



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการพัฒนาระบบฟลูอิดอินเจคชันสำหรับเทคนิคโวลแทมเมตรี
Development of flow injection systems for voltammetric techniques

โดย นายจรูญ จักร์มณี

กันยายน 2544



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการพัฒนาระบบฟลูอิดเจคชันสำหรับเทคนิคโวลแทมเมตรี
Development of flow injection systems for voltammetric techniques

โดย นายจรรยา จักรมณี

ฉบับที่..... 3	ส.ย. 2546
เลขที่..... 00013	
เลขที่.....	
เลขที่.....	

๐.๖๖

กันยายน 2544
สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
ชั้น 14 อาคาร เอสเอ็มที อาคาร
เลขที่ 979 17-21 ถนนพหลโยธิน แขวงสามยุคไทย
เลขที่ 10 อรุณาราม 10400
โทร 298-0455 โทรสาร 298-0476
home page : <http://www.trf.or.th>
E-mail : trf-info@trf.or.th



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการพัฒนาระบบฟลูอิดอินเจกชันสำหรับเทคนิคโวลแทมเมตรี
Development of flow injection systems for voltammetric techniques

ผู้วิจัย
นายจรรยา จักรมณี

สังกัด
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณนักวิจัยที่ปรึกษา รศ.ดร. เกตุ กรุดพันธ์ เป็นอย่างสูง สำหรับการให้คำปรึกษาและสนับสนุนในหลายๆ ด้าน ซึ่งทำให้การวิจัยดำเนินไปได้เป็นอย่างดี ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ให้ความสะดวกและให้การสนับสนุนในการทำวิจัยอย่างยิ่ง รวมทั้งค่าใช้จ่ายในการไปเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการนานาชาติ

ขอบคุณโครงการปริญญาเอกร่วมสถาบันฯ ทบวงมหาวิทยาลัย สำหรับการสนับสนุนค่าใช้จ่ายในการไปประชุมวิชาการระดับนานาชาติในต่างประเทศ และโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและการวิจัยทางเคมี ที่ให้การสนับสนุนการวิจัยบางส่วน

ขอขอบคุณ ผศ.ดร. ยุทธศักดิ์ วณีสอน ที่ให้คำปรึกษาเกี่ยวกับเทคนิคทางไฟฟ้าเคมี และการออกแบบ สร้าง UV digester และ อ.ศุภชัย ชัยสวัสดิ์ซึ่งให้คำปรึกษาในการออกแบบวงจรอิเล็กทรอนิกส์เพื่อสร้างเครื่องมือ

ขอขอบคุณผู้ร่วมงานในกลุ่มวิจัย FIA และนักศึกษาทุกท่านที่มีส่วนร่วมในงานวิจัยตามโครงการนี้ และโครงการอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องซึ่งช่วยเสริมในโครงการนี้

ขอขอบคุณนักวิจัยอีกหลายๆ ท่านในหลายหน่วยงานซึ่งมีความร่วมมือกัน รวมถึงทุกท่านที่ไม่ได้เอ่ยนาม ที่ให้การสนับสนุนการวิจัยตามโครงการนี้

สุดท้ายขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัยหลังปริญญาเอก

เจริญ จักรมณี

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : PDF/22/2542

ชื่อโครงการ : การพัฒนาระบบโพลีอินเจกชันสำหรับเทคนิคโวลแทมเมตรี

ชื่อนักวิจัย : นายจรรยา จักรมณี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

E-mail Address : scijjkmn@chiangmai.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี

ได้พัฒนาพัฒนาระบบโพลีอินเจกชันสำหรับเทคนิคโวลแทมเมตรี โดยออกแบบ/พัฒนาอุปกรณ์ที่ใช้ในการสร้างระบบโพลีอินเจกชันขึ้นเองโดยใช้วัสดุที่หาได้ในประเทศ และศึกษาปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องเพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการวิเคราะห์โดยเทคนิคโวลแทมเมตรี ได้สร้างระบบโพลีอินเจกชัน-โวลแทมเมตรีจากอุปกรณ์ที่พัฒนาขึ้น ได้แก่ อุปกรณ์ที่ใช้แรงโน้มถ่วงในการขับเคลื่อนสารละลายให้ไหลด้วยอัตราที่คงที่ วาล์วที่ใช้ฉีดสารผ่านเข้าสู่ระบบ gas diffusion device สำหรับกำจัดแก๊สออกซิเจนในสารละลาย voltammetric flow cell หลายแบบที่ได้ออกแบบเพื่อใช้ตรวจวัดในกระแสที่ไหล และชุดอุปกรณ์ on-line UV digestion สำหรับย่อยสลายตัวอย่างด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต ได้ใช้ระบบที่สร้างขึ้นในการวิเคราะห์ไอโอเดตโดยทำการเปลี่ยนให้อยู่ในรูปไอโอดีนด้วยการทำปฏิกิริยาภายในท่อ ซึ่งช่วยเพิ่มความไววิเคราะห์ สามารถวิเคราะห์ได้รวดเร็วและมีความถูกต้อง แม่นยำสูง ได้พัฒนาวิธีการวิเคราะห์โลหะบางชนิด เช่น ทองแดง ตะกั่ว แคดเมียม สังกะสี เป็นต้น โดยเทคนิคสตรัพพิงโวลแทมเมตรีในระบบที่ไหล พบว่าระบบดังกล่าวช่วยให้การวิเคราะห์ทำได้สะดวกมากขึ้น และให้ความไวและความจำเพาะในการวิเคราะห์ที่ดีขึ้น นอกจากนี้ยังได้สนใจการทำสเปซโซชันไอออนโลหะบางชนิด ($\text{Fe(II)} / \text{Fe(III)}$, $\text{As(III)} / \text{As(V)}$) โดยโพลีอินเจกชัน-โวลแทมเมตรีด้วย

คำหลัก : โพลีอินเจกชัน; โวลแทมเมตรี; ไอโอเดต; ไอออนโลหะ; เครื่องมือราคาถูก

Abstract

Project Code : PDF/22/2542

Project Title : Development of Flow Injection Systems for Voltammetric Techniques

Investigator : Mr. Jaroon Jakmunee Chiang Mai University

E-mail Address : scijjkmn@chiangmai.ac.th

Project Period : 2 years

Flow injection (FI) systems for voltammetric techniques have been developed. Components for assembling FI systems were designed and fabricated from locally available materials. The relevant reactions that improve the performance of voltammetric analysis were studied. FI-voltammetric systems were assembled from the developed components. Those included a constant-flow rate solution propelling system utilizing gravity, a home-made injection valve, a gas diffusion device for removing of dissolved oxygen, voltammetric flow cells of various designs for on-line detection and an on-line UV digestion device. The system was applied for determination of iodate after on-line conversion to iodine. Sensitivity, precision and accuracy of the analysis can be improved while analysis time was reduced. Flow-stripping voltammetric system for determination of copper, lead, cadmium and zinc was developed. The system provided a convenient analysis with better sensitivity and selectivity comparing to batch method. FI-voltammetry for speciation of some metal ions species (Fe(II) / Fe(III), As(III) / As(V)) was also investigated.

Keywords : Flow injection; Voltammetry; Iodate; Metal ions; Low-cost instrument

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	ค
สารบัญรูป	ฉ
1. บทนำ	1
2. วิธีการทดลองและผลการทดลอง	3
2.1 การออกแบบ สร้าง และศึกษาระบบโฟลอินเจกชัน-โวลแทมเมตรี	3
2.2 การออกแบบ/สร้าง และทดสอบประสิทธิภาพของระบบ on-line degassing และ on-line –voltammetry สำหรับการวิเคราะห์ สังกะสี ตะกั่ว แคดเมียม และทองแดง	4
2.3 การพัฒนาระบบ on-line UV digestion	5
2.4 การทำ speciation Fe(II)/Fe(III) โดย FI-voltammetry	6
2.5 การทำ speciation As(III) และ As(V) โดย FI-Voltammetry	7
2.6 การออกแบบ/พัฒนาเครื่องโวลแทมโมกราฟ	8
3. วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง	9
เอกสารอ้างอิง	11
Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.	12
ภาคผนวก ก	
Flow Injection Amperometry for the Determination of Iodate in Iodized Table Salt, Anal. Chim. Acta, 438 (2001) 299-304.	17

ภาคผนวก ข

Simple automatic titration system for teaching

24

ภาคผนวก ค

Determination of Cadmium, Copper, Lead and Zinc by Flow Voltammetric

Analysis, Anal. Sci., submitted.

27

ภาคผนวก ง

UV- digestion for determination of some metals in treated wastewater

by anodic stripping voltammetry.

31

ภาคผนวก จ

Efficiency in reducing of arsenate to arsenite by sodium thiosulphate.

33

ภาคผนวก ฉ

Fabrication and performance test of a simple voltammograph for teaching.

35

สารบัญรูป

	หน้า
รูป 1 voltammograms ของ Fe(II) และ Fe(III) ความเข้มข้นต่างๆ	6
รูป 2 Calibration graph สำหรับการวิเคราะห์ As(III) โดยโวลแทมเมตรี	7

1. บทนำ

มีการพัฒนาระบบการวิเคราะห์แบบ flow injection analysis (FIA) มาตั้งแต่ปี 1975 [1] ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีข้อดีเด่นหลายประการเช่น ให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้อง แม่นยำ โดยใช้ค่าใช้จ่ายไม่สูง และทำการวิเคราะห์ได้รวดเร็ว เป็นต้น ในเทคนิคนี้จะมีการฉีดสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์เข้าไปในกระแสของสารละลายที่ไหลอย่างต่อเนื่องในท่อขนาดเล็ก (เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5-1 มิลลิเมตร) ซึ่งสารตัวอย่างอาจเกิดปฏิกิริยาในขณะที่ไหลผ่านไปท่อและเข้าสู่เครื่องตรวจวัดต่อไป สัญญาณที่วัดได้จะถูกบันทึกออกมาเป็นพีคซึ่งสามารถนำไปประมวลเพื่อหาปริมาณสารได้ เครื่องตรวจวัดที่ใช้มีหลายชนิด เช่น สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ เครื่องตรวจวัดทางไฟฟ้าเคมี เป็นต้น ผู้วิจัยได้เคยมีประสบการณ์ในการพัฒนาระบบ FIA สำหรับเทคนิคสเปกโทรโฟโตเมตรี [2-6] คอนดักโตเมตรี [5-6] และไอออนโครมาโตกราฟี [7] ซึ่ง FIA ได้ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการวิเคราะห์โดยระบบตรวจวัดเหล่านั้นอย่างยิ่ง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาระบบโฟลอินเจกชันอะนาลิซิสสำหรับเทคนิคโวลแทมเมตรี ได้ออกแบบ/พัฒนาอุปกรณ์ที่ใช้ในการสร้างระบบ FIA ขึ้นเองโดยใช้วัสดุที่หาได้ในประเทศ และศึกษาปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องเพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ ซึ่งเทคนิคโวลแทมเมตรีสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้กว้างขวางมาก กล่าวคือสามารถใช้วิเคราะห์ได้ทั้งสารอนินทรีย์และสารอินทรีย์ เช่น การหาปริมาณโลหะหนักปริมาณน้อย ๆ (trace heavy metals) ในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม การวิเคราะห์ยา และตัวอย่างทางการแพทย์ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ analyte หลายชนิดพร้อมกัน (simultaneous determination) ได้ด้วย แต่ปัญหาสำคัญสำหรับเทคนิคนี้คือ การรบกวนการวิเคราะห์ เนื่องจากองค์ประกอบอื่น ๆ ในตัวอย่างและการปนเปื้อนบนผิวขั้วไฟฟ้าและภาชนะที่ใช้ระบบ FIA เป็นระบบปิดและมีการล้างระบบตลอดเวลาด้วยกระแสที่ไหลอย่างต่อเนื่อง รวมทั้งการ

การจัดการรบกวนขององค์ประกอบในตัวอย่างสามารถทำได้ในท่อ (on-line) โดยใช้เทคนิคการแยกในท่อแบบต่างๆ จึงช่วยลดการปนเปื้อนและการรบกวนการวิเคราะห์ได้ ซึ่งเป็นประโยชน์มากโดยเฉพาะในการวิเคราะห์สารปริมาณน้อย (trace analysis) สารตัวอย่างจะถูกนำเข้าสู่ระบบวิเคราะห์โดยการฉีดเข้าไปในกระแสของ reagent ที่กำลังไหลในท่อเล็ก ๆ และไหลไปสู่จุดตรวจวัดซึ่งทำการตรวจวัดอย่างต่อเนื่อง ทำให้วิเคราะห์ทำได้อย่างรวดเร็วโดยใช้ reagent และสารตัวอย่างน้อยกว่าระบบ batch มากและ FIA ยังเป็นระบบกึ่งอัตโนมัติจึงเหมาะสมอย่างยิ่งที่จะพัฒนาเพื่อสามารถใช้เทคนิคโวลแทมเมตรีใน routine analysis และ on-line monitoring หรืองานด้าน process control ได้อย่างสะดวก

ในที่นี้ได้สร้างระบบ FI-voltammetry ขึ้นจากอุปกรณ์ที่พัฒนาขึ้น เช่น ใช้แรงโน้มถ่วงในการขับเคลื่อนสารละลายให้ไหลด้วยอัตราที่คงที่ สามารถฉีดสารผ่านเข้าสู่ระบบโดยใช้วาล์วที่สร้างขึ้น ใช้ gas diffusion device ในการกำจัดแก๊สออกซิเจนในสารละลาย ได้ออกแบบ voltammetric flow cell หลายแบบเพื่อใช้ตรวจวัดในกระแสที่ไหล และระบบ on-line UV digestion สำหรับย่อยสลายตัวอย่างด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต ได้ใช้ระบบที่สร้างขึ้นในการวิเคราะห์ไอโอเดตโดยทำการเปลี่ยนให้อยู่ในรูปไอโอไดน์ด้วยการทำปฏิกิริยาภายในท่อ ซึ่งช่วยเพิ่มความไววิเคราะห์ สามารถวิเคราะห์ได้รวดเร็วและมีความถูกต้องแม่นยำสูง ได้พัฒนาวิธีการวิเคราะห์โลหะบางชนิด เช่น ทองแดง ตะกั่ว แคดเมียม สังกะสี เป็นต้น โดยใช้สตริพพิงโวลแทมเมตรี พบว่าระบบ flow ช่วยให้การวิเคราะห์ทำได้สะดวกมากขึ้น และให้ sensitivity และ selectivity ที่ดี นอกจากนี้ยังได้สนใจการทำสเปซโซชันโลหะไอออนบางชนิด ($\text{Fe(II)} / \text{Fe(III)}$, $\text{As(III)} / \text{As(V)}$) โดย FI-voltammetry ด้วย

2. วิธีการทดลองและผลการทดลอง

2.1 การออกแบบ สร้าง และศึกษาระบบโพลินเจกชัน-โวลแทมเมตรี

ได้ออกแบบ/สร้าง Mariotte bottle ซึ่งเป็นระบบขับเคลื่อนสารละลายด้วยแรงโน้มถ่วง และศึกษาถึงตัวแปรต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง เพื่อให้สามารถควบคุมอัตราการไหลของสารละลายได้คงที่ และไม่มี pulse flow รบกวนการวิเคราะห์ ได้นำ Mariotte bottle ดังกล่าวมาสร้างเป็นระบบโพลินเจกชัน-โวลแทมเมตรี เพื่อวิเคราะห์ไอโอเดตซึ่งเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าได้ยาก ในโวลแทมเมตรีแบบเดิมจะให้ความ sensitivity ในการตรวจวัดต่ำมาก ได้ศึกษาปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องโดยใช้ cyclic voltammetry ซึ่งพบว่า หากเปลี่ยนไอโอเดตไปเป็นไอโอดีนจะเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีได้ง่ายกว่าและทำให้วัดกระแสไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องได้สูง ในระบบโพลินเจกชันการเปลี่ยนไอโอเดตไปเป็นไอโอดีนจะทำให้สะดวกและให้ผลที่แม่นยำ โดยฉีดสารละลายที่มีไอโอเดตลงในกระแสน้ำของสารละลายกรดผสมกับโปตัสเซียมไอโอไดด์และโซเดียมคลอไรด์ ไอโอดีนที่เกิดขึ้นจะไม่สูญเสียไปเพราะปฏิกิริยาเกิดขึ้นในท่อซึ่งเป็นระบบปิด และเมื่อไอโอดีนไหลผ่านไปยังขั้วไฟฟ้าจะเกิดปฏิกิริยาที่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค hydrodynamic voltammetry (amperometry) ได้ทำการศึกษาค้นคว้าตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อระบบ เช่น ความเข้มข้นของ reagents อัตราการไหลของสารละลาย เป็นต้น และศึกษา analytical characteristics ของวิธีที่พัฒนาขึ้น ได้ประยุกต์ระบบที่พัฒนาขึ้นนี้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไอโอเดตในเกลือเสริมไอโอดีนที่มีขายตามท้องตลาด ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับวิธีมาตรฐาน รายละเอียดเกี่ยวกับระบบที่พัฒนาขึ้นอยู่ใน reprint ซึ่งได้ตีพิมพ์ในวารสาร Anal. Chim. Acta (ภาคผนวก ก) ระบบ Mariotte bottle ดังกล่าวได้ถูกนำไปประยุกต์ในระบบไทเทรชันอัตโนมัติด้วย ซึ่งทำให้สามารถสร้างกราฟไทเทรชันได้โดยใช้อุปกรณ์ราคาถูก ระบบดังกล่าวได้ใช้ในการเรียนการสอน (ดังภาคผนวก ข) และสามารถประยุกต์ใช้ได้กับการวิเคราะห์ตัวอย่างจริง เช่น ใช้ในการตรวจสอบน้ำส้มสายชูปลอม เป็นต้น

2.2 การออกแบบ/สร้าง และทดสอบประสิทธิภาพของระบบ on-line degassing และ on-line – voltammetry สำหรับการวิเคราะห์ สังกะสี ตะกั่ว แคดเมียม และทองแดง

ได้ออกแบบ/สร้างระบบกำจัดก๊าซออกซิเจน ซึ่งเป็นตัวรบกวนที่สำคัญในการวิเคราะห์โลหะหนักในเทคนิคโวลแทมเมตรี โดยใช้ on-line gas diffusion ที่มี membrane เป็นอุปกรณ์ในการแยกก๊าซ ร่วมกับการใช้ก๊าซไนโตรเจนพาออกซิเจนออกจากสารละลาย โดยได้เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดออกซิเจนกับระบบ batch ที่อาศัยการ bubble ก๊าซไนโตรเจนผ่านลงในสารละลายโดยตรง พบว่าประสิทธิภาพยังไม่ดี เนื่องจากในระบบที่ไหลอย่างต่อเนื่อง ช่วงเวลาที่สารละลายไหลผ่าน degassing unit จะสั้นมาก ในขณะที่ในระบบ batch ใช้เวลาไล่ก๊าซออกซิเจน 3-5 นาที จึงได้เปลี่ยนมาใช้วิธีการกำจัดก๊าซออกซิเจนก่อนนำสารละลายเข้าสู่ระบบโพลีอินเจคชัน ซึ่งช่วยแก้ปัญหาได้ เนื่องจากระบบ FIA เป็นระบบปิดจึงไม่มีการรบกวนจากออกซิเจนในอากาศ ได้ศึกษาถึงวิธีเตรียมฟิล์มปรอทบน glassy carbon electrode ซึ่งใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานและศึกษาถึงตัวแปรที่จะมีผลต่อความถูกต้อง แม่นยำในการวิเคราะห์โลหะข้างต้น เช่น อัตราการไหลของสารละลาย ความเข้มข้นของสารละลายบัฟเฟอร์ที่ใช้ เป็นต้น พบว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นสามารถใช้วิเคราะห์โลหะทั้ง 4 ชนิดในช่วงความเข้มข้นระดับส่วนในพันล้านส่วน(ppb) ซึ่งสามารถประยุกต์ในการวิเคราะห์โลหะหนักในน้ำดื่มและน้ำเสียที่ผ่านการย่อยสลายตัวอย่างมาแล้ว ผลที่ได้สอดคล้องกับเทคนิค ET-AAS ซึ่งมีค่าใช้จ่ายสูงกว่ามาก ซึ่งรายละเอียดแสดงไว้ใน manuscript ซึ่งส่งตีพิมพ์ในวารสาร Anal. Sci. (ภาคผนวก ค)

งานวิจัยเกี่ยวกับการวิเคราะห์โลหะข้างต้นนี้ กำลังดำเนินการวิจัยอย่างต่อเนื่องเพื่อให้สามารถทำในระบบโพลีอินเจคชันและเทคนิคอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง เช่น sequential injection analysis เป็นต้น ซึ่งจะมีข้อได้เปรียบในการวิเคราะห์เพิ่มเติม เช่น ช่วยลดการใช้สารเคมีและของเสียจากการวิเคราะห์ลงได้อีก

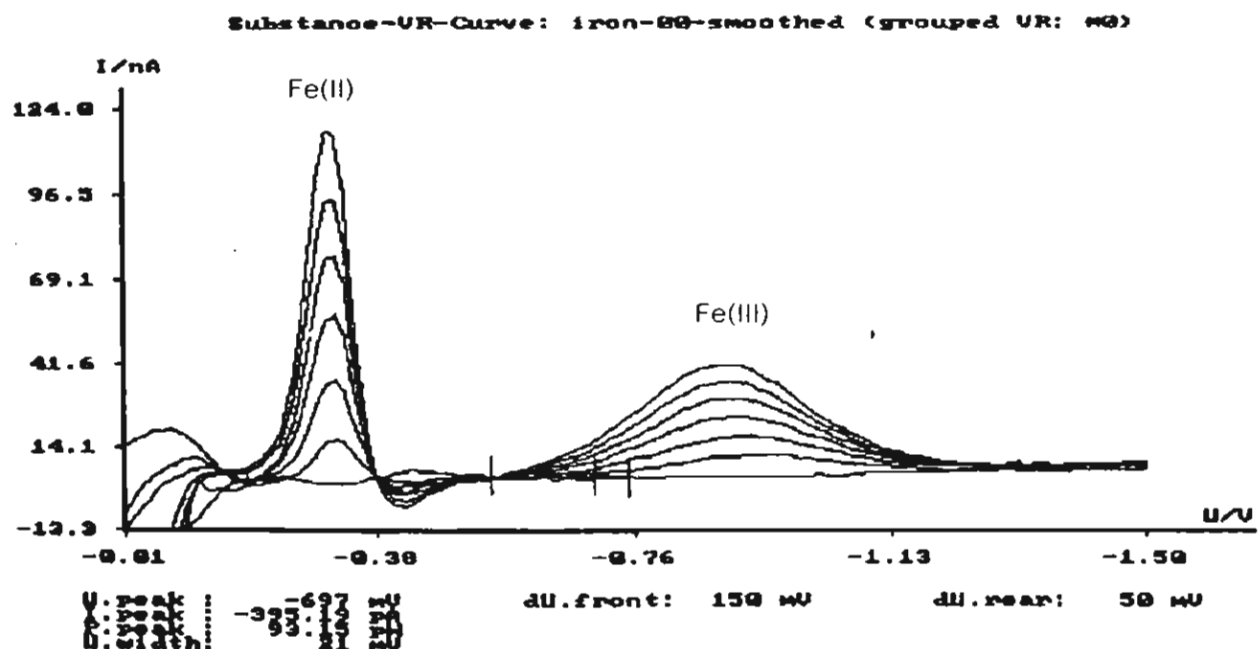
2.3 การพัฒนาระบบ on-line UV digestion

ได้ออกแบบ/สร้างระบบการย่อยสลายสารตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์โลหะหนัก โดยใช้ on-line UV digester ได้ทดสอบระบบในการย่อยสลายน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการเคมีทั่วไปที่ผ่านการบำบัดแล้ว แต่ยังมีสารอินทรีย์เหลืออยู่บางส่วน ซึ่งมีการรบกวนการวิเคราะห์โลหะหนักโดยเทคนิคโวลแทมเมตรี นำตัวอย่างน้ำดังกล่าวมาผสมกับ Fenton's solution และดูดให้ไหลผ่านท่อ teflon ที่พันอยู่รอบหลอด UV ซึ่งอยู่ในระบบปิด เพื่อให้เกิดการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยรังสี UV ได้ศึกษาถึงตัวแปรที่เกี่ยวข้อง เช่น ความเข้มข้นของ reagents อัตราการไหลของสารละลาย เป็นต้น ทดสอบประสิทธิภาพเปรียบเทียบกับ การย่อยสลายด้วย UV ในระบบ batch ซึ่งใช้เวลาย่อยหลายชั่วโมง โดยพิจารณาถึงการรบกวนในโวลแทมโมแกรมที่ได้ พบว่าน้ำเสียที่ผ่านการย่อยสลายสารอินทรีย์ด้วยระบบดังกล่าว จะไม่เกิดการรบกวนการวิเคราะห์โลหะหนักโดยเทคนิคโวลแทมเมตรี ได้นำเสนอเรื่องข้างต้นในการประชุมวิชาการด้วย (ภาคผนวก ง)

ระบบ on-line digestion นี้ยังอยู่ในระหว่างพัฒนาเพิ่มเติมเพื่อเชื่อมต่อกับระบบ on-line voltammetric detection (ข้อ 2.2) ซึ่งจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการวิเคราะห์โลหะหนักในตัวอย่างที่สกปรกได้อย่างสะดวก รวดเร็ว

2.4 การทำ speciation Fe(II)/Fe(III) โดย FI-voltammetry

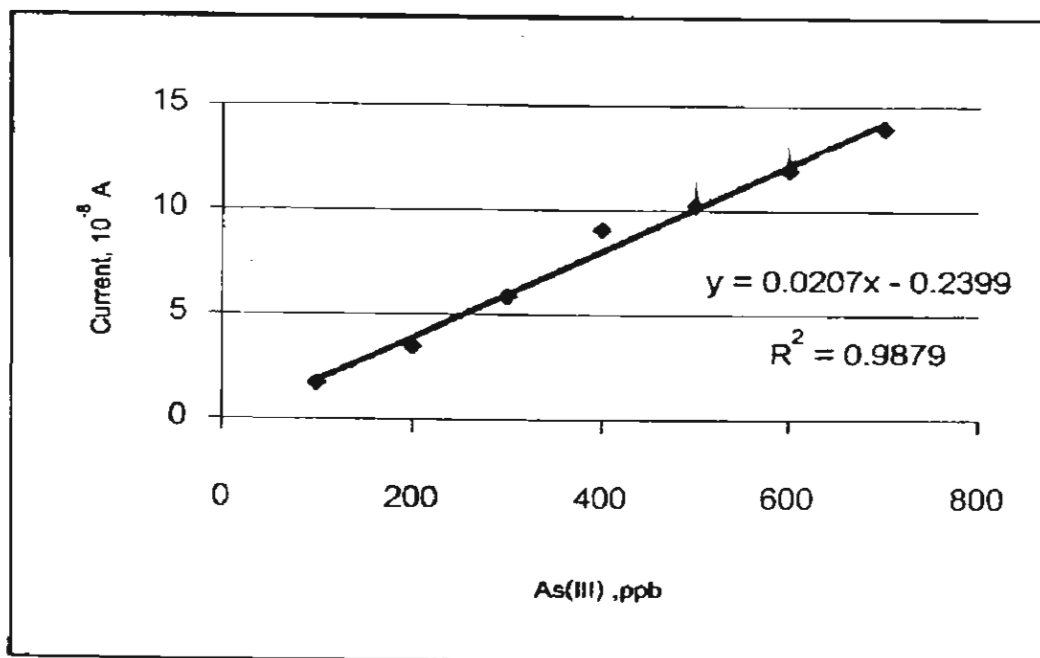
ได้ศึกษาปฏิกิริยาในการวิเคราะห์เพื่อ speciation Fe(II)/Fe(III) โดยใช้เทคนิคโวลแทมเมตรีในระบบ batch โดยศึกษาถึงชนิดและความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ และ parameter ต่าง ๆ ของเครื่องมือ ในการวิเคราะห์ Fe(II) และ Fe(III) พร้อมกัน ซึ่งพบว่าสารละลาย 0.2 M sodium pyrophosphate ให้ voltammetric peak ของ Fe(II) และ Fe(III) แยกออกจากกันได้ดีที่สุด และสามารถใช้ความสูงพีคในการหาปริมาณได้ โดยทำการ scan ในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 ถึง -1500 mV vs Ag/AgCl ลักษณะ voltammograms ที่ได้แสดงดังรูป 1 อย่างไรก็ตามในระหว่างที่ดำเนินงานตามโครงการพบว่ามีผู้รายงานการวิเคราะห์เพื่อ speciation Fe(II) / Fe(III) โดยใช้แนวทางเดียวกัน [8] จึงได้พยายามหาแนวทางใหม่ ๆ และกำลังอยู่ในระหว่างการศึกษาต่อไป



รูป 1 voltammograms ของ Fe(II) และ Fe(III) ความเข้มข้นต่างๆ

2.5 การทำ speciation As(III) และ As(V) โดย FI-Voltammetry

ได้พัฒนาวิธีวิเคราะห์ As(III) โดยเทคนิค anodic stripping voltammetry โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทองคำเป็น working electrode พบว่าขั้วไฟฟ้าฟิล์มทองคำเคลือบบน platinum disc electrode ให้ประสิทธิภาพดีกว่า gold disc electrode ได้ศึกษาวิธีเตรียมฟิล์มทองคำเพื่อให้สามารถใช้วิเคราะห์ซ้ำได้หลายๆ ครั้ง จากการศึกษาค้นคว้าของสารละลายตัวกลางในการวิเคราะห์พบว่า 1 M HCl จะให้ stripping peak ของ As(III) ที่ดีกว่าตัวกลางชนิดอื่นๆ ซึ่งสามารถใช้วิเคราะห์ในช่วงความเข้มข้น 0-700 ppb As(III) ดังรูป 2 ส่วน As(V) เป็น electroinactive species ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ศึกษา จึงต้องเปลี่ยนให้อยู่ในรูป As(III) โดยใช้ reducing agent ที่เหมาะสม ได้ศึกษาประสิทธิภาพในการรีดิวซ์โดยใช้โซเดียมไฮโอซัลเฟตพบว่าให้ผลดี (ภาคผนวก จ) สามารถประยุกต์ on-line reduction ในระบบ FIA สำหรับเตรียมตัวอย่างให้อยู่ในรูป As(III) ก่อนการวิเคราะห์ on-line โดย stripping voltammetry ซึ่งจะช่วยให้การทำ speciation ทำได้สะดวก รวดเร็วขึ้น



รูป 2 Calibration graph สำหรับการวิเคราะห์ As(III) โดยโวลแทมเมตรี

2.6 การออกแบบ/พัฒนาเครื่องโวลแทมโมกราฟ

เพื่อแก้ปัญหาการขาดแคลนเครื่องมือในการวิจัย เนื่องจากเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัยต้องใช้ในการเรียนการสอนด้วย จึงได้ออกแบบ/สร้างเครื่องโวลแทมโมกราฟอย่างง่ายขึ้น ซึ่งจากการทดสอบประสิทธิภาพสามารถใช้งานได้ผลดีในหลายๆ ปฏิบัติการ เช่น การศึกษาปฏิกิริยาโดย cyclic voltammetry การหาปริมาณโลหะหนักโดย stripping voltammetry และ amperometric titration เป็นต้น ซึ่งเครื่องมือต้นแบบได้ใช้ในการเรียนการสอนวิชา Electroanalysis ในระดับบัณฑิตศึกษาแล้ว พบว่านักศึกษาสนใจและเข้าใจระบบเครื่องมือมากขึ้น ได้นำเสนอเครื่องมือที่พัฒนาขึ้นนี้ในการประชุมวทท. ครั้งที่ 27 เพื่อเป็นประโยชน์กับที่อื่นๆ ด้วย (ภาคผนวก จ) ได้มีแนวทางในการพัฒนาเครื่องมือดังกล่าวต่อให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น สำหรับนำมาใช้ในการเรียนการสอนโดยได้ร่วมกับนักวิจัยในกลุ่มเพื่อขอการสนับสนุนทุนเพื่อพัฒนาการเรียนการสอนจากคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่และได้รับการสนับสนุนแล้ว

นอกจากนี้ได้พัฒนาโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อรับข้อมูลจากเครื่องมือ แต่ยังไม่สามารถใช้งานกับเครื่องโวลแทมโมกราฟได้ เนื่องจาก interface card ที่ใช้อยู่เป็นรุ่นเก่า มีอัตราการรับส่งข้อมูลที่ต่ำมาก ทำให้ไม่สามารถใช้งานร่วมกับเครื่องโวลแทมโมกราฟซึ่งทำงานที่ความถี่สูงกว่ามาก ซึ่งจะต้องแก้ปัญหาและพัฒนาโปรแกรมเพิ่มเติมเพื่อให้ใช้งานได้บนระบบ window อย่างไรก็ตามโปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่พัฒนาขึ้นได้ถูกนำมาใช้ในการรับข้อมูล และประมวลผล โดยสามารถใช้ได้กับเครื่องมือที่ทำงานช้า เช่น spectrophotometer และ potentiometer เป็นต้น รวมทั้งเป็นต้นแบบในการปรับปรุงพัฒนาต่อไปด้วย

3. วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง

การพัฒนาฟูลอินเจกชัน-โวลแทมเมตรีได้ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ทางเคมีโดยเทคนิคโวลแทมเมตรีในหลายด้าน กล่าวคือ ช่วยเพิ่ม sensitivity ในการวิเคราะห์ไอโอเดตในเกลือเสริมไอโอดีน โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาในระบบ flow injection เพื่อเปลี่ยนไอโอเดตไปเป็นไอโอดีนก่อนการตรวจวัดด้วย voltammetry อย่างต่อเนื่องซึ่งเป็นแนวทางใหม่ในการวิเคราะห์ดังกล่าว ระบบ flow injection ช่วยให้การวิเคราะห์โดยโวลแทมเมตรีทำได้สะดวก รวดเร็วขึ้น และประหยัดมากขึ้น เนื่องจากการวิเคราะห์จะฉีดสารตัวอย่างผ่าน injection valve ลงในกระแสน้ำของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และตรวจวัดใน flow cell ที่มีขนาดเล็กกว่า (ปริมาตรน้อยกว่า) ใน voltammetry แบบเดิมมาก ทำให้ประหยัดทั้งสารเคมีที่ใช้และสารตัวอย่าง รวมทั้งหลังการตรวจวัดสารละลายจะถูกชะออกไปจาก flow cell โดยอัตโนมัติ จึงลดขั้นตอนการทำความสะอาด ช่วยลดการปนเปื้อนและการรบกวนการวิเคราะห์ได้ โดยเฉพาะในกรณีที่เกี่ยวข้อง trace analysis เช่น การวิเคราะห์ไอออนโลหะปริมาณน้อย ๆ เป็นต้น และการที่ flow injection ทำในระบบปิดจึงลดการรบกวนจากก๊าซออกซิเจน ซึ่งเป็นปัญหาสำคัญในเทคนิคโวลแทมเมตรีได้

ในแง่ของการเพิ่ม selectivity ในการวิเคราะห์สามารถใช้ FIA ในการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์โดยโวลแทมเมตรี เช่น การใช้เทคนิค on-line UV digestion เพื่อย่อยสลายสารอินทรีย์ที่รบกวนการวิเคราะห์โลหะหนัก การใช้ปฏิกิริยาที่เหมาะสมมาเปลี่ยนสารที่ต้องการวิเคราะห์ให้อยู่ในรูปแบบ (species) ที่เหมาะสมต่อการตรวจวัดโดยโวลแทมเมตรี รวมทั้งช่วยในการทำการวิเคราะห์สปีชีส์ที่สนใจได้ เช่น การทำ speciation As(III) และ As(V) โดยเปลี่ยน electroinactive As(V) ไปเป็น As(III) ซึ่งเป็น electroactive species โดยเกิดปฏิกิริยา reduction ในระบบ flow injection

การพัฒนาฟูลอินเจกชันอะนาไลซิส และเทคนิคอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง สำหรับเทคนิค voltammetry ยังมีการวิจัยและพัฒนาอย่างต่อเนื่องที่กลุ่มวิจัย จากการวิจัยที่ผ่านมาโดยเฉพาะที่ได้รับการสนับสนุน

ทุนวิจัยตามโครงการทุนวิจัยหลังปริญญาเอกนี้ ทำให้มีแนวทางในการทำวิจัยต่อไปอีก ซึ่งมีนักศึกษาปริญญาเอก 3 คนและป.โท 1 คน กำลังทำงานวิจัยเกี่ยวข้องกับเรื่องนี้ และได้มีการดำเนินการวิจัยต่อเนื่องจากโครงการนี้ ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของงานวิจัยตามโครงการที่ได้รับทุนวิจัยเมธีวิจัยอาวุโส สกว. (รศ. ดร. เกตุ กรุดพันธ์) ในปีพ.ศ. 2544 นี้ด้วย

เอกสารอ้างอิง

1. J. Ruzicka and E.H. Hansen, Anal Chim. Acta, 78 (1975) 145.
2. K. Grudpan, J. Jakmunee and P. Sooksamiti, Spectrophotometric determination of uranium by flow injection analysis using U/TEVA. SPECTM chromatographic resin. J. Radioanal. Nucl. Chem., 229 (1998) 179.
3. K. Grudpan, J. Jakmunee and P. Sooksamiti, Flow injection in-valve solid phase extraction spectrophotometric determination of uranium in geological samples, Laboratory Robotics and Automation, 10 (1998) 25.
4. K. Grudpan, J. Jakmunee, Y. Vaneesorn, S. Watanesk, U. Aye Maung and P. Sooksamiti, Flow injection spectrophotometric determination of calcium using murexide as a color agent, Talanta, 46 (1998) 1245.
5. K. Grudpan, P. Sritharathikhun and J. Jakmunee, Flow injection conductimetric or spectrophotometric analysis for acidity in fruit juice, Anal. Chim. Acta., 363 (1998) 199.
6. K. Grudpan, K. Kamfoo , J. Jakmunee, Flow injection spectrophotometric or conductometric determination of ascorbic acid using permanganate or ammonia, Talanta, 49 (1999) 1023-1026.
7. K. Grudpan, J. Jakmunee and P. Sooksamiti , Flow injection dialysis for the determination of anions using ion chromatography, Talanta, 49 (1999) 215-223.
8. J.F. van Staden and M.C. Matoetoe, Anal. Chim. Acta, 376 (1998) 325.