคนิคสทรีปปีงโวลแทมเมตรี ถือเป็นเทคนิควิธีวิเคราะห์ที่มีประสิทธิภาพในการตรวจวิเคราะห์โลหะปริมาณน้อยมากในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม ทางคลินิก และทางอุตสาหกรรม ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่นิยมใช้กันมาแต่เดิมสำหรับวิธีการวิเคราะห์ด้วยแอนโอดิกสทรีปปีงโวลแทมเมตรีนั้น ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าเคลือบฟิล์มปรอท (Mercury film electrode) และขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว ทั้งนี้เนื่องจากสมบัติของปรอทที่มีศักย์เกินตัวของไฮโดรเจนสูงมาก ทำให้ปรอทมีขีดจำกัดศักย์ด้านลบได้ถึง -2.0 โวลต์หรือมากกว่าตามแต่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ อย่างไรก็ตามปรอทมีความเป็นพิษและอันตรายสูง ผู้ใช้จึงมีความเสี่ยงที่จะได้รับพิษของปรอทเพิ่มขึ้น ทั้งจากการใช้งาน การควบคุมจัดการ และการกำจัดของเสียจากปรอทที่เกิดขึ้น ทำให้ในบางประเทศได้มีการประกาศห้ามใช้ปรอทโดยเด็ดขาด อีกทั้งปัจจุบัน เทคนิควิธีการตรวจวิเคราะห์ก็มีทิศทางไปในลักษณะที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ทำให้เกิดการพัฒนาและค้นคว้าเพื่อหาวัสดุอุปกรณ์ที่จะนำมาใช้เป็น ขั้วไฟฟ้าทางเลือกซึ่งไม่ก่อให้เกิดพิษต่อสิ่งแวดล้อมและให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องแม่นยำ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (Glassy carbon, GC) ขั้วไฟฟ้าดัดแปรทางเคมี (Chemically modified electrode) ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (Screen-printed electrode) และขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดปไดมอนด์ (Boron-doped diamond electrode, BDD) เพื่อที่จะนำมาใช้แทนขั้วไฟฟ้าปรอท ในเทคนิควิธีวิเคราะห์แบบสทรีปปีง ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานในการวิเคราะห์คือ ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน (Screen-printed graphene electrode) ดัดแปรด้วยอนุภาคทองนาโนและพอลิกลูตามิกแอซิด

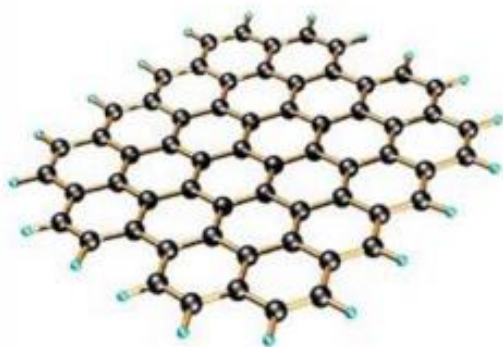
2.7 ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (Screen-printed electrode)

2.7.1 ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

ปัจจุบันขั้วไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีนเป็นขั้วไฟฟ้ารูปแบบใหม่ที่ย่อยต่อการประดิษฐ์ทำได้จากการนำหมึก เช่น คาร์บอน แกรฟีน และแกรฟีนออกไซด์ พิมพ์ลงบนกระดาษหรือพลาสติก โดยชนิดของหมึกพิมพ์มีผลต่อความไวและความจำเพาะของการวิเคราะห์ ข้อดีของขั้วไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีน คือ ย่อยต่อการใช้งาน พกพาได้สะดวก ราคาถูก ใช้งานเสร็จสามารถทิ้งได้เลย นอกจากนี้มีการประยุกต์ใช้งานทางด้านเคมีวิเคราะห์แล้วยังสามารถประยุกต์ใช้งานทางด้านชีวภาพได้อีกด้วย

2.7.2 แกรฟีน

แกรฟีนเป็นรูปแบบหนึ่งของผลึกคาร์บอน คือ 1 ชั้นของอะตอมคาร์บอนที่เรียงตัวต่อกันเป็นโครงสร้างรูปหกเหลี่ยม ซึ่งมีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้า และส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดี



ภาพประกอบ 8 โครงสร้างของแกรฟีน

การศึกษารัั้งนี้ ใช้ซัวฟิมพ์สกรีนแกรฟีนเป็นซัวไฟฟ้าใช้งาน โดยที่แกรฟีนนั้นประกอบด้วยธาตุคาร์บอนเรียงตัวต่อกันเป็นวงหกเหลี่ยม (hexagonal) ด้วยพันธะโคเวเลนต์ที่มีความแข็งแรง และเชื่อมต่อกันเป็นโครงร่างลักษณะเหมือนกับรังผึ้ง ทำให้แกรฟีนมีความแข็งแรงกว่าเพชร ขณะเดียวกันแกรฟีนยังนำไฟฟ้าได้ดีกว่าโลหะทองแดง เพราะการส่งผ่านอิเล็กตรอนเป็นไปได้อย่างรวดเร็วและมีพื้นที่ผิวที่มาก

2.7.3 อนุภาคทองนาโน

อนุภาคนาโนเป็นอนุภาคที่มีขนาดในระดับ 1 - 100 นาโนเมตร อนุภาคนาโนสามารถเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ และเกิดจากการกระทำของมนุษย์ ชนิดที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ อาจพบได้หลังเกิดไฟป่า หรือภูเขาไฟระเบิด อนุภาคนาโนที่เกิดจากการกระทำของมนุษย์ได้จากการสังเคราะห์โดยตรง เช่น จากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ เครื่องจักร ยานพาหนะ หรือจากกระบวนการผลิตทั้งทางเคมีและชีวภาพอนุภาคทองนาโนได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากมีคุณสมบัติโดดเด่นในเรื่อง เซอร์เฟซ พลาสมอน เรโซแนนซ์ (Surface Plasmon Resonance, SPR) ซึ่ง SPR คือปรากฏการณ์เชิงแสง ซึ่งเกิดจากอันตรกิริยาของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า และอิเล็กตรอนที่อยู่ในโลหะระดับนาโน กล่าวคือเมื่อมีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจากภายนอกมาตกกระทบโลหะ กลุ่มอิเล็กตรอนที่ถูกจำกัดอยู่ในอนุภาคระดับนาโนจะเกิดการสั่นรวม

(Collective oscillation) และเมื่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจากภายนอกมีความยาวคลื่นเดียวกับความยาวคลื่นที่อิเล็กตรอนสั่นอยู่ในอนุภาคนาโน จะทำให้เกิดการก่อกวนขึ้น ซึ่งอันตรกิริยาที่แสงกระทำต่อโลหะจะเกิดได้สองแบบ แบบแรกคือ การกระเจิง (Scattering) แสงจะตกกระทบและสะท้อนออกไปด้วยความยาวคลื่นเท่าเดิมทุกทิศทาง แบบที่สองคือ การดูดกลืนแสง (Absorption) บางโฟตอนจะถูกดูดกลืนและถูกเปลี่ยนเป็นพลังงานการสั่น ซึ่งโดยทั่วไป โครงสร้างระดับนาโนของทองจะเกิดทั้งกระบวนการกระเจิงและดูดกลืนแสง ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับ ขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโน ตัวอย่างเช่น อนุภาคแบบทรงกลมของทองเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 50 นาโนเมตร จะดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นประมาณ 520 นาโนเมตร ซึ่งจะให้สีแดงทับทิม

อนุภาคทองนาโนถูกนำไปใช้ในทางชีวการแพทย์มาอย่างยาวนาน เนื่องจากสามารถเข้ากันได้ทางชีวภาพ ไม่มีพิษ มีความเฉื่อยทางเคมีที่สุด และสามารถควบคุมขนาดได้ในระหว่างการสังเคราะห์

2.7.3.1 สมบัติของอนุภาคทองนาโน

ในทองคำที่มีขนาดใหญ่ จะทราบกันดีว่าสีของทองคำมีสีเหลือง แต่ด้วยคุณสมบัติของวัสดุนาโน จะพบว่าอนุภาคทองนาโนนั้นจะให้สีต่างกันไปตามขนาด ซึ่งปรากฏการณ์นี้ได้ถูกอธิบายไว้อย่างละเอียดในปี ค.ศ. 1908 โดย Gustav Mie ผู้ซึ่งใช้สมการของ Maxwell อธิบายค่าสนามแม่เหล็กที่ส่งผลกระทบต่ออนุภาคทรงกลมโลหะขนาดเล็ก ตามทฤษฎีของ Mie ได้กล่าวว่า ค่าการสูญเสียพลังงานเชิงแสงนั้น ประกอบด้วยค่าจากการดูดกลืนและค่าการกระเจิง ซึ่งถูกเปลี่ยนมาเป็นการสั่นทางไฟฟ้าและทางแม่เหล็ก เมื่ออนุภาคทรงกลมขนาดเล็กได้รับพลังงานจากแสงการขยายอิเล็กตรอนอิสระที่ถูกขังอยู่ในแถบการนำ (Conduction band) ของทรงกลมโลหะนั้น จะมีการเคลื่อนที่สัมพันธ์กับนิวเคลียสของอะตอมในเนื้อโลหะนั้น และสั่นสอดคล้องกับสนามแม่เหล็ก เนื่องจากเกิดแรงกลับสู่สมดุลเกิดขึ้นในทิศทางตรงข้ามกับแรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส ทำให้การสั่นของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนสั่นด้วยความถี่จำเพาะค่าหนึ่งที่อยู่ในช่วงเดียวกับความถี่ภายในในทิศตรงข้ามกัน

สำหรับอนุภาคทองนาโน แถบ Surface Plasmon จะปรากฏในช่วง 520 นาโนเมตร อย่างไรก็ตาม การลดขนาดแกนกลาง (Core) ของอนุภาคทองนาโนให้น้อยกว่า 3 นาโนเมตร จะปรากฏค่าความคมของกราฟความเข้มจะมีค่าลดลง เนื่องจากถูกรบกวนจากปรากฏการณ์ทางควอนตัม ที่แถบพลังงานมีความไม่ต่อเนื่องนั่นเอง ค่า Surface Plasmon ปรากฏได้หลายความถี่ ความเข้ม และหลายความกว้าง เนื่องจากขนาดของอนุภาค รูปร่าง และดัชนีการหักเหของ

สารละลาย ตัวอย่างเช่น อนุภาคที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 20, 80 และ 100 นาโนเมตร จะเกิดพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 522, 550 และ 615 นาโนเมตร

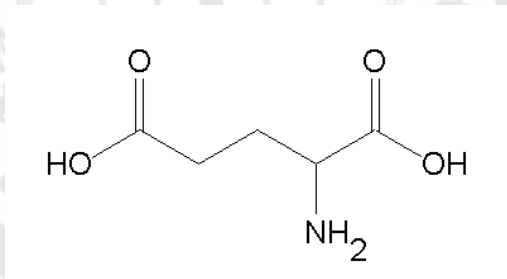
2.7.3.2 พื้นผิวต่อปริมาตรมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

อนุภาคของนาโนจะมีอัตราส่วนระหว่างพื้นผิวต่อปริมาตร (Surface to volume) สูงเมื่อเทียบกับทองชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่กว่า เนื่องจากมีอะตอมจำนวนมากอยู่บริเวณผิวหน้าทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ง่าย

2.7.4 พอลิกลูตามิกแอซิด

กลูตามิกแอซิดหรือกรดกลูตามิก (Glutamic acid) เป็นกรดอะมิโนที่เป็นกรด มีประจุเป็นลบ ละลายในน้ำได้ดีมาก เป็นกรดอะมิโนที่ไม่จำเป็นต่อร่างกาย (Non-essential amino acid)

โครงสร้างทางเคมีของกลูตามิกแอซิด มีหมู่คาร์บอกซิลิกสองหมู่ และอะมิโนหนึ่งหมู่ การที่กรดกลูตามิกมีหมู่คาร์บอกซิลิกมากกว่ากรดอะมิโน จึงทำให้มีคุณสมบัติเป็นกรด โดยในสภาวะที่ค่าความเป็นกรด-เบสที่เป็นกลางหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้แตกตัวเป็นไอออนทั้งหมดทำให้ประจุสุทธิเท่ากับ -1



ภาพประกอบ 9 โครงสร้างของกลูตามิกแอซิด

กลูตามิกแอซิดสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization reaction) ได้เป็นพอลิกลูตามิกแอซิด ซึ่งพอลิกลูตามิกเป็นสารที่ได้รับความสนใจนำมาใช้ในงานวิจัย เนื่องจากพอลิกลูตามิกมีประจุเป็นลบ สามารถจับกับสารที่มีประจุเป็นบวกได้ ซึ่งมีการประยุกต์ใช้ในการหาปริมาณโลหะหนัก ยาบางชนิด และสารชีวภาพต่าง ๆ

3. การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธี (Method validation)

3.1 ความหมายของ Method validation

เป็นกระบวนการยืนยันความถูกต้อง และความเหมาะสมของวิธีการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น เพื่อนำมาใช้วิเคราะห์สิ่งที่ส่งตรวจในห้องปฏิบัติการ เพื่อช่วยให้ทราบถึงคุณสมบัติ เงื่อนไข หรือข้อจำกัดของวิธีการวิเคราะห์นั้น ๆ (กุลนารี 2542)

3.2 การทำ Method validation

ก่อนที่จะนำวิธีการวิเคราะห์ใด ๆ มาใช้วิเคราะห์สิ่งที่ส่งตรวจจำเป็นจะต้องทำ Method validation หรือ Verification เสียก่อน ซึ่งความแตกต่างของ Validation หรือ Verification ขึ้นอยู่กับว่า ถ้าวิธีที่นำมาใช้เป็นวิธีอ้างอิง (Reference method) หรือวิธีมาตรฐาน (Standard method) ที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ ก็จะทำ Method verification เพื่อจะเป็นการทวนสอบว่าวิธีการวิเคราะห์ที่นำมาใช้นี้ มีคุณสมบัติเป็นไปตามข้อกำหนดต่าง ๆ ตามรายงานของ Reference method หรือ Standard method นั้น ๆ หรือไม่ ส่วน Validation จะใช้ยืนยันความถูกต้องของวิธีการวิเคราะห์ที่ผู้วิเคราะห์พัฒนาขึ้นเอง หรือดัดแปลงมาจาก Reference method เพื่อให้เหมาะสมกับความต้องการของห้องปฏิบัติการ จึงมีความจำเป็นจะต้องทำ Validate เพื่อยืนยันว่าวิธีวิเคราะห์จะให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความแม่นยำและความเที่ยงที่ยอมรับได้ (กุลนารี 2542) นอกจากนี้วิธีที่ Validate แล้วมีการเปลี่ยนแปลงขั้นตอน เช่น การกลั่น อุ่นหมุ่ทดสอบ สารเคมี สารทำปฏิกิริยา สารตัวกลาง และการข้ามขั้นตอน จำเป็นจะต้องมีการทบทวน แก้ไข และทำ Method validation ใหม่

3.3 พารามิเตอร์ (Parameter) ที่ใช้สำหรับ Method validation

3.3.1 ความแม่นยำ (Accuracy) หมายถึง ความถูกต้องของวิธีการวิเคราะห์ที่วัดได้ค่าที่ใกล้เคียงกับ ค่าที่แท้จริงมากที่สุด การหา Accuracy ทำโดย

3.3.1.1 วิเคราะห์ CRM (Certified Reference Material) อย่างน้อย 7 ซ้ำ และนำมาคำนวณหาระดับของความแม่นยำในรูปของความผิดพลาดสัมพัทธ์ (Relative error) หรือความถูกต้องสัมพัทธ์ (Relative accuracy) (วิลาวัลย์ 2543)

$$Relative\ error = \frac{\text{ค่าความผิดพลาด}}{\text{ค่าที่แท้จริง}} \times 100$$

เมื่อ ความผิดพลาด (Absolute error) = ค่าที่วัดได้ - ค่าจริง

$$Relative\ accuracy = \frac{\text{ค่าที่วิเคราะห์ได้}}{\text{ค่าที่แท้จริง}} \times 100$$

เกณฑ์การยอมรับโดยทั่วไปของ Relative error คือไม่เกิน 10 % Relative accuracy อยู่ระหว่าง 90 - 110% หรือ 98 - 102% สำหรับการวิเคราะห์ทางเภสัชกรรมสำหรับค่า Relative error ระดับความถูกต้องยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่วิเคราะห์

การหาระดับความถูกต้องโดยการวิเคราะห์ Certified Reference Material (CRM) นอกจากพิจารณาจากค่า Relative error และ Relative accuracy แล้วอาจใช้การเปรียบเทียบค่าที่วิเคราะห์ได้ (7 ซ้ำ) ของ CRM กับค่าที่แท้จริงของ CRM โดยใช้สถิติ t - test การทดสอบด้วย t - test ทำโดยการเปรียบเทียบค่า t จากการคำนวณ กับค่า t จากตาราง (Critical-value, t_c)

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

$\bar{x}$ = ค่าเฉลี่ยของ CRM ที่วิเคราะห์

μ = ค่าที่แท้จริงของ CRM

SD = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

n = จำนวนครั้งที่ทำซ้ำ

t_c ดูได้จากตาราง t-Distribution ซึ่งค่า t_c ขึ้นอยู่กับระดับความเชื่อมั่น และค่า Degree of freedom ($df = n-1$) ถ้าค่า t ที่ได้จากการคำนวณมากกว่า t_c แสดงว่าค่าที่แท้จริงของ CRM กับค่าที่วิเคราะห์ได้มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ แต่ถ้า t ที่ได้จากการคำนวณมีค่าน้อยกว่า t_c แสดงว่าค่าที่แท้จริงของ CRM กับค่าที่วิเคราะห์ได้ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ

3.3.1.2 ในกรณีที่ไม่สามารถหา CRM ที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ได้ สามารถจะหา Estimated accuracy ได้โดย

1. การหาค่าร้อยละการคืนกลับ (%Recovery) โดยใช้ตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน (Spiked sample) ซึ่งจะมีข้อจำกัดว่า Accuracy ที่ได้นั้นครอบคลุมเฉพาะขั้นตอนที่วิเคราะห์ Spiked sample เท่านั้น (กุลนารี 2542) การทำ Recovery จะทำ 3 ระดับความเข้มข้น

%Recovery

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

เกณฑ์การยอมรับของ %Recovery ขึ้นกับวิธีการทดสอบตามมาตรฐานที่ระบุไว้ เช่น เกณฑ์การยอมรับได้สำหรับโลหะหนักในน้ำเท่ากับ 85 - 115 %Recovery ถ้าไม่ระบุไว้ให้ พิจารณาจากค่าที่ได้ทั้งหมดจำนวนมาก แล้วตั้งเกณฑ์ขึ้นมาจากค่าที่ดีที่สุด แล้วพิสูจน์ด้วย CRM (วิลาวัลย์ 2543)

2. การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่จะนำมาใช้ กับ Reference method หรือวิธีอื่นที่สามารถจะสอกลับไปยัง Reference method โดยใช้วิธีการทางสถิติ ซึ่งการเลือกใช้วิธีการทางสถิตินั้นมีความสำคัญอย่างยิ่งที่ต้องเลือกวิธีการทางสถิติที่เหมาะสมกับลักษณะข้อมูล (กุลนารี 2542)

3.3.2 ความเที่ยง (Precision)

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

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

2. Reproducibility หมายถึง ความเที่ยงที่เกิดจากการวิเคราะห์ซ้ำ ๆ โดยใช้วิธีเดียวกัน ผู้วิเคราะห์ต่างกัน เครื่องมือคนละเครื่องกัน และทำในห้องปฏิบัติการคนละแห่งกัน มักจะวิเคราะห์ซ้ำ โดยใช้ช่วงเวลายาวพอสมควร (กุลนารี และคนอื่น ๆ. 2542: 26) ระดับของความเที่ยงขึ้นกับความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่วิเคราะห์

การหาระดับความแม่นยำโดยหาค่า %RSD อาจหาจากการวิเคราะห์ CRM หรือการทำ %Recovery ก็ได้

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

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

xi = ค่าที่วัดได้แต่ละครั้ง

$\bar{x}$ = ค่าเฉลี่ยที่ได้

n = จำนวนครั้งที่ทำซ้ำ

3.3.3 LOD และ LOQ (Limit of detection and Limit of quantitation)

LOD (Limit of detection) หมายถึง ค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่วิเคราะห์ได้ในตัวอย่างที่สามารถตรวจวัดได้ และ LOQ หมายถึง ค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่วิเคราะห์ได้ในตัวอย่างที่สามารถหาปริมาณหรือรายงานผลได้โดยมี Accuracy และ Precision ที่ยอมรับได้

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

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

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

3.3.4 ความสัมพันธ์เชิงเส้น (Linearity)

Linearity หมายถึง ความสามารถของวิธีการวิเคราะห์ที่จะทำให้วิเคราะห์แล้วได้ผลการวิเคราะห์ที่เป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารที่วิเคราะห์ในช่วงความเข้มข้นของสารที่จะวัดตั้งแต่ความเข้มข้นต่ำสุดถึงความเข้มข้นสูงสุดที่วัด แล้วมี Accuracy และ Precision อยู่ในระดับที่มีความถูกต้องยอมรับได้ตามข้อกำหนด

Linearity ทำโดยการวิเคราะห์ CRM หรือ Sample blank ที่เดิมสารมาตรฐานให้มีความเข้มข้นอย่างน้อยจำนวน 5 ระดับความเข้มข้นตั้งแต่น้อยไปจนมากที่สุด นำค่าที่วิเคราะห์ได้เทียบกับความเข้มข้น ทำ 3 ซ้ำ แต่ละระดับความเข้มข้น นำค่าที่ได้มาเขียนกราฟเส้นระหว่างค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าความเข้มข้น และคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (Correlation coefficient, R^2) เกณฑ์การยอมรับได้โดยทั่วไป ค่า r ต้องมีค่าอยู่ระหว่าง 0.995 - 1.000

3.3.5 ความจำเพาะ (Selectivity หรือ Specificity) หมายถึง ความสามารถของวิธีการวิเคราะห์ที่จะวิเคราะห์เฉพาะสารที่ต้องการจะวิเคราะห์โดยที่สารนั้นเป็นเพียงส่วนประกอบหนึ่งในสารละลายนั้น ๆ วิธีการวิเคราะห์ใดที่มีความสามารถในการเลือกวัดเฉพาะสารที่ต้องการจะวัด

จะกล่าวได้ว่าวิธีวิเคราะห์นั้นมีความจำเพาะ (Specific) การศึกษา Specificity ของวิธีการวิเคราะห์ทำได้โดยการวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีหรือเติมสารรบกวนอื่น ตรวจสอบดูว่าสารรบกวนเหล่านั้นมีผลกระทบหรือไม่ และสารรบกวนเหล่านั้นทำให้การตรวจวัด หรือการหาปริมาณสารที่ต้องการผิดไป (มากขึ้นหรือน้อยลง) หรือไม่

4. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากที่ได้กล่าวมาข้างต้นการตรวจวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณของโลหะหนักรวมทั้งอาร์เซนิกมีความสำคัญ จึงมีผู้ศึกษาคิดค้นและพัฒนาวิธีการต่าง ๆ เพื่อใช้ในการตรวจวิเคราะห์การปนเปื้อนของอาร์เซนิก เทคนิคที่ใช้ในการตรวจหา ปริมาณโลหะหนักในปัจจุบันได้แก่ อะตอมมิค แอ็บซอร์ปชันสเปกโทรสโกปี (Atomic absorption spectroscopy, AAS) (dos Santos, Pozebon et al. 2017), อะตอมมิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี (Atomic fluorescence spectroscopy, AFS) (Zou, Wang et al. 2016), อินดักทีฟลีคัปเปิลด์พลาสมาแมสสเปกโทรเมตรี (Inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS) (Zhang, Shen et al. 2018) แต่เทคนิคเหล่านี้ ต้องใช้เครื่องมือที่มีค่อนข้างราคาแพงและต้องอาศัยความชำนาญของผู้วิเคราะห์ อีกเทคนิคหนึ่งซึ่งกำลังได้รับความสนใจและนิยมใช้ในปัจจุบัน คือ เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า เนื่องจากเป็นเทคนิคที่สามารถตรวจวัดได้ที่มีความเข้มข้นน้อยมาก ๆ ดังนั้นจึงมีขีดจำกัดในการตรวจวัดต่ำ นอกจากนี้ยังมีข้อดีเหนือ AAS, AFS และ ICP-MS คือเครื่องมือใช้ง่าย ราคาไม่แพง ใช้กำลังไฟฟ้าน้อย ต้องการการบำรุงรักษาน้อย มีขนาดเล็ก พกพาได้ง่าย และสามารถใช้งานนอกห้องปฏิบัติการได้

4.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้อนุภาคทองคำนาโนดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

ในปี ค.ศ. 2010 Shan (Shan, Yang et al. 2010) และคณะ ได้ทำการพัฒนาไบโอเซนเซอร์สำหรับการตรวจวัดกลูโคส ขั้วไฟฟ้าใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้าทองคำดัดแปรผิวหน้าด้วยแกรฟีน อนุภาคทองคำนาโน และโคโตซาน จากนั้นทำการตรึงเอนไซม์กลูโคสออกซิเดสในชั้นของโคโตซาน แล้วจึงทำการตรวจวัดปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ทางชีวภาพของกลูโคส พบว่าการใช้อนุภาคทองคำนาโนในการดัดแปรขั้วไฟฟ้านั้นช่วยเพิ่มสัญญาณการตรวจวัดของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ขึ้นได้

ในปี ค.ศ. 2012 Sun (Sun, Zhao et al. 2012) และคณะ ได้ทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮดรารีน โดยใช้อนุภาคทองคำนาโนดัดแปรอนุภาคซีเรียมไนโตรเจนบนขั้วพิมพ์สกรีน พบว่าการดัดแปรขั้วไฟฟ้าด้วยอนุภาคทองคำนาโนและอนุภาคซีเรียมไนโตรเจนนั้น เป็นการเร่ง

ปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิส (Electrolysis) ทำให้กระแสของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮดราซีนเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยอนุภาคซีเรียมานาโนเพียงชนิดเดียว

ในปี ค.ศ. 2018 Hassani (Hassani, Akmal et al. 2018) และคณะ ได้ทำการพัฒนา Aptasensor สำหรับการตรวจวัดอะซินอน (Diazinon) ซึ่งเป็นสารในกลุ่มออกแกโนฟอสเฟต ใช้เป็นสารเคมีกำจัดแมลง โดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนดัดแปรผิวหน้าด้วยอนุภาคทองนาโน และทำการตรึง Aptamers ลงบนชั้นของอนุภาคทองนาโน ซึ่งสามารถจับกับอะซินอนได้อย่างเฉพาะเจาะจง แล้วทำการบ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้รับการดัดแปรในสารละลายอะซินอนที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ ในการตรวจวัดนั้นจะใช้เทคนิคฟิโพลเร็นเชียลฟลัสส์โวลแทมเมตรีในการวัดในสารละลายเพอร์ริ-เพอร์โรไซยาไนด์ ขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้ผ่านการบ่มในสารละลายอะซินอนจะมีค่ากระแสของเพอร์ริ-เพอร์โรไซยาไนด์สูง ส่วนขั้วไฟฟ้าที่ผ่านการบ่มในสารละลายอะซินอนจะมีค่ากระแสของเพอร์ริ-เพอร์โรไซยาไนด์ลดลงตามความเข้มข้นของอะซินอน การดัดแปรอนุภาคทองนาโนลงบนขั้วไฟฟ้าในการศึกษาครั้งนี้จึงมีประโยชน์อย่างมาก ซึ่งช่วยให้กระแสของของเพอร์ริ-เพอร์โรไซยาไนด์เริ่มต้นสูงกว่าเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้รับการดัดแปร

4.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้พอลิกลูตามิกแอซิดดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

ในปี ค.ศ. 2011 Liu (Liu, Ye et al. 2011) และคณะ ได้ทำการดัดแปรขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพดโดปท่อนาโนคาร์บอนด้วยพอลิกลูตามิกแอซิด สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณแอล-ทรีปโตเฟน พบว่าการใช้พอลิกลูตามิกแอซิดในการดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้า จะช่วยเพิ่มความจำเพาะของการวิเคราะห์ได้ดี เนื่องจากพอลิกลูตามิกแอซิดเป็นสารที่มีประจุ สามารถดึงดูดแอล-ทรีปโตเฟน ที่เป็นกรดอะมิโนได้ ซึ่งจากการศึกษาหาช่วงความเป็นเส้นตรง อยู่ในช่วง 5.0×10^{-8} ถึง 1.0×10^{-4} โมลาร์ และค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้เท่ากับ 1.0×10^{-8} โมลาร์

ในปี ค.ศ. 2013 Zhou (Zhou, Zheng et al. 2013) และคณะ ได้พัฒนาตัวตรวจวัดกลูโคสแบบไม่ใช้เอนไซม์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนดัดแปรด้วยพอลิกลูตามิกแอซิดและแพลทินัม ทำการศึกษาคุณสมบัติของขั้วที่ได้รับการดัดแปรด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีและเทคนิคอิเล็กโทรเคมีคอล อิมพีแดนซ์ สเปกโตรสโกปี พบว่าขั้วไฟฟ้าที่ได้รับการดัดแปรให้สัญญาณออกซิเดชันของกลูโคสสูง เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้รับการดัดแปร ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ค่าความเข้มข้นต่ำที่สุดที่วัดได้เท่ากับ 0.011 มิลลิโมลาร์

ในปี ค.ศ. 2018 Ganesh (Ganesh and Swamy 2015) และ Swamy ได้พัฒนาวิธีการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าที่มีความไว สำหรับการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าของ Norepinephrine (NE) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพด (Carbon paste electrode) ดัดแปรด้วยพอลิกลูตามิกแอซิด

เมื่อทำการวัด NE ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.4 ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี พบว่า ขั้วไฟฟ้าที่ได้รับการดัดแปรนั้นช่วยเพิ่มสัญญาณออกซิเดชันของ NE ให้สูงขึ้น ค่าความเข้มข้นต่ำที่สุดที่วัดได้เท่ากับ 0.43 ไมโครโมลาร์ นอกจากนี้ยังพบว่าในสภาวะที่มี Uric acid (UA) และ Ascorbic acid (AA) ขั้วไฟฟ้าที่ได้รับการดัดแปรนั้นสามารถแยกออกซิเดชันพีคของ NE-UA และ NE-AA ได้ซึ่งเป็นประโยชน์ให้กับงานวิจัยต่อไป

4.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการหาปริมาณอาร์เซนิก

จากข้อดีของเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่กล่าวข้างต้น ทำให้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเป็นที่ยอมรับอย่างมากในการนำมาใช้วิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก ซึ่งมีการนำอนุภาคนาโนหลากหลายชนิดมาดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้า รวมทั้งมีการเลือกใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่เหมาะสมกับการวิเคราะห์ต่างกัน

ตาราง 1 ตัวอย่างการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิกด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

ขั้วไฟฟ้า	สารละลายอิเล็กโทรไลต์	เทคนิค	Linear range (ppb)	LOD (ppb)	อ้างอิง
Au-RGO/GCE	0.2 M HCl	LSASV	0.3-20	0.1	(Li, Kong et al. 2015)
RGO-MnO ₂	0.1 M HAc-NaAc (5.0)	SWASV	1-10	0.05	(Devi, Bansod et al. 2016)
EG-AuNPs	1.0 M HNO ₃	SWASV	1-50	0.58	(Mafa, Mabuba et al. 2016)
RGO-Fe ₃ O ₄ /GCE	0.1 M PBS (5.0)	SWASV	0.1-20	0.12	(Devi, Sharma et al. 2017)
CB-AuNPs-SPE	0.1 M HCl + 0.01% AA	LSASV	2-30	0.4	(Cinti, Politi et al. 2014)
Au-PtNPs/GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	LSASV	0.375-225	0.28	(Bu, Liu et al. 2015)

ตาราง 1 (ต่อ)

ขั้วไฟฟ้า	สารละลายอิเล็กโทรไลต์	เทคนิค	Linear range (ppb)	LOD (ppb)	อ้างอิง
Nanogold-SCPE	0.75 M HCl	DPASV	4-1498	8.14	(Sakira, Somé et al. 2015)
AuNPs-carbon films electrode	0.1 M Na ₂ HPO ₄	SWASV	1-100	0.55	(Kato, Kamata et al. 2016)
Octahedra AuNPs/GC	0.5 M H ₂ SO ₄	SWASV	0-1000	-	(Han, Li et al. 2016)
RuNPs/GCE	Clark-Lubs buffer (2.0)	DPV	-	0.1	(Gupta, Gamare et al. 2016)
np-Au/GCE	0.1 M HAc- NaAc (5.0)	SWASV	0.5-15	0.137	(Yang, Chen et al. 2016)
Fe ₃ O ₄ /SPCE	0.1 M HAc- NaAc (5.0)	SWASV	2-14	0.001 85	(Luo, Meng et al. 2014)
ThO ₂ NPs/CPE	3.0 M HCl	DPASV	0-180	0.1	(Pereira, Vázquez et al. 2016)
F-doped CdO film	0.4 M NaCl (7.4)	CV	56.25-450	0.004 55	(Gumpu, Mani et al. 2016)
ZrO ₂ -Nafion/Au electrode	PBS (7.4)	CV	5-60	5	(Bhanjana, Dilbaghi et al. 2016)
SnO ₂ nanosheets gold electrode	0.1 M NaAc- HAc (5.0)	SWASV	5-300	5	(Jiang, Guo et al. 2016)
MnOx- AuNPs/GCE	Na ₂ CO ₃ - NaHCO ₃ (10.0)	LSASV	0.5-80	0.057	(Wu, Zhao et al. 2014)

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการพัฒนาระบบรับรู้ทางเคมีไฟฟ้าแบบใหม่เพื่อการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิกด้วยเทคนิคสทรีปิงโวลแทมเมตรี รายละเอียดของเนื้อหาในบทนี้จะประกอบไปด้วย

1. อุปกรณ์ เครื่องมือ และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

1.1 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

- อุปกรณ์สำหรับสกรีนขั้วไฟฟ้า
- เครื่อง Electrochemical Analyzer รุ่น CHI1230C จากบริษัท CH Instruments
- ตู้อบ (Oven) จากบริษัท Memmert
- เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง จากบริษัท Mettler Toledo
- เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic) จากบริษัท Elma Electronic
- เครื่องเขย่า (Vortex) รุ่น Vortex-genie 2 จากบริษัท Scientific Industries
- ไมโครปิเปตขนาด 10, 20, 200 และ 1000 ไมโครลิตร จากบริษัท Eppendorf
- หลอดไมโครเซ็นตริฟิวก์ (Microcentrifuge tube) ขนาด 2.0 มิลลิลิตร
- แผ่นโพลีเอทิลีน

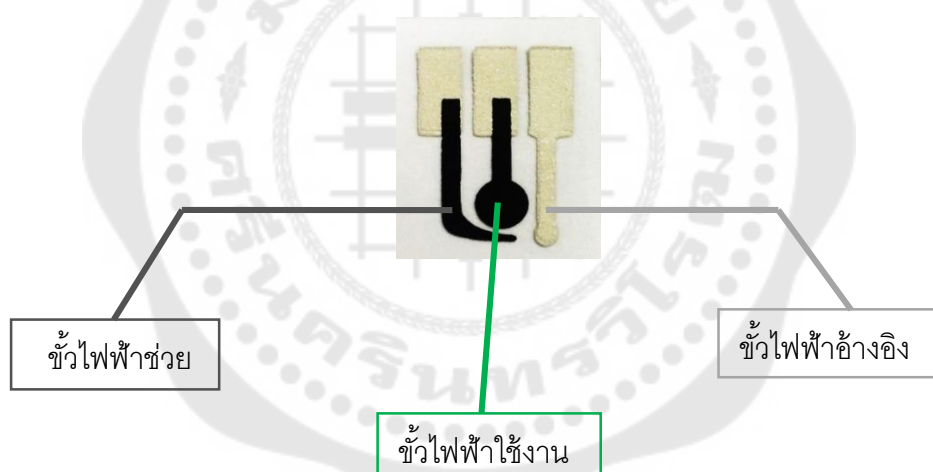
1.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

- หมึกพิมพ์สกรีนแกรฟีน (Graphene ink)
- หมึกพิมพ์สกรีนซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl₂ ink)
- โซเดียมอาร์เซไนต์ (Sodium arsenite, NaAsO₂) จากบริษัท Sigma-Aldrich
- สารละลายมาตรฐานทอง (Gold Standard for AAS) จากบริษัท Sigma-Aldrich
- กรดกลูตามิก (Glutamic acid) จากบริษัท SAFC
- โซเดียมไดไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต (Sodium dihydrogen orthophosphate, NaH₂PO₄·2H₂O) จากบริษัท Ajax Finechem
- ไดโซเดียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต (di-Sodium hydrogen orthophosphate, Na₂HPO₄·2H₂O) จากบริษัท Ajax Finechem

2. การวิเคราะห์อาร์เซนิกด้วยเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี

2.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการพิมพ์สกรีน

1. ตัดแผ่นใสให้ได้ขนาด 10 x 15 เซนติเมตร ทำความสะอาดแผ่นใสโดยเช็ดด้วย Ethanol ทิ้งไว้ให้แห้ง
2. เช็ดทำความสะอาดบล็อกสำหรับสกรีนขั้วด้วย Acetone ทิ้งไว้ให้แห้ง แล้วนำบล็อกวางทับบนแผ่นใส
3. ทำการสกรีนขั้วไฟฟ้าใช้งานด้วยหมึกพิมพ์สกรีนแกรฟีนลงบนแผ่นใส แล้วนำแผ่นใสที่สกรีนแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
4. นำแผ่นใสที่ผ่านการสกรีนขั้วไฟฟ้าใช้งานแล้วมาสกรีนขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าช่วย ด้วยหมึกพิมพ์สกรีนซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที



ภาพประกอบ 10 ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน

2.2 การดัดแปรผิวขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนด้วยพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคนาโน

1. เตรียมสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 ในน้ำปราศจากไอออน
2. เตรียมสารละลาย 40 มิลลิโมลาร์ กลูตามิกแอซิด ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5
3. ทำการผสมสารละลายในข้อ 2 และสารละลายมาตรฐานทอง ในอัตราส่วน 1:1

4. ปิเปตต์สารละลายในข้อ 3 ปริมาตร 100 ไมโครลิตร หยดลงบนขั้วพิมพ์สกรีนแกรฟีน

5. สแกนศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าใช้งานในช่วง -0.8 ถึง 1.6 โวลต์ จำนวนรอบของการสแกน 5 รอบ และอัตราการสแกน 150 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

2.3 การเตรียมสารละลายอาร์เซนิกเพื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสทรีปิงโวลแทมเมตรี

1. เตรียมสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 ในน้ำปราศจากไอออน และใช้สารละลายนี้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

2. เตรียมสารละลาย 10 มิลลิโมลาร์ อาร์เซนิก ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5

3. ปิเปตต์สารละลายในข้อ 2. ปริมาตร 100 ไมโครลิตร ลงในหลอดไมโครเซ็นตริฟิวก์ ขนาด 2.0 มิลลิลิตร

4. ปิเปตต์สารละลายในข้อ 1. ปริมาตร 900 ไมโครลิตร ลงในหลอดไมโครเซ็นตริฟิวก์ ในข้อ 3 แล้วเขย่าสารละลายให้เข้ากัน

5. ปิเปตต์สารละลายจากหลอดไมโครเซ็นตริฟิวก์ในข้อ 4 ปริมาตร 100 ไมโครลิตร ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทั้งสามขั้ว ที่เตรียมได้จากข้อ 2.2

6. สแกนศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าใช้งานตั้งแต่ -0.4 ถึง 0.4 โวลต์ ด้วยเทคนิคสทรีปิงโวลแทมเมตรี การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า 15 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 250 มิลลิโวลต์ ความกว้างของพัลส์ 0.025 วินาที ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เกาะติดสาร -0.9 โวลต์ และเวลาที่ใช้เกาะติดสาร 60 วินาที

7. วัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นโดยใช้โปรแกรม CHI software

2.4 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการดัดแปรผิวขั้วไฟฟ้า

การหาสภาวะที่เหมาะสมของการดัดแปรขั้วไฟฟ้าด้วยพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองคำนาโน ทำได้โดยปิเปตต์สารละลายผสมระหว่างสารละลายมาตรฐานทองและสารละลายกลูตามิกแอซิดปริมาตร 100 ไมโครลิตร หยดลงบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน แล้วสแกนศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าใช้งานในช่วง -0.8 ถึง 1.6 โวลต์ จากนั้นหาสภาวะที่เหมาะสม ได้แก่

- ศึกษาความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานทอง ในช่วง 400 ถึง 1000 ppm
- ศึกษาความเข้มข้นของสารละลายกลูตามิกแอซิด ในช่วง 10 ถึง 50 มิลลิโมลาร์
- ศึกษาจำนวนรอบในการสแกน ในช่วง 4 ถึง 10 รอบ
- ศึกษาอัตราการสแกน ในช่วง 50 ถึง 200 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

2.5 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิก

การหาสภาวะที่เหมาะสมของการวิเคราะห์ทำการเปิดเตาละลายอาร์เซนิกลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าให้ครอบคลุมขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ขั้ว ซึ่งใช้สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้เทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี จากนั้นหาสภาวะที่เหมาะสม ได้แก่

- ศึกษาแอมพลิจูด ในช่วง 100 ถึง 300 มิลลิโวลต์
- ศึกษาการเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า ในช่วง 7 ถึง 17 มิลลิโวลต์
- ศึกษาความกว้างของพัลส์ ในช่วง 0.01 ถึง 0.1 วินาที
- ศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เกาะติดสาร ในช่วง -0.5 ถึง -1.0 โวลต์
- ศึกษาเวลาที่ใช้เกาะติดสาร ในช่วง 30 ถึง 180 วินาที

2.6 ความสามารถในการใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์ (Analytical performances)

สำหรับการวิเคราะห์อาร์เซนิก Analytical performances เป็นกระบวนการยืนยันความถูกต้อง ความเหมาะสมของวิธีการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น ซึ่งประกอบด้วย

1. การหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการหาปริมาณ (LOQ)

ทดสอบโดยการเปิดเตาละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 (สารละลายแบบลงค์) ลงบนขั้วไฟฟ้าตัดแปรผิวด้วยอนุภาคทองคำนาโนและพอลิกลูตามิกแอซิด จากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยทำซ้ำจำนวน 7 ครั้ง ทำการวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นและคำนวณหาค่าเฉลี่ยแล้วจึงนำมาคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ทำการคำนวณหาความเข้มข้น LOD และ LOQ โดยสัญญาณของ LOD จะต้องเป็น 3 เท่าของสัญญาณแบบลงค์หารด้วยค่าความชันของกราฟมาตรฐานของอาร์เซนิก ส่วนสัญญาณของ LOQ จะต้องเป็น 10 เท่าของสัญญาณแบบลงค์หารด้วยค่าความชันของกราฟมาตรฐานของอาร์เซนิก

$$LOD = 3SD/Slope$$

$$LOQ = 10SD/Slope$$

2. การหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้น (Linearity)

Linearity หมายถึง ช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นที่ให้ผลการวิเคราะห์เป็นสัดส่วน โดยตรงกับค่าความเข้มข้นของสารที่วิเคราะห์ในช่วงความเข้มข้นที่กำหนด

Linearity ทดสอบโดยการเตรียมสารละลายมาตรฐานอาร์เซนิกระดับความเข้มข้นต่าง ๆ นำสารละลายมาตรฐานอาร์เซนิกทุกความเข้มข้นมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี นำค่ากระแสของอาร์เซนิก เทียบกับค่าความเข้มข้นหน่วยไมโครโมลาร์ ทำซ้ำ 3 ครั้ง ในแต่ละความเข้มข้น นำค่าเฉลี่ยที่ได้มาสร้างกราฟมาตรฐานโดยใช้ค่ากระแสที่วัดได้มาสร้างเป็น

แกน y และปริมาณความเข้มข้นของอาร์เซนิกหน่วยไมโครโมลาร์ มาสร้างเป็นแกน x และคำนวณหาค่า R^2 (สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์; Correlation coefficient)

3. ความเที่ยง (Precision)

ทดสอบโดยการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานอาร์เซนิกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ด้วยเทคนิคสเปกโตรโฟโตเมตรี โดยจะแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ

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

จากนั้นคำนวณหาค่า %RSD จากสูตร

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

4. ความถูกต้อง (Accuracy)

ทดสอบโดยการเติม (Spike) สารละลายมาตรฐานอาร์เซนิกลงในตัวอย่างที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ นำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีที่พัฒนาขึ้น การวิเคราะห์จะแบ่งตัวอย่างออกเป็น 2 ชุด

- ชุดที่ 1 ไม่เติมสารมาตรฐานอาร์เซนิก เป็นตัวอย่างปกติ
- ชุดที่ 2 เติมสารมาตรฐานอาร์เซนิกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

จากนั้นคำนวณหาค่า %Recovery จากสูตร

%Recovery

$$= \frac{(\text{ปริมาณอาร์เซนิกในตัวอย่าง} + \text{ปริมาณอาร์เซนิกที่เติม}) - \text{ปริมาณอาร์เซนิกในตัวอย่าง}}{\text{ปริมาณอาร์เซนิกที่เติม}} \times 100$$

5. ความจำเพาะ (Selectivity)

ทดสอบโดยการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิกเมื่อเติมสารรบกวน (Interference) อื่น ๆ ตรวจสอบดูว่าสารรบกวนเหล่านั้น มีผลกระทบต่อความสูงของพีคที่ได้จากการวิเคราะห์อาร์เซนิกโดยค่าเบี่ยงเบนของกระแสที่วัดได้ในช่วง ± 5 เปอร์เซ็นต์เป็นค่าที่ยอมรับได้ โดยจะควบคุมความเข้มข้นของอาร์เซนิกไว้ที่ 100 ไมโครโมลาร์

2.7 การหาปริมาณอาร์เซนิกในตัวอย่างจริง

ในงานวิจัยนี้ได้เลือกตัวอย่างในการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิกคือ ข้าว โดยมีขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างดังนี้

1. ชั่งตัวอย่างข้าว 1.00 กรัม แล้วนำไปบดให้ละเอียด
2. เตรียม 1% ของกรดไนตริกในสารละลายผสมระหว่างเมทานอลและน้ำ (อัตราส่วน 1:1)
3. นำสารละลายในข้อ 2. ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ใส่ลงในตัวอย่างในข้อ 1. แล้วนำไปสกัดด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที
4. นำสารละลายที่ได้จากข้อ 3. ไปหมุนเหวี่ยงโดยใช้เครื่องหมุนเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 6000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที แล้วเก็บส่วนที่เป็นสารละลายใส โดยในการวิเคราะห์ปิเปตสารละลายใส 1 มิลลิลิตรแล้วปรับปริมาตรเป็น 10 มิลลิลิตรด้วยสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์

บทที่ 4

ผลการทดลอง และอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการพัฒนาระบบรับรู้ทางเคมีไฟฟ้าแบบใหม่เพื่อการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิกด้วยเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนดัดแปรผิวหน้าด้วยพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองนาโน รายละเอียดของผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง แสดงตามลำดับต่อไปนี้

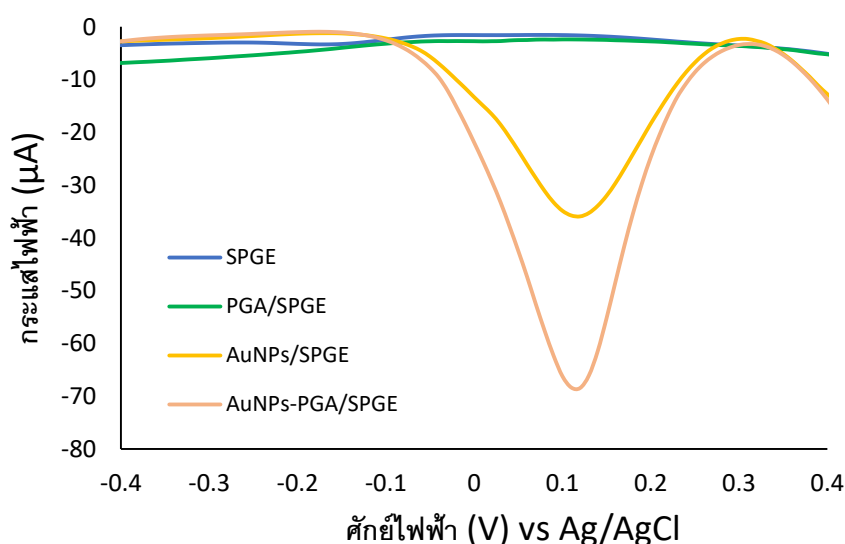
1. การเปรียบเทียบพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของอาร์เซนิกบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน
2. การหาสภาวะที่เหมาะสมของการสะสมอนุภาคทองนาโนและพอลิกลูตามิกแอซิดลงบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน
3. การหาสภาวะที่เหมาะสมของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี ในการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก
4. การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก
5. การหาปริมาณอาร์เซนิกในตัวอย่างข้าว
6. การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ของวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน

1. การเปรียบเทียบพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของอาร์เซนิกบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน

สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิกโดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนดัดแปรผิวหน้าด้วยพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองนาโน การทดลองเริ่มต้นจากการศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของอาร์เซนิกบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนก่อนและหลังการดัดแปรผิวหน้าด้วยพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองนาโน โดยใช้สารละลายอาร์เซนิกที่มีความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์เตรียมในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 ซึ่งเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ สภาวะการทดลองทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้ คือ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของการสแกนที่ -0.4 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าสุดท้ายของการสแกนที่ 0.4 โวลต์ การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 200 มิลลิโวลต์ ความกว้างของพัลส์ 0.05 วินาที ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเท่ากับ -0.9 โวลต์ เวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสาร 120 วินาที

ผลการทดลองเพื่อศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของอาร์เซนิก ดังภาพประกอบ 11 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของอาร์เซนิกของขั้วพิมพ์สกรีนแกรฟีนในแต่ละขั้นตอนของการดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้า จะเห็นว่าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน และขั้วไฟฟ้าพิมพ์

สกรีนแกรฟีนที่ดัดแปรผิวหน้าด้วยพอลิกลูตามิกไม่มีสัญญาณของอาร์เซนิกเกิดขึ้น จึงสรุปได้ว่าทั้งสองชั้นนี้ไม่สามารถตรวจวัดอาร์เซนิกได้ เมื่อดัดแปรผิวหน้าด้วยไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนด้วยอนุภาคทองนาโน จะสังเกตเห็นสัญญาณของอาร์เซนิกที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.1 โวลต์ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ และเมื่อดัดแปรผิวหน้าด้วยไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนด้วยพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองนาโน พบว่าสัญญาณของอาร์เซนิกเพิ่มขึ้น เนื่องจากอนุภาคทองนาโนมีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าคือ สามารถช่วยให้ปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดได้ดีขึ้น อีกทั้งยังสามารถช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งาน นอกจากนี้กลูตามิกแอซิดซึ่งมีประจุลบสามารถดึงดูดไอออนอาร์เซนิกที่มีประจุบวกเข้ามาใกล้ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า จึงส่งผลทำให้ปริมาณกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของอาร์เซนิกเพิ่มขึ้น



ภาพประกอบ 11 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 ในแต่ละขั้นตอนของการดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้า พิมพ์สกรีนแกรฟีน

และผลจากการศึกษาพฤติกรรมของอาร์เซนิกโดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนดัดแปรผิวหน้าด้วยพอลิกลูตามิกและอนุภาคทองนาโน ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี พบว่าเกิดพีคของอาร์เซนิกจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ปรากฏที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.1 โวลต์ และไม่พบพีคที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของอาร์เซนิก ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงตรวจวัดกระแสออกซิเดชันของอาร์เซนิก

ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแควร์ แอนดิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี เพื่อเพิ่มสภาพไวในการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก

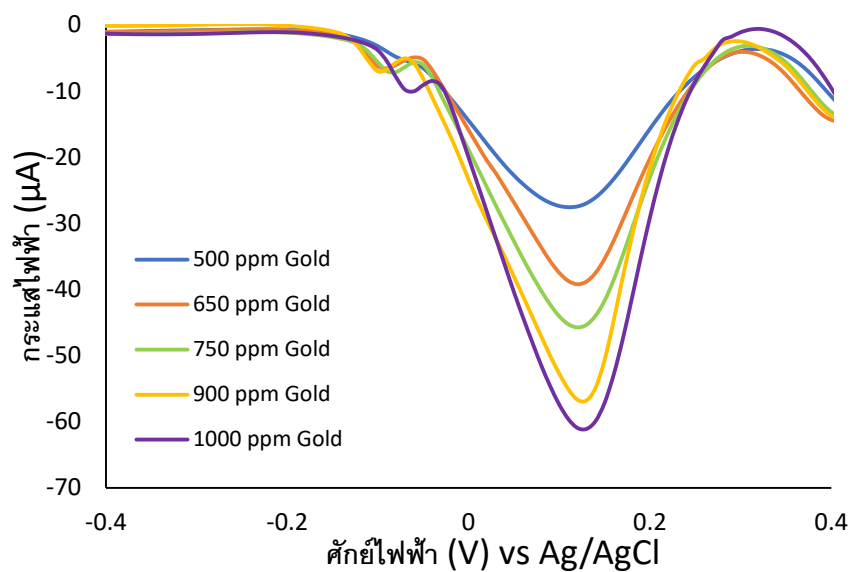
2. การหาสภาวะที่เหมาะสมในการสะสมอนุภาคทองคำนาโนและพอลิกลูตามิกแอซิดบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน

การสะสมอนุภาคทองคำนาโนและพอลิกลูตามิกแอซิดบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน มีปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก ได้แก่ ความเข้มข้นของอนุภาคทองคำนาโน ความเข้มข้นของกลูตามิกแอซิด จำนวนรอบในการสแกนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี และอัตราการสแกน

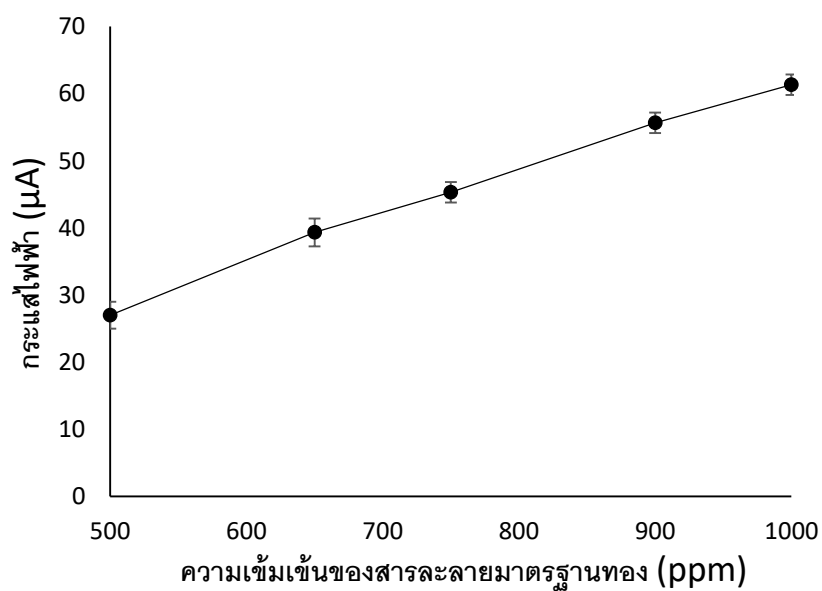
2.1 ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานทอง

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานทองเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อการสะสมอนุภาคทองคำนาโนบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน อีกทั้งยังส่งผลต่อค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกที่ตรวจวัดได้อีกด้วย ซึ่งในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานทองในช่วง 500 ppm ถึง 1000 ppm โดยตรวจวัดสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 สภาวะการทดลองทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้คือ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของการสแกนที่ -0.4 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าสุดท้ายของการสแกนที่ 0.4 โวลต์ การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 200 มิลลิโวลต์ ความกว้างของพัลส์ 0.05 วินาที ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเท่ากับ -0.9 โวลต์ เวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสาร 120 วินาที

ผลการศึกษาความเข้มข้นของอนุภาคทองคำนาโน ดังภาพประกอบ 12 และ 13 จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานทอง ค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกที่ตรวจวัดได้มีค่าเพิ่มขึ้นตามลำดับ เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานทองเพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณของอนุภาคทองคำนาโนที่สะสมบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น ซึ่งส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของอาร์เซนิกดีขึ้น สัญญาณที่ตรวจวัดจึงสูงขึ้นตามไปด้วย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้สารละลายมาตรฐานทองที่มีความเข้มข้น 1000 ppm ในการสะสมเกิดเป็นอนุภาคทองคำนาโนบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน



ภาพประกอบ 12 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 เมื่อใช้สารละลายมาตรฐานทองคำความเข้มข้นต่าง ๆ ในการสะสมบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรไฟต์

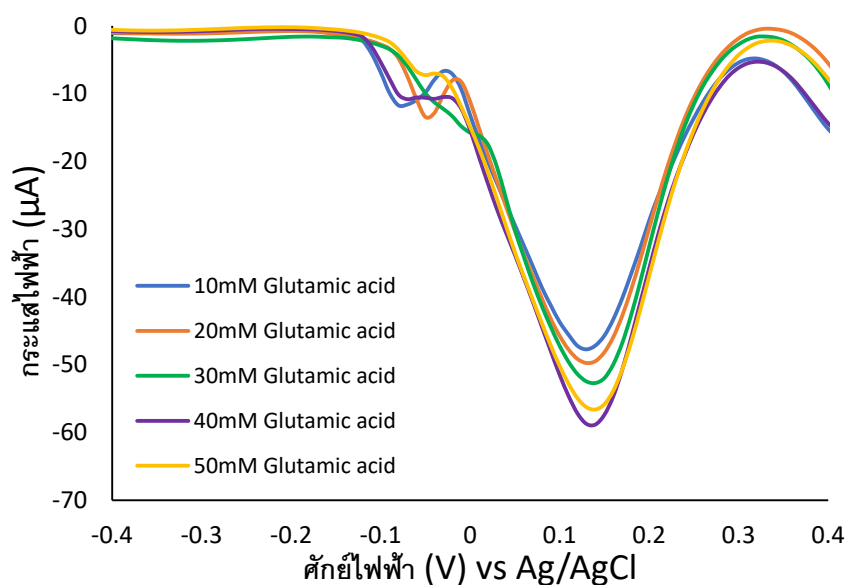


ภาพประกอบ 13 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้สารละลายมาตรฐานทองคำความเข้มข้นต่าง ๆ ในการสะสมบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรไฟต์

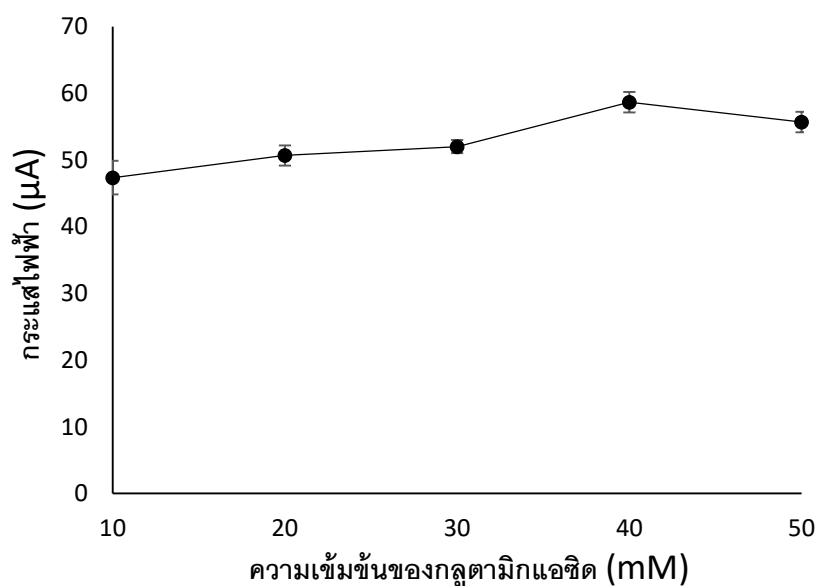
2.2 ความเข้มข้นของสารละลายกลูตามิกแอซิด

ความเข้มข้นของสารละลายกลูตามิกเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อการสะสมเกิดเป็นพอลิกลูตามิกแอซิดบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน อีกทั้งยังส่งผลต่อค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกที่ตรวจวัดได้อีกด้วย ซึ่งในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาความเข้มข้นของกลูตามิกแอซิดช่วง 10 ไมโครโมลาร์ ถึง 50 ไมโครโมลาร์ โดยตรวจวัดสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 สมภาวะการทดลองทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้คือ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของการสแกนที่ -0.4 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าสุดท้ายของการสแกนที่ 0.4 โวลต์ การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 200 มิลลิโวลต์ ความกว้างของพัลส์ 0.05 วินาที ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเท่ากับ -0.9 โวลต์ เวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสาร 120 วินาที

ผลการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายกลูตามิกแอซิด ดังภาพประกอบ 14 และ 15 จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายกลูตามิกแอซิดจนถึง 40 มิลลิโมลาร์ ค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกที่ตรวจวัดได้มีค่าเพิ่มขึ้นตามลำดับ เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของสารละลายกลูตามิกแอซิดเพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณของพอลิกลูตามิกแอซิดที่สะสมบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น ซึ่งส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของอาร์เซนิกดีขึ้น สัญญาณที่ตรวจวัดจึงสูงขึ้นตามไปด้วย ที่และความเข้มข้นสูงกว่า 40 มิลลิโมลาร์ ไม่ส่งผลต่อการเพิ่มสัญญาณการตรวจวัดอย่างมีนัยสำคัญ และสัญญาณการตรวจวัดมีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องจากการเกิดเป็นแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์อาจมีความหนามากขึ้น จึงส่งผลกระทบต่อความสามารถในการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้สารละลายกลูตามิกแอซิดที่มีความเข้มข้น 40 มิลลิโมลาร์ ในการสะสมเกิดเป็นพอลิกลูตามิกแอซิดบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน



ภาพประกอบ 14 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 ที่ใช้สารละลายกลูตามิกแอซิดความเข้มข้นต่าง ๆ ในการสะสมบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรไฟน์

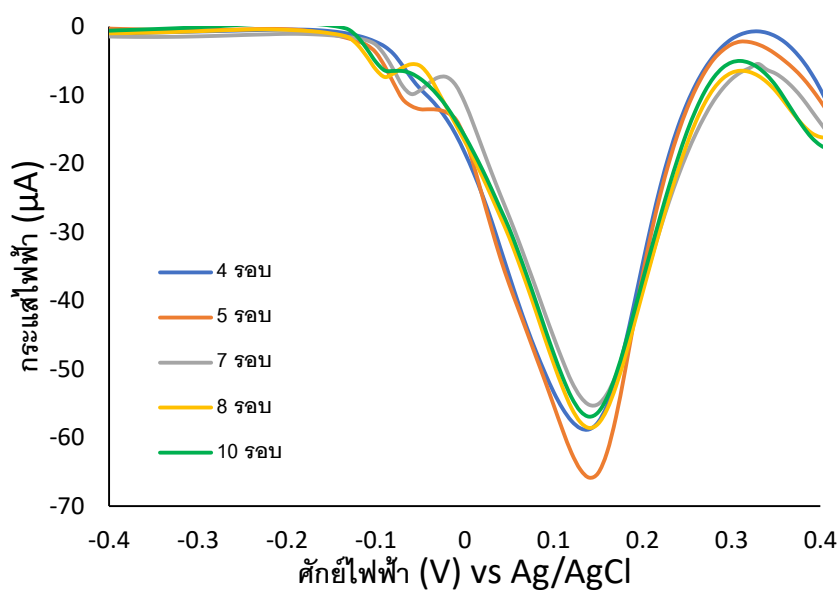


ภาพประกอบ 15 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้สารละลายกลูตามิกแอซิดความเข้มข้นต่าง ๆ ในการสะสมบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรไฟน์

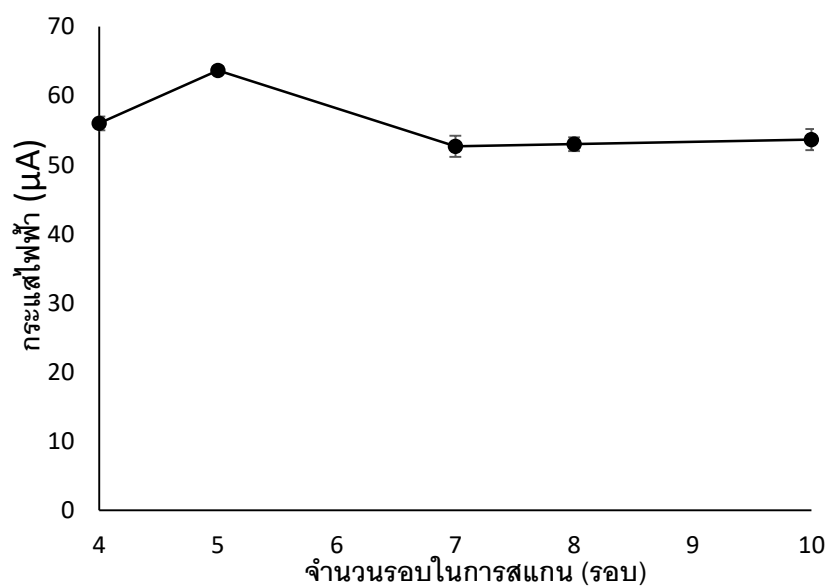
2.3 จำนวนรอบในการสแกนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

ในงานวิจัยนี้ทำการสะสมพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองนาโนบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ดังนั้นจำนวนรอบในการสแกนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีจึงเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญ ซึ่งส่งผลต่อค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกที่ตรวจวัดได้อีกด้วย ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาจำนวนรอบในการสแกนระหว่าง 4 ถึง 10 รอบ โดยตรวจวัดสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 สภาวะการทดลองทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้คือ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของการสแกนที่ -0.4 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าสุดท้ายของการสแกนที่ 0.4 โวลต์ การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 200 มิลลิโวลต์ ความกว้างของพัลส์ 0.05 วินาที ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเท่ากับ -0.9 โวลต์ เวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสาร 120 วินาที

ผลการศึกษาจำนวนรอบในการสแกนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ดังภาพประกอบ 16 และ 17 จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มจำนวนรอบในการสแกนถึง 5 รอบ ค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกที่ตรวจวัดได้มีค่าสูงที่สุด และค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกที่ตรวจวัดได้มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มจำนวนรอบในการสแกนเป็น 7 8 และ 10 รอบตามลำดับ เนื่องจากจำนวนรอบในการสแกน ส่งผลให้เกิดขึ้นของพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองนาโน หากใช้จำนวนรอบในการสแกนมากเกินไป ชั้นของพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองนาโนที่เกิดขึ้นจะมีความหนามากขึ้น ทำให้การส่งผ่านอิเล็กตรอนระหว่างอาร์เซนิกและผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นได้ไม่ดี กระแสไฟฟ้าที่วัดได้จึงมีค่าลดลง อีกทั้งความหนาของชั้นพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองนาโน ยังอาจมีผลกระทบต่อความเที่ยงของการตรวจวัด เนื่องจากแผ่นฟิล์มเคลือบที่หนาจะสามารถหลุดออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ง่าย ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของตัวตรวจวัดที่พัฒนาขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้จำนวนรอบในการสแกนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี 5 รอบ ซึ่งเหมาะสมในการสะสมเกิดเป็นพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองนาโนบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน



ภาพประกอบ 16 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 ที่ใช้จำนวนรอบในการสแกนต่าง ๆ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

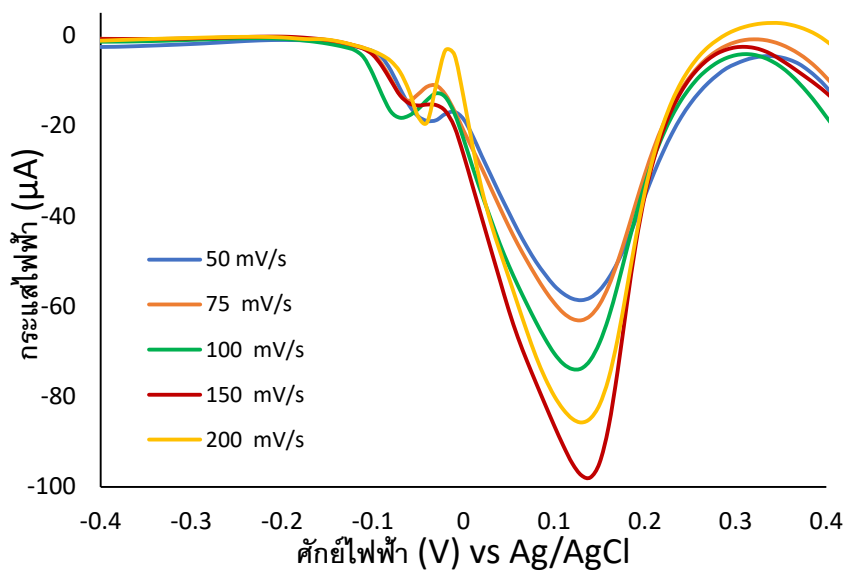


ภาพประกอบ 17 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้จำนวนรอบในการสแกนต่าง ๆ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

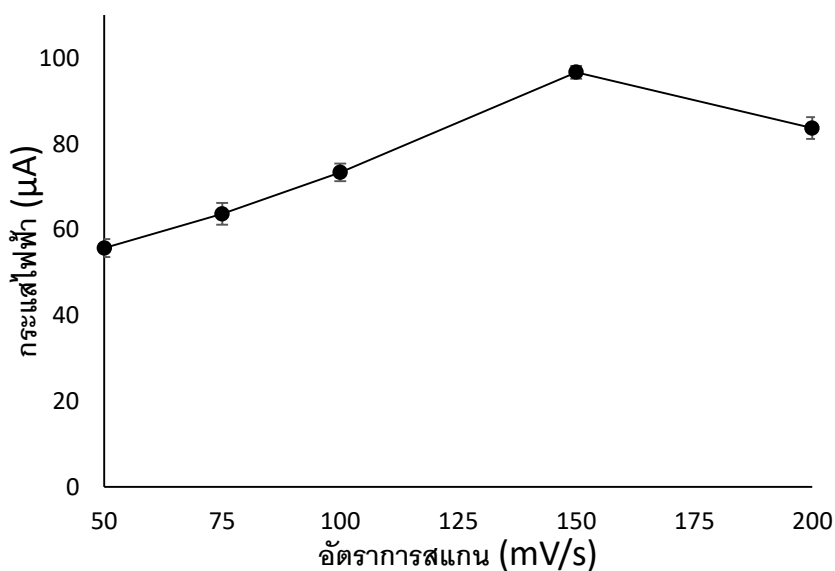
2.4 อัตราการสแกน

ในงานวิจัยนี้ทำการสะสมพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองนาโนบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ดังนั้นอัตราการสแกนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีจึงเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญต่อการเกิดแผ่นฟิล์มบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน ซึ่งส่งผลต่อค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกที่ตรวจวัดได้อีกด้วย ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาอัตราการสแกนระหว่าง 50 ถึง 200 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยตรวจวัดสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 สภาวะการทดลองทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้คือ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของการสแกน -0.4 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าสุดท้ายของการสแกน 0.4 โวลต์ การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 200 มิลลิโวลต์ ความกว้างของพัลส์ 0.05 วินาที ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเท่ากับ -0.9 โวลต์ เวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสาร 120 วินาที

ผลการศึกษาอัตราการสแกนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ดังภาพประกอบ 18 และ 19 จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มอัตราการสแกนถึง 150 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกที่ตรวจวัดได้มีค่าสูงที่สุด และค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกที่ตรวจวัดได้มีค่าลดลง เมื่อเพิ่มอัตราการสแกนเป็น 200 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ผลของอัตราการสแกนสามารถอธิบายได้ด้วยอิทธิพลของความหนาของแผ่นฟิล์มเช่นเดียวกับจำนวนรอบของการสแกน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้อัตราการสแกนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี 150 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ซึ่งเหมาะสมในการสะสมเกิดเป็นพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองนาโนบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน



ภาพประกอบ 18 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 ที่ใช้อัตราการสแกนต่าง ๆ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี



ภาพประกอบ 19 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้อัตราการสแกนต่าง ๆ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

จากผลการทดลองที่ได้ สามารถสรุปสภาวะที่เหมาะสมในการสะสมอนุภาคทองคำนาโนและพอลิกลูตามิกแอซิดลงบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนเพื่อตรวจวัดปริมาณอาร์เซนิก ดังตาราง 2

ตาราง 2 แสดงสภาวะที่เหมาะสมในการสะสมอนุภาคทองคำนาโนและพอลิกลูตามิกแอซิดบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน

สภาวะต่างๆ	ช่วงที่ศึกษา	เลือกใช้ในการวิเคราะห์
ความเข้มข้นของสารละลาย	400 – 1000 ppm	500 ppm
มาตรฐานของ		
ความเข้มข้นของสารละลาย	10 – 50 มิลลิโมลาร์	40 มิลลิโมลาร์
ลูตามิกแอซิด		
จำนวนรอบในการสแกน	4 – 10 รอบ	5 รอบ
อัตราการสแกน	50 – 200 มิลลิโวลต์ต่อวินาที	150 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

3. การหาสภาวะที่เหมาะสมของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรีในการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก

การวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิกโดยใช้เทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี มีปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อการวิเคราะห์ ได้แก่ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า (Step potential) แอมพลิจูด (Amplitude) ความกว้างของพัลส์ (Pulse width) ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสาร (Deposition potential) และเวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสาร (Deposition time) ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำการศึกษาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์อาร์เซนิก ผลการศึกษารายงานดังต่อไปนี้

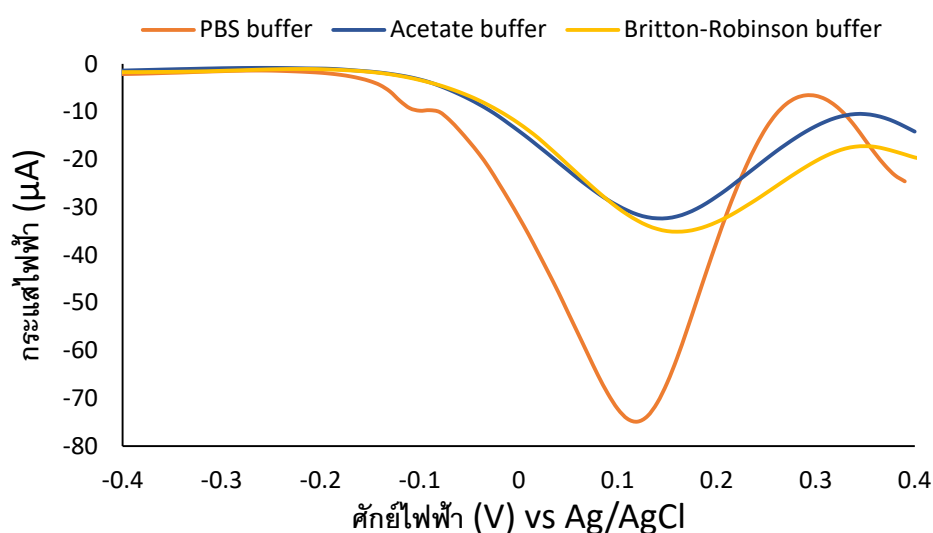
3.1 สารละลายอิเล็กโทรไลต์

3.1.1 ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

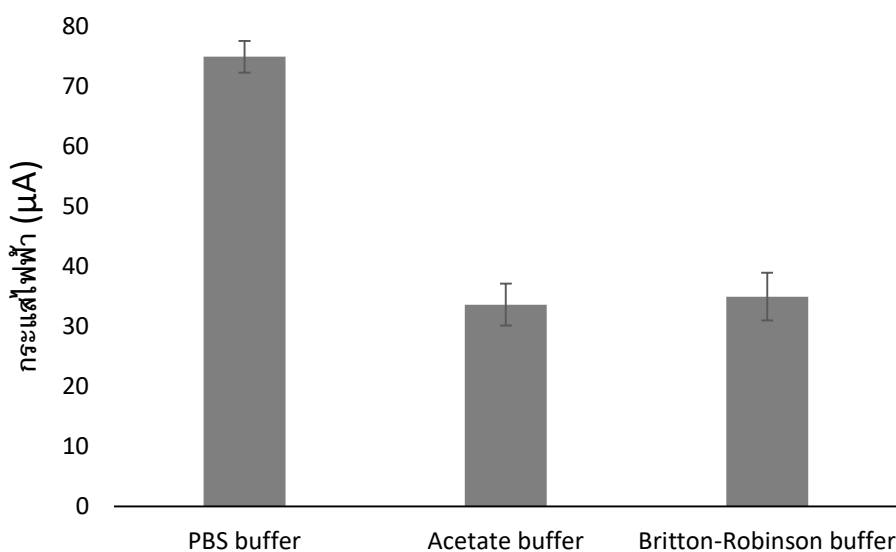
ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกที่ตรวจวัดได้ เพราะมีผลต่อค่าความต้านทานของเซลล์เคมีไฟฟ้าและการกำจัดกระแสไมเกรชัน ซึ่งในงานวิจัยนี้ ได้ทำการเลือกสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 3 ชนิด ได้แก่ 0.5 โมลาร์ ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7 0.2 โมลาร์ อะซิเตดบัฟเฟอร์ pH 7 และ 0.1 โมลาร์ บริติช-โรบินสัน บัฟเฟอร์ pH 7 โดยตรวจวัดสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ในสารละลายบัฟเฟอร์ทั้ง 3 ชนิด สภาวะ

การทดลองทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้คือ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของการสแกนที่ -0.4 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าสุดท้ายของการสแกนที่ 0.4 โวลต์ การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 200 มิลลิโวลต์ ความกว้างของพัลส์ 0.05 วินาที ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเท่ากับ -0.9 โวลต์ เวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสาร 120 วินาที

ผลการศึกษาชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังภาพประกอบ 20 และ 21 จะเห็นว่าเมื่อใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกที่ตรวจวัดได้มีค่าสูงมาก เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้อะซิเตตบัฟเฟอร์ และ บริตตัน-โรบินสัน บัฟเฟอร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทั้งนี้เนื่องจากสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ให้กระแสพื้นหลัง (background current) ที่ต่ำที่สุด และอาจมีความเข้ากันได้ดีกับพอลิกลูตามิกแอซิดที่เลือกใช้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ 0.05 โมลาร์ ฟอสเฟตบัฟเฟอร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์



ภาพประกอบ 20 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ

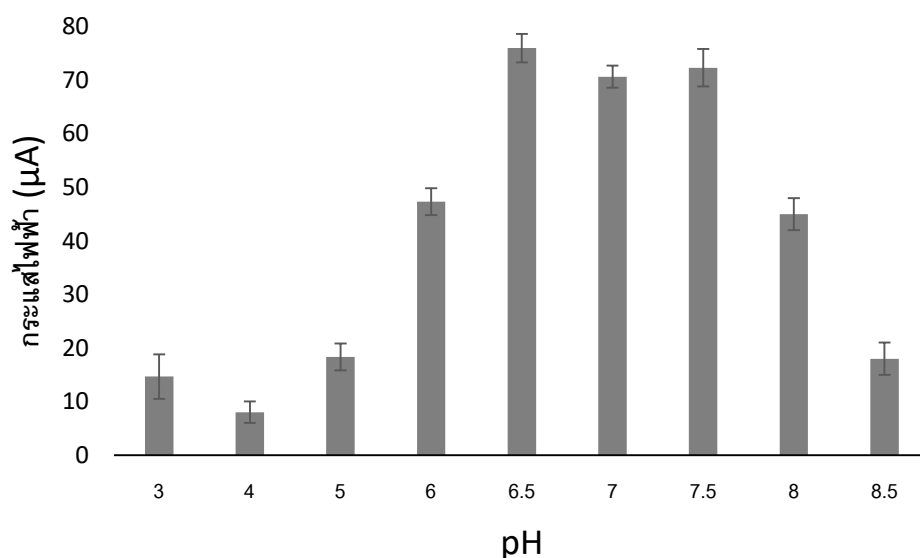


ภาพประกอบ 21 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ

3.1.2 pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ มีผลต่อการเกิดประจุบนผิวหน้าพอลิเมอร์ และความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของอาร์เซนิก การศึกษา pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้ 0.5 โมลาร์ ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำการศึกษาที่ pH ต่าง ๆ ได้แก่ 4.0 5.0 6.0 6.5 7.0 7.5 8.0 และ 8.5 โดยตรวจวัดสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ สภาวะการทดลองทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้คือ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของการสแกน -0.4 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าสุดท้ายของการสแกน 0.4 โวลต์ การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 200 มิลลิโวลต์ ความกว้างของพัลส์ 0.05 วินาที ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเท่ากับ -0.9 โวลต์ เวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสาร 120 วินาที

ผลการศึกษา pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังภาพประกอบ 22 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกที่ตรวจวัดได้ เมื่อใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่ pH ต่าง ๆ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จะเห็นได้ว่า pH ช่วง 6.5 ถึง 7.5 ให้สัญญาณของอาร์เซนิกสูงมาก ทั้งนี้ อาจเนื่องจากเป็นช่วง pH ที่ทำหน้าผิวหน้าของพอลิกลูตามิกแอซิดมีประจุเป็นลบเกือบสมบูรณ์ทำให้สามารถดึงดูดไอออนอาร์เซนิกมาอยู่ที่ผิวหน้าได้มาก ส่งผลให้ปริมาณของอาร์เซนิกที่จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมีจำนวนมาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงเลือกใช้ 0.5 โมลาร์ ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากให้สัญญาณในการตรวจวัดอาร์เซนิกที่สูงที่สุด

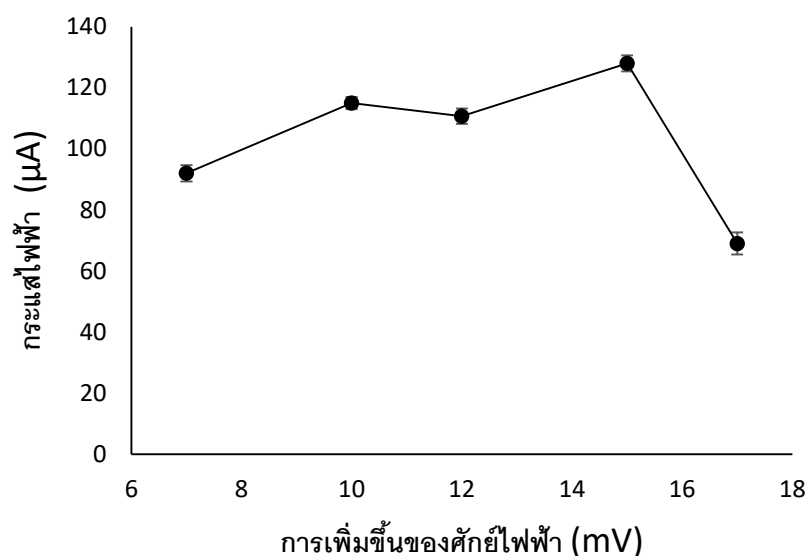


ภาพประกอบ 22 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH ต่าง ๆ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

3.2 การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า

เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้ามีผลกระทบโดยตรงต่อความสามารถและประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสาร ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้าช่วง 7 ถึง 17 มิลลิโวลต์ โดยการวิเคราะห์อาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 สภาวะการทดลองทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้คือ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของการสแกนที่ -0.4 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าสุดท้ายของการสแกนที่ 0.4 โวลต์ แอมพลิจูด 200 มิลลิโวลต์ ความกว้างของพัลส์ 0.05 วินาที ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเท่ากับ -0.9 โวลต์ เวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสาร 120 วินาที

ผลการศึกษาการเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า ดังภาพประกอบ 23 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิก จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มการเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้าจาก 7 ถึง 15 มิลลิโวลต์ ค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกเพิ่มขึ้น และค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกที่ตรวจวัดได้มีค่าลดลง เมื่อเพิ่มการเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้าเป็น 17 มิลลิโวลต์ การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า มีความสัมพันธ์กับความเร็วหรือช้าของการส่งผ่านอิเล็กตรอนของสาร ดังนั้นการเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้าควรมีความสัมพันธ์กับอัตราการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ผิวหน้า ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า 15 มิลลิโวลต์ ซึ่งเหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก

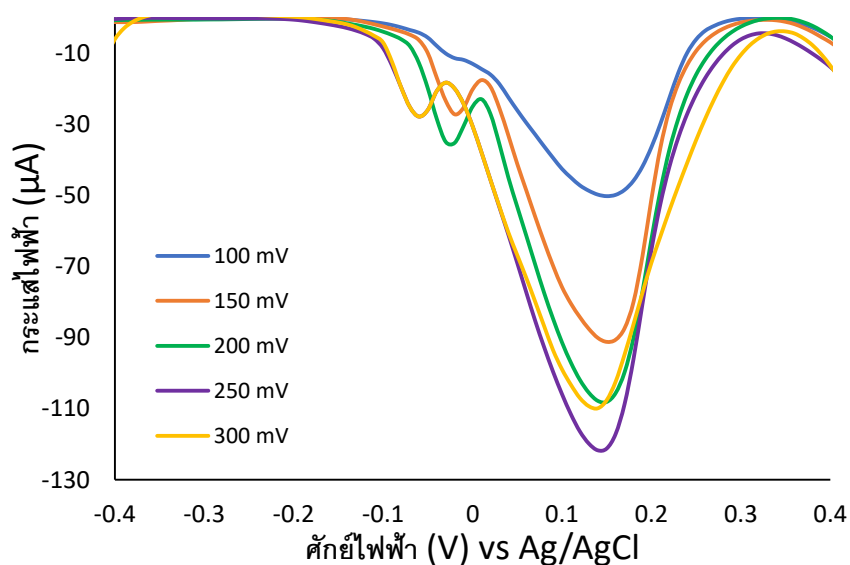


ภาพประกอบ 23 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ

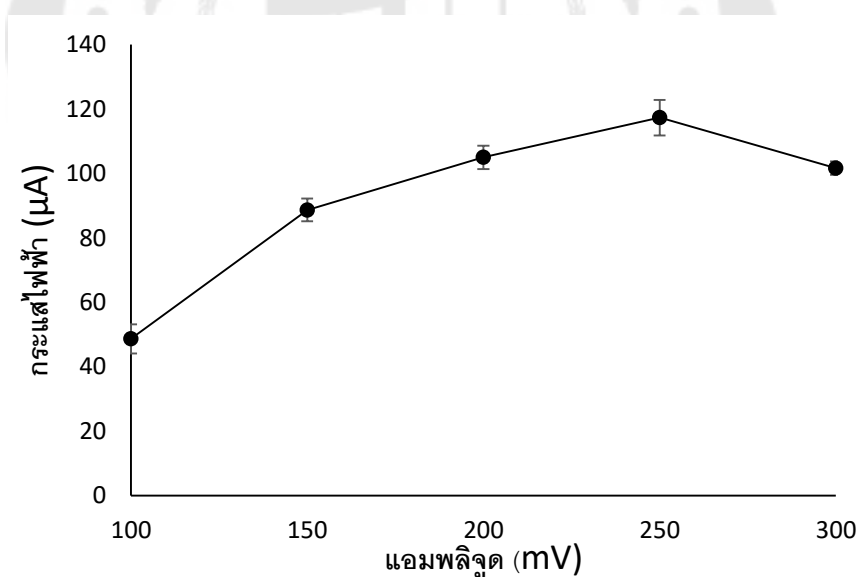
3.3 แอมพลิจูด

เนื่องจากแอมพลิจูดมีผลกระทบโดยตรงต่อความสามารถและประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารเช่นกัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาการเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 100 ถึง 300 มิลลิโวลต์ โดยการวิเคราะห์อาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 สภาวะการทดลองทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้คือ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของการสแกนที่ -0.4 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าสุดท้ายของการสแกนที่ 0.4 โวลต์ การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ ความกว้างของพัลส์ 0.05 วินาที ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเท่ากับ -0.9 โวลต์ เวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสาร 120 วินาที

ผลการศึกษาแอมพลิจูด ดังภาพประกอบ 24 และ 25 จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มแอมพลิจูดจาก 100 ถึง 250 มิลลิโวลต์ ค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกเพิ่มขึ้นตามลำดับ และค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกที่ตรวจวัดได้มีค่าลดลง เมื่อเพิ่มแอมพลิจูดเป็น 300 มิลลิโวลต์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้แอมพลิจูด 250 มิลลิโวลต์ ซึ่งเหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก



ภาพประกอบ 24 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 เมื่อใช้แอมพลิจูดต่าง ๆ



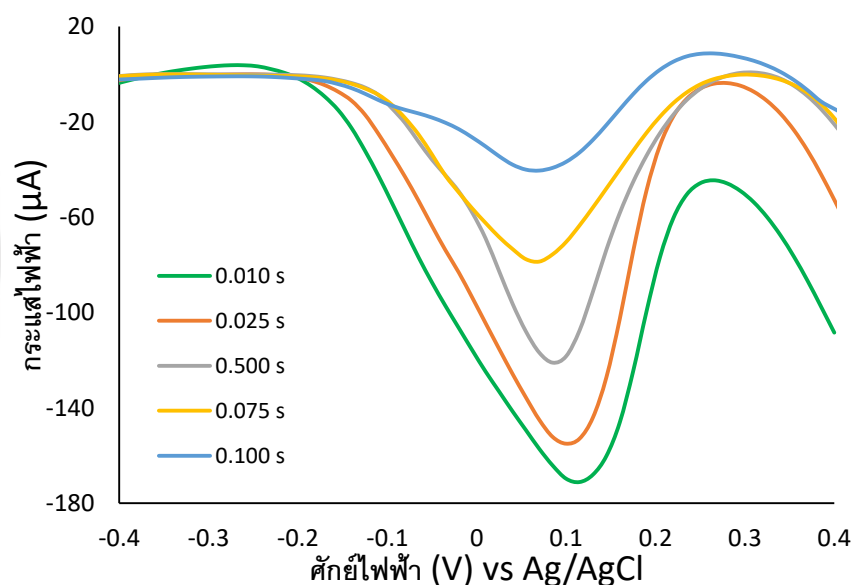
ภาพประกอบ 25 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้แอมพลิจูดต่าง ๆ

3.4 ความกว้างของพัลส์

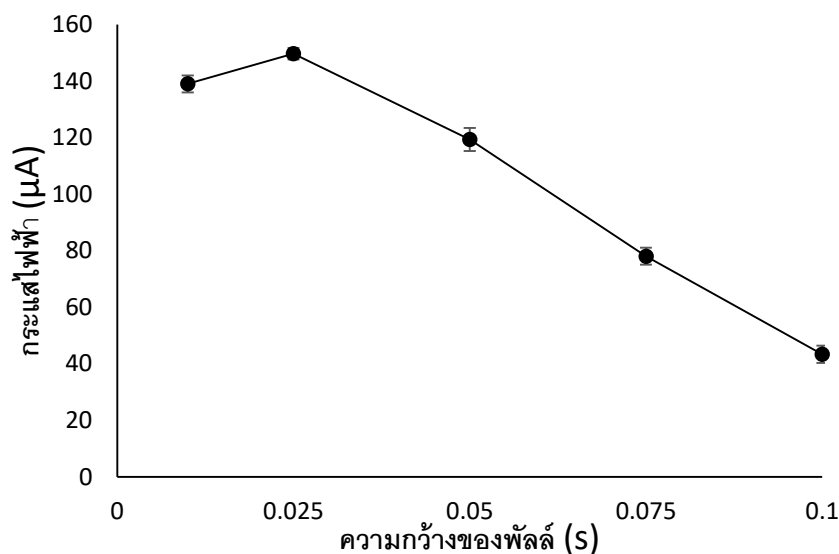
เนื่องจากความกว้างของพัลส์มีผลกระทบโดยตรงต่อความสามารถและประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสาร ดังนั้นในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาการเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 0.01 ถึง 0.1 วินาที โดยการวิเคราะห์อาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลาย

ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 สภาวะการทดลองทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้คือ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของการสแกนที่ -0.4 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าสุดท้ายของการสแกนที่ 0.4 โวลต์ การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ แอมพลิฟิไคร์ 200 มิลลิโวลต์ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเท่ากับ -0.9 โวลต์ เวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสาร 120 วินาที

ผลการศึกษาความกว้างของพัลส์ ดังภาพประกอบ 26 และ 27 จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มการเพิ่มขึ้นของความกว้างของพัลส์ 0.01 ถึง 0.025 วินาที ค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกเพิ่มขึ้น และค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกที่ตรวจวัดได้มีค่าลดลง เมื่อเพิ่มความกว้างของพัลส์มากกว่า 0.025 วินาที ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ความกว้างของพัลส์ 0.025 วินาที ซึ่งเหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก



ภาพประกอบ 26 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 เมื่อใช้ความกว้างของพัลส์ต่าง ๆ

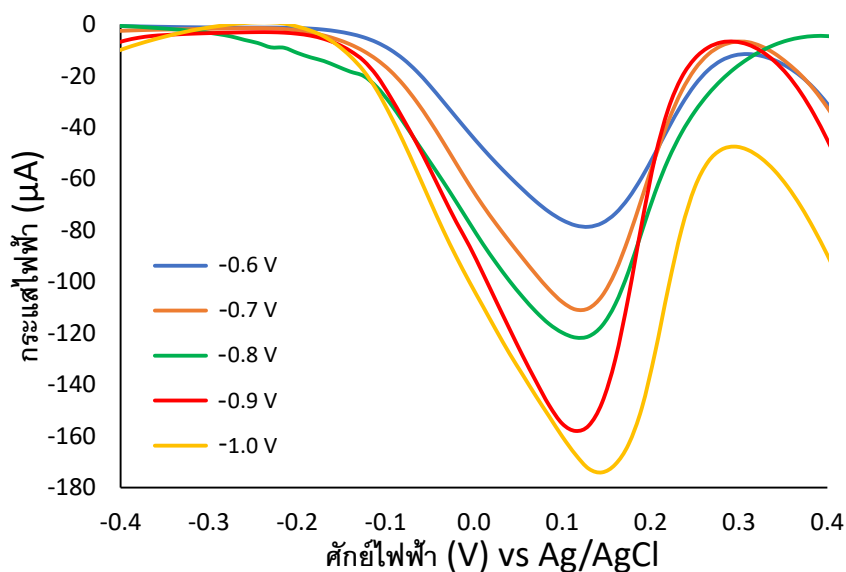


ภาพประกอบ 27 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้ความกว้างของพัลส์ต่าง ๆ

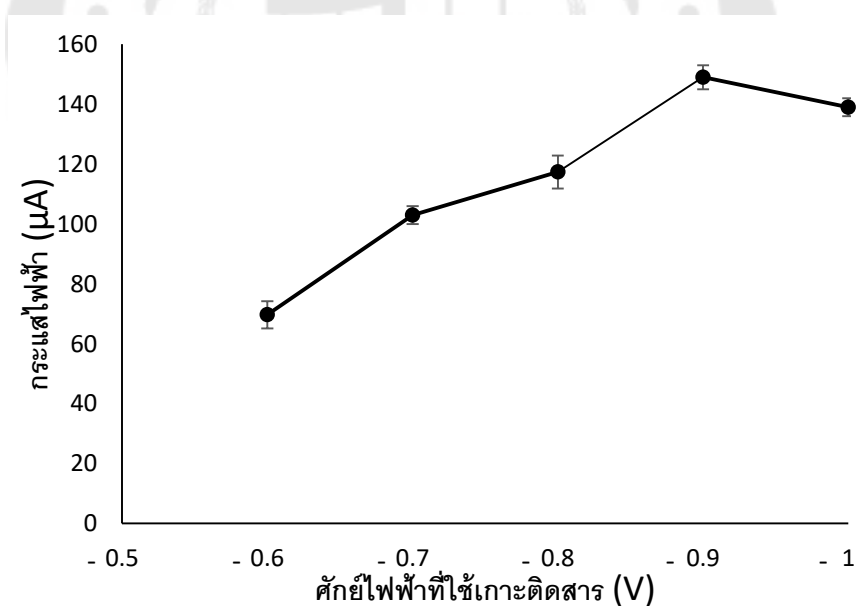
3.5 ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

การศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าคือ การหาศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่สุดในการทำให้อาร์เซนิกเกิดการสะสมที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าก่อนการตรวจวัดปริมาณ โดยทำการศึกษาศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.6 โวลต์ ถึง -1.0 โวลต์ ทำการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิกที่ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ สภาวะการทดลองทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้คือ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของการสแกนที่ -0.4 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าสุดท้ายของการสแกนที่ 0.4 โวลต์ การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 200 มิลลิโวลต์ ความกว้างของพัลส์ 0.05 วินาที เวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสาร 120 วินาที

จากผลการศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ดังภาพประกอบ 28 และ 29 จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารจาก -0.6 ถึง -0.9 โวลต์ ค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกเพิ่มขึ้นตามลำดับ และค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกที่ตรวจวัดได้มีค่าลดลง เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารเป็น -1.0 โวลต์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่ -0.9 โวลต์ ซึ่งเหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก



ภาพประกอบ 28 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 เมื่อใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารต่าง ๆ



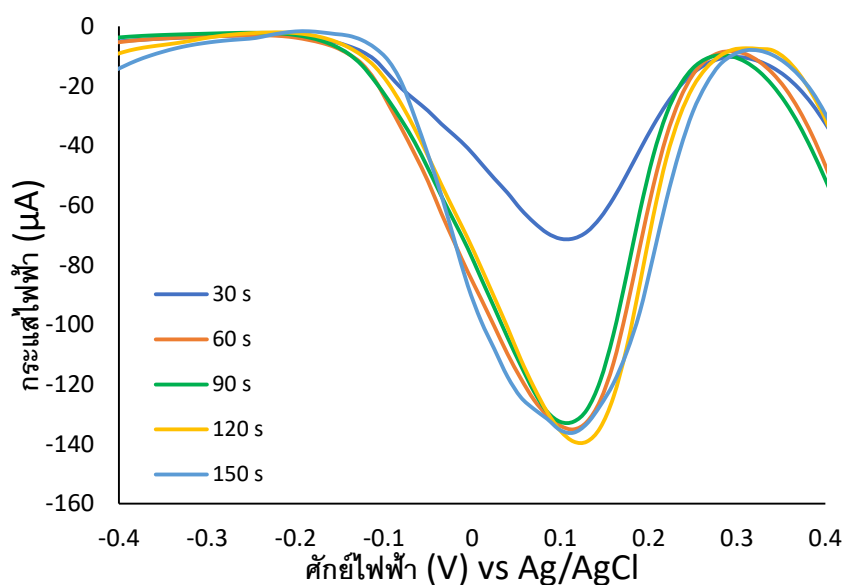
ภาพประกอบ 29 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารต่าง ๆ

3.6 เวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

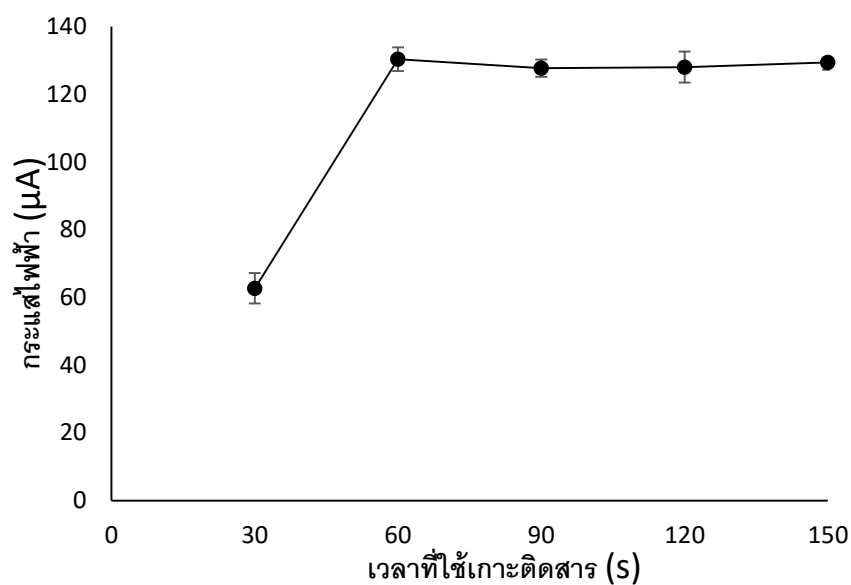
การศึกษาเวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าคือ การหาเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการทำให้อาร์เซนิกเกิดการสะสมที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าก่อนการตรวจวัดปริมาณ โดย

ทำการศึกษาเวลาตั้งแต่ 30 วินาที ถึง 150 วินาที โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิกที่ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ สภาวะการทดลองทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้คือ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของการสแกน -0.4 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าสุดท้ายของการสแกน 0.4 โวลต์ การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 200 มิลลิโวลต์ ความกว้างของพัลส์ 0.05 วินาที ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเท่ากับ -0.9 โวลต์

จากผลการศึกษาเวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสาร ดังภาพประกอบ 30 และ 31 จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสารจาก 30 ถึง 60 วินาที ค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกเพิ่มขึ้น และค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกที่ตรวจวัดได้มีค่าลดลง เมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสารมากกว่า 60 วินาที ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้เวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสาร 60 วินาที ซึ่งเหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก



ภาพประกอบ 30 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 เมื่อใช้เวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสารต่าง ๆ



ภาพประกอบ 31 แสดงสัญญาณของอาร์เซนิก เมื่อใช้เวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสารต่าง ๆ

จากผลการทดลอง สามารถสรุปสภาวะที่เหมาะสมของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของเทคนิคสทรีมิงโวลแทมเมตรี ในการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก ดังตาราง 3

ตาราง 3 แสดงสภาวะที่เหมาะสมของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ในการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก

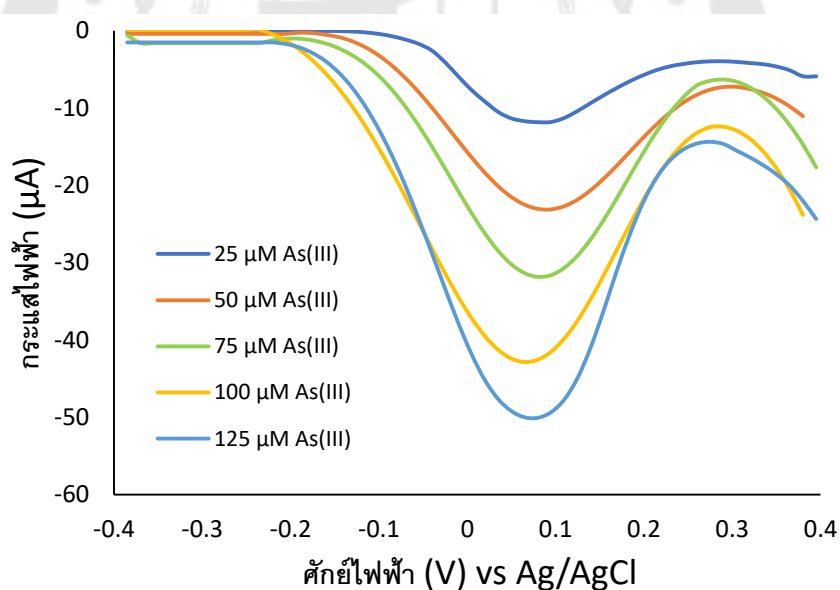
สภาวะต่าง ๆ	ช่วงที่ศึกษา	เลือกใช้ในการวิเคราะห์
ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์	ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ อะซิเตดบัฟเฟอร์ และ บริติช-โรบินสัน บัฟเฟอร์	ฟอสเฟตบัฟเฟอร์
pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์	3.0 – 8.5	6.5
การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า	7 – 17 มิลลิโวลต์	15 มิลลิโวลต์
แอมพลิจูด	100 – 300 มิลลิโวลต์	250 มิลลิโวลต์
ความกว้างของพัลส์	0.01 – 0.1 วินาที	0.025 วินาที
ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสาร	-0.6 – -1.0 โวลต์	-0.9 โวลต์
เวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสาร	30 – 180 วินาที	60 วินาที

4. การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก

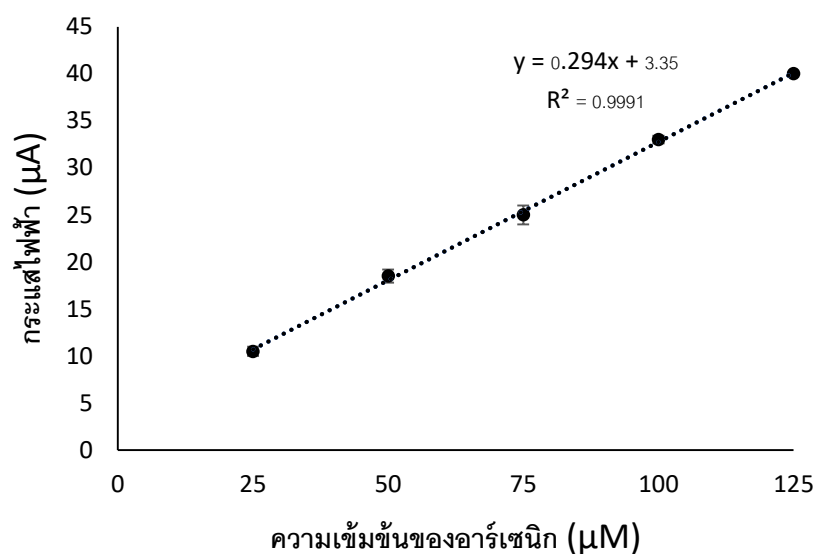
4.1 การทดสอบหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้น

เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์อาร์เซนิก จากนั้นทดสอบหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้น โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานอาร์เซนิกที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ นำสารละลายมาตรฐานอาร์เซนิกทุกความเข้มข้นมาวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิกตามวิธีที่พัฒนาขึ้น โดยใช้ค่ากระแสไฟฟ้าที่มาจากความสูงของพีคเทียบกับความเข้มข้นในหน่วยไมโครโมลาร์ ทำการวิเคราะห์ซ้ำ 3 ครั้งในแต่ละความเข้มข้น นำค่าเฉลี่ยที่ได้มาสร้างกราฟมาตรฐานเส้นตรง โดยใช้ค่ากระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้เป็นแกน y และปริมาณความเข้มข้นของอาร์เซนิกหน่วยไมโครโมลาร์เป็นแกน x จากนั้นคำนวณหาค่าความชัน (m) และสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2)

พบว่า ช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นของความเข้มข้นของอาร์เซนิกที่สามารถตรวจวัดได้ คือ 25 ไมโครโมลาร์ ถึง 125 ไมโครโมลาร์ ดังภาพประกอบ 32 และ 33 จะได้กราฟเส้นตรง โดยใช้ค่ากระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้สร้างเป็นแกน y และความเข้มข้นของอาร์เซนิกในหน่วยไมโครโมลาร์เป็นแกน x จากกราฟเส้นตรงนั้น คำนวณหาค่า m และ R^2 ได้เท่ากับ 0.294 และ 0.991 ตามลำดับ



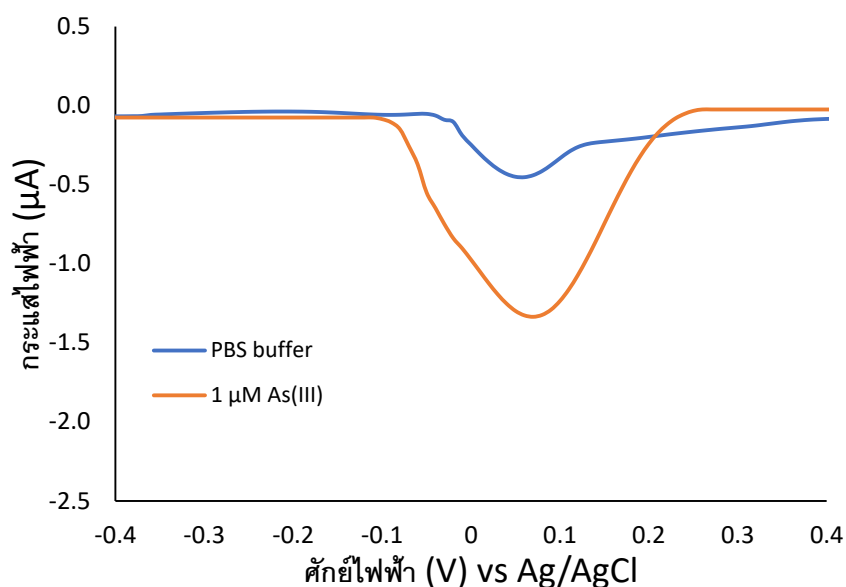
ภาพประกอบ 32 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์อาร์เซนิกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในหน่วยไมโครโมลาร์



ภาพประกอบ 33 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้กับความเข้มข้นของอาร์เซนิกในหน่วยไมโครโมลาร์

4.2 การทดสอบหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการหาปริมาณ

การศึกษาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) จากการทดลองจริง โดยทำการวิเคราะห์สารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ภายใต้ภาวะที่เหมาะสม พบว่าสัญญาณที่ตรวจวัดได้เป็น 3 เท่า ของสัญญาณรบกวน ดังภาพประกอบ 34



ภาพประกอบ 34 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลเทมโมแกรมของการวิเคราะห์อาร์เซนิกที่ความเข้มข้น 1 ไมโครโมลาร์

ดังนั้นการศึกษาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD)) และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการหาปริมาณ (LOQ) อาร์เซนิกในงานวิจัยนี้เท่ากับ 1 ไมโครโมลาร์ และ 25 ไมโครโมลาร์ ตามลำดับ

4.3 การทดสอบความเที่ยง

โดยการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ คือ 25 75 และ 125 ไมโครโมลาร์ ภายใต้ภาวะที่เหมาะสม โดยการทำซ้ำแต่ละความเข้มข้นอย่างละ 5 ซ้ำ จากนั้นคำนวณหาค่า %RSD ผลการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิกจำนวน 5 ซ้ำ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ แสดงในตาราง 4 จากผลการทดลองพบว่าความเข้มข้นของทองแดงที่ 25 75 และ 125 ไมโครโมลาร์ มีค่า %RSD เท่ากับ 2.91 1.20 และ 1.16 ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ ดังนั้นวิธีนี้เป็นวิธีที่มีความแม่นยำในการวิเคราะห์ซ้ำสูง

ตาราง 4 แสดงค่า %RSD การวิเคราะห์ซ้ำของการหาปริมาณอาร์เซนิกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (n=5)

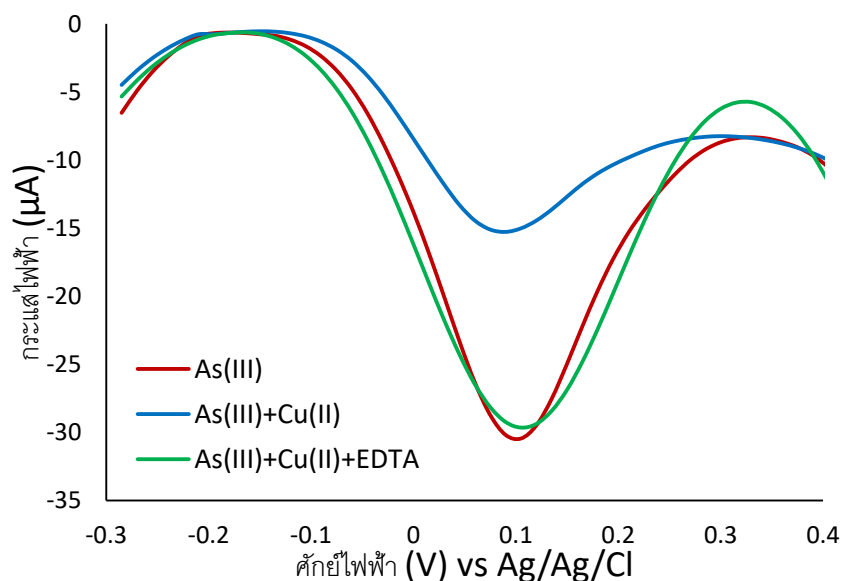
ความเข้มข้นของอาร์เซนิก (ไมโครโมลาร์)	%RSD
25	2.91
75	1.20
125	1.16

4.4 การทดสอบความจำเพาะของการวิเคราะห์

โดยการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิกที่ความเข้มข้น 75 ไมโครโมลาร์ เมื่อเติมสารรบกวน (Interference) อื่น ๆ เพื่อตรวจสอบดูว่าสารรบกวนเหล่านั้นมีผลกระทบต่อความสูงของกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวิเคราะห์อาร์เซนิกในช่วงค่าเบี่ยงเบนของกระแสที่วัดได้เท่ากับ ± 5 เปอร์เซ็นต์ เป็นค่าที่ยอมรับได้ พบว่าความเข้มข้นของสารรบกวนที่มีผลต่อการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิกแสดงในตาราง 5 จะเห็นได้สารรบกวนที่เติมลงไปที่มีความเข้มข้นสูง จึงจะมีผลรบกวนต่อการวิเคราะห์อาร์เซนิก ในขณะที่ Cu(II) จะรบกวนการวิเคราะห์ทองแดง เมื่อมีความเข้มข้นเท่ากับอาร์เซนิก จึงต้องทำการกำจัด Cu(II) โดยการเติมสารละลาย EDTA เข้มข้น 250 ไมโครโมลาร์ ลงไป ผลการวิเคราะห์การหาปริมาณอาร์เซนิกเมื่อมี Cu(II) เป็นสารรบกวน ดังภาพประกอบ 35 จะเห็นว่า Cu(II) รบกวนการวิเคราะห์โดยทำให้ค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกที่วัดได้มีค่าลดลง เมื่อเติมสารละลาย EDTA ลงไป ทำให้ค่ากระแสไฟฟ้าของอาร์เซนิกที่มีค่าเท่าเดิม เนื่องจาก EDTA ทำปฏิกิริยากับ Cu(II) เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของ EDTA กับ Cu(II) ซึ่งไม่รบกวนการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิก

ตาราง 5 แสดงอัตราส่วนความเข้มข้นของสารรบกวนที่มีผลต่อการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก

สารรบกวน	อัตราส่วนความเข้มข้นของสารรบกวน (มวล.สารรบกวน/มวล.อาร์เซนิก)
Ni(II), Mg(II), Zn(II), Ca(II)	200
Mn(II), Pb(II), Cd(II)	20
Cu(II)	1



ภาพประกอบ 35 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลล์โวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์อาร์เซนิกเมื่อมี Cu(II) เป็นสารรบกวน

5. การหาปริมาณอาร์เซนิกในตัวอย่างข้าว

ตัวที่เลือกที่ทำการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้คือ ข้าว ทดสอบโดยการเติมสารมาตรฐาน อาร์เซนิกลงไปในตัวอย่งที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ กัน และนำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีที่พัฒนาขึ้น ภายใต้ภาวะที่เหมาะสม โดยจะแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ Intra-day คือ การทำซ้ำภายในวันเดียวกัน โดยทำซ้ำ 3 ครั้ง และ Inter-day คือ การทำซ้ำกันระหว่างวันเป็นจำนวน 3 วัน ทำการศึกษาความเที่ยงและความแม่นยำของวิธี จากการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิกในตัวอย่างจริง พบว่าเมื่อทำการคำนวณหาค่า %Recovery และค่า %RSD ดังแสดงในตาราง 6 ค่าที่ได้คือ ค่า Intra-day มีค่า %Recovery เฉลี่ยอยู่ในช่วง 96.41 – 98.19% และ %RSD อยู่ในช่วง 0.57 – 4.74% ส่วน Inter-day จะมีค่า %Recovery เฉลี่ยอยู่ในช่วง 94.23 – 97.23% และ %RSD อยู่ในช่วง 3.97 – 5.81% จะเห็น ได้ว่าค่าที่ได้เป็นค่าที่สามารถยอมรับได้ ดังนั้นวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิกที่พัฒนาขึ้นมานี้ เป็นวิธีที่สามารถตรวจวัดหาปริมาณอาร์เซนิกในตัวอย่างจริงได้

ตาราง 6 แสดง Intra-day และ Inter-day สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิก (n=3)

ตัวอย่าง	ความเข้มข้นของ สารละลายอาร์เซนิกที่เติม (ไมโครโมลาร์)	Intra-day		Inter-day	
		ค่าเฉลี่ย %Recovery	%RSD	ค่าเฉลี่ย %Recovery	%RSD
ข้าว	25	98.19±4.65	4.74	94.23±5.48	5.81
	75	97.20±3.20	3.29	97.23±4.62	4.75
	125	96.41±0.55	0.57	94.77±3.77	3.97

6. การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นและวิธีมาตรฐาน

ผลของการทดสอบเปรียบเทียบผลที่ได้จากการวิเคราะห์ ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน โดยใช้เทคนิค inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES) ดังตาราง 7 ทำการทดสอบความแตกต่างแบบจับคู่ (Paired t-Test) เป็นการทดสอบความแตกต่างของค่าเฉลี่ยระหว่างตัวอย่าง 2 กลุ่ม เมื่อข้อมูลตัวอย่างที่ใช้ทดสอบมีความสัมพันธ์กันคือ กลุ่มแรกเป็นการวิเคราะห์อาร์เซนิกในตัวอย่างข้าวจากวิธีที่พัฒนาขึ้น และกลุ่มที่สองเป็นการวิเคราะห์อาร์เซนิกในตัวอย่างข้าวจากวิธีมาตรฐาน โดยทำการทดสอบความแตกต่างแบบจับคู่ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

- ความเข้มข้นอาร์เซนิก 25 มิลลิโมลาร์ เมื่อทำการคำนวณหาค่าพิจารณา ค่าความแตกต่างแบบจับคู่ พบว่า P-value [$P(T \leq t)$ two-tail] = 0.2919 มีค่ามากกว่า 0.05 หรือพิจารณาจากค่า t Stat = 2.0256 ซึ่งน้อยกว่าค่า t Critical two-tail = 12.7062

- ความเข้มข้นอาร์เซนิก 75 มิลลิโมลาร์ เมื่อทำการคำนวณหาค่าพิจารณา ค่าความแตกต่างแบบจับคู่ พบว่า P-value [$P(T \leq t)$ two-tail] = 0.8122 มีค่ามากกว่า 0.05 หรือพิจารณาจากค่า t Stat = 0.3038 ซึ่งน้อยกว่าค่า t Critical two-tail = 12.7062

- ความเข้มข้นอาร์เซนิก 125 มิลลิโมลาร์ เมื่อทำการคำนวณหาค่าพิจารณา ค่าความแตกต่างแบบจับคู่ พบว่า P-value [$P(T \leq t)$ two-tail] = 0.0862 มีค่ามากกว่า 0.05 หรือพิจารณาจากค่า t Stat = 7.3429 ซึ่งน้อยกว่าค่า t Critical two-tail = 12.7062

ดังนั้นจึงสรุปว่าค่าเฉลี่ยของผลการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ

ตาราง 7 แสดงการเปรียบเทียบผลของการวิเคราะห์อาร์เซนิกระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นและวิธีมาตรฐาน (n=3)

ตัวอย่าง	ความเข้มข้นของ	วิธีที่พัฒนาขึ้น	วิธีมาตรฐาน
	สารละลายอาร์เซนิกที่เดิม (มิลลิโมลาร์)	ความเข้มข้นของอาร์เซนิก ที่พบ (มิลลิโมลาร์)	ความเข้มข้นของอาร์เซนิก ที่พบ (มิลลิโมลาร์)
ข้าว	0	-	-
	25	24.55 ± 1.16	23.49
	75	74.11 ± 3.65	75.00
	125	121.14 ± 0.53	125.00

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

การดำเนินการวิจัยครั้งนี้เป็นการพัฒนาการดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนด้วยพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองคำนาโนสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิก ซึ่งวิธีที่พัฒนาขึ้นมานี้ให้ความไว และประสิทธิภาพในการวิเคราะห์สูง ง่ายต่อการใช้งาน ใช้เวลาในการวิเคราะห์รวดเร็ว สามารถทำซ้ำได้ และใช้สารตัวอย่างปริมาณน้อยมาก โดยการดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองคำนาโนในการวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิกนั้นช่วยให้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีนตรวจวัดอาร์เซนิกได้ สามารถเห็นสัญญาณออกซิเดชันของอาร์เซนิกที่ความต่างศักย์เท่ากับ 0.1 โวลต์ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ สภาวะที่เหมาะสมในการสะสมพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองคำนาโนบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแกรฟีน คือ ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานทอง 1000 ppm ความเข้มข้นของสารละลายกลูตามิกแอซิด 40 มิลลิโมลาร์ จำนวนรอบในการสแกนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี 5 รอบ และอัตราการสแกน 150 มิลลิโวลต์ต่อวินาที แล้วทำการวิเคราะห์สารละลายอาร์เซนิกในฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 ด้วยเทคนิคโพเทนชิอเมตริก แอนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ที่สภาวะที่เหมาะสมดังต่อไปนี้ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของการสแกน -0.4 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าสุดท้ายของการสแกน 0.4 โวลต์ การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้า 15 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 250 มิลลิโวลต์ ความกว้างของพัลส์ 0.025 วินาที ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เพื่อเกาะติดสาร -0.9 โวลต์ เวลาที่ใช้เพื่อเกาะติดสาร 60 วินาที ได้ช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของอาร์เซนิกที่ความสามารถในการตรวจวัดได้คือ 25 ถึง 125 ไมโครโมลาร์ โดยมีขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดเท่ากับ 1 ไมโครโมลาร์ จากนั้นนำไปประยุกต์ใช้หาปริมาณอาร์เซนิกในตัวอย่างข้าว พบว่าให้ค่า %Recovery และ %RSD อยู่ในช่วง 94.23 ถึง 98.19 และ 0.57 ถึง 5.81 ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ นอกจากนั้นทำการทดสอบการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐานด้วย ICP-OES การทดสอบความแตกต่างแบบจับคู่ (Paired t-Test) สรุปได้ว่าค่าเฉลี่ยของผลการวิเคราะห์ทั้ง 2 วิธีไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ดังนั้นงานวิจัยที่พัฒนาขึ้นนี้อาจเป็นวิธีวิเคราะห์ทางเลือกหนึ่งที่ทำให้ประสิทธิภาพสูงสำหรับการควบคุมคุณภาพในการเฝ้าระวังสุขภาพและสิ่งแวดล้อมได้

งานวิจัยในอนาคต

จากงานวิจัยข้างต้นเป็นการพัฒนาการดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้าพอลิเมอร์สกรีนแกรฟีนด้วยพอลิกลูตามิกแอซิดและอนุภาคทองคำนาโนสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิกซึ่งเป็นโลหะเป็นพิษร้ายแรงเพียงอย่างเดียว ดังนั้นงานวิจัยในอนาคต อาจจะทำการพัฒนาการดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยสารอื่น ๆ สำหรับการวิเคราะห์โลหะเป็นพิษร้ายแรงอื่น ๆ พร้อมกับอาร์เซนิกที่ระดับความเข้มข้นต่ำ ๆ ได้



บรรณานุกรม

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

Bhanjana, G., et al. (2016). "Robust and direct electrochemical sensing of arsenic using zirconia nanocubes." Analyst **141**(13): 4211-4218.

Bu, L., et al. (2015). "Anodic stripping voltammetric analysis of trace arsenic(III) enhanced by mild hydrogen-evolution at a bimetallic Au-Pt nanoparticle modified glassy carbon electrode." Electrochemistry Communications **59**: 28-31.

Cinti, S., et al. (2014). "Stripping Analysis of As(III) by means of screen-printed electrodes modified with gold nanoparticles and carbon black nanocomposite." Electroanalysis **26**(5): 931-939.

Devi, P., et al. (2016). "Co-electrodeposited rGO/MnO₂ nanohybrid for arsenite detection in water by stripping voltammetry." Sensors and Actuators, B: Chemical **237**: 652-659.

Devi, P., et al. (2017). "Selective electrochemical sensing for arsenite using rGO/Fe₃O₄ nanocomposites." Journal of Hazardous Materials **322**: 85-94.

dos Santos, G. M., et al. (2017). "Inorganic arsenic speciation in rice products using selective hydride generation and atomic absorption spectrometry (AAS)." Microchemical Journal **133**: 265-271.

Ganesh, P. S. and B. E. K. Swamy (2015). "Simultaneous electroanalysis of norepinephrine,

ascorbic acid and uric acid using poly(glutamic acid) modified carbon paste electrode." Journal of Electroanalytical Chemistry **752**: 17-24.

Gumpu, M. B., et al. (2016). "Electrocatalytic nanocauliflower structured fluorine doped CdO thin film as a potential arsenic sensor." Sensors and Actuators, B: Chemical **234**: 426-434.

Gupta, R., et al. (2016). "Highly Sensitive Detection of Arsenite Based on Its Affinity toward Ruthenium Nanoparticles Decorated on Glassy Carbon Electrode." Analytical Chemistry **88**(4): 2459-2465.

Han, D. D., et al. (2016). "Shape dependent stripping behavior of Au nanoparticles toward arsenic detection: Evidence of enhanced sensitivity on the Au (111) facet." RSC Advances **6**(36): 30337-30344.

Hassani, S., et al. (2018). "Novel label-free electrochemical aptasensor for determination of Diazinon using gold nanoparticles-modified screen-printed gold electrode." Biosensors and Bioelectronics **120**: 122-128.

Hawley (1977). The condensed chemical dictionary. London, Van Nostran Reinhold Co.

Hearn, G. M. (1996). A Guide to Validation in HPLC, R.A. van Iterson Drenthe College Emmen Holland.

Jiang, T. J., et al. (2016). "Gold electrode modified with ultrathin SnO₂ nanosheets with high reactive exposed surface for electrochemical sensing of As(III)." Electrochimica Acta

191: 142-148.

Kato, D., et al. (2016). "Au Nanoparticle-Embedded Carbon Films for Electrochemical As³⁺ Detection with High Sensitivity and Stability." Analytical Chemistry **88**(5): 2944-2951.

Li, W. W., et al. (2015). "Facile one-pot and rapid synthesis of surfactant-free Au-reduced graphene oxide nanocomposite for trace arsenic (III) detection." Electrochimica Acta **157**: 183-190.

Luo, T., et al. (2014). "Sub-20 nm-Fe₃O₄ square and circular nanoplates: Synthesis and facet-dependent magnetic and electrochemical properties." Chemical Communications **50**(100): 15952-15955.

Mafa, J. P., et al. (2016). "An Exfoliated Graphite Based Electrochemical Sensor for As(III) in Water." Electroanalysis **28**(7): 1462-1469.

Moghim, N., et al. (2015). "Bimetallic nanoparticles for arsenic detection." Analytical Chemistry **87**(11): 5546-5552.

Pereira, F. J., et al. (2016). "Inorganic arsenic speciation by differential pulse anodic stripping voltammetry using thorium nanoparticles-carbon paste electrodes." Talanta **152**: 211-218.

Sakira, A. K., et al. (2015). "Determination of Arsenic(III) at a Nanogold Modified Solid Carbon Paste Electrode." Electroanalysis **27**(2): 309-316.

Shan, C., et al. (2010). "Graphene/AuNPs/chitosan nanocomposites film for glucose biosensing." Biosensors and Bioelectronics **25**(5): 1070-1074.

Sun, H., et al. (2012). "Gold nanoparticles modified ceria nanoparticles for the oxidation of hydrazine with disposable screen-printed electrode." Measurement **45**(5): 1111-1113.

Sunderman, F. W. (1971). "Metal carcinogenesis in experimental animals." Food and Cosmetics Toxicology **9**(1): 105-120.

Touilloux, R., et al. (2015). "Direct arsenic(III) sensing by a renewable gold plated Ir-based microelectrode." Analyst **140**(10): 3526-3534.

Wang, J. (1985). Stripping Analysis Principles, Instrumentation, and Applications. Canada, WileyVCH.

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

Wu, S., et al. (2014). "Stripping analysis of trace arsenic based on the MnOx/AuNPs composite film modified electrode in alkaline media." Electroanalysis **26**(8): 1840-1849.

Yang, M., et al. (2016). "Enhanced anti-interference on electrochemical detection of arsenite with nanoporous gold in mild condition." Sensors and Actuators, B: Chemical **234**: 404-411.

Zhang, N., et al. (2018). "Simultaneous determination of arsenic, cadmium and lead in plant foods by ICP-MS combined with automated focused infrared ashing and cold trap."

Food Chemistry **264**: 462-470.

Zhou, X., et al. (2013). "Electrodeposition of platinum on poly(glutamic acid) modified glassy carbon electrode for non-enzymatic amperometric glucose detection."

Electrochimica Acta **107**: 164-169.

Zou, Z., et al. (2016). "Ultrasensitive determination of inorganic arsenic by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry using Fe₃O₄@ZIF-8 nanoparticles for preconcentration." Microchemical Journal **124**: 578-583.

กุลนารี, ส. (2542). กระบวนการวิเคราะห์คุณภาพห้องปฏิบัติการชั้นสูงโรคตามระบบISO.เพรส. กรุงเทพฯ, เอช.ที.พี. : 13-33.

ฝ่ายจัดการสารพิษ, ก., สำนักงานคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ (2541). สารหนู. กรุงเทพฯ, บริษัท อินทิเกรเต็ด โปรโมชัน เทคโนโลยี จำกัด.

พนาปฎิภูม, พ. (2549). "โลหะหนัก : ตัวการปัญหาสิ่งแวดล้อม." Retrieved 21 ธันวาคม 2561, from <http://www.chemtrack.org/News-Detail.asp?TID=4&ID=7>.

ภิญโญ, พ. (2555). "มลพิษจากแหล่งอุตสาหกรรมและโลหะเป็นพิษ." Retrieved 20 ธันวาคม 2561, from จาก http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/ecology/chapter2/chapter2_airpolution11.htm.

ลูักซ์ร้อยอัล(ไทยแลนด์) (2015). "สาเหตุและผลกระทบจากมลพิษทางน้ำ." Retrieved 19 ธันวาคม 2561, from https://www.lux.co.th/cpt_blog/cause-and-impact-of-water-pollution/?fbclid=IwAR2iZBk-iNBaVxM3cReJL1VqE76uB-HTIojQXkgVCQf-

[duNnUXE3V2pJH64.](#)

วิโรจน์, บ. (2547). "สารหนูกับสิ่งแวดล้อม." Retrieved 20 ธันวาคม 2561, from http://digital.lib.kmutt.ac.th/magazine/issue2/articles/art2.html?fbclid=IwAR1ZR_0qpmCwa_MLLqYCzE6Eap-fBZLUzeLHzXQQbSzTkVZNO3jG3ktWsHvM.

วิลาวัลย์, พ. (2543). การตรวจสอบการใช้ได้ของวิธี (Test Method Validation) และการประยุกต์ใช้ทางสถิติ. กรุงเทพฯ, สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย.



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	สัตตกมล เครือแก้ว
วัน เดือน ปี เกิด	26 กันยายน พ.ศ. 2537
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา	พ.ศ.2554 โรงเรียนสาธิตน้ำผึ้งในพระอุปถัมภ์ฯ พ.ศ.2558 วิทยาศาสตรบัณฑิต มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ กรุงเทพมหานคร ปัจจุบัน วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ กรุงเทพมหานคร
ที่อยู่ปัจจุบัน	5005/145 ถนน มิตรไมตรี แขวง รัชดาภิเษก เขต ดินแดง กรุงเทพฯ 10400

