

ขั้วไฟฟ้าโปรโตพอร์ไฟริน IX โคบอลต์(III) คลอไรด์ สำหรับวิเคราะห์
สารประกอบกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกในสารละลาย

PROTOPORPHYRIN IX COBALT(III) CHLORIDE MODIFIED
ELECTRODE FOR THE DETERMINATION OF
PHENOXYCARBOXYLIC ACID IN AQUEOUS SOLUTION



ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

โทร. 02-3264353

ทุนงบประมาณแผ่นดิน ประจำปี พ.ศ. 2547 จำนวน 201,400 บาท

ระยะเวลา 1 ปี ตั้งแต่ ตุลาคม พ.ศ. 2546 ถึง กันยายน พ.ศ. 2547

RCH

OD

116

V6A

8869 ข

เลขหมู่.....

เลขทะเบียน..... 64370

วัน,เดือน,ปี..... 1 ก.ย. 2548

11/10/00
b.....
i.....

บทคัดย่อ

การนำสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกโพรโตพอร์ไฟริน IX โคบอลต์(III) คลอไรด์ มาตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากาสติคาร์บอนสำหรับใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอรีนชั้นของสารตัวอย่างกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก 4 ชนิดคือกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซิติก (2,4-ดี), กรด 2-(2,4-ไดคลอโรฟีนอกซี)โพรพาโนอิก (2,4-ดีพี), กรด 2-(2,4,5-ไตรคลอโรฟีนอกซี)โพรพาโนอิก (2,4,5-ทีพี) และกรด 4-(2,4-ไดคลอโรฟีนอกซี)บิวทิริก (2,4-ดีบี) ในสารละลายในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาและเปรียบเทียบเทคนิคการตรึงสารประกอบโพรโตพอร์ไฟริน IX โคบอลต์(III) คลอไรด์บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากาสติคาร์บอนโดยใช้เทคนิคการตรึง 2 เทคนิคคือวิธีดูดซับและวิธีตรึงเป็นฟิล์มร่วมกับสารโคโคเดซิลไดเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์

จากการศึกษาโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีพบว่าเทคนิคการตรึงโดยวิธีดูดซับให้กระแสรีดักชันที่ต่ำกว่าวิธีตรึงเป็นฟิล์มร่วมกับสารโคโคเดซิลไดเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ ดังนั้นจึงเลือกใช้วิธีการตรึงแบบดูดซับ โดยศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยารีดักชันของสารตัวอย่างอยู่ที่ -1.12 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ จากการศึกษาด้วยเทคนิคแอมเปโรเมตรีโดยป้อนศักย์แก่ขั้วไฟฟ้าที่ -1.15 โวลต์ พบว่าความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ของโพรโตพอร์ไฟริน IX โคบอลต์(III) คลอไรด์ที่ตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าให้กระแสจำกัดสูงสุดในสารละลายของอะซิโตนไทรคลอโรเอทิลอีเทอร์ส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 โมลาร์ โปแทสเซียมคลอไรด์เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาได้ให้ค่าการทำซ้ำที่ดี (ไม่เกิน 10 เปอร์เซ็นต์ RSD) ช่วงของความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงของสารตัวอย่าง 2,4-ดี, 2,4-ดีพี และ 2,4,5-ทีพี อยู่ในช่วง 10-400 ไมโครโมลาร์ ส่วนสารตัวอย่าง 2,4-ดีบี อยู่ในช่วง 10-300 ไมโครโมลาร์ ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดของสารตัวอย่าง 2,4-ดี, 2,4-ดีพี, 2,4,5-ทีพี และ 2,4-ดีบี เท่ากับ 0.98, 1.14, 0.89 และ 2.77 ไมโครโมลาร์ตามลำดับ ขั้วไฟฟ้าปรับปรุงมีอายุการใช้งานเท่ากับ 7 ครั้งเมื่อใช้กับสารตัวอย่าง 2,4-ดี, 8 ครั้งเมื่อใช้กับสารตัวอย่าง 2,4,5-ทีพี และ 6 ครั้งเมื่อใช้กับสารตัวอย่าง 2,4-ดีพี และ 2,4-ดีบี

ABSTRACT

Organometallic compound, Protoporphyrin IX cobalt(III) chloride (Co(ProP)Cl), was immobilized on the surface of glassy carbon electrode (GCE) for electrocatalytic reduction of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), 2-(2,4-dichlorophenoxy) propionic acid (2,4-DP), 2-(2,4,5-trichlorophenoxy) propionic acid (2,4,5-TP) and 4-(2,4-dichlorophenoxy) butyric acid (2,4-DB) in aqueous solution. Two types of Co(ProP)Cl immobilization technique was employed in this study. The Co(ProP)Cl was immobilized on the GC electrode surface by adsorption method (GC/Co(ProP)Cl). It was then studied in comparison with Co(ProP)Cl immobilized on the GC electrode surface by embedded in surfactant film of didodecyldimethylammonium bromide (GC/Co(ProP)Cl-DDAB).

The cyclic voltammetric technique showed that the GC/Co(ProP)Cl gave more reductive current than the GC/Co(ProP)Cl-DDAB. The catalytic reduction peak of phenoxy-carboxylic acid and its three derivatives was found at -1.12 V (vs. Ag/AgCl). Employing amperometry, the highest limiting current was found for a modified GCE with 1 mM Co(ProP)Cl in acetonitrile-H₂O (1:3 ; v/v) containing 0.1 M KCl at -1.15 V. Good reproducibility (< 10% RSD) and linear response of the modified electrode was found in 10 to 400 μM for 2,4-D, 2,4-DP and 2,4,5-TP and in 10 to 300 μM for 2,4-DB. The detection limits were estimated as 0.98, 1.14, 0.89, and 2.77 μM for 2,4-D; 2,4-DP; 2,4,5-TP and 2,4-DB, respectively. The lifetime of the Co(ProP)Cl-GCE was seven times for 2,4-D; eight times for 2,4,5-TP and six times for 2,4-DP and 2,4-DB.

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่เอื้อเฟื้อสถานที่และเครื่องมือในการทำวิจัย และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ที่เกี่ยวข้องทุกท่านไว้ ณ ที่นี้ด้วย

ผศ.ดร. สุวรรณ ไชยสิทธิ์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา III ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VIII
สารบัญรูป.....	X
รายการคำย่อและสัญลักษณ์.....	XVI
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและแรงจูงใจในการทำวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	4
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 การจำแนกกลุ่มและการปนเปื้อนในแหล่งน้ำของสารเคมีที่ใช้ในการกำจัดวัชพืช.....	6
2.1.1 การจำแนกโดยอาศัยโครงสร้างทางเคมี.....	7
2.1.1.1 สารกำจัดวัชพืชประเภทอนินทรีย์สาร (Inorganic herbicides).....	7
2.1.1.2 สารกำจัดวัชพืชประเภทอินทรีย์สาร (Organic herbicides).....	7
2.1.2 การปนเปื้อนของสารกำจัดวัชพืชในแหล่งน้ำ.....	9
2.1.2.1 น้ำ.....	9
2.1.2.2 โคลนเลนและดินตะกอน.....	9
2.1.2.3 พืชและสัตว์น้ำ.....	9
2.2 การเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีไฮโดรจิเนชันของสารประกอบออร์กาโนเมทอลลิกต่อสารประกอบออร์กาโนไฮไลด์.....	10
2.2.1 Protoporphyrin IX cobalt(III) chloride (Co(ProP)Cl).....	12
2.2.2 กลไกในการเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟดีไฮโดรจิเนชันของสารประกอบออร์กาโนเมทอลลิก.....	13

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3 เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical techniques).....	15
2.3.1 เซลล์เคมีไฟฟ้า (Electrochemical cell).....	16
2.3.1.1 เซลล์กัลวานิก (Galvanic cell).....	16
2.3.1.2 เซลล์อิเล็กโทรไลติก (Electrolytic cell).....	16
2.3.1.3 เซลล์สมดุล (Equilibrium cell).....	16
2.3.2 การต่อเซลล์เคมีไฟฟ้า.....	17
2.3.2.1 ใช้สะพานเกลือเชื่อม (Salt bridge).....	17
2.3.2.2 ใช้แผ่นรูพรุน (Porous disk).....	17
2.3.2.3 ต่อโดยไม่ต้องข้ามรอยต่อของสารละลาย.....	17
2.3.3 ไชคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry).....	18
2.3.4 แอมเปอโรเมทรี (Amperometry).....	22
2.3.5 เครื่องมือและการจัดอุปกรณ์ในการทำโวลแทมเมตรี.....	22
2.3.5.1 เซลล์โวลแทมเมตรี.....	23
2.3.5.2 ขั้วไฟฟ้า (Electrode).....	25
2.3.5.3 อุปกรณ์วัดค่าทางไฟฟ้า.....	27
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	28
2.5 สรุปโจทย์ปัญหาและสิ่งที่ต้องการพัฒนา.....	36
บทที่ 3 การดำเนินการวิจัย.....	38
3.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	38
3.1.1 สารเคมี.....	38
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	38
3.2 การจัดตั้งอุปกรณ์การวิจัย.....	39
3.3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	40
3.3.1 การเตรียมสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	40
3.3.2 การล้างขั้วไฟฟ้า.....	44
3.3.3 การตรึงฟิล์ม Co(ProP)Cl บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า.....	44

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.3.4	ผลของสารประกอบ Co(ProP)Cl ที่ตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า กลาสติคาร์บอนด้วยวิธีดูดซับ (Adsorption).....	45
3.3.5	การศึกษาผลของสารประกอบ Co(ProP)Cl ที่ตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า กลาสติคาร์บอนด้วยวิธีตรึง Co(ProP)Cl ร่วมกับฟิล์ม DDAB.....	46
3.3.6	การศึกษาผลของความเข้มข้นของ Co(ProP)Cl ต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟ ดีคลอรีนชันของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก.....	46
3.3.7	การศึกษาผลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟ ดีคลอรีนชันของ Co(ProP)Cl กับกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก.....	46
3.3.8	การศึกษาผลของอัตราการสแกนต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอรีนชันของ กรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl.....	47
3.3.9	การศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาได้.....	47
3.3.9.1	ค่าการทำซ้ำ (Reproducibility).....	47
3.3.9.2	ช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้า (Linear range).....	48
3.3.9.3	ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (Detection limit).....	49
3.3.9.4	อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า (Lifetime).....	49
บทที่ 4	ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	50
4.1	ผลของสารประกอบ Protoporphyrin IX cobalt(III) chloride (Co(ProP)Cl) ที่ตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าต่อการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอรีนชัน.....	50
4.1.1	ผลของสารประกอบ Co(ProP)Cl ที่ตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า กลาสติคาร์บอนด้วยวิธีดูดซับ (Adsorption).....	50
4.1.2	ผลของสารประกอบ Co(ProP)Cl ที่ตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า กลาสติคาร์บอนด้วยวิธีตรึง Co(ProP)Cl ร่วมกับฟิล์ม DDAB.....	58
4.2	ผลของความเข้มข้นของ Co(ProP)Cl ที่ตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสติ คาร์บอนต่อกระแสจำกัดที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอรีนชัน.....	62
4.3	ผลของอัตราส่วนของสารละลายอะซิโตนในโพลาไรต์ต่อน้ำที่มีต่อกระแส จำกัดที่ได้จากปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอรีนชันของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl.....	63
4.4	ผลของอัตราการสแกนต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอรีนชัน ของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl.....	64

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.5 สมบัติของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาได้.....	69
4.5.1 ค่าการทำซ้ำ (Reproducibility).....	69
4.5.2 ช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้า (Linear range).....	70
4.5.3 ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (Detection limit).....	71
4.5.4 อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า (Lifetime).....	72
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	75
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	75
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	76
บรรณานุกรม.....	77



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 มาตรฐานแหล่งน้ำผิวดินซึ่งมีไซท์ทะเล.....	3
2.1 แอควิตีตีในการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีไฮโดรเจนชันโดยสารประกอบ ออร์กาโนเมทัลลิก ชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส	10
2.2 ผลของโลหะที่เป็นอะตอมกลางของสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกต่อ อัตราเร็วของปฏิกิริยารีดักทีฟดีไฮโดรเจนชันของสาร Lindane	11
2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้ากับสัญญาณทางไฟฟ้าที่วัด.....	15
3.1 ความเข้มข้นและปริมาตรของสารตัวอย่างที่ฉีดในการทดลองหา ช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรง.....	48
4.1 เปรียบเทียบศักย์รีดักชันและกระแสรีดักชันที่ได้จาก 0.5 mM 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB ระหว่างขั้วไฟฟ้า Bare-GC กับขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl.....	52
4.2 เปรียบเทียบศักย์รีดักชันและกระแสรีดักชันที่ได้จาก 0.5 mM 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB ระหว่างขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl กับขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB อัตราการสแกนที่ 100 mV s ⁻¹ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl.....	60
4.3 ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl เปรียบกับขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB.....	61
4.4 ค่า Reproducibility ของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl.....	69
4.5 ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ในการตรวจวัด กรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก.....	72

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ส่วนประกอบหลักของกลุ่มกรดพีนอกซีคาร์บอกซิลิก.....	8
2.2 สารกำจัดวัชพืชในกลุ่มกรดพีนอกซีคาร์บอกซิลิก ทั้ง 9 ชนิด.....	9
2.3 โครงสร้างของสารประกอบ Protoporphyrin IX cobalt(III) chloride.....	13
2.4 วงแหวนพอร์ไฟริน.....	13
2.5 การต่อเซลล์เคมีไฟฟ้า (A) ใช้สะพานเกลือเชื่อม (B) ใช้แผ่นรูพรุน (C) ไม่ต้องใช้ รอยต่อของสารละลาย.....	18
2.6 (ก) โวลเทจโปรแกรมของไซคลิกโวลแทมเมตรี (ข) ไซคลิกโวลแทมโมแกรม.....	19
2.7 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงการหาความสูงของพีค.....	20
2.8 โวลแทมโมแกรมของสารละลาย 0.1 M KCl	24
2.9 การจัดเซลล์สำหรับ โวลแทมเมตรี.....	25
2.10 ศักย์ไฟฟ้าที่สามารถให้แก่ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม คาร์บอน และเมอร์คิวรี ในสารละลายต่าง ๆ กัน.....	27
2.11 ผังแสดงการต่อขั้วไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว.....	28
3.1 การจัดตั้งอุปกรณ์การทดลอง.....	39
3.2 การจัดเซลล์โวลแทมเมตรี.....	40
4.1 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 0.5 mM 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ที่อัตราการสแกน 100 mV s ⁻¹ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไทรลิตอน้ำ ที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย.....	51
4.2 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 0.5 mM 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB โดยใช้ขั้วไฟฟ้า Bare-GC ที่อัตราการสแกน 100 mV s ⁻¹ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไทรลิตอน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย.....	51
4.3 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ที่จริงด้วย 10 mM Co(ProP)Cl ทดลองโดยปราศจากสารตัวอย่างที่อัตราการสแกน 100 mV s ⁻¹ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไทรลิตอน้ำที่ อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย.....	53

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.4	
ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 0.0, 0.5, 1.0 และ 2.0 mM 2,4-D โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ที่อัตราการสแกน 100 mV s^{-1} เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไทรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย.....53	
4.5	การเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟคีคลอรีนชันของกรดพีนอกซีคาร์บอกซิลิกทั้ง 4 ชนิด.....56
4.6	โครงสร้างของกรดพีนอกซีคาร์บอกซิลิกทั้ง 4 ชนิด57
4.7	
ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 0.5 mM 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB ที่อัตราการสแกน 100 mV s^{-1} เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไทรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย.....58	
4.8	
ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 0.0, 0.5, 1.0 และ 2.0 mM 2,4-D โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB ที่อัตราการสแกน 100 mV s^{-1} เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไทรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย.....59	
4.9	
ผลของความเข้มข้นของ Co(ProP)Cl ที่ตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า กลาสคาร์บอนต่อกระแสจำกัดที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟคีคลอรีนชันของ $50 \mu\text{M}$ 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB ป้อนศักย์ให้แกขั้วไฟฟ้าที่ -1.15 V เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไทรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ให้อัตราการกววนสารละลายเท่ากับ 2000 rpm.....62	

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.10	
ผลของอัตราส่วนของสารละลายอะซิโตนในไตรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วนต่าง ๆ	
ต่อกระแสจำกัดจากปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอรีนชันของสารตัวอย่าง 50 μM 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ป้อนศักย์	
ให้แก่ขั้วไฟฟ้าที่ -1.15 V เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl โดยมี 0.1 M KCl	
เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ให้อัตราการกวานสารละลายเท่ากับ 2000 rpm.....	
63	
4.11	
ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 0.5 mM 2,4-D โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl	
ที่อัตราการสแกนต่าง ๆ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของ	
อะซิโตนในไตรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl	
เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย.....	
65	
4.12	
ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างกระแสกับรากที่สองของอัตราการสแกน	
ของ 0.5 mM 2,4-D.....	
65	
4.13	
ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 0.5 mM 2,4-DP โดยใช้ขั้วไฟฟ้า	
GC/Co(ProP)Cl ที่อัตราการสแกนต่าง ๆ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl	
ในสารละลายของอะซิโตนในไตรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร	
โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย.....	
66	
4.14	
ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างกระแสกับรากที่สองของอัตราการสแกน	
ของ 0.5 mM 2,4-DP.....	
66	
4.15	
ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 0.5 mM 2,4,5-TP โดยใช้ขั้วไฟฟ้า	
GC/Co(ProP)Cl ที่อัตราการสแกนต่าง ๆ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl	
ในสารละลายของอะซิโตนในไตรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร	
โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย.....	
67	
4.16	
ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างกระแสกับรากที่สองของอัตราการสแกนของ	
0.5 mM 2,4,5-TP.....	
67	
4.17	
ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 0.5 mM 2,4-DB โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl	
ที่อัตราการสแกนต่าง ๆ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของ	
อะซิโตนในไตรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl	

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ส่วนประกอบหลักของกลุ่มกรดพีนอกซีคาร์บอกซิลิก.....	8
2.2 สารกำจัดวัชพืชในกลุ่มกรดพีนอกซีคาร์บอกซิลิก ทั้ง 9 ชนิด.....	9
2.3 โครงสร้างของสารประกอบ Protoporphyrin IX cobalt(III) chloride.....	13
2.4 วงแหวนพอร์ไฟริน.....	13
2.5 การต่อเซลล์เคมีไฟฟ้า (A) ใช้สะพานเกลือเชื่อม (B) ใช้แผ่นรูพรุน (C) ไม่ต้องใช้ รอยต่อของสารละลาย.....	18
2.6 (ก) โวลเทจโปรแกรมของไซคลิกโวลแทมเมทรี (ข) ไซคลิกโวลแทมโมแกรม.....	19
2.7 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงการหาความสูงของพีค.....	20
2.8 โวลแทมโมแกรมของสารละลาย 0.1 M KCl	24
2.9 การจัดเซลล์สำหรับโวลแทมเมทรี.....	25
2.10 ศักย์ไฟฟ้าที่สามารถให้แก่ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม คาร์บอน และเมอร์คิวรี ในสารละลายต่าง ๆ กัน.....	27
2.11 ผังแสดงการต่อขั้วไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว.....	28
3.1 การจัดตั้งอุปกรณ์การทดลอง.....	39
3.2 การจัดเซลล์โวลแทมเมทรี.....	40
4.1 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 0.5 mM 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ที่อัตราการสแกน 100 mV s ⁻¹ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไทรลต์่อน้ำ ที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย.....	51
4.2 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 0.5 mM 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB โดยใช้ขั้วไฟฟ้า Bare-GC ที่อัตราการสแกน 100 mV s ⁻¹ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไทรลต์่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย.....	51
4.3 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ที่จริงด้วย 10 mM Co(ProP)Cl ทดลองโดยปราศจากสารตัวอย่างที่อัตราการสแกน 100 mV s ⁻¹ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไทรลต์่อน้ำที่ อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย.....	53

รายการคำย่อและสัญลักษณ์

2,4,5-TP	กรด 2-(2,4,5-ไตรคลอโรฟีนอกซี)โพรพิโอนิก
2,4-D	กรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซิติก
2,4-DB	กรด 4-(2,4-ไดคลอโรฟีนอกซี)บิวทริก
2,4-DP	กรด 2-(2,4-ไดคลอโรฟีนอกซี)โพรพิโอนิก
A	แอมแปร์
A	พื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (cm^2)
ACN	อะซิโทไนไตรล์
Ag/AgCl	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์
ArX	แอริลเฮไลด์
C	คูอมบี่
C	ความเข้มข้นของสารในสารละลายบัลค์ (mol cm^{-3})
Co	โคบอลต์
Co(ProP)Cl	สารโพรโตพอร์ไฟริน IX โคบอลต์(III) คลอไรด์
CV	ไซคลิกโวลแทมเมตรี
CV	สัมประสิทธิ์ความแปรปรวน
C.E.	ขั้วไฟฟ้าช่วย
D	สัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
DDAB	สารไดโดเดซิลไดเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์
E	ศักย์ไฟฟ้า (V)
E^0	ศักย์ฟอร์มอล (V)
$E_{p,a}$	ตำแหน่งศักย์พีคที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (V)
$E_{p,c}$	ตำแหน่งศักย์พีคที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชัน (V)
F	ค่าคงที่ฟาราเดย์ (96487 C mol^{-1})
GC	ขั้วไฟฟ้ากาสีคาร์บอน
g	กรัม
GC/Co(ProP)Cl	ขั้วไฟฟ้าปรับปรุงที่นำ Co(ProP)Cl มาตรึงบนผิวหน้าด้วยวิธีดูดซับ
GC/Co(ProP)Cl-DDAB	ขั้วไฟฟ้าปรับปรุงที่นำ Co(ProP)Cl มาตรึงบนผิวหน้าร่วมกับฟิล์มของไดโดเดซิลไดเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์

รายการคำย่อและสัญลักษณ์ (ต่อ)

i_{lim}	กระแสจำกัด (A)
i_p	กระแสพีค (A)
$i_{p,a}$	กระแสพีคที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (A)
$I_{p,c}$	กระแสพีคที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชัน (A)
K	เคลวิน
KCl	โพแทสเซียมคลอไรด์
k^0	ค่าคงที่อัตรามาตรฐาน
l	ลิตร
L	ลิแกนค์
M	โมลาร์
mg	มิลลิกรัม
mM	มิลลิโมลาร์
ml	มิลลิลิตร
mol	โมล
$mV s^{-1}$	มิลลิโวลต์ต่อวินาที
n	จำนวนของอิเล็กตรอนในปฏิกิริยา
n_a	จำนวนอิเล็กตรอนในการแลกเปลี่ยนประจุ
Ox	สารออกซิไดซ์
Pt	แพลทินัม
R	ค่าคงที่ของแก๊ส ($8.314 J mol^{-1} K^{-1}$)
Rds	ขั้นกำหนดปฏิกิริยา
Red	สารรีดิวซ์
rpm	อัตราการหมุน (Round min^{-1})
RSD	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์
RX	สารประกอบออร์กาโนเฮไลต์
R.E.	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
s	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
SCE	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมลล์อิ่มตัว
T	อุณหภูมิ (K)

รายการคำย่อและสัญลักษณ์ (ต่อ)

ν	อัตราการสแกน ($V s^{-1}$)
V	โวลต์
W.E.	ขั้วไฟฟ้าใช้งาน
[Ox]	ความเข้มข้นของสารออกซิไดซ์ ($mol l^{-1}$)
[Red]	ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ ($mol l^{-1}$)
α	สัมประสิทธิ์ในการแลกเปลี่ยนประจุ
δ	ความหนาของชั้นการแพร่ (cm)
Γ	ปริมาณฟิล์มเชิงพื้นที่ผิว ($mol cm^{-2}$)
μA	ไมโครแอมแปร์
μM	ไมโครโมลาร์



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและแรงจูงใจในการทำวิจัย

สารประกอบออร์กาโนเฮไลด์ (Organohalides compound) จัดว่าเป็นสารประกอบที่มีการใช้กันอย่างกว้างขวางในหลาย ๆ ด้าน ได้แก่ด้านการเกษตรมีการใช้สารประกอบกลุ่มกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก (Phenoxy-carboxylic acid) เช่น กรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซิติก (2,4-Dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D)), กรด 4-คลอโร-2-เมทิลฟีนอกซีอะซิติก (4-Chloro-2-methylphenoxy acetic acid (MCPA)) และกรด 2,4,5-ไตรคลอโรฟีนอกซีอะซิติก (2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T)) ในการกำจัดวัชพืชมีการใช้สารลินเดน (Lindane) สารไดโคโฟล (Dicofol) และสารคลอร์ดาน (Chlordane) ในการกำจัดแมลง มีการใช้สารเมทิลโบรไมด์ (Methylbromide) ในการรมพืชผลทางการเกษตรหลังการเก็บเกี่ยว มีการใช้สารเพนตะคลอโรไนโตรเบนซีน (Pentachloronitrobenzene) สารเฮกซะคลอโรเบนซีน (Hexachlorobenzene) สารเพนตะคลอโรฟีนอล (Pentachlorophenol) และสารแคปแทน (Captan) ในการกำจัดรา ด้านสาธารณสุขเองก็มีการใช้สารประกอบออร์กาโนเฮไลด์เป็นสารกำจัดแมลงตามบ้านเรือนอีกด้วย (สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา และหน่วยงานอื่น ๆ. 2540) ส่วนด้านอุตสาหกรรม มีการใช้คลอโรมีเทน (Chloromethane) และคลอโรอีเทน (Chloroethane) เป็นตัวทำละลาย

สารประกอบออร์กาโนเฮไลด์บางชนิดที่ใช้ในการเกษตรมีรายงานว่ามีการใช้เพิ่มขึ้นทุกปี สุธรรม สิทธิชัยเกษม (2528) ได้รวบรวมรายงานการใช้สารเคมีในการเกษตรจากหลาย ๆ ประเทศพบว่าประเทศที่มีการใช้สารเคมีปราบศัตรูพืชมากที่สุดคือประเทศสหรัฐอเมริกา โดยใช้สารเคมีปราบศัตรูพืชในปี 1980 เป็นมูลค่าถึง 3,600 ล้านดอลลาร์สหรัฐ หรือประมาณ 30 เปอร์เซ็นต์ ของค่าสารเคมีปราบศัตรูพืชทั้งหมดที่มีการใช้ในปี 1980 ประเทศที่มีการใช้สารเคมีปราบศัตรูพืชเป็นมูลค่ารองลงมาคือ ประเทศญี่ปุ่น ประเทศฝรั่งเศส ประเทศบราซิล ประเทศโซเวียต ประเทศเยอรมัน ตะวันตก ประเทศสหราชอาณาจักร และประเทศอิตาลีตามลำดับ สำหรับประเทศไทยได้ทำการรวบรวมสถิติการนำเข้าผลิตภัณฑ์กำจัดศัตรูพืชโดยฝ่ายวัตถุมีพิษ กองควบคุมพืชและวัสดุการเกษตร กรมวิชาการเกษตร (จิราพร ศรีพลากิจ. 2540) พบว่ามีปริมาณเพิ่มขึ้นทุกปี โดยในปี 2536 นำเข้า 29,696 ตัน ปี 2537 นำเข้า 32,274 ตัน และปี 2538 นำเข้า 38,754 ตัน

สาเหตุที่ทำให้การใช้สารเคมีปราบศัตรูพืชของโลกรวมทั้งประเทศไทยเพิ่มขึ้นเนื่องจากสาเหตุ 3 ประการคือ 1. ความต้องการอาหารยังคงเพิ่มขึ้นตลอดเวลา เนื่องจากการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของประชากรโลก 2. ประชากรบางส่วนของโลกโดยเฉพาะในประเทศด้อยพัฒนากำลังขาด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แคลนอาหารอย่างรุนแรง และ 3. เชื่อว่าผลผลิตทางการเกษตรจะลดลง ถ้าหากมีการใช้ยาปราบศัตรูพืชน้อยลงกว่าที่มีการใช้ในปัจจุบัน

แม้ว่าสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์จะนิยมใช้กันมากดังได้กล่าวไปแล้ว แต่ข้อเสียที่เกิดจากสารประกอบดังกล่าวมีทั้งทางตรงและทางอ้อม (Apra *et. al.* 2002) โดยทางตรงอาจเกิดอันตรายต่อผู้ใช้โดยการสัมผัส การสูดดม และการกินทางปาก ส่วนผลกระทบที่เกิดทางอ้อมจะเกิดจากการปนเปื้อนของสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์เหล่านี้ในแหล่งน้ำ เช่น ทำให้เกิดผลกระทบต่อชีวิตของสัตว์น้ำอันเกิดจากสัตว์น้ำได้รับสารเคมีมากจนทำให้สัตว์น้ำตาย และผลกระทบต่อความเป็นอยู่ของสัตว์น้ำเนื่องจากการที่สัตว์น้ำได้รับสารเคมีปริมาณน้อยจนไม่ทำให้สัตว์น้ำตายแต่เป็นอันตรายต่ออวัยวะและระบบต่าง ๆ ของร่างกาย และต่อความเป็นอยู่ตลอดช่วงชีวิตของสัตว์น้ำ เช่น การอพยพย้ายถิ่น พฤติกรรม การพัฒนาการของร่างกาย การเจริญเติบโต ขบวนการทางสรีรวิทยา และพันธุกรรม นอกจากนี้สารประกอบออร์กาโนเฮไลด์ยังทำให้เกิดผลกระทบด้านนิเวศวิทยา คือ ก่อให้เกิดผลกระทบต่อส่วนประกอบพลังงานของระบบนิเวศแหล่งน้ำด้วย นั่นคือเกิดการเปลี่ยนแปลงการเคลื่อนย้ายของแร่ธาตุ อาหารและพลังงาน

ในปัจจุบันได้มีการตรวจสอบการตกค้างและระยะเวลาการสลายตัวของยาปราบศัตรูพืชพบว่ายาปราบศัตรูพืชในกลุ่มของออร์กาโนเฮไลด์บางชนิดมีการตกค้างในสิ่งแวดล้อมและมีระยะเวลาการสลายตัวนาน ดังนั้นจึงทำให้มีการห้ามนำเข้าสารเคมีที่ใช้ในการเกษตรของกลุ่มออร์กาโนเฮไลด์ดังกล่าว แต่ก็มียางานว่าพบการเกิดพิษของสารต้องห้ามใช้ต่อคน ทั้ง ๆ ที่สารดังกล่าวถูกห้ามนำเข้าแล้ว ทั้งนี้อาจเป็นเพราะสารดังกล่าวยังเป็นที่นิยมใช้กันมากจึงมีการลักลอบนำเข้าและจำหน่ายอยู่เสมอ นอกจากนี้ยังเกิดจากตัวสารเคมีเองที่มีการย่อยสลายได้ช้าทำให้สารประกอบออร์กาโนเฮไลด์มีการปนเปื้อนในแหล่งน้ำตามธรรมชาติ ในปัจจุบันได้มีการกำหนดมาตรฐานแหล่งน้ำผิวดินซึ่งมีใช้ทะเลดังตารางที่ 1.1 (คณะกรรมการจัดทำคู่มือวิเคราะห์น้ำเสีย. 2540 ; สุขุมาศ พนิชศักดิ์พัฒนา. 2540)

ในประเทศไทยได้มีการตรวจหาสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์ที่ปนเปื้อนในน้ำธรรมชาติดังกล่าวอย่างต่อเนื่องเพื่อเป็นการเตือนถึงภัยอันตรายจากสารกลุ่มนี้ แต่การตรวจวัดนั้นกระทำยากค่อนข้างยากเนื่องจากสารประกอบชนิดนี้มีความเสถียรในธรรมชาติและมีปริมาณต่ำมาก วิธีที่เป็นมาตรฐานเช่นวิธีแก๊สโครมาโทกราฟีโดยใช้อิเล็กทรอนิกส์เป็นเครื่องตรวจวัดยังมีราคาเครื่องที่แพง ต้องใช้สารกัมมันตรังสีเป็นองค์ประกอบในเครื่องตรวจวัดและบุคลากรที่ฝึกฝนมาอย่างดี นอกจากนี้ยังมีขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ยุ่งยาก เสียเวลา และราคาของการวิเคราะห์สูง

ตารางที่ 1.1 มาตรฐานแหล่งน้ำผิวดินซึ่งมิใช่ทะเล

พารามิเตอร์	ค่าสูงสุดที่ยอมให้มีในแหล่งน้ำประเภทที่ 2 ประเภทที่ 3 และประเภทที่ 4 (µg/l)
1. สารเคมีกำจัดศัตรูพืชรวม	1000
2. DDT	0.02
3. BHC	0.1
4. Dieldrin	0.1
5. Aldrin	0.2
6. Endrin	ต้องตรวจไม่พบ
7. Methoxychlor	100
8. Lindane	4
9. 2,4-D	100
10. 2,4,5-T	10

จากการศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟดีเฮโลจิเนชัน (Reductive dehalogenation) เบื้องต้นพบว่าสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ โดยต้องใช้อิเล็กตรอนจำนวน 2 อิเล็กตรอนต่อหนึ่งโมเลกุลของสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์ และพบว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยารีดักทีฟดีเฮโลจิเนชันเกิดช้า ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเติมตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ในการวิจัยที่ผ่านมามีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไป เช่นเอนไซม์บางชนิดสามารถเร่งสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์ให้เกิดปฏิกิริยารีดักทีฟดีเฮโลจิเนชันได้ แต่พบว่าเอนไซม์ต้องใช้เวลาในการเร่งปฏิกิริยานานจึงไม่สามารถใช้เอนไซม์ในการวิจัยนี้ได้ การใช้ตัวเร่งที่เป็นสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกจึงเป็นตัวเลือกที่ดีกว่าเอนไซม์ ปัจจัยที่มีผลต่อการเลือกใช้สารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าต้องมีอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาสูง สารมัธยันตร์ที่เกิดขึ้นต้องมีความเสถียรซึ่งขึ้นกับธรรมชาติของสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกเอง จากการวิจัยที่ผ่านมายังพบอีกว่าการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบโลหะพอร์ไฟริน (Metal porphyrins) ที่มีต่อสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์ พบว่าสารประกอบโลหะพอร์ไฟรินสามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟดีเฮโลจิเนชันได้ดี

ดังนั้นในการวิจัยนี้จึงมีความเป็นไปได้ที่จะพัฒนาวิธีการวิเคราะห์หาสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า โดยการนำสารประกอบ โปรโตพอร์ไฟริน IX โคบอลต์(III) คลอไรด์ (Protoporphyrin IX cobalt(III) Chloride ; (Co(ProP)Cl) มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากสารประกอบชนิดนี้มีแอกติวิตีต่อสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์สูง ส่วนสารประกอบออร์กาโน

เฮไลต์ที่ใช้เป็นสารตัวอย่างในการวิเคราะห์คือสารกำจัดวัชพืชกลุ่มกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกเพราะสารประกอบกลุ่มนี้มีแนวโน้มของการใช้เพิ่มขึ้นในขณะที่สารประกอบออร์กาโนเฮไลต์ที่ใช้ในการเกษตรกลุ่มอื่น ๆ มีแนวโน้มของการใช้ลดลง ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาได้จะทำให้เวลาของการวิเคราะห์สั้นลง ราคาของการวิเคราะห์ถูก และขั้นตอนของการวิเคราะห์ไม่ซับซ้อน

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. นำสารประกอบ โพรโตพอร์ไฟริน IX โคบอลต์(III) คลอไรด์มาตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเพื่อทดสอบกับสารประกอบกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก
2. ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารประกอบ โพรโตพอร์ไฟริน IX โคบอลต์(III) คลอไรด์ และผลของอัตราส่วนของสารละลายระหว่างอะซิโตน ไทรลต์ต่อน้ำที่อัตราส่วนต่าง ๆ ต่อการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอรีเนชันของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก
3. ศึกษาประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาได้ในด้านของการทำซ้ำ ช่วงที่เป็นเส้นตรง อายุการใช้งาน และขีดจำกัดในการตรวจวัด

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ตรึงสารประกอบ โพรโตพอร์ไฟริน IX โคบอลต์(III) คลอไรด์บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีดูดซับ (Adsorption) และวิธีอยู่ในฟิล์มของไดโดเดซิลไดเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Didodecyldimethylammonium bromide ; DDAB) แล้วทำการคัดเลือกวิธีตรึงที่ให้กระแสรีดักชันได้สูงสุดด้วยเทคนิคไซคลิก โวลแทมเมทรี
2. ศึกษาตัวแปรที่มีต่อกระแสจำกัด
 1. ศึกษาผลของความเข้มข้นคะตะลิสต์ต่อการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอรีเนชันโดยนำสารประกอบ โพรโตพอร์ไฟริน IX โคบอลต์(III) คลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ มาตรึงด้วยวิธีดูดซับ แล้วทดสอบกับกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก คัดเลือกความเข้มข้นของ โพรโตพอร์ไฟริน IX โคบอลต์(III) คลอไรด์ที่ให้กระแสจำกัดสูงสุด โดยใช้เทคนิคแอมเปอโรเมทรี
 2. ศึกษาผลของสารละลายโดยนำขั้วไฟฟ้าที่ตรึงด้วยสารประกอบ โพรโตพอร์ไฟริน IX โคบอลต์(III) คลอไรด์ ไปทดสอบกับกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก ในสารละลายของอัตราส่วนของอะซิโตน ไทรลต์ต่อน้ำที่อัตราส่วนต่าง ๆ หลังจากนั้นคัดเลือกสารละลายที่ให้กระแสจำกัดสูงสุด โดยใช้เทคนิคแอมเปอโรเมทรี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ศึกษาผลของอัตราการสแกน

ผลของอัตราการสแกนต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟคัลลอรินเนชันของกรดพีนอกซีคาร์บอกซิลิกทั้ง 4 ชนิด ทำโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่มีสารประกอบโพรโตพอร์ไฟริน IX โคบอลต์(III) คลอไรด์เรียงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีดูดซับ และใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีโดยให้อัตราการสแกนต่าง ๆ กัน โดยทุกครั้ง que เปลี่ยนอัตราการสแกนต่าง ๆ ต้องตรึงขั้วไฟฟ้าใหม่

4. ศึกษาประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้า

1. ค่าการทำซ้ำ ศึกษาโดยนำขั้วไฟฟ้าที่ตรึงด้วย โพรโตพอร์ไฟริน IX โคบอลต์(III) คลอไรด์ มาทดสอบกับกรดพีนอกซีคาร์บอกซิลิก ทดสอบอีก 20 ครั้ง โดยทุกครั้งต้องตรึงขั้วไฟฟ้าใหม่ แล้วนำกระแสที่ได้มาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์

2. ศึกษาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรง โดยนำขั้วไฟฟ้าที่ตรึงโพรโตพอร์ไฟริน IX โคบอลต์(III) คลอไรด์ มาทดสอบกับกรดพีนอกซีคาร์บอกซิลิกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ แล้วนำค่ากระแสจำกัดที่ได้เขียนกราฟหาช่วงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรง

3. ศึกษาค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด โดยนำขั้วไฟฟ้าที่ตรึงด้วยโพรโตพอร์ไฟริน IX โคบอลต์(III) คลอไรด์ มาทดสอบกับกรดพีนอกซีคาร์บอกซิลิกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ หลังจากนั้นนำขั้วไฟฟ้าไปทดสอบกับสารละลายปราศจากกรดพีนอกซีคาร์บอกซิลิก แล้วนำค่ากระแสที่ได้ไปคำนวณหาขีดจำกัดในการตรวจวัด

4. ศึกษาอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า โดยนำขั้วไฟฟ้าที่ตรึงด้วยโพรโตพอร์ไฟริน IX โคบอลต์(III) คลอไรด์ มาทดสอบกับกรดพีนอกซีคาร์บอกซิลิกที่ความเข้มข้นคงที่ หลังจากนั้นนำขั้วไฟฟ้าไปเก็บไว้ แล้วนำขั้วไฟฟ้ามาทดสอบใหม่จนกว่าค่าสัญญาณที่ได้จะลดลงครึ่งหนึ่ง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

นำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาได้ไปใช้ตรวจวัดสารประกอบกลุ่มกรดพีนอกซีคาร์บอกซิลิกในสารละลาย

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การจำแนกกลุ่มและการปนเปื้อนในแหล่งน้ำของสารเคมีที่ใช้ในการกำจัดวัชพืช

การนำสารเคมีมาใช้เพื่อกำจัดวัชพืชได้เริ่มครั้งแรก (พรชัย เหลืองอากาศ. 2531) โดยการทดลองค้นคว้าในปี ค.ศ. 1850 ซึ่งในระบายนั้นเอาสารมาทดลองใช้คือ (Iron sulfate) และ กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid) โดยทดลองเพื่อกำจัดวัชพืชในพื้นที่ขนาดเล็ก ๆ ต่อมาในปี ค.ศ. 1895 ได้มีการนำเอาสารจูนตี (Copper sulfate) และปุ๋ยบางชนิดมาทดลองปราบวัชพืชในไร่นาโดยชาวนาฝรั่งเศสชื่อ Bonnet ปรากฏว่าได้ผลดีจึงได้มีการนำมาใช้ในประเทอังกฤษในการปราบวัชพืชบางชนิด เช่น *Simapsi arvensis* และ *Raphanus raphanistrum* ส่วนในประเทศเยอรมัน Schultz ได้นำสารเหล็กซัลเฟตมาทดลองใช้ กำจัดวัชพืชในแปลงปลูกธัญพืชชนิดต่าง ๆ การใช้เหล็กซัลเฟตในระบายนนี้มีข้อเสียคือต้องใช้ในอัตราค่อนข้างสูง ดังนั้นจึงไม่ได้รับความนิยมจากกสิกร

ในราวปี 1941 ได้เริ่มมีการค้นคิดสารกำจัดวัชพืชประเภทอินทรีย์สาร (Organic herbicides) มาใช้เป็นครั้งแรก โดยได้มีการสังเคราะห์สาร 2,4-D และ MCPA มาใช้ พบว่ามีประสิทธิภาพในการควบคุมวัชพืชชนิดต่าง ๆ ได้ดีกว่าพวกอนินทรีย์สารที่เคยใช้กันมา ข้อดีของสารกำจัดวัชพืชทั้ง 2 ชนิดนี้ก็คือมีประสิทธิภาพที่ดีแม้ใช้ในอัตราต่ำ ๆ หลังจากที่นำสารกำจัดวัชพืชพวกอินทรีย์สารทั้ง 2 ชนิดมาใช้ก็มีการพัฒนาเกี่ยวกับสารกำจัดวัชพืชอื่น ๆ เรื่อยมา ปัจจุบันมีการผลิตสารกำจัดวัชพืชขึ้นมากมายหลายชนิด ซึ่งในจำนวนนี้มีประมาณ 95% ของสารกำจัดวัชพืชที่ใช้อยู่เป็นกลุ่มออร์กาโนเฮไลด์ (Organohalides)

สารกำจัดวัชพืชที่มีอยู่ในปัจจุบันมีมากมายหลายร้อยชนิด และที่จำหน่ายในท้องตลาดนั้นมีกว่า 1,000 ชนิด ทั้งนี้เนื่องจากมีบริษัทผู้ผลิตหลายบริษัทได้นำเอาเอกสารกำจัดวัชพืชชนิดเดียวกันไปปรุงแต่งคุณสมบัติ ประสิทธิภาพการใช้และสภาพที่แตกต่างกันออกไป แล้วใช้ชื่อทางการค้าชนิดต่าง ๆ ดังนั้นเพื่อความสะดวกในการเลือกใช้ การให้คำแนะนำ ตลอดจนการที่จะตัดแปลงการใช้จึงมีการจำแนกสารกำจัดวัชพืชออกเป็นกลุ่มหรือหมวดหมู่โดยอาศัยหลักการต่าง ๆ คือ การจำแนกตามชนิดของวัชพืชที่ถูกควบคุม การจำแนกตามลักษณะการทำลาย การจำแนกตามช่วงเวลาการใช้ การจำแนกตามขอบเขตของการกำจัด และการจำแนกโดยอาศัยองค์ประกอบสำคัญทางเคมี ในที่นี้จะกล่าวถึงการจำแนกโดยอาศัยองค์ประกอบสำคัญทางเคมี

2.1.1 การจำแนกโดยอาศัยโครงสร้างทางเคมี

การแบ่งตามวิธีการนี้เป็นการจำแนกโดยอาศัยองค์ประกอบ หรือโครงสร้างที่สำคัญทางเคมีของสารกำจัดวัชพืชแต่ละชนิดเป็นหลัก สารกำจัดวัชพืชที่ถูกจัดอยู่ในหมวดหมู่เดียวกันจะมีโครงสร้างหลักทางเคมีใกล้เคียงกัน โดยอาจมีเพียงอะตอมหรือโมเลกุลที่มาต่อกับโครงสร้างทางเคมีเดิมที่แตกต่างกันไป การจำแนกโดยอาศัยโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของสารกำจัดวัชพืชนี้มีการจัดได้หลายแบบ โดยทั่วไปมักแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ ๆ คือพวกที่เป็นอินทรีย์สารและพวกที่เป็นอนินทรีย์สาร ซึ่งทั้ง 2 กลุ่มสามารถแบ่งย่อยเป็นกลุ่มต่าง ๆ ลงไปอีก

2.1.1.1 สารกำจัดวัชพืชประเภทอนินทรีย์สาร (Inorganic herbicides)

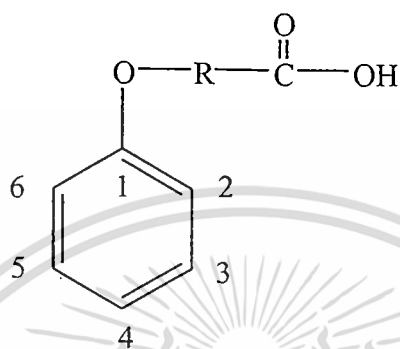
สารกำจัดวัชพืชประเภทอนินทรีย์สารเป็นสารกำจัดวัชพืชกลุ่มแรก ๆ ที่ผลิตขึ้นมาใช้ในการควบคุมวัชพืช สารกำจัดวัชพืชในกลุ่มนี้ส่วนใหญ่เป็นพวกที่ไม่เลือกทำลาย โดยมากต้องใช้อัตราสูงจึงจะสามารถทำลายวัชพืชได้ องค์ประกอบของสารกำจัดวัชพืชประเภทนี้ไม่มีอะตอมของธาตุคาร์บอนอยู่ในโครงสร้างของโมเลกุล ตัวอย่างสารกำจัดวัชพืชประเภทนี้ได้แก่ Ammonium sulfamate, Ammonium sulfate, Ammonium thiocyanate, Sodium chlorate, Sodium metaborate, Sodium tetraborate, Sodium arsenate, Sodium arsenite, Sodium nitrate, Sulfuric acid, Copper sulfate, Calcium cyanide

2.1.1.2 สารกำจัดวัชพืชประเภทอินทรีย์สาร (Organic herbicides)

สารกำจัดวัชพืชในกลุ่มนี้องค์ประกอบที่สำคัญในโครงสร้างโมเลกุลคือ มีอะตอมของธาตุคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักตั้งแต่ 1 อะตอมขึ้นไป เป็นสารกำจัดวัชพืชที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง ซึ่งนอกจากจะมีคุณสมบัติที่ดีคือ มีประสิทธิภาพในการควบคุมวัชพืชได้ดี ถึงแม้จะใช้อัตราต่ำก็ตาม สารกำจัดวัชพืชพวกนี้โดยมากมักมีระดับความเป็นพิษต่อมนุษย์ต่ำกว่าพวกอนินทรีย์สาร จากการที่อะตอมของธาตุคาร์บอนจับกันเป็นลักษณะต่าง ๆ ตั้งแต่สารอะตอมเดี่ยวจนกระทั่งมีการจับกันเป็นโมเลกุลรูปต่าง ๆ เช่นรูปลูกโซ่ (Chain) หรือเป็นวง (Ring) จึงทำให้เกิดกลุ่มของสารกำจัดวัชพืชหลายกลุ่มได้แก่ Aliphaticcarboxylic acid, Phenol, Phenoxy-carboxylic acid, Diphenoxycarboxylic acid, Phenylacetic acid, Benzoic acid, Phthalic acid, Benzotrile, Dinitroaniline, Diamino-S-triazine, Urea, Carbamate, Phenylcarbamate, Thiocarbamate, Dithiocarbamate, Acid amides, Diphenyl ether, Uracil, Methanearsonate และ Unclassified organic herbicides ในที่นี้จะขอกล่าวถึงเฉพาะกลุ่มกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก (Phenoxy-carboxylic acid) ที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้เท่านั้น

กรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก (Phenoxy-carboxylic acid)

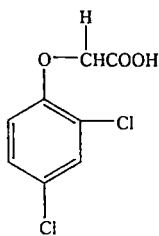
สารกำจัดวัชพืชในกลุ่มนี้ประกอบด้วย Benzene ring ต่อกับอะตอมของธาตุออกซิเจนและ Carboxyl group ซึ่งในช่วงต่อระหว่างออกซิเจนและ Carboxyl group นี้ อาจมีจำนวนของคาร์บอนมาแทนที่แตกต่างกันไป ดังรูปที่ 2.1 สำหรับ Benzene Ring นั้นก็อาจมีอะตอมหรือโมเลกุลชนิดต่าง ๆ มาจับที่คาร์บอนใน Ring



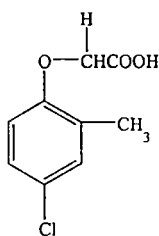
รูปที่ 2.1 ส่วนประกอบหลักของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก (R = หมู่ C_nH_{2n} โดย $n = 1, 2$ และ 3 ตัวเลข 1,2,3,4,5 และ 6 = ตำแหน่งของหมู่แทนที่)

การจับกันกับธาตุคาร์บอนในตำแหน่งต่าง ๆ ของ Benzene ring โดยธาตุหรือโมเลกุลชนิดต่าง ๆ และหมู่ R ต่างชนิดกันทำให้เกิดสารกำจัดวัชพืชในกลุ่มนี้ได้แก่ 2,4-D, MCPA, 2,4,5-T, 2,4-DP, MCPP, 2,4,5-TP, 2,4-DB, MCPB และ 2,4,5-TB ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งธาตุและหมู่ที่มาแทนที่ไฮโดรเจนบน Benzene ring จะเป็นคลอรีน (Chlorine) และหมู่เมทิล (Methyl group) ตามลำดับ

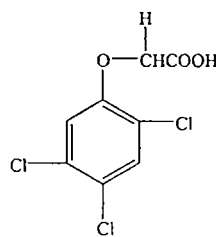
สารประกอบในกลุ่มนี้ส่วนใหญ่มักนำมาใช้ในการควบคุมวัชพืชทั้งประเภทที่มีอายุหลายปีและพวกฤดูเดียว โดยเฉพาะวัชพืชประเภทใบกว้าง (Broadleaf weeds) โมเลกุลของสารกำจัดวัชพืชจะเข้าทำลายวัชพืชทางส่วนของใบและราก แล้วมีการเคลื่อนย้ายโดยผ่านกระบวนการคายน้ำ (Transpiration) และการสังเคราะห์แสง (Photosynthesis) สารกำจัดวัชพืชในกลุ่มนี้อาจอยู่ในรูปของเกลือ เอสเทอร์ หรือกรด ซึ่งจะมีความแตกต่างกันในด้านการเข้าทำลายวัชพืชและการละลายน้ำ โดยทั่วไปสารกำจัดวัชพืชในกลุ่มนี้จะถูกทำให้สลายตัวได้ง่ายโดยจุลินทรีย์ในดิน กรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกมีความเป็นพิษต่อมนุษย์ และสัตว์ค่อนข้างต่ำหากใช้ในอัตราปกติแต่ก็มีสารกำจัดวัชพืชในกลุ่มนี้บางชนิดที่มีความเป็นพิษต่อมนุษย์ค่อนข้างสูงเช่น สาร 2,4,5-T



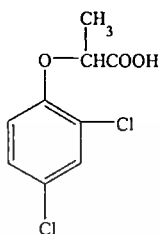
2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)



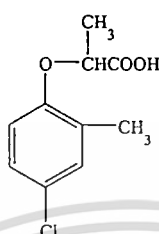
4-chloro-2-Methylphenoxyacetic acid (MCPA)



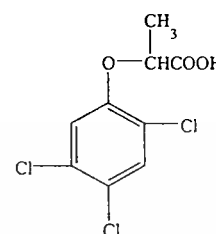
2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T)



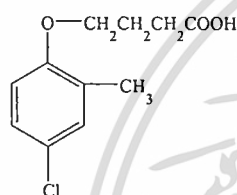
2-(2,4-Dichlorophenoxy)propionic acid (2,4-DP)



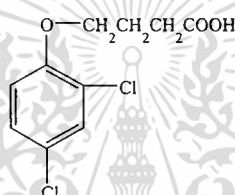
2-(4-Chloro-2-methylphenoxy)propionic acid (MCPBP)



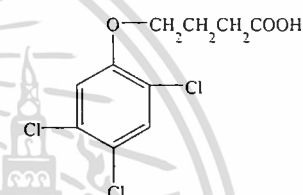
2-(2,4,5-Trichlorophenoxy)propionic acid (2,4,5-TP)



4-(4-Chloro-2-methylphenoxy)butyric acid (MCPB)



4-(2,4-Dichlorophenoxy)butyric acid (2,4-DB)



4-(2,4,5-Trichlorophenoxy)butyric acid (2,4,5-TB)

รูปที่ 2.2 สารกำจัดวัชพืชในกลุ่มกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกทั้ง 9 ชนิด (Matolesy et. al. 1988)

2.1.2 การปนเปื้อนของสารกำจัดวัชพืชในแหล่งน้ำ

สารกำจัดวัชพืชที่ลงสู่แหล่งน้ำจะปนเปื้อนอยู่ในส่วนประกอบต่าง ๆ ของแหล่งน้ำ คือ

1. น้ำ ปกติการปนเปื้อนของสารกำจัดวัชพืชในน้ำจะมีระดับความเข้มข้นต่ำ และสารกำจัดวัชพืชที่ตกค้างส่วนใหญ่จะเกาะจับอยู่กับสารอนุภาคเล็ก ๆ ที่แขวนลอยอยู่ในน้ำ ดังนั้นการวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารกำจัดวัชพืชในน้ำจึงควรวิเคราะห์ในน้ำตัวอย่างที่ยังไม่ได้กรอง

2. โคลนเลนและดินตะกอน สารกำจัดวัชพืชที่ตกค้างในน้ำส่วนใหญ่ ถูกดูดซึมหรือเกาะจับกับสารอนุภาคที่แขวนลอยในน้ำและจมลงสู่พื้นท้องน้ำ ดังนั้นสารกำจัดวัชพืชที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำส่วนใหญ่จึงตกค้างอยู่ในดินตะกอนหรือโคลนเลนในบริเวณพื้นท้องน้ำ สารตกค้างในดินตะกอนจะสลายตัวเป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง (Degradation) โดยจุลินทรีย์ที่อาศัยอยู่ในบริเวณนั้น ๆ

3. พืชและสัตว์น้ำ สารกำจัดวัชพืชที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำส่วนหนึ่งจะเข้าสู่ร่างกายของสิ่งมีชีวิตในน้ำ และบางส่วนจะตกค้างอยู่ในร่างกายของสิ่งมีชีวิตเหล่านั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 การเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีไฮโดรโลจินเนชันของสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกต่อสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์

การเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีไฮโดรโลจินเนชันของสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกต่อสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์โดยใช้สารลิנדเคนเป็นตัวอย่าง แสดงในรูปของแอกติวิตี (Activity) ได้ผลดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แอกติวิตีในการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีไฮโดรโลจินเนชัน โดยสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส (Marks *et. al.* 1989)

Organometallic compounds	Activity (nmole of lindane dehalogenated $\cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ of organometallic compounds)
Bacteriochlorophyll <i>a</i> (dark)	0
Chlorophyll <i>a</i> (dark)	0
Chlorophyll <i>b</i> (dark)	0
Bacteriochlorophyll <i>a</i> (light)	0
Chlorophyll <i>a</i> (light)	0.1
Chlorophyll <i>b</i> (light)	0
Hemocyanin	0
Cytochrome <i>c</i>	0
Hemoglobin	10
Hemin	380
Hematin	710
Hematoporphyrin	0
Uroporphyrin	0
Coproporphyrin	0
Protoporphyrin	0
Porphybilinogen	0
Cyanocobalamin	800
Adenosylcobalamin	750
Cobinamide dicyanide	6,750
Cobinamide	6,825

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

Organometallic compounds	Activity (nmole of lindane dehalogenated $\cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ of organometallic compounds)
Cobalt phthalocyanine	560
Copper phthalocyanine	0
Cobalt protoporphyrin	1,300
Zinc protoporphyrin	0

จากตารางที่ 2.1 จะเห็นว่าสารประกอบที่ไม่มีโลหะเป็นส่วนอะตอมกลาง ได้แก่ไซโทโครม ซี (Cytochrome c), ฮีมาโทพอร์ไฟริน (Hematoporphyrin), ยูโรพอร์ไฟริน (Uroporphyrin), โคโปรพอร์ไฟริน (Coproporphyrin), โปรโทพอร์ไฟริน (Protoporphyrin) และ พอร์ไฟบิลิโนเจน (Porphobilinogen) ไม่สามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟดีไฮโดรจีเนชัน ส่วนสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกที่มีโลหะเป็นอะตอมกลางได้แก่ ฮีโมโกลบิน (Hemoglobin), เฮมิน (Hemin), เฮมาติน (Hematin), ไซยาโนโคบาลามิน (Cyanocobalamin), อะดีโนซิลโคบาลามิน (Adenosylcobalamin), โคบินาไมด์ ไดไซยาไนด์ (Cobinamide dicyanide), โคบินาไมด์ (Cobinamide), โคบอลต์ พทาโรไซยานีน (Cobalt phthalocyanine) และ โคบอลต์ โปรโทพอร์ไฟริน (Cobalt protoporphyrin) สามารถเร่งให้เกิดปฏิกิริยารีดักทีฟดีไฮโดรจีเนชันได้ดี ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวของสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกต่อสารลินเดนต้องเกิดผ่านโลหะที่อยู่อะตอมกลางของสารประกอบนั้น อัตราของการเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟดีไฮโดรจีเนชันของโลหะที่เป็นอะตอมกลางของสารประกอบพอร์ไฟรินต่อลินเดนสรุปได้ในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ผลของโลหะที่เป็นอะตอมกลางของสารประกอบพอร์ไฟรินต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยารีดักทีฟดีไฮโดรจีเนชันของสารลินเดน (Marks *et. al.* 1989)

Preincubation metal ion	Rate of lindane removal with (nmoles of lindane removed $\cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ of porphyrin)			
	Protoporphyrin (pH 5.5)	Uroporphyrin (pH 9.0)	Coproporphyrin (pH 9.0)	Hematoporphyrin (pH 9.0)
None	0	0	0	0
Calcium(II)	0	0	0	0
Cobalt(II)	320	160	280	350

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 (ต่อ)

Preincubation Metal Ion	Rate of lindane removal with (nmoles of lindane removed \cdot min ⁻¹ \cdot mg ⁻¹ of porphyrin)			
	Protoporphyrin (pH 5.5)	Uroporphyrin (pH 9.0)	Coproporphyrin (pH 9.0)	Hematoporphyrin (pH 9.0)
Copper(II)	0	0	0	0
Iron(II)	240	56	110	250
Iron(III)	250	110	0	280
Magnesium(II)	350	140	300	350
Manganese(II)	0	0	0	0
Molybdenum(III)	260	120	240	250
Nickel(II)	220	130	210	200
Vanadium(V)	20	24	16	30
Zinc(II)	0	0	0	0

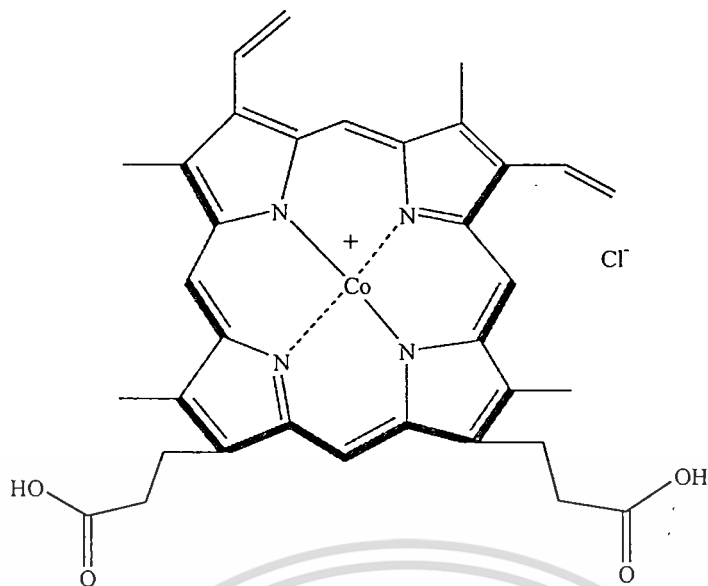
จากตารางที่ 2.2 ทำให้เห็นว่าโลหะของสารประกอบพอร์ไฟริน เป็นตัวควบคุมกลไกในการเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟดีไฮโดรจีเนชัน โลหะที่ให้อัตราได้ดีที่สุดคือ แมกนีเซียม(II) (Magnesium (II)) และ โคบอลต์(II) (Cobalt(II)) ส่วนโลหะที่ไม่ให้อัตราเร่งคือ แคลเซียม(II) (Calcium(II)), ทองแดง(II) (Copper(II)), แมงกานีส(II) (Manganese(II)) และ สังกะสี(II) (Zinc(II))

สารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกที่น่าสนใจในการวิจัยครั้งนี้คือสารประกอบที่มีวงแหวนพอร์ไฟรินและธาตุโคบอลต์เป็นอะตอมกลาง ซึ่งสารประกอบดังกล่าวคือสารประกอบ Protoporphyrin IX cobalt(III) chloride เนื่องจากสารประกอบชนิดนี้สามารถนำมาตรึงที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ง่ายและสามารถเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีไฮโดรจีเนชันได้ดี

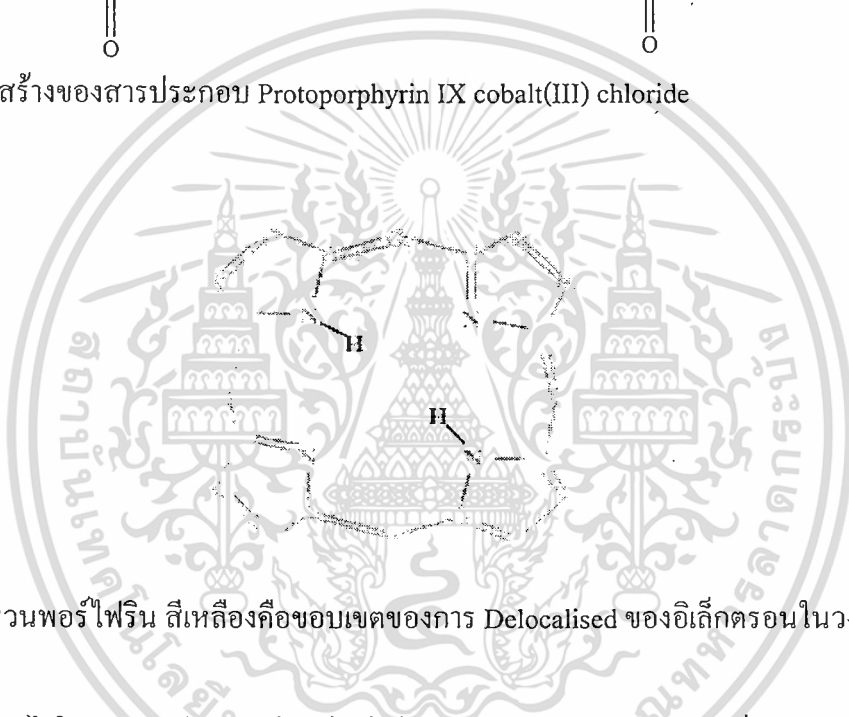
2.2.1 Protoporphyrin IX cobalt(III) chloride (Co(ProP)Cl)

สารประกอบ Protoporphyrin IX cobalt(III) chloride เป็นสารประกอบที่ประกอบด้วยธาตุโคบอลต์และวงแหวนพอร์ไฟริน (Porphyrin ring) ดังรูปที่ 2.3 ซึ่งวงแหวนจะประกอบด้วยไพโรล (Pyrrole) 4 โมเลกุลต่อกันเป็นวงด้วย Methine bridge (Biesaga *et al.* 2000) ดังรูปที่ 2.4 พันธะที่ต่อแต่ละโมเลกุลของไพโรลเข้าด้วยกันเป็นพันธะคู่แบบคอนจูเกต (Conjugated double bond) จึงทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนย้ายได้รอบวงแหวนพอร์ไฟริน (Laureate and Chancellor. 2000)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของสารประกอบ Protoporphyrin IX cobalt(III) chloride



รูปที่ 2.4 วงแหวนพอร์ไฟริน สีเหลืองคือขอบเขตของการ Delocalised ของอิเล็กตรอนในวงแหวน

2.2.2 กลไกในการเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟดีไฮโดรเจนชันของสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิก

โลหะตรงกลางโมเลกุลของสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกมีด้วยกันหลายชนิด เช่น นิกเกิล, เหล็กและโคบอลต์ ส่วนลิแกนด์ของสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกได้แก่ พอร์ไฟริน, คอร์รินและพทาโรไซยานิน สารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกเหล่านี้สามารถเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีไฮโดรเจนชันของสารประกอบออร์กาโนคลอรีนได้โดยเกิดผ่านโลหะตรงกลางโมเลกุล

สารประกอบออร์กาโนคลอรีนเป็นสารประกอบชนิดหนึ่งในกลุ่มของสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์ กลุ่มของสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์ยังแบ่งย่อยได้อีกเช่นสารประกอบกลุ่มอัลคิลเฮไลด์ (Alkyl halides) และแอริลเฮไลด์ (Aryl halides) ซึ่งสารประกอบเหล่านี้เป็นสารประกอบที่มีธาตุในหมู่เฮโลเจนเป็นส่วนสำคัญ เนื่องจากธาตุในหมู่เฮโลเจนเป็นธาตุที่มีสภาพไฟฟ้าลบ (Electronegativity) มีสัมพรรคภาพของอิเล็กตรอน (Electron affinity) สูง และพันธะระหว่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เฮไลเจนกับคาร์บอนเป็นอิเล็กโทรฟิลิก (Electrophilic) ดังนั้นจึงเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟดีไฮโดรเจนชันได้ดี โดยมีอิเล็กตรอนเข้ามาเกี่ยวข้องในปฏิกิริยา 2 อิเล็กตรอน และน้ำ 1 โมเลกุล

ในการวิจัยครั้งนี้สนใจที่จะศึกษาสารประกอบในกลุ่มกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกที่มีธาตุคลอรีนเป็นส่วนประกอบ ซึ่งสารประกอบกลุ่มกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกจัดเป็นออร์กาโนเฮไลด์ชนิดหนึ่ง ดังนั้นปฏิกิริยารีดักทีฟดีไฮโดรเจนชันที่เกิดขึ้น แสดงดังปฏิกิริยา 2.1 (Sawyer *et. al.* 1995)



เมื่อ $RX =$ สารประกอบออร์กาโนเฮไลด์

ในปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าเมื่อมีสารประกอบออร์กาโนเมทอลลิคเข้ามาเกี่ยวข้องในปฏิกิริยาโดยการตรึงสารประกอบออร์กาโนเมทอลลิคไว้ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า สารประกอบออร์กาโนเมทอลลิคดังกล่าวจะเป็นตัวกลางในการส่งผ่านอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์โดยเกิดผ่านโลหะที่อยู่ตรงกลางโมเลกุลและมี 2 อิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าและใช้น้ำอีก 1 โมเลกุล ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการ 2.2-2.4 (Assaf-Anid *et. al.* 1992 ; Zhou *et. al.* 1995 ; Campbell *et. al.* 1999 ; Njue *et. al.* 2001)



เมื่อ $L =$ ลิแกนด์
 $M =$ โลหะ
 $RX =$ สารประกอบออร์กาโนเฮไลด์
 $Rds =$ ขั้นตอนกำหนดปฏิกิริยา

2.3 เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical techniques)

เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่ป้อนสัญญาณทางไฟฟ้าแบบหนึ่งแก่สารตัวอย่างแล้ววัดค่าพารามิเตอร์อื่นทางไฟฟ้าจากสารละลายที่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้น การให้สัญญาณไฟฟ้าและวัดสัญญาณทางไฟฟ้าที่แตกต่างกันออกไป ทำให้เกิดเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่มีชื่อต่างกันไป โดยชื่อของเทคนิควิธีการวิเคราะห์มักถูกเรียกตามค่าทางไฟฟ้าที่ถูกวัด ซึ่งมีความสัมพันธ์กับปริมาณหรือความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์นั้น (ยกเว้นเทคนิคอิเล็กโทรแกรวิเมตรี ซึ่งเทคนิคนี้ไม่ได้วัดค่าทางไฟฟ้าแต่หาน้ำหนักของมวลสารสุดท้ายที่เกิดขึ้นจากการให้สัญญาณไฟฟ้าเพื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่าง) เช่น ถ้าวัดศักย์ไฟฟ้าเรียกเทคนิคการวิเคราะห์นั้นว่าโพเทนชิอเมตรี ถ้าวัดกระแสจะเรียกว่าแอมเปอโรเมตรี เป็นต้น เทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าสรุปได้ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้ากับสัญญาณทางไฟฟ้าที่วัด (เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ. 2539)

เทคนิควิธี	สัญญาณไฟฟ้าที่ให้	ค่าทางไฟฟ้าที่วัด
โพเทนชิอเมตรี	กระแส = 0	ศักย์
แอมเปอโรเมตรี	ศักย์คงที่	กระแส
โวลแทมเมตรี	ศักย์	กระแส
คูลอมเมตรี	กระแสหรือศักย์	ปริมาณไฟฟ้า
อิเล็กโทรแกรวิเมตรี*	กระแสหรือศักย์	น้ำหนักของสาร

* เป็นเทคนิคเดียวที่ไม่ได้วัดค่าทางไฟฟ้า

โดยการวิเคราะห์นั้นจะต้องมีการสร้างเซลล์เคมีไฟฟ้าขึ้นมาก่อนสำหรับเป็นที่ให้สารเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ดังสมการ 2.5



เมื่อ Ox = สารออกซิไดซ์

Red = สารรีดิวซ์

ศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาหาได้จากสมการของ Nernst ดังสมการ 2.6 (Diamond. 1998)

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (2.6)$$

เมื่อ E = ศักย์ไฟฟ้า (V)

R = ค่าคงที่ของแก๊ส ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T = อุณหภูมิ (K)

$E^{0'}$ = ศักย์ฟอร์มอล (V)

F = ค่าคงที่ฟาราเดย์ (96487 C mol^{-1})

n = จำนวนของอิเล็กตรอนในปฏิกิริยา

$[\text{Ox}]$ and $[\text{Red}]$ = ความเข้มข้นของสารออกซิไดซ์และสารรีดิวซ์ (mol l^{-1})

2.3.1 เซลล์เคมีไฟฟ้า (Electrochemical cell)

เซลล์เคมีไฟฟ้าแบ่งได้ 3 ชนิด คือ เซลล์กัลวานิก, เซลล์อิเล็กโทรไลติก และ เซลล์สมดุล (Oldham and Myland. 1994)

2.3.1.1 เซลล์กัลวานิก (Galvanic cell)

เรียกอีกชื่อว่า เซลล์โวลตาอิก (Voltaic cell) เป็นเซลล์เคมีไฟฟ้าที่เมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีหรือปฏิกิริยารีดอกซ์แล้วทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นหรือกล่าวว่าเป็นเซลล์เคมีไฟฟ้าที่มีการเปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า ตัวอย่างของเซลล์ไฟฟ้าชนิดนี้ในทางการค้าคือแบตเตอรี่ ส่วนเซลล์กัลวานิกที่ใช้ในการวิเคราะห์จะเป็นการศึกษาค่าเนินไปของปฏิกิริยาเคมีของสารอิเล็กโทรไลต์

2.3.1.2 เซลล์อิเล็กโทรไลติก (Electrolytic cell)

เป็นเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ต้องผ่านกระแสไฟฟ้าจากภายนอกเข้าไปภายในเซลล์ไฟฟ้าจึงจะเกิดปฏิกิริยาเคมีหรือปฏิกิริยารีดอกซ์ได้หรือกล่าวว่าเป็นเซลล์เคมีไฟฟ้าที่มีการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าไปเป็นพลังงานเคมี

2.3.1.3 เซลล์สมดุล (Equilibrium cell)

เป็นเซลล์ที่เข้าสู่ภาวะสมดุล ซึ่งเกิดจากการที่ไม่มีปฏิกิริยาทางเคมีเกิดขึ้น หรือเกิดจากการต่อวงจรไม่สมบูรณ์ หรือเกิดจากการให้ศักย์ไฟฟ้าที่มีค่าเท่ากับศักย์เซลล์แต่มีทิศตรงกันข้ามแก่เซลล์เคมีไฟฟ้าจนทำให้ไม่สามารถจำแนกขั้วไฟฟ้าว่าแอโนด (Anode) หรือแคโทด (Cathode)

เซลล์ที่อยู่ในสภาวะนี้จะไม่เป็นเซลล์กัลวานิกและไม่เป็นเซลล์อิเล็กโทรไลติก แต่จะเรียกว่าเซลล์สมดุล

ส่วนประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้า ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า (Electrode) ทำหน้าที่ให้และรับอิเล็กตรอน ขั้วไฟฟ้าที่มีการรับอิเล็กตรอนหรือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารตัวอย่างเรียกว่าแอโนด (Anode) ส่วนขั้วไฟฟ้าที่มีการให้อิเล็กตรอนหรือเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารตัวอย่างเรียกว่าแคโทด (Cathode)

2.3.2 การต่อเซลล์เคมีไฟฟ้า

การต่อเซลล์เคมีไฟฟ้าสำหรับทำเทคนิคการวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าสามารถต่อได้ 3 แบบคือ

2.3.2.1 ใช้สะพานเกลือเชื่อม (Salt bridge)

สะพานเกลือสามารถเตรียมได้โดยใช้สารละลายอิมตัวของอิเล็กโทรไลต์ที่นำไฟฟ้าได้ดี เช่น KCl, KNO₃ บรรจุในหลอดแก้วรูปตัวยู (U) โดยใช้แผ่นแก้วพอร์นปิดปลายหลอดหรือใช้วุ้น (Agar) ที่อิมตัวด้วยอิเล็กโทรไลต์บรรจุในหลอดแก้ว การใช้สะพานเกลือเป็นตัวเชื่อมจะทำให้สามารถลดค่าศักย์ที่รอยต่อของสารละลายได้มาก ในการวิเคราะห์บางอย่างสามารถตัดค่าศักย์ที่รอยต่อนี้ทิ้งไป จึงนิยมใช้กันมาก

2.3.2.2 ใช้แผ่นรูพอร์น (Porous disk)

เป็นการใช้แผ่นรูพอร์นกั้นระหว่างสารละลายทั้งสองเพื่อป้องกันไม่ให้สารละลายผสมกัน แต่แผ่นรูพอร์นนี้นิยมให้ไอออนเคลื่อนผ่านได้ ศักย์เซลล์ไฟฟ้าชนิดนี้ต้องนำค่าศักย์ที่รอยต่อของสารละลายมาคิดในการคำนวณดังนี้

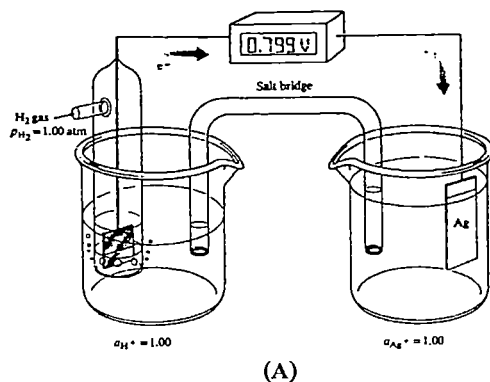
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} + E_j \quad (2.7)$$

เมื่อ E_j คือศักย์ที่รอยต่อของสารละลาย (Liquid junction potential) ซึ่งจะมีค่าน้อยมากสามารถตัดทิ้งได้ถ้าใช้สะพานเกลือที่อิมตัวด้วยอิเล็กโทรไลต์

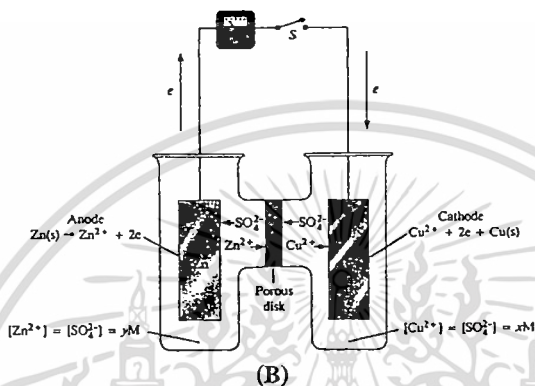
2.3.2.3 ต่อโดยไม่ต้องข้ามรอยต่อของสารละลาย (Cell without liquid junction potential)

โดยปกติเซลล์ชนิดนี้ขั้วไฟฟ้าสามารถจุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดเดียวกัน โดยไม่ต้องใช้สะพานเชื่อม เซลล์ชนิดนี้ไม่มีศักย์ที่รอยต่อของสารละลายเข้ามาเกี่ยวข้อง

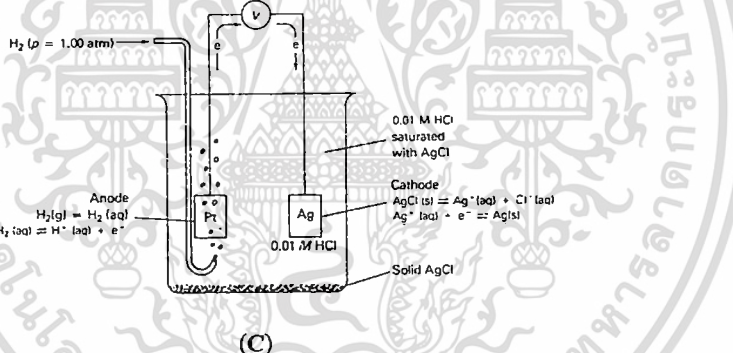
ตัวอย่างของการต่อสารละลายทั้ง 3 ชนิด ดังรูปที่ 2.5



(A)



(B)



(C)

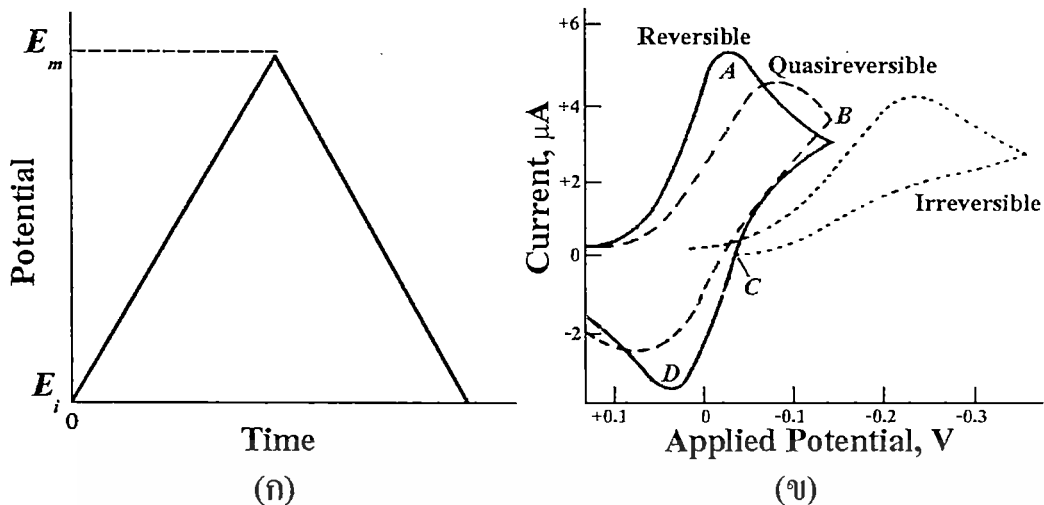
รูปที่ 2.5 การต่อเซลล์เคมีไฟฟ้า (A) ใช้สะพานเกลือเชื่อม (B) ใช้แผ่นรูพรุน (C) ไม่ต้องใช้รอยต่อของสารละลาย

2.3.3 ไชคติกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry ; CV)

เป็นเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่อาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกแก่ขั้วไฟฟ้าและปราศจากการคนสารละลาย ทำให้เกิดกระบวนการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากับตัวรีดอกซ์หรือตัวออกซิไดส์ในสารละลายเป็นผลให้มีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น

ไชคติกโวลแทมเมตรีเป็นเทคนิคที่ให้ศักย์ไฟฟ้าแก่วงจรในลักษณะที่เป็นสามเหลี่ยมดังรูปที่ 2.6 ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

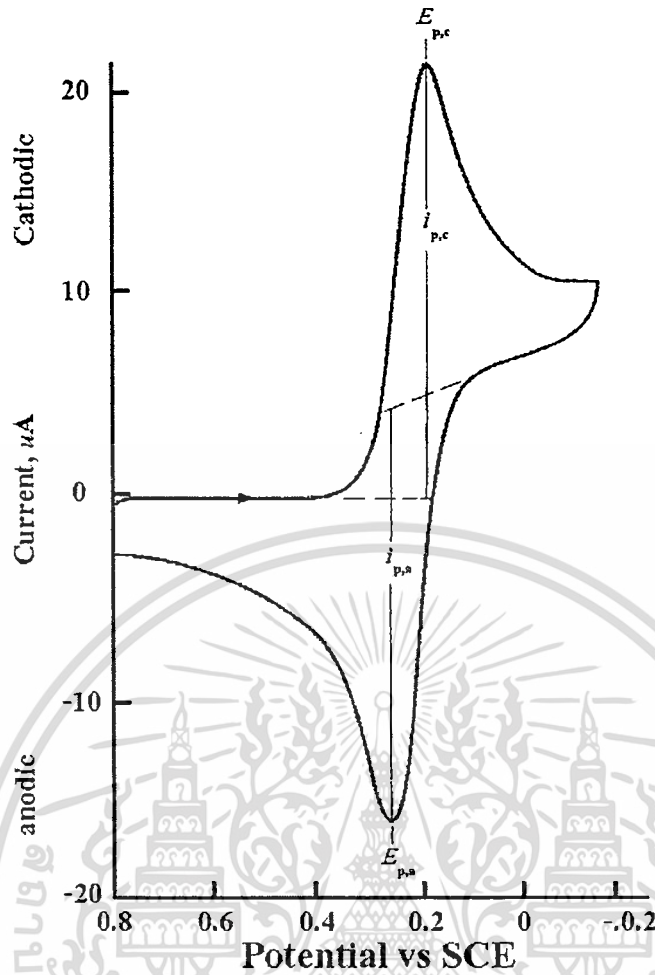


รูปที่ 2.6 (ก) โวลเทจโปรแกรมของไซคลิกโวลแทมเมตรี (ข) ไซคลิกโวลแทมโมแกรม

จากรูปจะเห็นว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นศักย์ไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นจนมากที่สุดจากนั้นจะค่อย ๆ ลดต่ำลงด้วยอัตราเร็วที่เท่ากัน โวลแทมโมแกรมที่ได้มีลักษณะดังรูปที่ 2.6 (ข) เมื่อเริ่มสแกนโวลเทจก็เริ่มมีกระแสเกิดขึ้นเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าสูงสุดจนถึงยอดของสามเหลี่ยมก็จะมีกระแสเนื่องจากเกิดปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นสูงสุด (กรณีที่ให้ศักย์จากบวกไปลบ) เรียกว่าฟีกและเมื่อลดศักย์ไฟฟ้าด้วยอัตราเร็วเท่าเดิมกระแสก็จะค่อย ๆ ลดลงจนถึงต่ำสุดเพราะเกิดปฏิกิริยาในทิศทางตรงกันข้ามลักษณะของกระแสที่ได้จะมีฟีกคล้ายกับฟีกแรกแต่มีทิศทางตรงกันข้ามเฉพาะของปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible) แต่จะไม่เกิดฟีกถ้าปฏิกิริยานั้นผันกลับไม่ได้ (Irreversible) ส่วนปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ไม่สมบูรณ์ (Quasireversible) จะได้ Curve ลักษณะก้ำกึ่งระหว่าง Reversible และ Irreversible

เมื่อได้โวลแทมโมแกรมแล้วการหาความสูงฟีกสามารถหาได้ดังรูปที่ 2.7 (Skoog and Leary. 1992) ซึ่งหาความสูงได้โดยการลากเบสไลน์ (Baseline) แล้ววัดส่วนสูงที่สุดมาถึงเส้นเบสไลน์ ส่วนกระแสฟีกที่วัดได้ (i_p) คำนวณได้จากสมการของ Randles-Sevcik ดังสมการ 2.8 (Cunningham. 1998 ; Sawyer *et. al.* 1995 ; Hall. 1990) ซึ่งใช้กับปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ (Reversible)

ส่วนตำแหน่งศักย์ฟีก (E_p) และความสูงของกระแสฟีก (i_p) ของปฏิกิริยา Quasireversible และ Irreversible คำนวณโดยใช้สมการ 2.9 และ 2.10 (Wang. 2000 ; Bard and Faulkner. 2001)



รูปที่ 2.7 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยา Reversible แสดงการหาความสูงพีก ($i_{p,c}$, $E_{p,c}$ = ความสูงกระแสและตำแหน่งศักย์พีกที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันตามลำดับ ส่วน $i_{p,a}$, $E_{p,a}$ = ความสูงกระแสและตำแหน่งศักย์พีกที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันตามลำดับ)

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.8)$$

เมื่อ

i_p = กระแสพีก (A)

n = จำนวนของอิเล็กตรอนในปฏิกิริยา

C = ความเข้มข้นของสารในสารละลายบัลด์ (mol cm⁻³)

D = สัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร (cm²s⁻¹)

ν = อัตราการสแกน (V s⁻¹)

A = พื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (cm²)

$$E_p = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0.78 - \ln \frac{k^0}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (2.9)$$

เมื่อ α = สัมประสิทธิ์ในการแลกเปลี่ยนประจุ
 n_a = จำนวนอิเล็กตรอนในการแลกเปลี่ยนประจุ
 k^0 = ค่าคงที่อัตรามาตรฐาน

$$\text{และ} \quad i_p = 2.99 \times 10^5 n(\alpha n_a)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.10)$$

ถ้านำค่า i_p มาเขียนกราฟกับค่า $v^{1/2}$ จะได้กราฟที่เป็นเส้นตรงนั้นแสดงว่ากระบวนการนี้เป็น Diffusion-control คือกระแสที่ได้จากปฏิกิริยาเป็นกระแสที่ถูกควบคุมโดยการแพร่ หมายความว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าสามารถเกิดขึ้นได้เร็วจนไม่ได้เป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยาแต่ไอออน, โมเลกุลหรืออนุภาคของ Electroactive species เคลื่อนที่จากสารละลายบัลค์ (Bulk solution) โดยการแพร่เข้าสู่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าช้าจนไม่ทันกับการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า กระแสที่เกิดขึ้นจะมากหรือน้อยจึงขึ้นกับการแพร่เข้ามาของ ไอออน, โมเลกุลหรืออนุภาคของ Electroactive species ดังนั้นจึงเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นว่าเป็นแบบ Diffusion-control

ในกรณีที่มี Reactant หรือ Products ติดอยู่ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า กระแสฟิคที่เกิดขึ้นสามารถหาได้จากสมการ 2.11 (Gosser, 1993)

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A \Gamma v}{4RT} \quad (2.11)$$

เมื่อ i_p = กระแสฟิค (A)
 Γ = ปริมาณฟิล์มเชิงพื้นที่ผิว (mol cm^{-2})

ถ้านำ i_p มาเขียนกราฟกับค่า v จะได้กราฟที่เป็นเส้นตรงแสดงว่ากระบวนการเป็นแบบ Surface-control (Israel, 2001) หมายความว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นจนกลายเป็นขั้นกำหนดความเร็วของปฏิกิริยา เพราะว่าไอออน โมเลกุลหรืออนุภาคของ Electroactive species ที่เคลื่อนที่เข้าสู่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า เคลื่อนที่ได้เร็วเพียงพอกับการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ดังนั้นกระแสที่เกิดขึ้นจึงถูกควบคุมโดยความเร็วของปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

นอกจากนี้การเขียนกราฟระหว่าง $\log i_p$ กับ $\log v$ จะได้กราฟเป็นเส้นตรง การแยกพิกว่าเป็นปฏิกิริยาแบบ Diffusion-control หรือว่าเป็นปฏิกิริยาแบบ Surface-control ทำได้โดยการดูที่ความชันของเส้นกราฟ ถ้าเส้นกราฟมีความชันเท่ากับ 0.5 แสดงว่าปฏิกิริยาเป็นแบบ Diffusion-control และถ้าเส้นกราฟมีความชันเท่ากับ 1 แสดงว่าปฏิกิริยาเป็นแบบ Surface-control (พิกที่ได้เกิดจากการ Adsorption ของ Electroactive species) ถ้ากราฟมีความชันเท่ากับ 1 ที่อัตราการสแกนต่ำ และมีความชันเท่ากับ 0.5 ที่อัตราการสแกนสูง หมายความว่าปฏิกิริยาเป็นแบบผสมระหว่าง Surface-control กับ Diffusion-control

2.3.4 แอมเปอร์อิมิตรี (Amperometry)

เป็นเทคนิคที่ประยุกต์หลักการของโวลแทมเมตรีโดยควบคุมศักย์ไฟฟ้าให้คงที่แก่ขั้วไฟฟ้าที่เพียงพอในการทำให้เกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าโดยศักย์ไฟฟ้าง่ายๆ อาจได้มาจากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีหรือสแคว์เวฟโวลแทมเมตรีก็ได้ โดยต้องคนสารละลายอยู่ตลอดเวลา แล้ววัดค่ากระแสจำกัด (Limiting current, i_{lim}) กระแสจำกัดนี้เป็นกระแสที่เกิดภายในเซลล์ถึงแม้ว่าจะเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์อีกก็ไม่ทำให้กระแสจากการแพร่ (Diffusion current, i_d) และกระแสจากการพา (Convection current, i_c) สูงขึ้นได้อีก กระแสจำกัดนี้จะแปรผันตรงกับความเข้มข้นของสารที่เกิดปฏิกิริยาดังสมการ 2.12 (Scheller and Schuert. 1992 ; Eggins. 1996)

$$i_{lim} = \frac{nFADC}{\delta} \quad (2.12)$$

เมื่อ i_{lim} = กระแสจำกัด (A)
 C = ความเข้มข้นของสารในสารละลายบัลค์ (mol cm^{-3})
 δ = ความหนาของชั้นการแพร่ (cm)

ในการวิเคราะห์หาปริมาณสารตัวอย่างสามารถทำได้โดยการสร้างกราฟเทียบมาตรฐาน หรือการเติมสารมาตรฐาน

2.3.5 เครื่องมือและการจัดอุปกรณ์ในการทำโวลแทมเมตรี

เครื่องมือโวลแทมเมตรีจะประกอบไปด้วยส่วนสำคัญต่าง ๆ ดังนี้

- เซลล์โวลแทมเมตรี
- ขั้วไฟฟ้า
- อุปกรณ์วัดค่าทางไฟฟ้า

2.3.5.1 เซลล์โวลแทมเมทรี

เซลล์สำหรับการทำเทคนิคโวลแทมเมทรีเป็นเซลล์แบบอเล็กโทรไลติก ซึ่งภายในเซลล์จะประกอบไปด้วยสารละลายตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ผสมกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย โดยมีขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าช่วย และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงอยู่ภายในเซลล์ด้วย (ในระบบ 3 ขั้ว) นอกจากนี้ยังมีระบบกำจัดแก๊สออกซิเจน

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย

สารละลายในเซลล์โวลแทมเมทรีนอกจากจะมีสารละลายตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์แล้วยังต้องมีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย โดยใช้ปริมาณมากกว่าสารละลายตัวอย่าง 50-100 เท่า เพื่อที่จะให้เกิดกระบวนการแพร่ของไอออนตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามากที่สุดและให้เกิดกระบวนการไมเกรชันของไอออนตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าน้อยที่สุดหรือแทบจะไม่เกิดขึ้นเลย นั่นคืออัตราส่วนของกระแสไมเกรชัน (I_m) ต่อกระแสของการแพร่ (I_d) มีค่าน้อยมาก ๆ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วยควรเตรียมจากสารที่มีความบริสุทธิ์สูงและไม่ถูกออกซิไดส์หรือถูกรีดิวซ์ได้ง่าย ความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้อยู่ในช่วง 0.1-1.0 M

หน้าที่ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย มีดังนี้

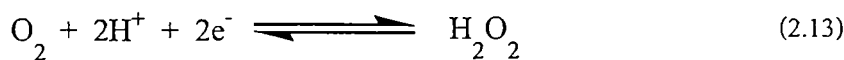
- ช่วยลดความต้านทานของสารละลาย
- ช่วยนำไฟฟ้าในกรณีสารตัวอย่างนำไฟฟ้าได้น้อย
- ช่วยขจัดโลหะไอออนแทรกซ้อนที่ปนมาในสารตัวอย่าง
- ช่วยป้องกันการเกิดไมเกรชัน
- ช่วยทำหน้าที่เป็นสารละลาย Buffer (ช่วยปรับหรือรักษา pH ของสารละลายให้คงที่)

ระบบกำจัดแก๊สออกซิเจนจากสารละลาย

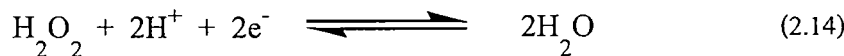
ในการวิเคราะห์สาร โดยวิธี โวลแทมเมทรี จำเป็นที่จะต้องกำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลายตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ โดยเฉพาะในสารละลายที่เป็นกรด เพราะว่าแก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดส์ สามารถถูกรีดิวซ์ได้ นอกจากนี้แก๊สออกซิเจนและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการถูกรีดิวซ์อาจจะทำปฏิกิริยากับสารละลายตัวอย่างได้ด้วย

แก๊สออกซิเจนถูกรีดิวซ์ได้ 2 ขั้นตอน ดังนี้

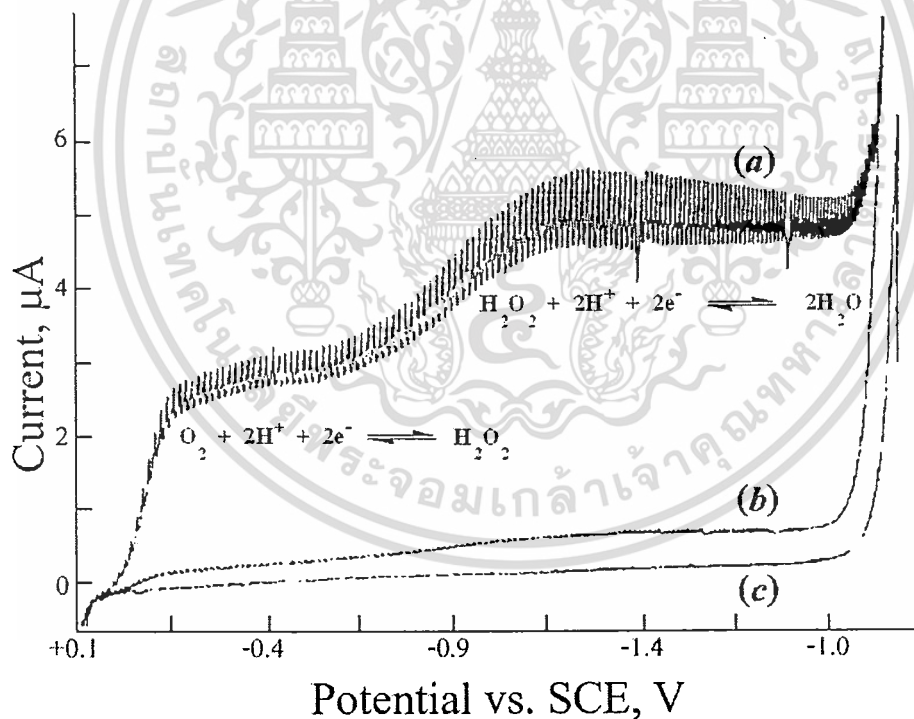
ขั้นตอนแรก O_2 ถูกรีดิวซ์เป็น H_2O_2 ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.1 V เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง SCE (ใช้ขั้วไฟฟ้าปรอทหยดเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย)



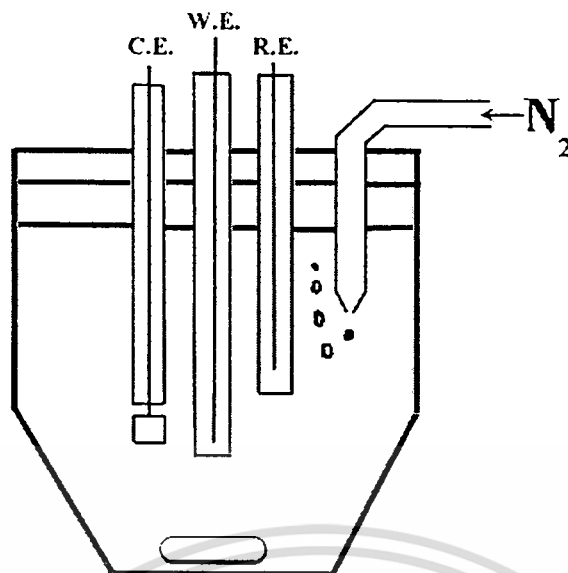
ขั้นตอนที่สอง H_2O_2 จะถูกรีดิวซ์ต่อไปเป็น H_2O ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.9 V เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง SCE (ใช้ขั้วไฟฟ้าปรอทหยดเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย)



ผลของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจน ทำให้เกิดกระแสแคโทดิก (Cathodic or Reduction current) ไม่น้อยกว่า $5 \mu\text{A}$ ดังรูปที่ 2.8 ดังนั้นภายในเซลล์โวลแทมเมตรีจะมีระบบกำจัดแก๊สออกซิเจนจากสารละลาย โดยการผ่านแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอาร์กอนลงไป ในสารละลายตัวอย่างประมาณ 5-20 นาที ก่อนทำการวิเคราะห์ โดยทำในภาชนะปิดไม่ให้สัมผัสกับบรรยากาศภายนอกเพื่อให้สารละลายตัวอย่างอิ่มตัวด้วยบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอาร์กอนดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.8 โวลแทมโมแกรมของสารละลาย 0.1 M KCl (a) สารละลาย KCl อิ่มตัวไปด้วยอากาศทำให้เห็นรูปคลื่น (Wave) ของออกซิเจน (b) มีการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายบางส่วน (c) มีการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายจนหมด (Skoog and Leary, 1992)



รูปที่ 2.9 การจัดเซลล์สำหรับโวลแทมเมทรี (C.E. คือขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode), W.E. คือขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode), R.E. คือขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode))

2.3.5.2 ขั้วไฟฟ้า (Electrode)

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, R.E.)

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอนและคงที่ ไม่แปรเปลี่ยนไปตามการเปลี่ยนแปลงของกระแสในวงจร ไม่แปรเปลี่ยนไปกับส่วนประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์หรือสารตัวอย่าง และให้ผลการวัดซ้ำเท่าเดิมตลอดเวลา ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ดีต้องมีสัณฐานประกอบคงตัว ไม่เปลี่ยนแปลงง่ายเมื่อเก็บไว้ และไม่แปรเปลี่ยนตามอุณหภูมิ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่นิยมใช้คือ SCE และ Ag/AgCl

ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode, C.E.)

ขั้วไฟฟ้าช่วยจะทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าแต่ไม่มีส่วนเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาจะต่ออยู่ใกล้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าช่วยจะนำกระแสจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิงผ่านสารละลายไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าช่วยนิยมใช้เป็นลวดแพลทินัม แท่งกราไฟต์ และกลาสติคาร์บอน

ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, W.E.)

การวิเคราะห์โดยเทคนิคโวลแทมเมทรินั้นขั้วไฟฟ้าที่ใช้จะแตกต่างจากการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าแบบอื่น ๆ คือต้องใช้ขั้วไฟฟ้าขนาดเล็กกว่าเทคนิคอื่น ๆ ทั้งนี้เพื่อให้พื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้าในการสัมผัสกับสารตัวอย่างมีน้อยเกิดสภาวะโพลาไรเซชันตลอดการวิเคราะห์

ส่วนประกอบหลักของขั้วไฟฟ้าที่ใช้กันในทางปฏิบัติมักเป็นโลหะเฉื่อย เช่น แพลทินัม (Platinum ; Pt) ทอง (Gold ; Au) คาร์บอน (Carbon ; C) และปรอท (Mercury ; Hg) รูป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบบของขั้วไฟฟ้าที่ผลิตออกสู่ท้องตลาดมีแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับชนิดของส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้านั้น ซึ่งเหมาะแก่การใช้งานวิเคราะห์ทั่วไปหรือนำไปประยุกต์ใช้กับการวิเคราะห์อื่น ๆ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าที่ส่วนประกอบอัดเป็นแผ่นแบนเล็ก ๆ เรียกคิสต์อิเล็กโทรด ขั้วไฟฟ้าแบบนี้ส่วนของแผ่นแบนเล็ก ๆ นอกจากอาจเป็นแพลทินัม หรือคาร์บอน ยังอาจใช้เป็นพวกโลหะกึ่งตัวนำ เช่นดีบุก หรืออินเดียมออกไซด์ด้วย โดยแผ่นที่ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้านี้ ถูกฝังอยู่ในแท่งวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้า เช่น เทฟลอนและมีลวดเป็นตัวนำไฟฟ้าเสียบติดไว้ต่อกับวงจรของเซลล์เคมีไฟฟ้า

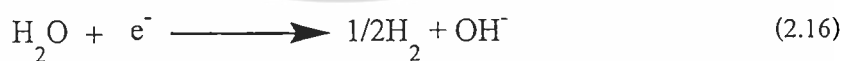
ช่วงศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใช้งาน

ขั้วไฟฟ้าใช้งานในกลุ่มการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี นิยมใช้ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม คาร์บอน หรือปรอท ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างเมื่อต่อขั้วไฟฟ้าใช้งานเหล่านี้เข้ากับวงจรของเซลล์เคมีไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าใช้งานแต่ละชนิดจะให้ช่วงของศักย์ที่สัมพันธ์กับกระแสได้ไม่เหมือนกัน ดังนั้นในการวิเคราะห์สารตัวอย่างจึงจำเป็นต้องเลือกใช้ชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งานให้เหมาะสม โดยสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ต้องสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ในช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งานของขั้วไฟฟ้านั้น

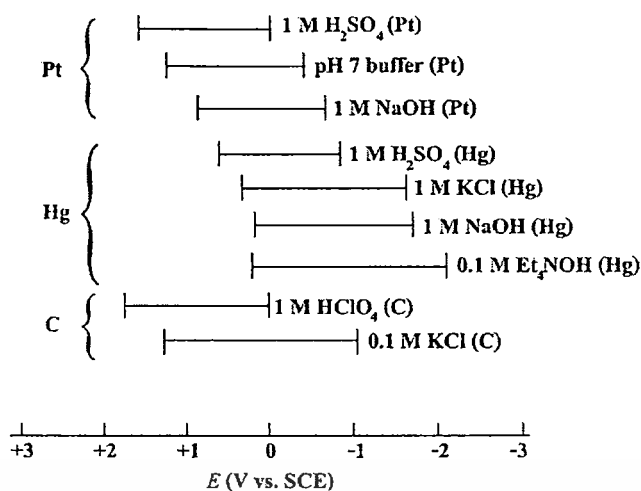
โดยทั่วไปตัวทำละลายของสารตัวอย่างมักเป็นน้ำ ช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งานของแต่ละขั้วไฟฟ้าหาได้จากการให้พลังงานไฟฟ้าในรูปศักย์แก่เซลล์เคมีไฟฟ้าที่มีขั้วไฟฟ้าที่ต้องการศึกษาเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานและมีขั้วไฟฟ้าอ้างอิงรวมอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ศักย์ที่ให้กับวงจรจนเกิดการไหลของกระแส อันเป็นผลจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ และให้โมเลกุลออกซิเจนเป็นชนิดจำกัดศักย์ไฟฟ้าทางบวก



ขณะเดียวกันชนิดจำกัดศักย์ไฟฟ้าทางลบเกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของน้ำและได้โมเลกุลไฮโดรเจน



นอกจากชนิดจำกัดศักย์ทั้งบวกและลบของขั้วไฟฟ้าใช้งานจะแตกต่างกันตามชนิดของขั้วไฟฟ้าแล้ว ยังแตกต่างกันตามแต่ละชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย สรุปได้ในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่สามารถให้แก่วัสดุไฟฟ้าแพลทินัม คาร์บอนและเมอร์คิวรี ในสารละลายต่าง ๆ กัน (Et₄NOH = Tetraethylammonium hydroxide) (Wang, 2000)

สำหรับขั้วไฟฟ้าที่เป็นแพลทินัมหรือคาร์บอน จัดจำกัดศักย์ทางบวกในการเกิดออกซิเดชันของน้ำมีค่าไม่น้อยกว่า +1.0 V ซึ่งขึ้นกับชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย โดยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วยที่มีความเป็นกรดสูง เช่น 1 M HClO₄ (C) หรือ 1 M H₂SO₄ (Pt) จะทำให้จัดจำกัดศักย์ไฟฟ้าทางบวกมากขึ้น ส่วนจัดจำกัดศักย์ด้านลบของทั้งแพลทินัมและคาร์บอนมีความแตกต่างกันเนื่องจากศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนของแต่ละขั้วไฟฟ้าต่างกัน จัดจำกัดศักย์ทางลบของคาร์บอนได้ -1.0 V หรือมากกว่าซึ่งก็ขึ้นกับค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายแต่ละชนิดด้วย ส่วนจัดจำกัดศักย์ทางลบของแพลทินัมได้เพียง -0.1 V ส่วนขั้วไฟฟ้าปรอทมีจัดจำกัดศักย์ทางบวกและลบต่างจากแพลทินัมและคาร์บอนโดยช่วงศักย์ทางบวกไม่เกิน +0.4 V เพราะปรอทเกิดออกซิเดชันได้ ขณะเดียวกันจัดจำกัดศักย์ทางลบมีค่ามากกว่าการใช้แพลทินัมหรือคาร์บอน เพราะศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าปรอทมีค่าสูงมาก ทำให้ศักย์ใช้งานทางลบสำหรับขั้วไฟฟ้าปรอทมากถึง -2.0 V หรือตามแต่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วยที่เลือกใช้

2.3.5.3 อุปกรณ์วัดค่าทางไฟฟ้า

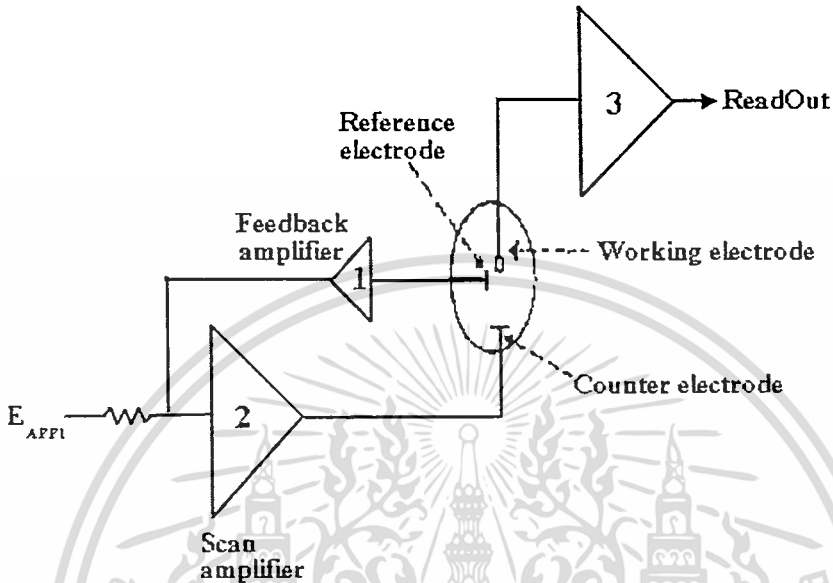
ประกอบด้วย

- แหล่งให้ศักย์ไฟฟ้า
- เครื่องวัดศักย์ไฟฟ้า ใช้โวลต์มิเตอร์ที่อ่านค่าได้ละเอียดถึง 0.01 โวลต์ (V)
- เครื่องวัดกระแส ใช้แอมมิเตอร์ ที่อ่านค่าได้ละเอียดในช่วง 0.01-100 ไมโคร

แอมแปร์ (μA)

การต่อขั้วไฟฟ้าเข้ากับอุปกรณ์วัดค่าทางไฟฟ้าเป็นวงจรนั้นทำได้ 2 แบบคือ การต่อแบบ 2 ขั้ว และการต่อแบบ 3 ขั้ว ในหัวข้อนี้ขอกล่าวเฉพาะการต่อแบบ 3 ขั้ว ซึ่งเป็นแบบที่ใช้ในการต่อวงจรสำหรับทำเทคนิคโวลแทมเมทรีที่ใช้การวิจัยนี้

การต่อขั้วไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว เขียนเป็นผังวงจรได้ดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 ผังแสดงการต่อขั้วไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว (1, 2 และ 3 แทน Op amp (Operational amplifier))

การทำงานของผังวงจร Op amp อธิบายได้ดังนี้ เมื่อมีการให้พลังงานไฟฟ้าในรูปศักย์ไฟฟ้าแก่วงจร ศักย์จะถูกส่งไปยัง Op amp (1) ซึ่งควบคุมศักย์ของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ไม่ให้เกิดการไหลของกระแสผ่านส่วนนี้ ผลลัพธ์คือ Op amp (1) ถูกส่งไปยัง Op amp (2) เพื่อให้ครบวงจรไฟฟ้า โดยที่ Op amp (2) มีกระแสไหลผ่านขั้วไฟฟ้าช่วยกับขั้วไฟฟ้าใช้งาน ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารที่ต้องการวิเคราะห์ขึ้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ขณะเดียวกันส่วนของ Op amp (2) ก็ช่วยรักษาระดับความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟ้าใช้งาน กระแสที่เกิดขึ้นจากการดำเนินไปของปฏิกิริยาของสารที่ต้องการวิเคราะห์ถูกส่งไปยัง Op amp (3) ซึ่งต่อกับเครื่องบันทึกผลในการบันทึก หรือสร้างกราฟของค่าศักย์ที่ให้แก่วงจรกับกระแสที่เปลี่ยนแปลงไป

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Marks *et. al.* (1989) ได้ศึกษาการสลายตัวของลินเดนโดยใช้สารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกหลาย ๆ ชนิด ได้แก่ พทาโรไซยานิน, พอร์ไฟริน และคอร์ริน ส่วนโลหะได้แก่ แคลเซียม(II), โคบอลต์(II), คอปเปอร์(II), เหล็ก(II), เหล็ก(III), แมกนีเซียม(II), แมงกานีส(II), โมลิบดีนัม(III), นิกเกิล(II), วานาเดียม(V) และ สังกะสี(II) ในสารละลายของ Dithiothreitol เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รีดักชัน ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่มีแมสสเปกโทรมิเตอร์เป็นดีเทคเตอร์ จากการศึกษาพบว่า สารประกอบโลหะพอร์ไฟรินชนิดฮีโมโกลบิน, เฮมิน, เฮมาตินและคลอโรฟิลล์ เอ (Chlorophyll *a*) สามารถเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของลินเดนได้เหมือนกับสารประกอบโลหะคอร์รินทุกชนิด ส่วนสารประกอบพอร์ไฟรินชนิดที่ไม่มีโลหะอยู่ในโมเลกุล เช่น โคโปรพอร์ไฟริน, ฮีมาโตพอร์ไฟริน, โปรโตพอร์ไฟรินและยูโรพอร์ไฟรินพบว่าไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ แต่เมื่อมีโลหะอยู่ในโมเลกุล เช่น โคบอลต์, เหล็ก, แมกนีเซียม, โมลิบดีนัม, นิกเกิล หรือ วานเดียม จะพบว่าสามารถเร่งการแยกสลายลินเดนได้ ส่วนสารประกอบพทาโรไซยานินสามารถเร่งปฏิกิริยาได้บางชนิดเท่านั้น สารประกอบที่ได้จากปฏิกิริยารีดักทีฟดีไฮโดรจีเนชันของลินเดนคือ Tetrachlorocyclohexane และ Chlorobenzene

Root *et. al.* (1990) ได้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอรีเนชันของสารประกอบ 2,4-D โดยนำ 5,10,15,20-Tetraphenyl porphyrinato cobalt(II) (Co(II)TPP) มาตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน แล้วนำไปทดลองด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในสารละลายของ 0.1 M LiCl ในอัตราส่วนของอะซิโตนไทรลต์ต่อน้ำที่ 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร พบว่าการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอรีเนชันเกิดที่ -0.2 V (เทียบกับ SCE) แต่เสถียรภาพของขั้วไฟฟ้ามีน้อยมากคือจะลดลงทุกครั้งในรอบการสแกนมากขึ้น และได้ทดสอบการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอรีเนชันโดยใช้ตะกั่วลิธด์เป็นไอออนของ Co(II) และ Fe(III) พบว่าไอออนของโลหะดังกล่าวไม่สามารถเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอรีเนชัน นอกจากนี้ได้ทำการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าที่ตรึงด้วย 5,10,15,20-Tetraphenyl porphyrinato iron(III) chloride (Fe(III)TPPCI) พบว่าขั้วไฟฟ้าที่ตรึงด้วย (Co(II)TPP) ให้สัญญาณสูงกว่าขั้วไฟฟ้าที่ตรึงด้วย (Fe(III)TPPCI) 5 เท่า และสูงกว่าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเปลือย 50 เท่า

Rusling *et. al.* (1990) ได้ศึกษากลไกของการเร่งปฏิกิริยาของวิตามิน บี₁₂ ต่อสารประกอบ α -Haloacetic acid โดยใช้ขั้วกลาสคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน การศึกษาทำโดยการเติมสารละลายวิตามิน บี₁₂ ลงในสารละลายของ α -Haloacetic acid ในอัตราส่วนของอะซิโตนไทรลต์ต่อน้ำที่ 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมีอิเล็กโทรไลต์เป็น 0.2 M Phosphate buffer, pH 3 จากการศึกษาพบว่าการเร่งปฏิกิริยาจะเกิดผ่านกลไกของ Co(II)/Co(I) ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.77 V (เทียบกับ SCE) ธาตุ เฮโลเจนที่เกาะในโมเลกุลของ α -Haloacetic acid ตัวแรกจะหลุดออกง่ายกว่าตัวที่สอง

Steiger *et. al.* (1990) ได้สร้างเครื่องมือตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าสำหรับวัดสารกลุ่มออร์กาโนเฮไลด์โดยใช้ Poly(vitamin B₁₂) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Alkylate บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าไพโรไลติกกราไฟต์ วิธีการตรึงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำได้โดยการนำ 0.1 ml vitamin B₁₂ ใน CH₂Cl₂ มาละลายกับ Arabit B 40.6 mg แล้วเติม 3.6 mg Dimethylbenzylamine แล้วปรับปริมาตรให้เป็น 5 ml ด้วย CH₂Cl₂ หลังจากนั้นนำ 1.5 μ l ของสารละลายที่เตรียมได้มาหยดลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ปล่อยทิ้งไว้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ให้ CH_2Cl_2 ระเหยจนแห้ง นำขั้วไฟฟ้าดังกล่าวไปอบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงก็จะได้ขั้วไฟฟ้าที่มี Poly(vitamin B_{12}) ตรึงอยู่บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า จากการศึกษาการเกิด Preconcentration ของสาร Allyl bromide ทำได้โดยให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วไฟฟ้าที่ -0.8 V (หรือ 1 V) (เทียบกับ SCE) ในสารละลายของ $\text{ACN}/\text{LiClO}_4$ (0.2 M) เพื่อทำให้ Co(III) กลายเป็น Co(I) (Vitamin B_{12}) ซึ่งสาร Intermediate ที่ได้คือ $\text{Co(III)-C}_3\text{H}_5$ จากการศึกษาพบว่าขีดจำกัดการตรวจวัดขึ้นอยู่กับเวลา (τ) ของการเกิด Preconcentration และปฏิกิริยาของ Vitamin B_{12} ต่อสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์ สำหรับการขีดจำกัดของการตรวจวัดของ CH_3I เท่ากับ $4.3 \times 10^{-7}\text{ M}$ ($\tau = 5$ นาที)

Assaf-Anid *et. al.* (1992) ได้สรุปการเร่งปฏิกิริยาของวิตามิน B_{12} ต่อสารประกอบ 2,3,4,5,6-Pentachlorobiphenyl และ Hexachlorobenzene ในสารละลายพบว่าสารประกอบ 2,3,4,5,6-pentachlorobiphenyl จะสลายตัวไปเป็นสารประกอบ 2 ชนิด คือ 2,3,5,6-Tetrachlorobiphenyl และ 2,3,4,6-Tetrachlorobiphenyl ส่วนสารประกอบ Hexachlorobenzene จะสลายตัวไปเป็นสารประกอบ 3 ชนิด คือ Pentachlorobenzene และสารผสมของ 1,2,4,5-Tetrachlorobenzene กับ 1,2,3,5-Tetrachlorobenzene ส่วนโปรตอนที่มาแทนที่คลอรีนในวงของ Biphenyl ได้มาจากน้ำ

Kim and Vlasov (1993) ได้ศึกษาวิธีวิเคราะห์ 2,4-D และ Atrazine โดยวิธีอิมมูโนแอฟฟินิตีโครมาโทกราฟีโดยนำ Antibodies ของ 2,4-D และ Antibodies ของ Atrazine มาตรึงในคอลัมน์ แล้วนำสารกำจัดวัชพืช 2,4-D และ Atrazine มาวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 450 นาโนเมตร จากการศึกษาพบว่า Sensitivity เท่ากับ 1 และ $0.1\ \mu\text{g/L}$ ของ 2,4-D และ Atrazine ตามลำดับ ค่าการเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการวัดเท่ากับ 3-8% และเวลาที่ใช้ทั้งหมดของแต่ละตัวอย่างเท่ากับ 10 นาที

Rusling and Nassar (1993) ได้ศึกษาไมโอโกลบิน (Myoglobin (Mb)) ต่อการส่งผ่านอิเล็กตรอนด้วยขั้วไฟฟ้าไพโรไลติกกราไฟต์ โดยนำ Mb มาตรึงเป็นฟิล์มบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยสารไดโดเดซิลไดเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Didodecyl dimethylammonium bromide (DDAB)) พบว่าอิเล็กตรอนสามารถส่งผ่านได้ดีกว่า Mb ที่อยู่ในสารละลายประมาณ 1000 เท่า ฟิล์ม Mb-DDAB สามารถเตรียมได้โดยการนำ Mb มาละลายใน DDAB/chloroform ฟิล์มที่ได้มีความหนาประมาณ $20\ \mu\text{m}$ มีความเสถียรที่ pH 5.5-7.5 ใน Buffer ที่มี $50\ \text{mM NaBr}$ ละลายอยู่ นอกจากนี้ยังพบว่า Fe ที่อยู่ใน Mb จะอยู่ในสภาวะ High spin ทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันต่อสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์ได้ดี สารประกอบออร์กาโนเฮไลด์ที่นำมาทดสอบในครั้งนี้ได้แก่ Trichloroacetic acid และ Ethylene dibromide ถูกเร่งให้เกิดปฏิกิริยาดิเฮโลจีนชันที่ศักย์ไฟฟ้าเป็นลบน้อยกว่าการดิเฮโลจีนชันโดยตรง

Assaf-Anid *et. al.* (1994) ได้ศึกษากลไกของปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอริเนชันของ Carbon tetrachloride (CCl_4) โดยวิตามิน บี₁₂ ในสารละลายที่มี Dithiothreitol ละลายอยู่ จากการศึกษาค้นพบว่า ศักย์รีดออกซ์ลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Dithiothreitol และเพิ่ม pH ส่วนค่าคงที่ Pseudo-first-order rate ของ CCl_4 จะไม่เพิ่มขึ้นเมื่อศักย์รีดออกซ์ลดลง จากการศึกษาค้นพบว่ามีอิเล็กตรอน 1 อิเล็กตรอนที่ใช้ในกลไกของปฏิกิริยาผ่าน Co(II) และต้องใช้วิตามิน บี₁₂ ถึง 2 โมเลกุลต่อการเกิดปฏิกิริยาของ CCl_4 1 โมเลกุล

Chiu And Reinhard (1995) ได้ศึกษา Pathways ของการเปลี่ยน CCl_4 ไปเป็น CHCl_3 โดยใช้เฮมาตินและวิตามิน บี₁₂ (Cb) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายของ Titanium (III) citrate จากการศึกษาค้นพบว่าปฏิกิริยาของ CCl_4 กับวิตามิน บี₁₂ เป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์ในสารละลายของ CCl_4 และเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งในสารละลายของ Cb จากการศึกษาค้นพบว่ากลไกการเร่งปฏิกิริยาของวิตามิน บี₁₂ จะเกิดการเร่งผ่านตัวกลาง Trichloromethylcobalamin ($\text{CCl}_3\text{-Cb(III)}$) ซึ่งมีความเสถียร ขึ้นนี้จึงเป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยาและตัวกลางนี้จะสลายไปเมื่อสารละลายอยู่ในสถานะที่เป็นกลาง ส่วนปฏิกิริยาระหว่าง CCl_4 กับเฮมาตินเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ค่าอัตราส่วนจำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ต่อจำนวน โมลของคะตะลิสต์ต่อชั่วโมง (Turnover) ของเฮมาตินคือ 27 และ 42 ที่ pH 8.0 และ pH 9.9 ตามลำดับ จากการศึกษาค้นพบว่าวิตามิน บี₁₂ มีความเสถียรและสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าเฮมาติน ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยานี้คือ CHCl_3 ส่วนเปอร์เซ็นต์ความมากน้อยของผลิตภัณฑ์ขึ้นอยู่กั pH และความเข้มข้นของ Ti(III) นอกจากนี้ CHCl_3 ที่เกิดขึ้นมีผลต่อปฏิกิริยาน้อยมาก

Nassar *et. al.* (1995) ศึกษาการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์โดยนำไมโอโกลบินมาตรึงด้วย DDAB บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าไพโรไลติกกราไฟต์ ตัวอย่างสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์ที่นำมาศึกษาได้แก่ Mono, Di และ Trichloroacetic acid, Ethylenedibromide (EBD), Trichloroethylene และ Tetrachloroethylene สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เลือกใช้คือ Acetate buffer pH 5.5 โดยมี NaBr เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย การเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีเฮโลจิเนชันพบว่าการเกิดผ่าน Fe(II) ที่ศักย์ไฟฟ้าดังนี้ Trichloroacetic acid (-150 mV), Ethylenedibromide (-150 mV), Trichloroethylene (-1090 mV), Tetrachloroethylene (-1090 mV) นอกจากนี้การทดลองยังได้เปรียบเทียบอัตราการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีเฮโลจิเนชันของไมโอโกลบินในสารละลายกับไมโอโกลบินที่นำมาตรึงเป็นฟิล์ม พบว่าไมโอโกลบินที่นำมาตรึงเป็นฟิล์มสามารถเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีเฮโลจิเนชันได้ดีกว่าไมโอโกลบินในสารละลายประมาณ 1000 เท่า ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีเฮโลจิเนชันมีค่าเป็นบวกมากขึ้นกว่าที่ไม่ใช่ไมโอโกลบิน แสดงให้เห็นว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ลดลง ในการทดลองนี้ Nassar และคณะ ได้เปรียบเทียบอัตราการเร่งปฏิกิริยากับ

Metal complexes ชนิดอื่น ๆ พบว่า วิตามิน บี₁₂(CO(I)) ให้อัตราการเร่งปฏิกิริยารีดักชันดีที่สุด รองลงมาคือเฮมิน(Fe(II)) ส่วนไมโอโกลบิน(Fe(II)) ให้อัตราเร่งปฏิกิริยาดำสุด

Dzgoev *et. al.* (1996) ได้ทำการตรวจวัดสารกำจัดวัชพืช 2,4-D โดยใช้เทคนิค Enzyme-Linked Immunosorbent Chemiluminescent Assay โดยนำชั้น Hydrophobic หนา 100 μm มีพื้นที่ $2 \times 2 \text{ mm}^2$ มาติดบนแก้วสไลด์ แล้วนำ 2,4-D ตัวอย่าง มาผสมกับ Bovine serum albumine (BSA) จะได้คอนจูเกต 2,4-D-BSA นำ 2,4-D-BSA ไปดูดซับบนผิวของชั้น Hydrophobic แล้วนำ Anti-2,4-D monoclonal antibodies ไป Preincubated กับแผ่น Support ที่มี 2,4-D-BSA อยู่บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า หลังจากนั้นนำ Alkaline phosphatase (AP) มา Incubated เพิ่ม หลังจากนั้นเติม CSPD (Disodium 3-(4-methoxyspiro[1,2-dioxetane-3,2'-(5'-chloro)tricyclo [3.3.1] decan]-4-yl)phenyl phosphate) แล้วนำไปวัดหา AP Conjugate โดยใช้คุณสมบัติ Chemiluminescent emission โดยใช้กล้อง Cooled CCD แล้วทำการคำนวณกลับหาปริมาณ 2,4-D จากการทดลองพบว่าขีดจำกัดของการตรวจวัดอยู่ที่ $2.7 \times 10^{-11} \text{ M}$ ช่วงที่เป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 4.5×10^{-8} ถึง $4.5 \times 10^{-11} \text{ M}$ วิธีนี้มีข้อเสียคือใช้เวลาในการตรวจวัดนาน และการเตรียมขั้วไฟฟ้าที่มีความยุ่งยาก

Langmaier and Samec (1996) ได้ทำการทดลองใช้ขั้วไฟฟ้าโลหะ 15 ชนิด ได้แก่ ทองแดง (Cu), เงิน (Ag), ทองคำ (Au), สังกะสี (Zn), แคดเมียม (Cd),ปรอท (Hg), แกลเลียม (Ga), อินเดียม (In), เทลลูเรียม (Te), ดีบุก (Sn), พลวง (Sb), ทังสเตน (W), นิกเกิล (Ni), แพลเลเดียม (Pd) และแพลทินัม (Pt) โดยใช้ตัวทำละลายหลาย ๆ ชนิดเป็นอิเล็กโทรไลต์ในการทำปฏิกิริยารีดักชันของ Halothane อัตราเร็วของปฏิกิริยาขึ้นกับความหนืดของอิเล็กโทรไลต์เมื่อความหนืดเพิ่มขึ้นอัตราเร็วจะสูงขึ้น อีกปัจจัยหนึ่งคือความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์เมื่อความเข้มข้นมากขึ้นจะทำให้สารตัวอย่างละลายได้สูงขึ้นทำให้อัตราของปฏิกิริยาสูงขึ้น ปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดขึ้นจะถูกยับยั้งเมื่อมีออกไซด์ฟิล์มเกิดบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

Priyantha และ Weerabahu (1996) นำสารประกอบ 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato iron(III) chloride (Fe(III)TPPCL) มาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาดิคลอรีนชันของสารกำจัดวัชพืช Propanil แล้วใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าในการตรวจวัดสัญญาณที่เกิดขึ้น โดยนำ (Fe(III)TPPCL) มาละลายใน Dichloromethane ให้ได้ความเข้มข้น 5, 1, 0.5, 0.1 และ 0.05 mM แล้วนำมาหยดบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน ปล่อยให้แห้ง หลังจากนั้นนำขั้วดังกล่าวไปวัด Propanil ในสารละลายชนิดต่าง ๆ เพื่อทำการเลือกสารละลายที่ดีที่สุดกับเทคนิคแอมเปอร์โรเมตรี โดยให้ศักย์แก่ขั้วไฟฟ้าที่ -0.3 V (เทียบกับ SCE) จากการทดลองพบว่าความเข้มข้นของ (Fe(III)TPPCL) ที่ให้สัญญาณดีที่สุดคือ 0.5 mM และสารละลายของ 0.1 M NaCl ใน H₂O : CH₃CN (3:1) ให้สัญญาณได้ดีที่สุด ส่วนขีดจำกัดของการตรวจวัด Propanil ด้วยเทคนิคนี้อยู่ที่ $8 \times 10^{-5} \text{ M}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Stevenson and Westlake (1996) ได้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Alkane โดยใช้ Cytochrome P₄₅₀ 3 ชนิดซึ่งแต่ละชนิดมีความแตกต่างกันตรง Side chain ได้แก่ Wild-Type P450 (WT), Alanine (Y96A) และ Phenylalanine (Y96F) โดย Alkane ที่นำมาศึกษามี 6 ชนิด ได้แก่ Pentane, Hexane, Heptane, 2-Methylpentane, 3-Methylpentane และ 2-Methylhexane จากการศึกษพบว่า Y96A และ Y96F สามารถเร่งปฏิกิริยาเร่ง Alkane ที่เป็นสายตรงได้ดีกว่า WT ส่วน Alkane ที่เป็นกิ่งก้านพบว่า Cytochrome สามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ใกล้เคียงกัน และพบว่า Side chain ของ Cytochrome ที่เป็น Hydrophobic สามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Alkane ได้ดีขึ้นเล็กน้อย

Dobson and Saini (1997) ได้วิเคราะห์หาสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์โดยอาศัยการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบโลหะพอร์ไฟรินบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากราไฟต์โดยให้ศักย์แก่ขั้วไฟฟ้าเท่ากับ -0.5 V (เทียบกับ SCE) สารประกอบโลหะพอร์ไฟรินที่นำมาทดสอบมี 3 ชนิด ได้แก่ Tetraphenylporphyrinatocobalt(II) ((TPP)Co), Tetrakis(*p*-methoxyphenyl)porphyrinatocobalt(II) ((TMOP)Co) และ Octaethylporphyrinatocobalt(II) ((OEP)Co) ส่วนสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์ที่นำมาทดสอบมี 3 กลุ่ม กลุ่มที่ 1 คือกลุ่ม Haloalkanes มีดังนี้ Carbon tetrachloride, Ethylene dibromide และ 1,2,3,4,5,6-Hexachloro cyclohexane กลุ่มที่ 2 คือกลุ่ม Haloalkenes ได้แก่ Perchloroethylene, Hexachloropropene และ Hexachloropentadiene กลุ่มที่ 3 คือกลุ่ม Haloarenes ได้แก่ Chlorobenzene, Bromobenzene, Iodobenzene, 2,4-Dichloro-phenoxyacetic acid, 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid, 1,2,4,5-Tetrachlorobenzene, 1,1-bis(4-Chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane และ Pentachlorophenol จากการทดสอบพบว่า TPP(Co) เร่งการเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุด ส่วนความเร็วของการเกิดปฏิกิริยาพบว่า สารประกอบออร์กาโนเฮไลด์กลุ่ม Haloalkanes เกิดได้ดีที่สุด รองลงมาคือ Haloalkenes และช้าที่สุดคือ Haloarenes ส่วนขีดจำกัดของการตรวจวัดอยู่ที่ 0.5 μ M (DDT) และ วิธีนี้มีข้อเสียคือขั้วไฟฟ้าที่ตรึงด้วย TPP(Co) มีอายุการใช้งานน้อย

Medyantseva *et. al.* (1997) ได้พัฒนาเทคนิค Immunoassay เพื่อใช้ในการวิเคราะห์หาสารประกอบ 2,4-D และ 2,4,5-T โดยอาศัยหลักการจับกันอย่างจำเพาะระหว่างสารตัวอย่างกับแอนติบอดี หลังจากนั้นจึงวัดสารตัวอย่างที่ไม่จับกับแอนติบอดีด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าโดยสารตัวอย่างที่ไม่จับกับแอนติบอดีจะยับยั้งปฏิกิริยาของเอนไซม์โคลีนเอสเตอเรส จากการศึกษพบว่า เวลาของการตรวจวัดทั้งหมดน้อยกว่า 20 นาที การนำเอนไซม์โคลีนเอสเตอเรสมาตรึงบนแผ่นเมมเบรน Nitrocellulose ทำให้ขั้วไฟฟ้ามีอายุการใช้งาน 30 วัน และช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงของ 2,4-D คือ 1×10^{-11} - 5×10^{-7} M ส่วนของ 2,4,5-T คือ 5×10^{-11} - 5×10^{-7} M เทคนิคนี้ได้นำไปประยุกต์หาปริมาณของ 2,4-D ในน้ำนมด้วย เทคนิคนี้มีข้อเสียคือการเตรียมขั้วไฟฟ้ายุ่งยากและใช้เวลาของการวิเคราะห์ตัวอย่างนาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Tsyganok and Otsuka (1998) ได้ศึกษาปฏิกิริยาดีไฮโดรเจนชันของ 2,4-D ในสารละลายที่มีเอทานอลและเกลือเตตราแอมโมเนียมภายใต้การให้กระแสที่แก่ขั้วไฟฟ้าในโพลีเอทิลีนที่มีแผ่นเมมเบรนทำจากคาร์บอน โดยมีพัลลาเดียมอยู่ในเมมเบรนนั้น (Palladium-loaded carbon materials) จากการศึกษพบว่า 2,4-D ถูกกำจัดอะตอมคลอรีนออกจากโมเลกุลกลายเป็นกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกประมาณ 84-86 เปอร์เซ็นต์

Ordaz and Bedioui (1999) ได้นำไมโอโกลบิน (Mb) และฮีโมโกลบิน (Hb) มาตรึงเป็นฟิล์มโดยใช้ dodecylamine (DDAB) บนขั้วไฟฟ้าไพโรไลติกกราไฟต์ เพื่อศึกษาศักยภาพของปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์ชนิดต่าง ๆ ได้แก่ Trichloroacetic acid (TCA), Ethylene dibromide (EDB), Perchloroethylene (PCE), Trichloroethylene (TCE), Dichloroacetic acid (DCA), *p*-Dichlorobenzene (DCB), Bromodichloromethane (BDCM), Hexachlorobenzene (HCB) และ Hexachlorocyclopentadiene ใน Acetate buffer โดยมี 0.1 M NaBr เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วย จากการทดลองพบว่า Fe(II)/Fe(I) เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของสารตัวอย่างที่ศักย์ไฟฟ้า -1.08 V (เทียบกับ SCE) และเกิดพาสซีฟฟิล์มของสารตัวอย่างที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำให้สัญญาณที่ได้ลดลง นอกจากนี้ความไวยังลดลงด้วยเนื่องจากสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์ดังกล่าวละลายได้น้อยใน Acetate buffer

Zhou *et al.* (1999) ได้ทำการตรึงวิตามิน บี₁₂ เฮกซะคาร์บอกซิลิกแอซิด (Vitamin B₁₂ Hexacarboxylic acid, B₁₂(COOH)₆) บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าไพโรไลติกกราไฟต์โดยใช้การตรึงแบบโควาเลนต์ด้วย Poly-L-lysine (PLL) จากการศึกษพบว่าพันธะโควาเลนต์ระหว่าง PLL กับ PLL ไปหา B₁₂(COOH)₆ ให้ความเสถียรใน Microemulsion ได้ดี ฟิล์มของ PLL-B₁₂(COOH)₆ ให้การส่งผ่านอิเล็กตรอนระหว่าง Co(II) ไป Co(I) ที่ Reversible ค่าศักย์ฟอร์มูลของ Co(II)/Co(I) ในฟิล์มสามารถควบคุมได้โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ อันตรกิริยากับฟิล์ม PLL-B₁₂(COOH)₆ ให้การเร่งปฏิกิริยารีดักชันสาร Vicinal dihalide ไปเป็นสาร Olefins ได้ดี นอกจากนี้การเปลี่ยน Dibromocyclohexane ไปเป็น Cyclohexane ของ PLL-B₁₂(COOH)₆ ทำได้ดีกว่า B₁₂(COOH)₆ ที่ตรึงอยู่บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า TiO₂ ด้วยวิธี Chemisorbed ธรรมดาประมาณ 3 เท่า

Ordaz *et al.* (2000) ได้นำ Hemin มาตรึงร่วมกับฟิล์ม DDAB และได้นำ Cobalt porphyrin และ Salen มาตรึงด้วยวิธีอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน, ขั้วไฟฟ้าอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) หลังจากนั้นนำไปวัดสารประกอบออร์กาโนเฮไลด์หลายชนิด เช่น 2,4-Dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D), 2,4-Dichloroacetic acid, 2,4,6-Trichloroacetic acid, 2,4,6-Trichlorophenol, Methoxychloride ใน Acetate buffer และอะซิโตน ไทโรลจากการศึกษพบว่า ขั้วไฟฟ้าที่ตรึงด้วยสารประกอบออร์กาโนเมทอลลิกสามารถลดตำแหน่งของศักย์ไฟฟ้าที่เกิด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยารีดักชันได้ประมาณ -1 V และทำให้กระแสที่ได้มีค่าสูงขึ้นประมาณ 2-500 เท่า วิธีนี้มีข้อเสียคือต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เป็นอิเล็กโทรไลต์ (สำหรับวิเคราะห์ 2,4-D)

Hu *et. al.* (2000) สังเคราะห์ฟิล์มขึ้นมาชื่อว่า $2C_{12}N^+PA^-$ โดยเตรียมจาก Sodium Polyacrylate (Na^+PA^-) กับ DDAB บนขั้วไฟฟ้าไพโรไลติกกราไฟต์ แล้วนำไมโอโกลบินมาตรึงบนฟิล์ม $2C_{12}N^+PA^-$ หลังจากนั้นนำฟิล์มที่ตรึงได้ไปทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีใน Acetate buffer pH 5.5 พบว่าพิกที่ได้เป็น Quasireversible ของ Mb Fe(III)/Fe(II) ที่ -0.19 V (เทียบกับ SCE) ฟิล์มที่สังเคราะห์ได้สามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนโดยเกิดผ่าน Fe(III)/Fe(II) และทำให้สัญญาณศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนลดลงเป็น -0.19 V นอกจากนี้ยังได้ทดสอบฟิล์มนี้กับสารประกอบ Perchloroethylene (PCE) และ Trichloroethylene (TCE) พบว่าปฏิกิริยารีดักทีฟคลอริเนชันเกิดที่ -1.09 V โดยเกิดผ่าน Fe(II)/Fe(I) และช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 10-100 μ M

Sun *et. al.* (2000) ได้นำฮีโมโกลบิน (Hb) มาตรึงร่วมกับฟิล์ม Polyacrylamide (PAM) (Hb-PAM) บนขั้วไฟฟ้าไพโรไลติกกราไฟต์ จากการศึกษาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีใน Acetate buffer pH 5.5 พบว่า Hb-PAM ให้พิกที่เป็น Reversible ของ Hb Fe(III)/Fe(II) ที่ -0.27 V (เทียบกับ SCE) หลังจากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปศึกษาการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟคลอริเนชันของ Trichloroacetic acid (TCA) พบว่าศักย์ของการเกิดปฏิกิริยาลดลงมาประมาณ 0.7 V โดยลดลงมาที่ -0.45 V นอกจากนี้ยังได้ศึกษาความคงตัวของฟิล์มที่เตรียมเสร็จ โดยพบว่าฟิล์มที่เก็บไว้ใน Phosphate buffer pH 5.5 เป็นเวลา 2 วันขึ้นไปจะให้สัญญาณที่ดีกว่าการเก็บไว้ในอากาศแห้ง

Shen *et. al.* (2002) ได้นำไมโอโกลบิน (Mb) มาตรึงร่วมกับฟิล์ม PAM (Mb-PAM) บนขั้วไฟฟ้าไพโรไลติกกราไฟต์ จากการศึกษาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีใน Acetate buffer pH 5.5 พบว่า Mb-PAM ให้พิกที่เป็น Reversible ของ Mb Fe(III)/Fe(II) ที่ -0.27 V (เทียบกับ SCE) ฟิล์มชนิดนี้พบว่าให้อัตราเร็วของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนอยู่ที่ 86 s^{-1} นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของ pH ต่อการเกิดปฏิกิริยา พบว่าที่ pH สูงขึ้นจะให้ กลไกของ Mb Fe(III)/Fe(II) เคลื่อนไปทางลบมากขึ้น จากการศึกษาการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟคลอริเนชันของ Trichloroacetic acid (TCA) ที่ pH 3 พบว่าฟิล์ม Mb-PAM ทำให้ปฏิกิริยาเกิดที่ -0.3 V ส่วนในฟิล์มของ PAM พบว่า TCA เกิดปฏิกิริยาเล็กน้อยที่ -0.45 V (Mb ทำให้ศักย์ลดลงได้ 0.15 V) ช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงของ Mb-PAM ต่อ TCA อยู่ที่ 0.3-12.5 mM

2.5 สรุปโจทย์ปัญหาและสิ่งที่ต้องการพัฒนา

ปัญหาในการทำการทดลองวิเคราะห์สารประกอบกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าคือกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกเป็นสารประกอบที่เกิดปฏิกิริยาได้ยากเนื่องจากอิทธิพลของเรโซแนนซ์จากวงแหวนเบนซีนและกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกละลายน้ำไม่ได้ซึ่งเป็นสมบัติของสารประกอบแฮลิเดอ (Aryl halides) สำหรับการแก้ปัญหาคือการเกิดปฏิกิริยาได้ยากของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกคือต้องเลือกคะตะลิสต์มาใช้เร่งปฏิกิริยารีดักทีฟที่ฟีดคลอรีนเนชัน ส่วนปัญหาการไม่ละลายในน้ำแก้ปัญหาคือเปลี่ยนไปใช้ตัวทำละลาย (Solvent) หรือนำตัวทำละลายมาผสมกับน้ำ ซึ่งการนำมาผสมกับน้ำเป็นทางเลือกที่ดีกว่าเพราะต้องการลดความเสี่ยงในการทดลอง (เนื่องจากตัวทำละลายส่วนใหญ่เป็นสารก่อมะเร็ง) และเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม สิ่งที่จะต้องพิจารณาต่อไปก็คือคะตะลิสต์ที่ใช้ต้องมีความเสถียรในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เลือกใช้ ดังนั้นในการทดลองเบื้องต้นจึงได้ทำการเลือกคะตะลิสต์เป็นกลุ่มสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกและใช้ตัวทำละลายที่เป็นสารละลายผสมระหว่างอะซิโตนในไตรลกับน้ำ

คะตะลิสต์ที่นำมาทดสอบเบื้องต้นคือสารประกอบโคบอลต์คอร์ริน ได้แก่ วิตามิน บี₁₂ 5 ชนิดคือ 1. โคบินาไมด์ ไดไฮยาไนด์ 2. ไฮซาโนโคบาลามิน 3. ไฮดรอกโซโคบาลามิน (Hydroxocobalamin (Vitamin B_{12a})) 4. เมทิลโคบาลามิน (Methylcobalamin) และ 5. โคเอนไซม์บี₁₂ (5'-Deoxyadenoxylcobalamin (Coenzyme B₁₂)) โดยนำมาเตรียมบนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนแล้วนำไปทดสอบกับกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีที่อัตราการสแกน 100 mV s⁻¹ ในสารละลายของอะซิโตนในไตรลที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ผลปรากฏว่าไม่พบปฏิกิริยารีดักทีฟที่ฟีดคลอรีนเนชันของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกเกิดขึ้นซึ่งผลน่าจะเกิดจากสารประกอบโลหะคอร์รินไม่มีแอกติวิตีต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟที่ฟีดคลอรีนเนชันของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก

ดังนั้นจึงได้ทำการเปลี่ยนคะตะลิสต์ใหม่จากกลุ่มของโลหะคอร์รินเป็นโลหะพอร์ไฟรินแทนโดยนำสารประกอบโลหะพอร์ไฟรินมาอีก 2 ชนิดคือ เฮมิน (Ferriprotoporphyrin IX chloride) และ Protoporphyrin IX cobalt(III) chloride (Co(ProP)Cl) และทำการทดลองเหมือนกับกลุ่มวิตามิน บี₁₂ ทุกประการ ผลปรากฏว่า Co(ProP)Cl สามารถเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟที่ฟีดคลอรีนเนชันได้ (ไม่พบแก๊สบนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน) สำหรับเฮมินไม่พบการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟที่ฟีดคลอรีนเนชัน ทั้งนี้เพราะอะตอมของเหล็กที่อยู่ตรงกลางโมเลกุลของเฮมินมีแอกติวิตีน้อยกว่าโคบอลต์ที่อยู่ตรงกลางโมเลกุลของ Co(ProP)Cl (Marks *et. al.* 1989) ดังนั้นจึงได้นำ Co(ProP)Cl มาเร่งปฏิกิริยาต่อไป

นอกจากนี้ผลของชนิดขั้วไฟฟ้าที่เลือกใช้ยังมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ในการทดลองได้นำขั้วไฟฟ้าแพลทินัม (Pt) มาทดลองกับกรดฟีนอกซีคาร์บอซัลฟอนิกโดยการตรึงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแพลทินัมด้วย Co(ProP)Cl (Modified-Pt) และทดลองเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้า Bare-Pt พบว่าขั้วไฟฟ้าแพลทินัมทั้ง Modified-Pt และ Bare-Pt สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟคลอริเนชันได้ไม่แตกต่างกันแต่ขั้วไฟฟ้าแพลทินัมเมื่อใช้ไปจะเกิดฟิล์มออกไซด์บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (Langmaier and Samec. 1996) ทำให้เสถียรภาพและการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้าลดลง นอกจากนี้ความสูงของกระแสยังน้อยกว่าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ตรึงด้วย Co(ProP)Cl (GC/Co(ProP)Cl) และยังพบว่าขั้วไฟฟ้า Pt มีกระแสพื้นสูงกว่าขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl อีกด้วย

ปัญหาที่ต้องการแก้ไขต่อมาคือขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl เป็นขั้วไฟฟ้าที่ตรึง Co(ProP)Cl ด้วยวิธีดูดซับเท่านั้น ดังนั้นปัญหาคือขั้วไฟฟ้าจะมีอายุการใช้งานไม่นานนัก และถ้าหากมีการนำ Surfactant film มาตรึงกับ Co(ProP)Cl จะทำให้อายุของขั้วไฟฟ้าได้นานขึ้น ดังนั้นจึงได้นำ DDAB ซึ่งเป็น Surfactant film ชนิดหนึ่งมาทำการทดลองด้วยเพื่อทำให้ขั้วไฟฟ้ามีอายุการใช้งานนานขึ้น

ขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงได้ (Modified electrode) จะมีคุณสมบัติดังนี้

1. ไม่ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าขณะทำการทดลอง
2. ไม่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน
3. ขั้วไฟฟ้ามีความเลือกเฉพาะกับตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ (Selectivity)
4. ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยารีดักทีฟคลอริเนชันลดต่ำลง
5. ขั้วไฟฟ้ามีความไวมากขึ้น (Sensitivity)

บทที่ 3

การดำเนินการวิจัย

3.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 สารเคมี

1. กรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซิติก (2,4-Dichlorophenoxyacetic acid ; 2,4-D) (Sigma, 98%)
2. กรด 2-(2,4-ไดคลอโรฟีนอกซี)โพรพิโอนิก (2-(2,4-Dichlorophenoxy) propionic acid ; 2,4-DP) (Sigma, 95%)
3. กรด 2-(2,4,5-ไตรคลอโรฟีนอกซี)โพรพิโอนิก (2-(2,4,5-Trichlorophenoxy) propionic acid ; 2,4,5-TP) (Fluka, 97%)
4. กรด 4-(2,4-ไดคลอโรฟีนอกซี)บิวทีริก (4-(2,4-Dichlorophenoxy)butyric acid ; 2,4-DB) (Aldrich, 95%)
5. อะซิโทไนไทรล์ (Acetonitrile ; ACN) (Carlo Erba, HPLC grade)
6. *N,N*-ไดเมทิลฟอร์มามิด (N,N-Dimethylformamide ; DMF) (Fluka, HPLC grade)
7. โพรโตพอร์ไฟริน IX โคบอลต์(III) คลอไรด์ (Protoporphyrin IX cobalt(III) chloride (Co(ProP)Cl) (Sigma)
8. อลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium oxide ; Al₂O₃) (BDH, 0.3 μm highly pure for polishing)
9. ไดโดเดซิลไดเมทิลแอมโมเนียมโบรมไนด์ (Didodecyldimethylammonium bromide ; DDAB) (Fluka, 98%)
10. โพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride ; KCl) (Carlo Erba, 99.5%)
11. เอทานอล (Ethanol ; C₂H₅OH) (Carlo Erba, 95%)

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่อง PG STAT 20 (EG&G)
2. ชุด VA stand 663 (Metrohm)
3. อุปกรณ์ต่อพ่วง IME 663 (Metrohm)
4. เครื่องคอมพิวเตอร์แบบตั้งโต๊ะที่มีระบบปฏิบัติการวินโดวส์ 3.11 และชุด

โปรแกรม General Purpose Electroanalytical System Version 4.5 (GPES 4.5)

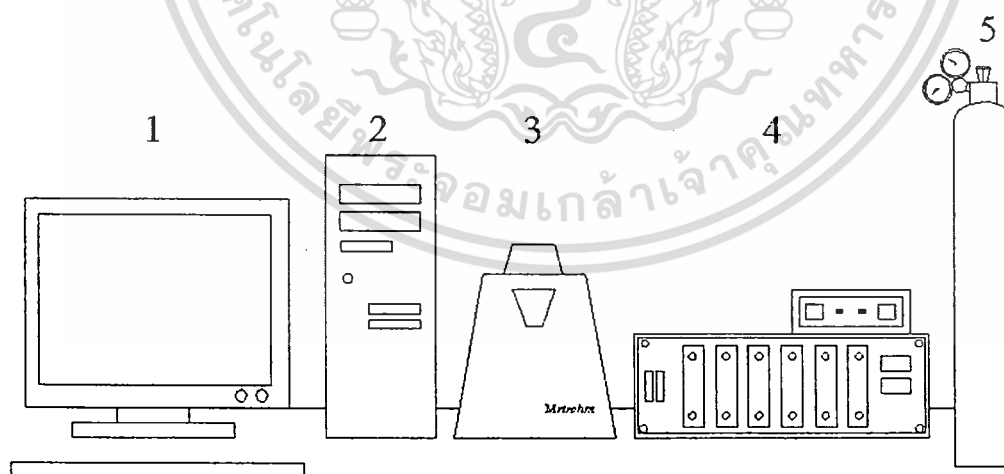
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. วีเอ เวสเซล รุ่น 6.1415.150 (Metrohm)
6. แก๊สไนโตรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง
7. แผ่นขัดขั้วไฟฟ้ารุ่น 6.2802.00 (Metrohm)
8. ขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางแท่งกลาสติคาร์บอน 2.0 ± 0.1 mm เส้นผ่านศูนย์กลางของขั้วไฟฟ้า 7 mm (Metrohm รุ่น 6.1204.110)
9. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (3 M KCl Internal solution)
10. ขั้วไฟฟ้าช่วยกลาสติคาร์บอนแบบแท่ง
11. เครื่อง Ultrasonicator รุ่น Cavitator (Metler Electronic)
12. เครื่องชั่งไฟฟ้า รุ่น BP 210 D (Sartorius)
13. เครื่องทำน้ำปราศจากไอออนรุ่น Milli-Q-gradient (Millipore) (ability : R > 18.2 Megaohm . cm)

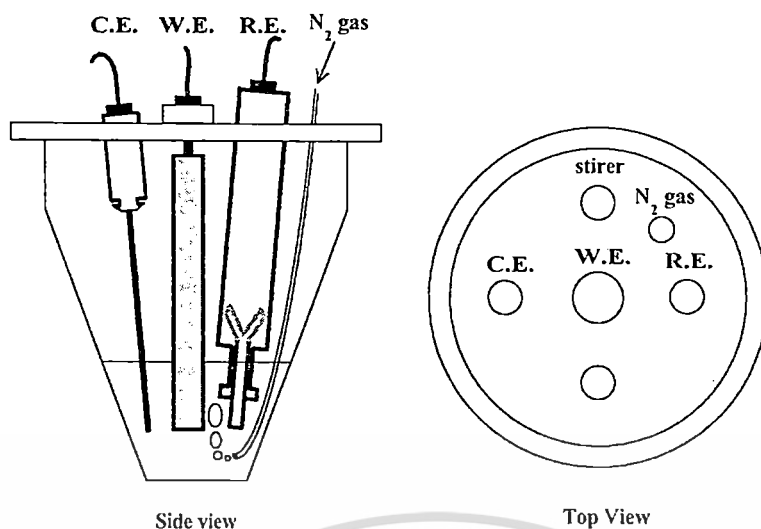
3.2 การจัดตั้งอุปกรณ์การวิจัย

ในการวิจัยนี้มีอุปกรณ์เข้ามาเกี่ยวข้องอยู่ด้วยกันหลายชนิดดังนั้นจึงต้องจัดตั้งอุปกรณ์การทดลองให้เหมาะสม โดยการจัดตั้งอุปกรณ์การวิจัยทำได้ดังรูปที่ 3.1

ส่วนการจัดเซลล์ในการวิจัยครั้งนี้ได้เปลี่ยนจากขั้วไฟฟ้าปรอทหยดที่มีอยู่เดิมของชุด 663 VA stand มาใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน แผนภาพการจัดเซลล์แสดงดังรูปที่ 3.2 ส่วนภาชนะที่ใช้บรรจุสารละลายคือ VA vessel model 6.1415.150 (Metrohm)



รูปที่ 3.1 การจัดตั้งอุปกรณ์การวิจัย โดย 1 = จอคอมพิวเตอร์, 2 = เคสคอมพิวเตอร์, 3 = 663 VA stand, 4 = Autolab PG STAT20 และ IME 663 และ 5 = Nitrogen gas



รูปที่ 3.2 การจัดเซลล์โวลแทมเมตรี, C.E คือ ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode), W.E. คือขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode), R.E. คือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode)

3.3 วิธีดำเนินการวิจัย

3.3.1 การเตรียมสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

3.3.1.1 การเตรียม 0.1 M KCl ในสารละลายของอะซิโตนไนไตรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วนดังต่อไปนี้

1. การเตรียม 0.1 M KCl ในสารละลายของอะซิโตนไนไตรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร

นำอะซิโตนไนไตรล์มา 500 ml ผสมกับน้ำปราศจากไอออน 500 ml จะได้สารละลายของอะซิโตนไนไตรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร ชั่ง KCl มา 3.7465 g ละลายด้วยสารละลายของอะซิโตนไนไตรล์ต่อน้ำที่ 1 ต่อ 1 โดยปริมาตรที่เตรียมไว้ จากนั้นนำมาใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 ml และปรับปริมาตรให้ถึงขีดด้วยสารละลายของอะซิโตนไนไตรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร ที่เตรียมไว้

2. การเตรียม 0.1 M KCl ในสารละลายของอะซิโตนไนไตรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 2 โดยปริมาตร

นำอะซิโตนไนไตรล์มา 500 ml ผสมกับน้ำปราศจากไอออน 1000 ml จะได้สารละลายของอะซิโตนไนไตรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 2 โดยปริมาตร ชั่ง KCl มา 3.7465 g ละลายด้วยสารละลายของอะซิโตนไนไตรล์ต่อน้ำที่ 1 ต่อ 2 โดยปริมาตรที่เตรียมไว้ จากนั้นนำมาใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 ml และปรับปริมาตรให้ถึงขีดด้วยสารละลายของอะซิโตนไนไตรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 2 โดยปริมาตร ที่เตรียมไว้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. การเตรียม 0.1 M KCl ในสารละลายของอะซิโตนไทรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร

นำอะซิโตนไทรล์มา 500 ml ผสมกับน้ำปราศจากไอออน 1500 ml จะได้สารละลายของอะซิโตนไทรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร ชั่ง KCl มา 3.7465 g ละลายด้วยสารละลายของอะซิโตนไทรล์ต่อน้ำที่ 1 ต่อ 3 โดยปริมาตรที่เตรียมไว้ จากนั้นนำมาใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 ml และปรับปริมาตรให้ถึงขีดด้วยสารละลายของอะซิโตนไทรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร ที่เตรียมไว้

4. การเตรียม 0.1 M KCl ในสารละลายของอะซิโตนไทรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 4 โดยปริมาตร

นำอะซิโตนไทรล์มา 500 ml ผสมกับน้ำปราศจากไอออน 2000 ml จะได้สารละลายของอะซิโตนไทรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 4 โดยปริมาตร ชั่ง KCl มา 3.7465 g ละลายด้วยสารละลายของอะซิโตนไทรล์ต่อน้ำที่ 1 ต่อ 4 โดยปริมาตรที่เตรียมไว้ จากนั้นนำมาใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 ml และปรับปริมาตรให้ถึงขีดด้วยสารละลายของอะซิโตนไทรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 4 โดยปริมาตร ที่เตรียมไว้

5. การเตรียม 0.1 M KCl ในสารละลายของอะซิโตนไทรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 5 โดยปริมาตร

นำอะซิโตนไทรล์มา 500 ml ผสมกับน้ำปราศจากไอออน 2500 ml จะได้สารละลายของอะซิโตนไทรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 5 โดยปริมาตร ชั่ง KCl มา 3.7465 g ละลายด้วยสารละลายของอะซิโตนไทรล์ต่อน้ำที่ 1 ต่อ 5 โดยปริมาตรที่เตรียมไว้ จากนั้นนำมาใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 ml และปรับปริมาตรให้ถึงขีดด้วยสารละลายของอะซิโตนไทรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 5 โดยปริมาตร ที่เตรียมไว้

3.3.1.2 การเตรียมสารละลาย Stock ของ 10 mM ProtoporphyrinIX Cobalt(III) Chloride (Co(ProP)Cl)

ชั่ง Co(ProP)Cl มา 65.5000 mg ละลายด้วยไดเมทิลฟอร์มามิด (DMF) นำมาใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 10 ml ปรับปริมาตรให้ถึงขีดด้วยไดเมทิลฟอร์มามิดจะได้ 10 mM Co(ProP)Cl จากนั้นนำไปเก็บไว้ในภาชนะที่บดแสงและเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

3.3.1.3 การเตรียมสารละลายใช้งาน ProtoporphyrinIX Cobalt(III) Chloride (Co(ProP)Cl)

เมื่อจะตรึงข้อไฟฟ้าต้องการทำการเจือจาง 10 mM Co(ProP)Cl ให้ได้ความเข้มข้น 5, 2, 1, 0.5, 0.2, 0.1 และ 0.05 mM Co(ProP)Cl ซึ่งการเตรียมทำได้ดังนี้

1. การเตรียม 5 mM Co(ProP)Cl เตรียมได้โดยนำ 5 ml 10 mM Co(ProP)Cl มาใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 10 ml ปรับปริมาตรให้ถึงขีดด้วยไดเมทิลฟอร์มามิด จากนั้นนำไปเก็บไว้ในภาชนะที่บดแสงและเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

2. การเตรียม 2 mM Co(ProP)Cl เตรียมได้โดยนำ 2 ml 10 mM Co(ProP)Cl มาใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 10 ml ปรับปริมาตรให้ถึงขีดด้วยไดเมทิลฟอร์มามิด จากนั้นนำไปเก็บไว้ในภาชนะที่บดแสงและเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

3. การเตรียม 1 mM Co(ProP)Cl เตรียมได้โดยนำ 1 ml 10 mM Co(ProP)Cl มาใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 10 ml ปรับปริมาตรให้ถึงขีดด้วยไดเมทิลฟอร์มามิด จากนั้นนำไปเก็บไว้ในภาชนะที่บดแสงและเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

4. การเตรียม 0.5 mM Co(ProP)Cl เตรียมได้โดยนำ 500 μ l 10 mM Co(ProP)Cl มาใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 10 ml ปรับปริมาตรให้ถึงขีดด้วยไดเมทิลฟอร์มามิด จากนั้นนำไปเก็บไว้ในภาชนะที่บดแสงและเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

5. การเตรียม 0.2 mM Co(ProP)Cl เตรียมได้โดยนำ 200 μ l 10 mM Co(ProP)Cl มาใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 10 ml ปรับปริมาตรให้ถึงขีดด้วยไดเมทิลฟอร์มามิด จากนั้นนำไปเก็บไว้ในภาชนะที่บดแสงและเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

6. การเตรียม 0.1 mM Co(ProP)Cl เตรียมได้โดยนำ 100 μ l 10 mM Co(ProP)Cl มาใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 10 ml ปรับปริมาตรให้ถึงขีดด้วยไดเมทิลฟอร์มามิด จากนั้นนำไปเก็บไว้ในภาชนะที่บดแสงและเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

7. การเตรียม 0.05 mM Co(ProP)Cl เตรียมได้โดยนำ 50 μ l 10 mM Co(ProP)Cl มาใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 10 ml ปรับปริมาตรให้ถึงขีดด้วยไดเมทิลฟอร์มามิด จากนั้นนำไปเก็บไว้ในภาชนะที่บดแสงและเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

3.3.1.4 การเตรียม Stock Suspension ของ 10 mM Didodecyldimethyl ammonium bromide (DDAB) ในน้ำปราศจากไอออน

ชั่ง DDAB มา 0.2361 g เติมน้ำปราศจากไอออนลงไป 30 ml เขย่าแล้วนำไป Sonicate เป็นเวลา 5 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 50 ml ปรับปริมาตรให้ถึงขีดด้วยน้ำปราศจากไอออน แล้วนำไป Sonicate อีก 1 ชั่วโมง

3.3.1.5 การเตรียม Suspension ใช้งานของ Co(ProP)Cl-5 mM DDAB

1. การเตรียม 5 mM Co(ProP)Cl-5 mM DDAB เตรียมได้โดยนำ 5 ml 10 mM Co(ProP)Cl มาผสมกับ 5 ml 10 mM DDAB จะได้ความเข้มข้นของ Suspension เป็น 5 mM Co(ProP)Cl-5 mM DDAB จากนั้นนำไปเก็บไว้ในภาชนะที่บดแสงและเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

2. การเตรียม 1 mM Co(ProP)Cl-5 mM DDAB เตรียมได้โดยนำ 5 ml 2 mM Co(ProP)Cl มาผสมกับ 5 ml 10 mM DDAB จะได้ความเข้มข้นของ Suspension เป็น 1 mM Co(ProP)Cl-5 mM DDAB จากนั้นนำไปเก็บไว้ในภาชนะที่บดแสงและเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

3. การเตรียม 0.5 mM Co(ProP)Cl-5 mM DDAB เตรียมได้โดยนำ 5 ml 1 mM Co(ProP)Cl มาผสมกับ 5 ml 10 mM DDAB จะได้ความเข้มข้นของ Suspension เป็น 0.5 mM Co(ProP)Cl-5 mM DDAB จากนั้นนำไปเก็บไว้ในภาชนะที่บดแสงและเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

4. การเตรียม 0.1 mM Co(ProP)Cl-5 mM DDAB เตรียมโดยนำ 5 ml 0.2 mM Co(ProP)Cl มาผสมกับ 5 ml 10 mM DDAB จะได้ความเข้มข้นของ Suspension เป็น 0.1 mM Co(ProP)Cl-5 mM DDAB จากนั้นนำไปเก็บไว้ในภาชนะที่บดแสงและเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

5. การเตรียม 0.05 mM Co(ProP)Cl-5 mM DDAB เตรียมโดยนำ 5 ml 0.1 mM Co(ProP)Cl มาผสมกับ 5 ml 10 mM DDAB จะได้ความเข้มข้นของ Suspension เป็น 0.1 mM Co(ProP)Cl-5 mM DDAB จากนั้นนำไปเก็บไว้ในภาชนะที่บดแสงและเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

3.3.1.6 การเตรียม 0.1 M 2,4-D

ชั่ง 2,4-D มา 0.5639 g ละลายด้วยอะซิโตนไทรอิล (เติม 3 ml ไดเมทิลฟอร์มามิด เพื่อให้ 2,4-D ละลายได้ดีขึ้น) นำมาใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 25 ml ปรับปริมาตรให้ถึงขีดด้วยอะซิโตนไทรอิล จากนั้นนำไปเก็บไว้ในภาชนะที่บดแสงและเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

3.3.1.7 การเตรียม 0.1 M 2,4-DP

ชั่ง 2,4-DP มา 0.6187 g ละลายด้วยอะซิโตนไทรอิล (เติม 3 ml ไดเมทิลฟอร์มามิด เพื่อให้ 2,4-DP ละลายได้ดีขึ้น) นำมาใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 25 ml ปรับปริมาตรให้ถึงขีดด้วยอะซิโตนไทรอิล จากนั้นนำไปเก็บไว้ในภาชนะที่บดแสงและเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

3.3.1.8 การเตรียม 0.1 M 2,4,5-TP

ชั่ง 2,4,5-TP มา 0.6946 g ละลายด้วยอะซิโตนไทรอิล (เติม 3 ml ไดเมทิลฟอร์มามิด เพื่อให้ 2,4,5-TP ละลายได้ดีขึ้น) นำมาใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 25 ml ปรับปริมาตรให้ถึงขีดด้วยอะซิโตนไทรอิล จากนั้นนำไปเก็บไว้ในภาชนะที่บดแสงและเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

3.3.1.9 การเตรียม 0.1 M 2,4-DB

ชั่ง 2,4-DB มา 0.6555 g ละลายด้วยอะซิโตนไทรอิล (เติม 3 ml ไดเมทิลฟอร์มามิด เพื่อให้ 2,4-DB ละลายได้ดีขึ้น) นำมาใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 25 ml ปรับปริมาตรให้ถึงขีดด้วยอะซิโตนไทรอิล จากนั้นนำไปเก็บไว้ในภาชนะที่บดแสงและเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

3.3.2 การล้างขั้วไฟฟ้า

นำแผ่นขัด (Emery paper) มาครึ่งให้แนบบนกระดาษเรียบ ถัดน้ำปราศจากไอออน ให้ทั่วแผ่นขัด เทผงขัดอลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3 Powder) ประมาณ 1 mg ลงบนแผ่นขัด นำขั้วไฟฟ้าพลาสติกคาร์บอนมาขัดโดยหมุนขั้วไฟฟ้าให้เป็นวงกลมเล็ก ๆ ไปทางซ้ายและขวาเบา ๆ ประมาณ 5 นาที แล้วล้างผงขัดอลูมิเนียมออกไซด์ออกด้วยน้ำปราศจากไอออน 3 นาที ผ่านด้วยเอทานอล ประมาณ 1 นาที ล้างซ้ำด้วยน้ำปราศจากไอออนเป็นเวลา 3 นาทีอีกครั้ง จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าไป Sonicate ในน้ำปราศจากไอออนเป็นเวลา 5 นาที

3.3.3 การตรึงฟิล์ม Co(ProP)Cl บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

3.3.3.1 การตรึงฟิล์ม Co(ProP)Cl ด้วยวิธีดูดซับ (Adsorption)

นำ 5 mM Co(ProP)Cl มา 15.4 μ l ไปหยดบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ทิ้งไว้ให้แห้งในกล่องที่บดซึ่งใช้เวลา 6 ชั่วโมง ก่อนจะนำไปใช้งาน นำขั้วไฟฟ้าที่ตรึงได้ไปผ่านด้วยเอทานอล 1 นาที แล้วผ่านด้วยน้ำปราศจากไอออน 3 นาที ทำซ้ำในขั้นตอนของการผ่านด้วยเอทานอล 1 นาที แล้วผ่านด้วยน้ำปราศจากจากไอออน 3 นาที

ตรึงขั้วไฟฟ้าอีก 5 ชนิดตามวิธีข้างบน แต่เปลี่ยนความเข้มข้นจาก 5 mM Co(ProP)Cl เป็น 10 mM Co(ProP)Cl, 1 mM Co(ProP)Cl, 0.5 mM Co(ProP)Cl, 0.1 mM Co(ProP)Cl, และ 0.05 mM Co(ProP)Cl ตามลำดับ

3.3.3.2 การตรึงฟิล์ม Co(ProP)Cl ด้วยวิธีตรึงร่วมกับ DDAB

นำ Suspension ของ 5 mM Co(ProP)Cl-5 mM DDAB มา 15.4 μ l ไปหยดบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งใช้เวลา 1 วัน (24 ชั่วโมง) ก่อนจะนำไปใช้งาน นำขั้วไฟฟ้าที่ตรึงได้ไปผ่านด้วย เอทานอล 1 นาที แล้วผ่านด้วยน้ำปราศจากไอออน 3 นาที ทำซ้ำในขั้นตอนของการผ่านด้วยเอทานอลอีก 1 นาทีแล้วผ่านด้วยน้ำปราศจากจากไอออน 3 นาที

ตรึงขั้วไฟฟ้าอีก 4 ชนิดตามวิธีข้างบน แต่เปลี่ยนความเข้มข้น Suspension จาก 5 mM Co(ProP)Cl-5 mM DDAB เป็น 1 mM Co(ProP)Cl-5 mM DDAB, 0.5 mM Co(ProP)Cl-5 mM DDAB, 0.1 mM Co(ProP)Cl-5 mM DDAB และ 0.05 mM Co(ProP)Cl-5 mM DDAB ตามลำดับ

3.3.4 ผลของสารประกอบ Co(ProP)Cl ที่ตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนด้วยวิธีดูดซับ

3.3.4.1 นำขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนเปลี่ยนไปทดลองกับ 0.5 mM 2,4-D โดยฉีด 50 μ l 0.1 M 2,4-D ลงใน 10 ml ของสารละลายอะซิโตนไทรลิตที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ตรวจวัดโดยใช้ไซคลิกโวลแทมเมตรี สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง +0.3 ถึง -1.3 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) ด้วยอัตราการสแกน 100 mV s⁻¹

ทำการทดลองตามวิธีข้างบน แต่เปลี่ยนสารตัวอย่างจาก 2,4-D เป็น 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB ตามลำดับ

3.3.4.2 นำขั้วไฟฟ้าที่ตรึงจากข้อ 3.3.3.1 โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ที่ตรึงด้วยความเข้มข้น 1 mM Co(ProP)Cl ไปทดลองกับ 0.5 mM 2,4-D โดยฉีด 50 μ l 0.1 M 2,4-D ลงใน 10 ml ของสารละลายอะซิโตนไทรลิตที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ตรวจวัดโดยใช้ไซคลิกโวลแทมเมตรี สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง +0.3 ถึง -1.3 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) ด้วยอัตราการสแกน 100 mV s⁻¹

ทำการทดลองด้วยวิธีข้างบน แต่เปลี่ยนสารตัวอย่างจาก 2,4-D เป็น 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB ตามลำดับ

นำไซคลิกโวลแทมโมแกรมจากข้อ 3.3.4.1 มาเปรียบเทียบกับข้อ 3.3.4.2

หลังจากนั้นทำการทดลองโดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ที่ตรึงด้วย 10 mM Co(ProP)Cl โดยปราศจากสารตัวอย่างกรดฟีนอลซึคาร์บอกซิลิกเพื่อศึกษาปฏิกิริยาของคะตะลิสต์ Co(ProP)Cl ที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

3.3.5 การศึกษาผลของสารประกอบ $\text{Co}(\text{ProP})\text{Cl}$ ที่ตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนด้วยวิธีตรึง $\text{Co}(\text{ProP})\text{Cl}$ ร่วมกับฟิล์ม DDAB

นำขั้วไฟฟ้าที่ตรึงจากข้อ 3.3.3.2 โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/ $\text{Co}(\text{ProP})\text{Cl}$ -DDAB ที่ตรึงด้วยความเข้มข้น 1 mM $\text{Co}(\text{ProP})\text{Cl}$ -5 mM DDAB ไปทดลองกับ 0.5 mM 2,4-D โดยฉีด 50 μl 0.1 M 2,4-D ลงใน 10 ml ของสารละลายอะซิโตนไนโตรลต์่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ตรวจวัดโดยใช้ไซคลิกโวลแทมเมตรี สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง +0.3 ถึง -1.3 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl) ด้วยอัตราการสแกน 100 mV s^{-1}

ทำการทดลองด้วยวิธีข้างต้น แต่เปลี่ยนสารตัวอย่างจาก 0.5 mM 2,5-D เป็น 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB ตามลำดับ

นำผลที่ได้ไปเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่ตรึงโดยวิธีดูดซับจากข้อ 3.3.4.2 แล้วทำการคัดเลือกเทคนิคการตรึงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่ให้กระแสสูงสุด และเลือกศักย์ใช้งานสำหรับวัดแอมแปโรเมทรีโดยเลือกจากศักย์ไฟฟ้าที่ให้กระแสรีดักชันได้สูงสุด เพื่อทำการทดลองต่อไป

3.3.6 การศึกษาผลของความเข้มข้นของ $\text{Co}(\text{ProP})\text{Cl}$ ต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอริเนชันของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก

ทดลองโดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/ $\text{Co}(\text{ProP})\text{Cl}$ ที่ตรึงด้วย $\text{Co}(\text{ProP})\text{Cl}$ ที่ความเข้มข้น 0.05, 0.1, 0.5, 1 และ 5 mM ไปทดลอง 50 μM 2,4-D โดยฉีด 5 μl 0.1 M 2,4-D ที่เวลา 200 วินาที ลงใน 10 ml ของสารละลายอะซิโตนไนโตรลต์่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ป้อนศักย์ไฟฟ้าที่ -1.15 V (เทียบกับ Ag/AgCl) ให้อัตราการกวนสารละลายเท่ากับ 2000 rpm

นำกระแสมาเปรียบเทียบกัน ทำการคัดเลือกความเข้มข้นของ $\text{Co}(\text{ProP})\text{Cl}$ ที่ให้กระแสสูงสุด

ทดลองซ้ำ แต่เปลี่ยนสารตัวอย่างจาก 2,4-D เป็น 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB ตามลำดับ

3.3.7 การศึกษาผลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอริเนชันของขั้วไฟฟ้า GC/ $\text{Co}(\text{ProP})\text{Cl}$ กับกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก

การศึกษาผลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอริเนชันของ 50 μM 2,4-D โดยฉีด 5 μl 0.1 M 2,4-D ที่เวลา 200 วินาที ลงใน 10 ml ของสารละลายอะซิโตนไนโตรลต์่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 1, 1 ต่อ 2, 1 ต่อ 3, 1 ต่อ 4 และ 1 ต่อ 5 โดยปริมาตร โดยมี

0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ป้อนศักย์ไฟฟ้าที่ -1.15 V (เทียบกับ Ag/AgCl) ให้อัตราการกวนสารละลายเท่ากับ 2000 rpm

นำกระแสมาเปรียบเทียบกันแล้วเลือกอัตราส่วนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ให้กระแสสูงที่สุด

ทดลองซ้ำ แต่เปลี่ยนสารตัวอย่างจาก 2,4-D เป็น 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB ตามลำดับ

3.3.8 การศึกษาผลของอัตราการสแกนต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ฟิสิกส์อินทรีย์ของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl

การศึกษาค่าผลของอัตราการสแกนต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่ตรึงด้วย 1 mM Co(ProP)Cl ทดสอบด้วย 0.5 mM 2,4-D โดยฉีด 50 μ l 0.1 M 2,4-D ลงใน 10 ml ของสารละลายอะซิโตนไนโตรสต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง $+0.3$ V ถึง -1.3 V ที่อัตราการสแกน 10, 25, 50, 100, และ 250 mV s^{-1} เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl (ทุกครั้ง que เปลี่ยนอัตราการสแกนต้องใช้ขั้วไฟฟ้าที่ตรึงใหม่)

นำผลที่ได้มาเขียนกราฟระหว่างรากที่สองของอัตราการสแกนกับกระแสรีดักชันของพีกแล้วดูความเป็นเส้นตรงของความสัมพันธ์ดังกล่าว

ทดลองซ้ำ แต่เปลี่ยนสารตัวอย่างจาก 2,4-D เป็น 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB ตามลำดับ

3.3.9 การศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาได้

3.3.9.1 ค่าการทำซ้ำ (Reproducibility)

นำขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl มาทดสอบกับสารตัวอย่าง 2,4-D ใน 10 ml ของสารละลายอะซิโตนไนโตรสต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ป้อนศักย์แก่ขั้วไฟฟ้าที่ -1.15 V (เทียบกับ Ag/AgCl) ให้อัตราการกวนสารละลายเท่ากับ 2000 rpm ฉีดสารตัวอย่าง 2,4-D ใส่ในเซลล์ให้มีความเข้มข้น 50 μ M โดยฉีด 5 μ l 0.1 M 2,4-D ที่เวลา 200 วินาที บันทึกกระแสไว้ หลังจากนั้นนำขั้วไฟฟ้าไปขัด แล้วทำการตรึงขั้วใหม่ ทำซ้ำตามเดิมอีก 20 ครั้ง (ทุกครั้งที่ทำซ้ำจะต้องขัดขั้วไฟฟ้าและทำการตรึงใหม่ทุกครั้ง) แล้วนำค่ากระแสจกััดไปคำนวณหาค่า % RSD

ทดลองซ้ำ แต่เปลี่ยนสารตัวอย่างจาก 2,4-D เป็น 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB ตามลำดับ

3.3.9.2 ช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้า (Linear range)

นำขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl มาทดลองกับ 2,4-D ใน 10 ml ของสารละลายอะซิโตน ไทโรลต์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ป้อนศักย์แก่ขั้วไฟฟ้าที่ -1.15 V (เทียบกับ Ag/AgCl) ให้อัตราการกวนสารละลายเท่ากับ 2000 rpm นิดสารตัวอย่าง 2,4-D ใส่ในเซลล์ให้ได้ความเข้มข้นสุดท้ายเป็น 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 700 และ 1000 μM ตามลำดับ ปริมาตรและความเข้มข้นของ Stock ที่ฉีดแสดงดังตารางที่ 3.1 หลังจากบันทึกกระแสไว้แล้ว นำค่ากระแสที่ได้มาเขียนกราฟกับความเข้มข้นแล้วเลือกช่วงความเข้มข้นที่ให้สัญญาณเป็นเส้นตรง

ทำการล้างและตรึงขั้วไฟฟ้าใหม่ หลังจากนั้นนำขั้วไฟฟ้ามาทดลองเหมือนตอนต้นแต่เปลี่ยนสารตัวอย่างจาก 2,4-D เป็น 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 ความเข้มข้นและปริมาตรของสารตัวอย่างที่ฉีดในการทดลองหาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรง

ความเข้มข้นของ Stock (M)	ปริมาตรที่ฉีด (μl)	ปริมาตรรวม* (ml)	ความเข้มข้นสุดท้าย** (μM)
0	0	10.000	0.00
0.02	5	10.005	10.00
0.02	5	10.010	19.99
0.02	5	10.015	29.97
0.02	5	10.025	49.93
0.1	5	10.030	99.78
0.1	10	10.040	199.38
0.1	10	10.050	298.88
0.1	10	10.060	398.28
0.1	10	10.070	497.59
0.1	20	10.090	695.80
0.1	30	10.120	992.25

* ปริมาตรเริ่มต้นเท่ากับ 10 ml

** เป็นค่าความเข้มข้นที่คิดการเจือจาง

3.3.9.3 ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (Detection limit)

นำขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl มาทดสอบกับ 2,4-D ใน 10 ml ของสารละลายอะซิโตน ไทรอลต์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ป้อนศักย์แก่ขั้วไฟฟ้าที่ -1.15 V (เทียบกับ Ag/AgCl) ให้อัตราการกวนสารละลายเท่ากับ 2000 rpm นิดสารตัวอย่าง 2,4-D ใส่ในเซลล์โดยนิต 5 μ l 0.1 M 2,4-D ที่เวลา 200, 300, 400, 500 และ 600 วินาที จะได้ความเข้มข้นสุดท้ายเป็น 50, 100, 150, 200 และ 250 μ M บันทึกกระแสไว้ นำค่ากระแสที่ได้มาเขียนกราฟกับความเข้มข้นแล้วหาความชันของกราฟ

ทำการล้างและตรึงขั้วไฟฟ้าใหม่ หลังจากนั้นนำขั้วไฟฟ้ามาทดลองเหมือนตอนต้นแต่เปลี่ยนสารตัวอย่างจาก 2,4-D เป็น 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB ตามลำดับ

ทำการทดลอง 30 ซ้ำกับสารละลาย Blank (ทุกครั้งต้องใช้ขั้วไฟฟ้าที่ตรึงใหม่) แล้วหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน หลังจากนั้นนำค่าความชันและค่าเบี่ยงเบนไปคำนวณหาค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (การคำนวณอยู่ในภาคผนวก ข.3)

3.3.9.4 อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า (Lifetime)

นำขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl มาทดสอบกับสารตัวอย่าง 2,4-D ใน 10 ml ของสารละลายอะซิโตน ไทรอลต์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ป้อนศักย์แก่ขั้วไฟฟ้าที่ -1.15 V (เทียบกับ Ag/AgCl) ให้อัตราการกวนสารละลายเท่ากับ 2000 rpm นิดสารตัวอย่าง 2,4-D ใส่ในเซลล์ให้มีความเข้มข้น 100 μ M โดยนิต 10 μ l 0.1 M 2,4-D ที่เวลา 200 วินาที บันทึกกระแสไว้ นำขั้วไฟฟ้าออกจากเซลล์ที่ทดลอง นำมาผ่านน้ำกลั่นแล้วทิ้งไว้ให้แห้งในที่มืด (ใช้เวลา 1 ชั่วโมง) แล้วนำมาทดลองซ้ำ นับจำนวนครั้งที่ทดลองแล้วทำให้กระแสลดลงครึ่งหนึ่ง

ทำการล้างและตรึงขั้วไฟฟ้าใหม่ หลังจากนั้นนำขั้วไฟฟ้ามาทดลองเหมือนตอนต้นแต่เปลี่ยนสารตัวอย่างจาก 2,4-D เป็น 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB ตามลำดับ

ส่วนขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB ทำการทดลองเหมือนกับขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 ผลของสารประกอบ Protoporphyrin IX cobalt(III) chloride (Co(ProP)Cl) ที่ตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าต่อการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอริเนชัน

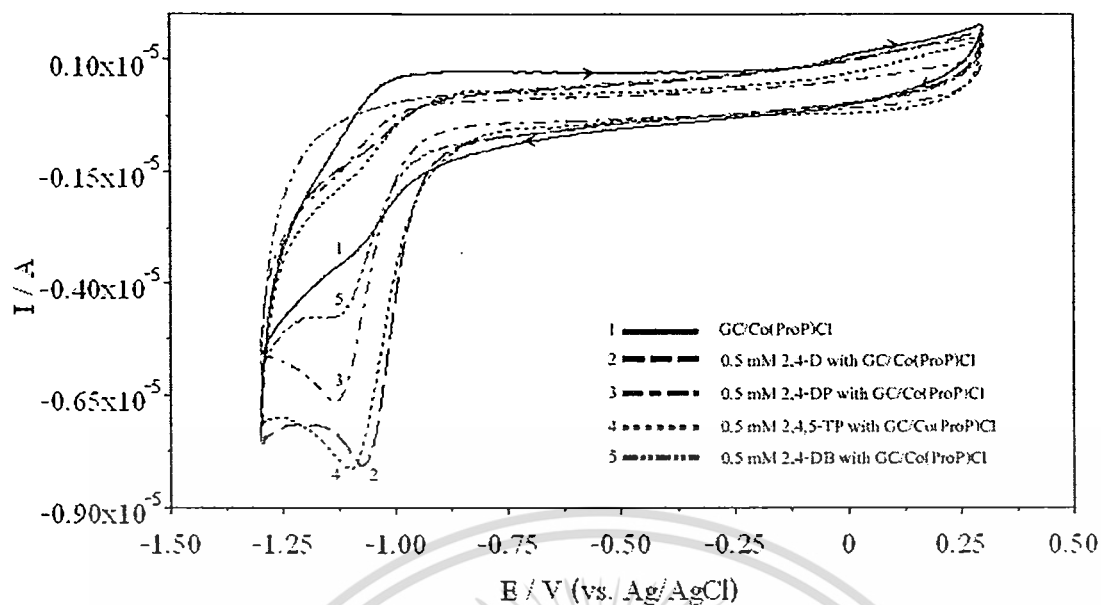
4.1.1 ผลของสารประกอบ Co(ProP)Cl ที่ตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนด้วยวิธีดูดซับ (Adsorption)

การศึกษาผลของการตรึงผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน (GC) ด้วย Co(ProP)Cl ด้วยวิธีดูดซับ (GC/Co(ProP)Cl) ที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอริเนชันของกรดคลอโรฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกทำโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี กรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกที่ใช้ในการทดลองมีทั้ง 4 ชนิดคือ

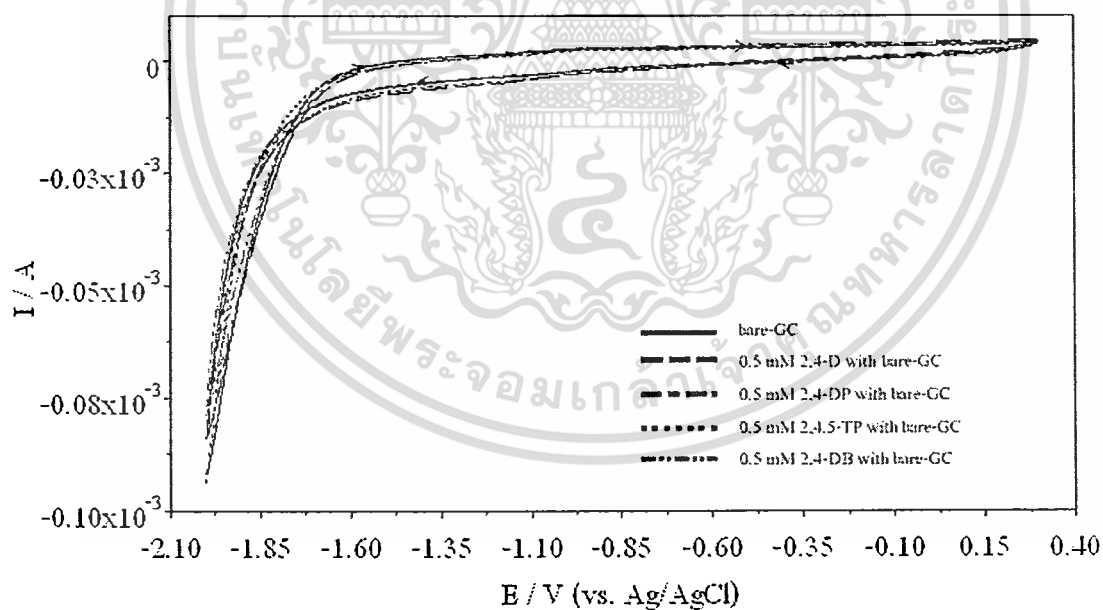
1. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)
2. 2(2,4-dichlorophenoxy)propionic acid (2,4-DP)
3. 2(2,4,5-trichlorophenoxy)propionic acid (2,4,5-TP)
4. 2(2,4-dichlorophenoxy)butyric acid (2,4-DB)

สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง +0.3 ถึง -1.3 V เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ด้วยอัตราการสแกน 100 mV s^{-1} ใช้สารตัวอย่างที่ความเข้มข้น 0.5 mM ในสารละลายของอะซิโตนไนโตรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ได้ไซคลิกโวลแทมโมแกรมดังรูปที่ 4.1

เพื่อให้เห็นความแตกต่างระหว่างขั้วไฟฟ้าที่มีสารประกอบ Co(ProP)Cl ตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าและไม่มีสารประกอบ Co(ProP)Cl ดังนั้นจึงทำการทดสอบขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนเปลือย (Bare-GC) โดยทำการทดลองเหมือนกับขั้วไฟฟ้าที่มีสารประกอบ Co(ProP)Cl ทุกประการ แต่ใช้ขั้วไฟฟ้าที่ไม่มี Co(ProP)Cl ตรึงบนผิวหน้าเท่านั้น ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.1 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 0.5 mM 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ที่อัตราการสแกน 100 mV s^{-1} เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไนไตรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย



รูปที่ 4.2 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 0.5 mM 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB โดยใช้ขั้วไฟฟ้า Bare-GC ที่อัตราการสแกน 100 mV s^{-1} เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไนไตรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย

จากการพิจารณาศักย์รีดักชัน ($E_{p,c}$) ของสารประกอบกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกที่ได้จากขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl จากรูปที่ 4.1 กับขั้วไฟฟ้า Bare-GC จากรูปที่ 4.2 ได้ผลดังตารางที่ 4.1

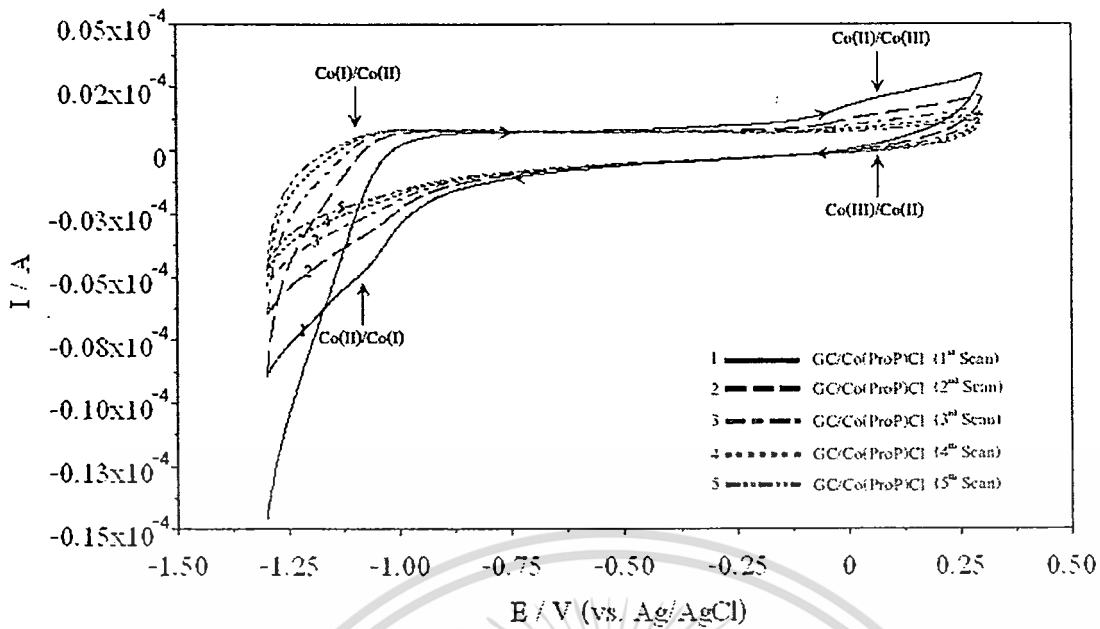
ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบศักย์รีดักชันและกระแสรีดักชันที่ได้จาก 0.5 mM 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB ระหว่างขั้วไฟฟ้า Bare-GC กับขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl

ชนิดของสารตัวอย่าง	ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl		ขั้วไฟฟ้า Bare-GC	
	ศักย์รีดักชัน, $E_{p,c}$ (V)	กระแสรีดักชัน, $i_{p,c}$ (μ A)	ศักย์รีดักชัน, $E_{p,c}$ (V)	กระแสรีดักชัน, $i_{p,c}$ (μ A)
2,4-D	-1.082	-6.908	-	-
2,4-DP	-1.121	-5.733	-	-
2,4,5-TP	-1.105	-7.305	-	-
2,4-DB	-1.120	-3.372	-	-

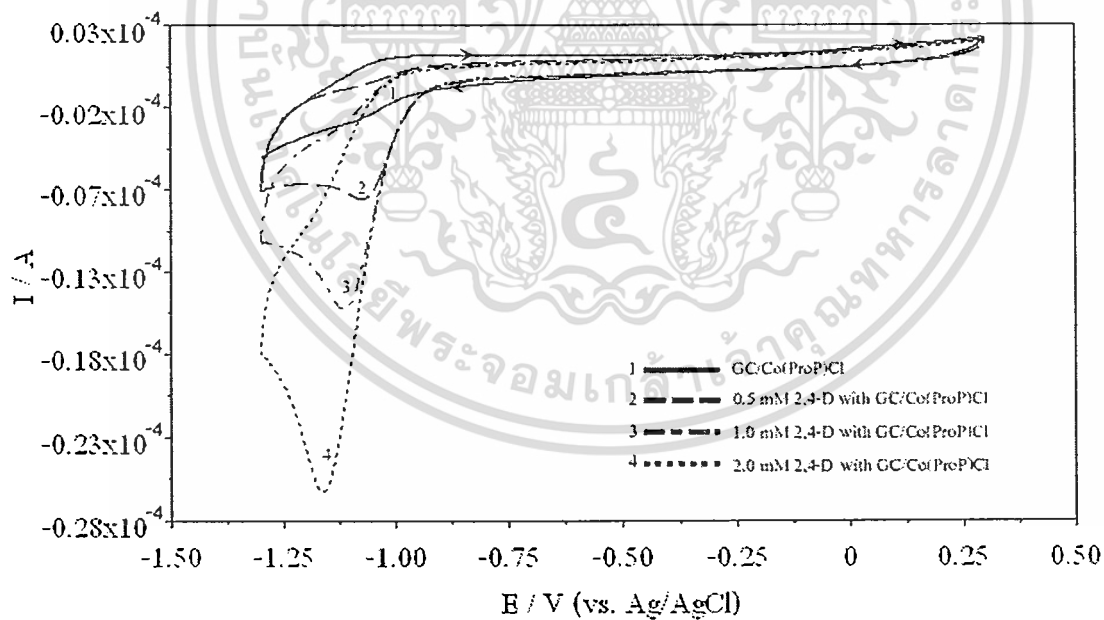
จากตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.1, 4.2 จะพบว่าขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ที่วัดโดยไม่มีสารตัวอย่างเกิดพีกรีดักชันที่ศักย์ไฟฟ้า -1.114 V (ไม่ได้แสดงในตาราง) และความสูงของกระแสรีดักชันเท่ากับ -1.402 μ A พีกรีดักชันที่เกิดที่ศักย์ไฟฟ้า -1.114 V คือพีกรีดักชันของ Co(II)/Co(I) (Ordaz *et. al.* 2000) เมื่อมีสารตัวอย่างกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกพบว่าจะเกิดพีกรีดักชันที่ศักย์ไฟฟ้า -1.12 V ดังรูปที่ 4.1 (ไม่พบการเกิดแก๊สบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า) ส่วนขั้วไฟฟ้า Bare-GC ไม่เกิดศักย์รีดักชัน ดังรูปที่ 4.2 แสดงว่าขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl แสดงคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาผ่าน Co(II)/Co(I) (Dobson and Saini. 1997)

ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl เมื่อทดสอบวัดโดยไม่มีสารตัวอย่างพบว่าเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของคู่ปฏิกิริยา 2 คู่ คู่ปฏิกิริยาแรกเกิดพีกรีดักชันของ Co(III)/Co(II) และพีคออกซิเดชันของ Co(II)/Co(III) ที่ศักย์ไฟฟ้า +0.05 V (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl) ส่วนอีกคู่ปฏิกิริยาคือเกิดพีกรีดักชันของ Co(II)/Co(I) และพีคออกซิเดชันของ Co(I)/Co(II) ที่ศักย์ไฟฟ้า -1.11 V ดังรูปที่ 4.3 เมื่อทำการสแกนต่อไปเป็นรอบที่ 2, 3, 4 และ 5 รอบ จะพบว่ากระแสออกซิเดชันของ Co(II)/Co(III) และกระแสรีดักชันของ Co(II)/Co(I) ลดลงตามจำนวนรอบสแกนที่มากขึ้น ส่วนกระแสออกซิเดชันของ Co(I)/Co(II) และกระแสรีดักชันของ Co(III)/Co(II) เพิ่มขึ้นตามจำนวนรอบสแกนที่มากขึ้นแต่กระแสที่เพิ่มขึ้นดังกล่าวก็ไม่เท่ากับการลดลง เพราะว่า Co(ProP)Cl เกิดการหลุดออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้าขณะทำการสแกนศักย์ไฟฟ้า นอกจากนี้อาจเกิดจากการที่ปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ไม่สมบูรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ที่ตรึงด้วย 10 mM Co(ProP)Cl ทดลองโดยปราศจากสารตัวอย่างที่อัตราการสแกน 100 mV s^{-1} เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไทรลิตต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย

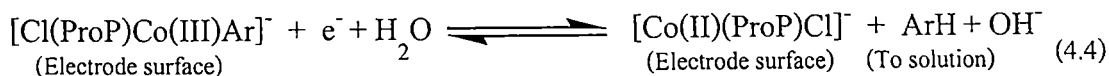
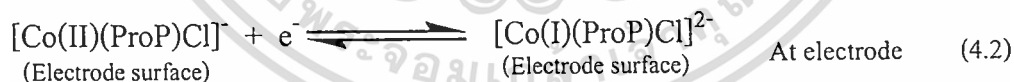
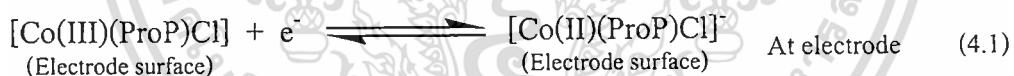


รูปที่ 4.4 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของ 0.0, 0.5, 1.0 และ 2.0 mM 2,4-D โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ที่อัตราการสแกน 100 mV s^{-1} เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไทรลิตต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย

สารประกอบ $\text{Co}(\text{ProP})\text{Cl}$ แสดงการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟที่ฟีดคลอรีนชั้นต่อกรด ฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกได้โดยผ่าน $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{I})$ เพื่อยืนยันผลดังกล่าว การทดลองนี้จึงได้ทำการนำ ตัวอย่างของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกมาเพียงชนิดเดียวคือ 2,4-D แล้วทำการทดสอบด้วยหัวไฟฟ้า GC/ $\text{Co}(\text{ProP})\text{Cl}$ โดยเพิ่มความเข้มข้นของ 2,4-D เป็นจาก 0.5 mM เป็น 1 mM และ 2 mM โดยทำการทดลองในสภาวะเดียวกันกับหัวข้อ 4.1 ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.4

จากรูปที่ 4.4 จะเห็นว่าเมื่อความเข้มข้นของ 2,4-D เพิ่มขึ้นจาก 0.5 เป็น 1.0 และ 2.0 mM ทำให้ฟีกออกซิเดชันของ $\text{Co}(\text{I})/\text{Co}(\text{II})$ ที่ -1.1 V ลดลงเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น เพราะ $\text{Co}(\text{I})$ ซึ่งเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่แรง (Njue *et. al.* 2001 ; Campbell *et. al.* 1999) เข้าไปจับกับสับสเตรท (2,4-D) ทำให้เกิดเป็นสารมัธยันตร์มากขึ้น ทำให้ $\text{Co}(\text{I})$ ที่จะเกิดไปเป็น $\text{Co}(\text{II})$ น้อยลง เป็นผลให้ฟีกออกซิเดชันลดลงเมื่อสับสเตรทเพิ่มขึ้น แต่ฟีกของ $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{I})$ กลับสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสับสเตรทเพิ่มขึ้นเพราะว่า $\text{Co}(\text{I})$ ถูกใช้ในการเกิดสารมัธยันตร์ ทำให้จำนวนโมลของ $\text{Co}(\text{II})$ ต้องรับอิเล็กตรอนไปเป็น $\text{Co}(\text{I})$ มากขึ้น เป็นผลให้เกิดปฏิกิริยารีดักทีฟที่ฟีดคลอรีนชั้นของสับสเตรทมากขึ้น (Sun *et. al.* 1999 ; Ma and Hu. 2001) จึงทำให้ฟีกรีดักชันสูงขึ้น

กลไกในการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟที่ฟีดคลอรีนชั้นของ $\text{Co}(\text{ProP})\text{Cl}$ ที่ใช้เป็นคะตะลิสต์ ในการทดลองนี้ แสดงดังปฏิกิริยา 4.1-4.4 (Assaf-Anid *et. al.* 1992 ; Zhou *et. al.* 1995 ; Campbell *et. al.* 1999 ; Njue *et. al.* 2001 ; Fukuzumi and Maruta. 1994) ซึ่งคล้ายคลึงกับการใช้ Myoglobin ที่ Hu *et. al.* (2000) ใช้ในการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟที่ฟีดคลอรีนชั้นของ Perchloroethylene (PCE)



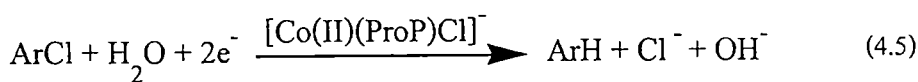
เมื่อ $(\text{ProP})\text{Cl}$ = ลิแกนด์โปรโตพอร์ไฟริน IX คลอไรด์

ArCl = แอริลคลอไรด์

Rds = ขั้นกำหนดปฏิกิริยา

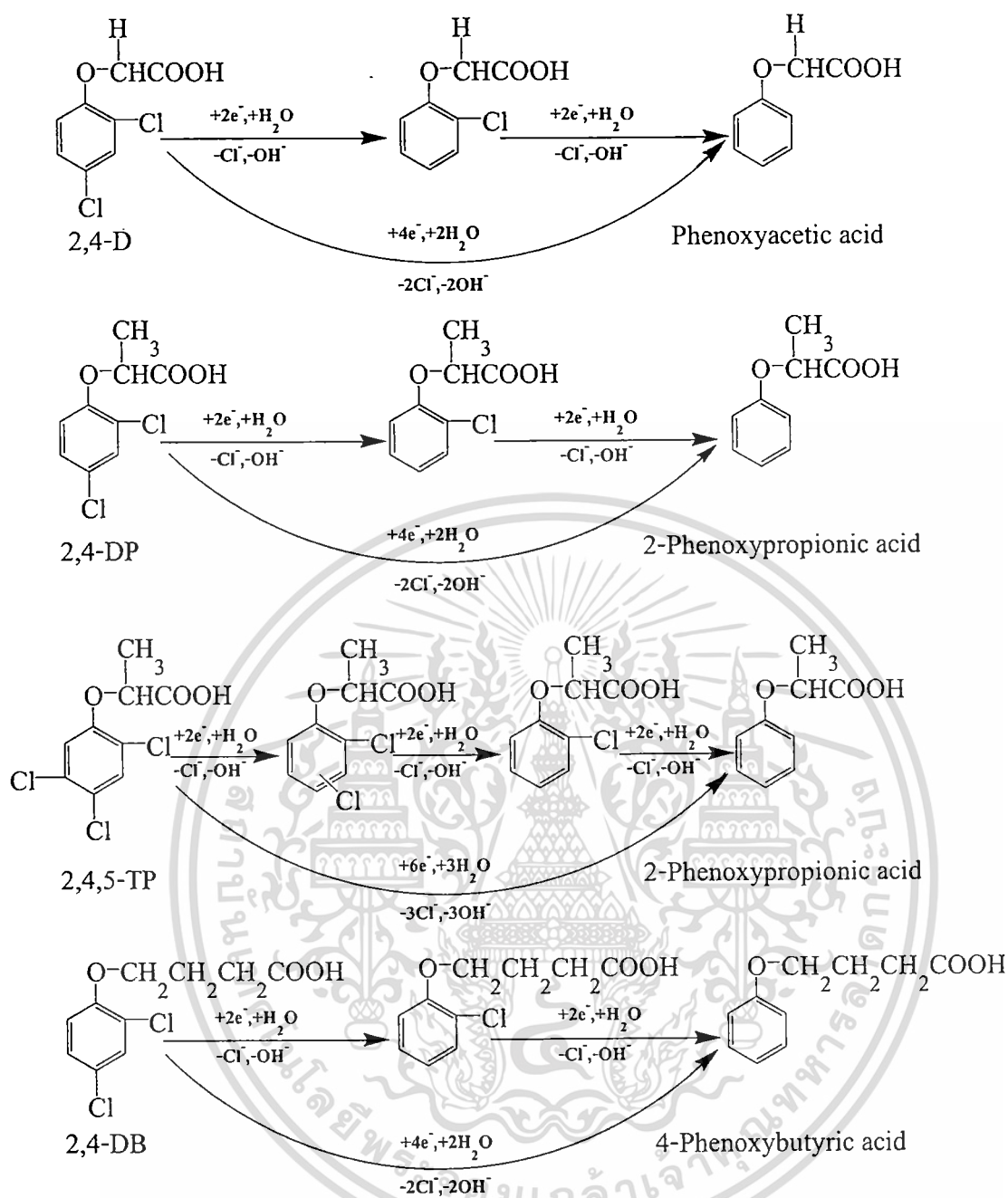
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ครึ่งปฏิกิริยาของการกำจัดคลอไรด์ออกจากโมเลกุลของแอริลคลอไรด์คือ



กลไกการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟที่ฟีดคลอรีนชั้นของ $[\text{Co(III)(ProP)Cl}]$ บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเริ่มจากกลไกที่ 4.1 โดย Co(III)(ProP)Cl ที่ติดบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ารับอิเล็กตรอน 1 อิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าเป็น $[\text{Co(II)(ProP)Cl}]^-$ และรับอิเล็กตรอนต่ออีก 1 อิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าดังกลไกที่ 4.2 กลายเป็นนิวคลีโอไฟล์ $[\text{Co(I)(ProP)Cl}]^{2-}$ ซึ่งนิวคลีโอไฟล์นี้จะถูกแอริลคลอไรด์ (ArCl) จากสารละลายเข้าทำปฏิกิริยาดังกลไกที่ 4.3 กลายเป็นสารมัธยันต์ $[\text{Cl(ProP)Co(III)Ar}]^-$ บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ส่วนคลอไรด์ไอออน (Cl^-) จะแพร่กลับสู่สารละลาย หลังจากนั้นจะเข้าสู่กลไก 4.4 สารมัธยันต์ $[\text{Cl(ProP)Co(III)Ar}]^-$ ซึ่งติดบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าจะรับอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าอีก 1 อิเล็กตรอนเพื่อกลับไปเป็น $[\text{Co(II)(ProP)Cl}]^-$ (กลไก 4.2) สำหรับเร่งปฏิกิริยากับโมเลกุล ArCl โมเลกุลต่อไป ส่วน Ar^- ที่เกิดจากปฏิกิริยาในขั้นนี้จะเกิดปฏิกิริยากับ H^+ จากน้ำ กลายเป็น ArH แพร่ออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้า จากปฏิกิริยา 4.1-4.4 จะเห็นว่า Co(III)(ProP)Cl จะไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้โดยตรงแต่ต้องเกิดผ่านกลไก 4.2-4.4 นั่นคือ Co(III)(ProP)Cl ทำหน้าที่เพียงเป็นสารตั้งต้นในการเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น ครึ่งปฏิกิริยารีดักทีฟที่ฟีดคลอรีนชั้นต้องใช้น้ำ 1 โมเลกุล อิเล็กตรอน 2 อิเล็กตรอนต่อการกำจัดคลอไรด์ 1 อะตอมออกจากแอริลคลอไรด์ 1 โมเลกุล ดังกลไก 4.5

ตำแหน่งที่นิวคลีโอไฟล์ $[\text{Co(I)(ProP)Cl}]^{2-}$ เข้าเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟที่ฟีดคลอรีนชั้นของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกแต่ละชนิดที่นำมาใช้ในการทดลองนี้แตกต่างกันตามตำแหน่งของอะตอมคลอรีนที่เกาะบนวงแหวนเบนซีน เมื่อพิจารณาความเสถียรของสารมัธยันต์ $[\text{Cl(ProP)Co(III)Ar}]^-$ จากกลไกที่ 4.3 จะเห็นว่าสารมัธยันต์ที่เกิดในตำแหน่ง para (ตำแหน่งที่ 1,4) จะเสถียรกว่าและสามารถเกิดได้ดีกว่าตำแหน่ง ortho (ตำแหน่งที่ 1,2) (Tsyganok and Otsuka. 1998) ดังนั้นพาทเวย์ (Path way) ในการสลายตัวของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกทั้ง 4 ชนิด จึงเกิดการกำจัดอะตอมคลอรีนที่ตำแหน่ง para ก่อนแล้วจึงตามด้วยการกำจัดอะตอมคลอรีนที่ตำแหน่ง ortho ตามลำดับ (Tsyganok and Otsuka. 1999) จนได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก ดังรูปที่ 4.5

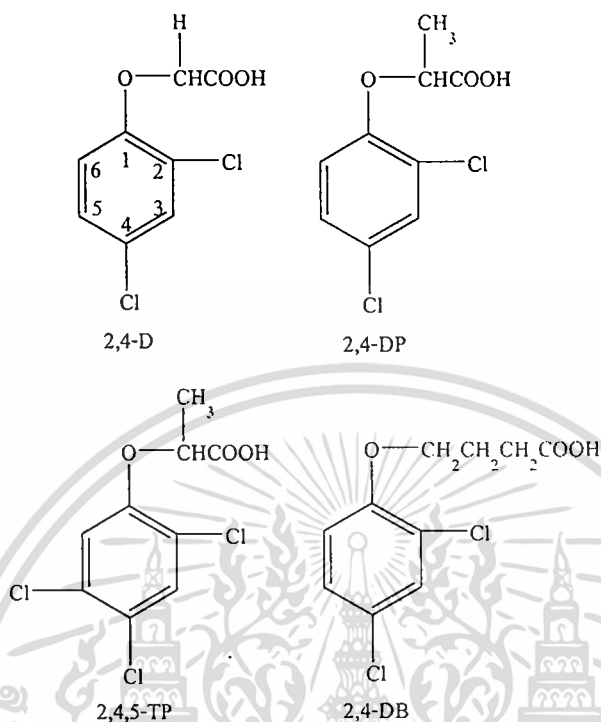


รูปที่ 4.5 การเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟที่ฟีดคลอรีนชั้นของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกทั้ง 4 ชนิด [2,4-D = 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid, 2,4-DP = 2-(2,4-Dichlorophenoxy)propionic acid, 2,4,5-TP = 2-(2,4,5-Trichlorophenoxy)propionic acid, 2,4-DB = 4-(2,4-Dichlorophenoxy)butyric acid]

เมื่อพิจารณาลักษณะการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟที่ฟีดคลอรีนชั้นของ Co(ProP)Cl พบว่า ตำแหน่งศักย์รีดักชันที่เกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างแต่ละตัวต่างกันไม่มากนัก แต่เมื่อพิจารณากระแสรีดักชันพบว่ากระแสมีความแตกต่างกันมาก ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ Dobson and

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Saini (1997) ที่พบว่าความแตกต่างทางโครงสร้างของสารตัวอย่างทำให้กระแสดักจับแตกต่างกัน สูตรโครงสร้างของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกทั้ง 4 ชนิดในการทดลองนี้ดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 โครงสร้างของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกทั้ง 4 ชนิด

จากตารางที่ 4.1 พบว่ากระแสดักจับมีความแตกต่างกัน โดยเรียงลำดับจากมากไปหาน้อยได้ดังนี้



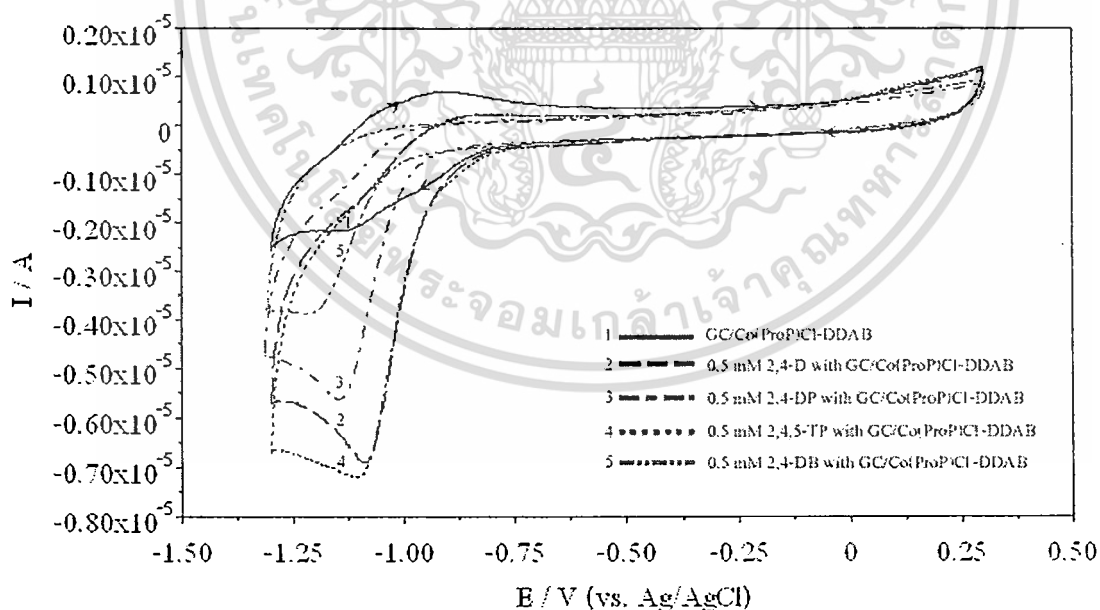
เหตุผลที่ทำให้ 2,4-DB เกิดปฏิกิริยาได้ไม่ดีเท่ากับ 2,4-DP เพราะความเกะกะ (Steric effect) ของหมู่กรด n-Butyric ดังรูปที่ 4.6 ที่ไปเกะกะการเร่งปฏิกิริยาของ $[\text{Co}(\text{I})(\text{ProP})\text{Cl}]^{2-}$ ตามกลไก 4.3 ส่วนกระแสที่ได้จาก 2,4-D พบว่าสูงกว่า 2,4-DP และ 2,4-DB ตามลำดับ ก็เพราะความเกะกะของกรดคาร์บอกซิลิกที่เกาะอยู่ตรงตำแหน่งของออกซิเจนของหมู่ฟีนอกซีของ 2,4-D มีน้อยกว่า 2,4-DP และ 2,4-DB ตามลำดับ ทำให้การเข้าเร่งปฏิกิริยาของ $[\text{Co}(\text{I})(\text{Pro})\text{PCl}]^{2-}$ กับ 2,4-D เกิดได้ดีกว่า

ส่วนกระแสจาก 2,4,5-TP พบว่ามีกระแสสูงกว่า 2,4-D เพียงเล็กน้อยทั้งที่เมื่อพิจารณาจากความเกะกะของหมู่ที่มาเกาะตามการพิจารณาข้างต้น ความน่าจะเป็นที่ 2,4-D ควรให้กระแสที่สูงกว่า 2,4,5-TP เพราะมีความเกะกะจากหมู่กรด Acetic น้อยกว่าหมู่กรด Propionic แต่จากผลการทดลองไม่เป็นเช่นนั้น เพราะผลจากจำนวนอะตอมคลอรีนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา

รีดักทีฟคลอรีนชั้นของ 2,4,5-TP มี 3 ตำแหน่งคือตำแหน่งที่ 2, 4 และ 5 การที่มีอะตอมของคลอรีนมาเกาะบนวงแหวนเบนซีนทั้ง 3 ตำแหน่งดังกล่าวทำให้การเกิดปฏิกิริยาเกิดได้ดีกว่า 2,4-D ที่มีเพียง 2 ตำแหน่งคือตำแหน่งที่ 2 และ 4 และเป็นเหตุผลว่าสารประกอบ 2,4,5-TP ที่มีอะตอมคลอรีนมาเกาะมากขึ้นจึงทำให้ความสามารถในการเข้าเร่งปฏิกิริยาของ $[Co(I)(ProP)Cl]^{2-}$ ต่อ 2,4,5-TP เกิดได้ดีกว่า 2,4-D และกระแสที่ได้สูงกว่า 2,4-D แต่ก็ไม่สูงกว่า 2,4-D เท่าใดนัก ทั้งนี้ก็เพราะว่าอิทธิพลจากความเกาะเกาะของหมู่กรดยังมีอยู่

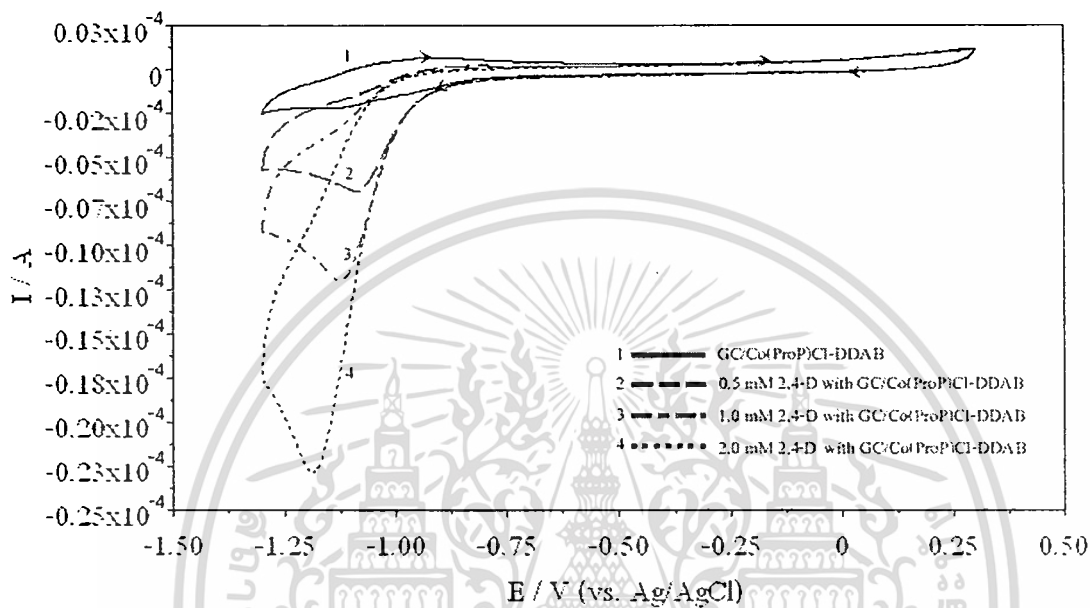
4.1.2 ผลของสารประกอบ $Co(ProP)Cl$ ที่ตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนด้วยวิธีตรึง $Co(ProP)Cl$ ร่วมกับฟิล์ม DDAB

การศึกษาผลการตรึงผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนด้วยคะตะลิสต์ $Co(ProP)Cl$ ร่วมกับฟิล์มของ DDAB (GC/ $Co(ProP)Cl$ -DDAB) ที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟคลอรีนชั้นของกรดคลอโรฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก (เนื่องจากฟิล์มของ DDAB ทำให้การส่งผ่านอิเล็กตรอนเกิดได้ดีและทำให้อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้านานขึ้น) ได้ทำการทดลองกับกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกทั้ง 4 ชนิด โดยวัดความเข้มข้นของสารที่ 0.5 mM ในสารละลายของอะซิโตนไทรอิลต์ที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ได้ไซคลิกโวลแทมโมแกรมดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 0.5 mM 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/ $Co(ProP)Cl$ -DDAB ที่อัตราการสแกน 100 mV s^{-1} เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไทรอิลต์ที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย

จากรูปที่ 4.7 จะเห็นว่าขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB ให้ลักษณะพิกที่เหมือนกับขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl (จากข้อ 4.1) แสดงว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาเดียวกัน เพื่อเป็นการยืนยันเหตุผลดังกล่าวจึงนำสารตัวอย่าง 2,4-D มาทำการทดลองด้วยขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB โดยเพิ่มความเข้มข้นของ 2,4-D เป็นจาก 0.5 mM เป็น 1 mM และ 2 mM และทำการทดลองในสภาวะเดียวกันกับขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 โพลติกรวมของ 0.0, 0.5, 1.0 และ 2.0 mM 2,4-D โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB ที่อัตราการสแกน 100 mV s^{-1} เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไทรลิตอน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย

จากรูปที่ 4.8 จะเห็นว่าขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB ให้ลักษณะของโพลติกรวมโมแกรมที่เหมือนกับขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl แสดงว่ากลไกในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ฟีดคลอรีนของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB เหมือนกับขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl

เมื่อนำผลการทดลองที่ได้มาเปรียบเทียบสัณยและกระแสของปฏิกิริยารีดักชันของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB (จากรูปที่ 4.7) กับขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl (จากหัวข้อ 4.1 รูปที่ 4.1) ได้ผลดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 เปรียบเทียบศักย์รีดักชันและกระแสรีดักชันที่ได้จาก 0.5 mM 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB ระหว่างขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl กับขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB ที่อัตราการสแกน 100 mV s⁻¹ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl

ชนิดสารตัวอย่าง	ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl		ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB	
	ศักย์รีดักชัน, $E_{p,c}$ (V)	กระแสรีดักชัน, $i_{p,c}$ (μ A)	ศักย์รีดักชัน, $E_{p,c}$ (V)	กระแสรีดักชัน, $i_{p,c}$ (μ A)
2,4-D	-1.082	-6.908	-1.093	-6.101
2,4-DP	-1.121	-5.733	-1.148	-5.081
2,4,5-TP	-1.105	-7.305	-1.112	-6.362
2,4-DB	-1.120	-3.372	-1.192	-3.132
Blank	-1.114	-1.402	-1.137	-1.475

จากตารางที่ 4.2 พิจารณาเฉพาะขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl กับขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB เมื่อทดลองโดยปราศจากสารตัวอย่าง จะพบว่าขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB ให้พีกรีดักชัน-ออกซิเดชันของกลุ่มปฏิกิริยา Co(II)/Co(I) ได้สูงกว่าขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl แสดงว่าฟิล์ม DDAB มีผลทำให้ปฏิกิริยารีดักชัน-ออกซิเดชันของ Co(II)/Co(I) เกิดได้ดีกว่าไม่มีฟิล์ม DDAB เพราะทำให้การส่งผ่านอิเล็กตรอน (Electron transfer) ระหว่าง Co กับผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นได้ดีกว่าที่ไม่มีฟิล์ม (Rusling and Nassar, 1993)

เมื่อพิจารณาศักย์รีดักชันและกระแสรีดักชัน ($E_{p,c}$) ของกรดพีนอกซีคาร์บอกซิลิกทั้ง 4 ชนิด โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl เปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB ปรากฏว่าศักย์รีดักชันที่ได้จากการตรวจวัดกรดพีนอกซีคาร์บอกซิลิกทั้ง 4 ชนิดของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB ให้ศักย์เคลื่อนไปทางลบมากขึ้น เนื่องจากขั้วไฟฟ้าที่มีฟิล์ม DDAB จะทำให้การซึมผ่านของสารตัวอย่างเข้าสู่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดได้ช้าเพราะต้องผ่านชั้นของฟิล์ม DDAB ทำให้การส่งผ่านอิเล็กตรอนระหว่างสารตัวอย่างกับบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดได้ยาก ต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าที่มากกว่าเดิมการส่งผ่านจึงจะเกิดได้ดี (เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มที่เกิดจากการดูดซับ) เมื่อพิจารณากระแสรีดักชัน ($i_{p,c}$) ของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl เปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB พบว่ากระแสรีดักชันที่ได้จากการตรวจวัดกรดพีนอกซีคาร์บอกซิลิกทั้ง 4 ชนิดของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB ต่ำกว่าขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ซึ่งผลการทดลองนี้ให้ผลที่เหมือนกับ Nakashima et al. (2000) โดยพบว่าขั้วไฟฟ้า Basal-plane pyrolytic graphite ที่มีฟิล์มของ Hemin-C₁₈N⁺Br⁻ มีกระแสจากการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟคลอริเนชันของ Trichloroacetic acid น้อยกว่าฟิล์ม

ของเฮมินที่ตรึงด้วยวิธีดูดซับทั้งนี้ เป็นผลมาจากขั้วไฟฟ้าที่มีฟิล์ม DDAB จะทำให้การซึมผ่านของสารตัวอย่างเข้าสู่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดได้ช้า เพราะต้องซึมผ่านชั้นของฟิล์ม DDAB ทำให้การส่งผ่านอิเล็กตรอนระหว่างสารตัวอย่างกับบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดได้ยาก เป็นผลให้เกิดกระแสรีดักชันน้อยลง

เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic efficiency) (Hu. 2001. ; Sun. 1999) ได้ผลดังตารางที่ 4.3 โดยพิจารณาจากสูตร

Catalytic efficiency =

$$\frac{\text{กระแสจาก Electrode ที่มีคะตะลิสต์ตรึงและทดลองกับสารตัวอย่าง (I_{pc})}}{\text{กระแสจาก Electrode ที่มีคะตะลิสต์ตรึงและทดลองโดยปราศจากสารตัวอย่าง (I_{dc})}} \quad (4.5)$$

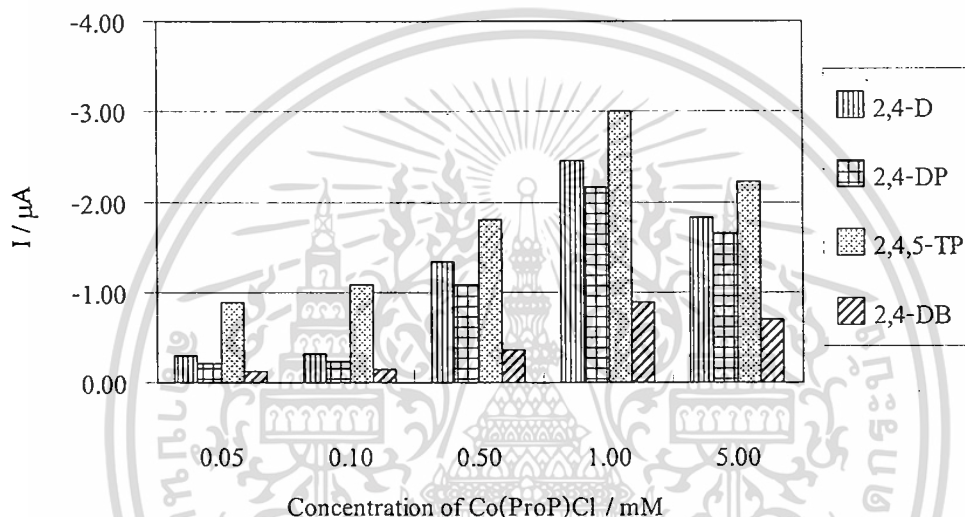
ตารางที่ 4.3 ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl เปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB

สารตัวอย่าง	Catalytic efficiency	
	ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl	ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB
2,4-D	4.93	4.136
2,4-DP	4.09	3.44
2,4,5-TP	5.21	4.31
2,4-DB	2.40	2.12
Blank	1	1

จากตารางที่ 4.3 จะเห็นว่าขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB ในทุกสารตัวอย่าง ดังนั้นในการตรวจวัดกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกทั้ง 4 ชนิดจะเลือกใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ในการทดลองขั้นต่อไป และจะป้อนศักย์ให้แก่ขั้วไฟฟ้าที่ -1.15 V (เทียบกับ Ag/AgCl) ศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้แก่ขั้วไฟฟ้าที่ -1.15 V นี้ไม่ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

4.2 ผลของความเข้มข้นของ Co(ProP)Cl ที่ตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนต่อกระแสจำกัดที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอรีเนชัน

การศึกษาผลของความเข้มข้น Co(ProP)Cl ซึ่งทำหน้าที่เป็นคะตะลิสต์ในการเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอรีเนชัน ทดสอบโดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ที่ตรึงด้วย Co(ProP)Cl ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ทดสอบกับกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกทั้ง 4 ชนิดที่ความเข้มข้น 50 μM โดยป้อนศักย์ไฟฟ้าที่ -1.15 V (เทียบกับ Ag/AgCl) แล้วเปรียบเทียบการตอบสนองสัญญาณทางเคมีไฟฟ้า ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.9



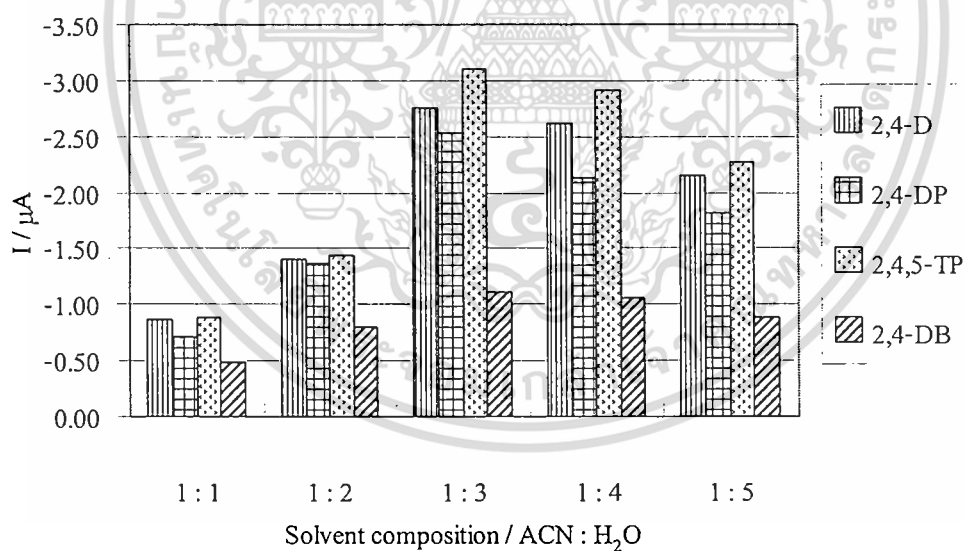
รูปที่ 4.9 ผลของความเข้มข้นของ Co(ProP)Cl ที่ตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนต่อกระแสจำกัดที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอรีเนชันของ 50 μM 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB ป้อนศักย์ให้แก่ขั้วไฟฟ้าที่ -1.15 V เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไตรคลอโรฟอร์มที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ให้อัตราการกวนสารละลายเท่ากับ 2000 rpm

จากรูปที่ 4.9 ที่ความเข้มข้น 0.05 mM Co(ProP)Cl พบว่าสารตัวอย่างที่เกิดปฏิกิริยาได้ยากคือ 2,4-DB เกิดปฏิกิริยาได้น้อยมากเนื่องจากปริมาณของ Co(ProP)Cl ต่ำเกินไปจนเร่งปฏิกิริยาได้ไม่ดี ส่วนสารตัวอย่างอื่นที่เกิดปฏิกิริยาได้ดีจะให้กระแสที่สูงขึ้นเป็นลำดับ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Co(ProP)Cl ให้สูงขึ้นเรื่อย ๆ กระแสที่ได้จะสูงขึ้นตามไปด้วย จนถึงที่ความเข้มข้น 1 mM กระแสที่ได้จะสูงสุด เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Co(ProP)Cl ให้สูงขึ้นไปอีกกลับพบว่ากระแสที่ได้ลดน้อยลง ทั้งนี้เนื่องจาก Co(ProP)Cl ที่ความเข้มข้น 5 mM จะมีความหนาของฟิล์มมากกว่า 1 mM

โดยความหนาของฟิล์มมีผลต่อการส่งผ่านอิเล็กตรอนบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ทั้งนี้เนื่องจากฟิล์ม Co(ProP)Cl ที่มีความหนาเพิ่มขึ้นจะมีค่าการนำไฟฟ้าลดลง (Rocha *et al.* 2002 ; Priyantha and Weerabahu. 1996) เมื่อเปรียบเทียบปริมาณกระแสที่ได้ของแต่ละสารตัวอย่างพบว่า 2,4,5-TP ให้กระแสมากกว่า 2,4-D, 2,4-DP และ 2,4-DB ตามลำดับ ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการทดลองตอนต้น จากการทดลองนี้จึงเลือกใช้ 1 mM Co(ProP)Cl ตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเพื่อทดลองในขั้นต่อไป

4.3 ผลของอัตราส่วนของสารละลายอะซิโตนไทรล์ต่อน้ำที่มีต่อกระแสจำกัดที่ได้จากปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอรีนชันของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl

การศึกษาผลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอรีนชันต่อกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกโดยการกำหนดอัตราส่วนของอะซิโตนไทรล์ต่อน้ำเป็น 1 ต่อ 1, 1 ต่อ 2, 1 ต่อ 3, 1 ต่อ 4 และ 1 ต่อ 5 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ทดสอบด้วยกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกความเข้มข้น 50 μM โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ป้อนศักย์ที่ -1.15 V เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 ผลของอัตราส่วนของสารละลายอะซิโตนไทรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วนต่าง ๆ ต่อกระแสจำกัดจากปฏิกิริยารีดักทีฟดีคลอรีนชันของสารตัวอย่าง 50 μM 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ป้อนศักย์ให้แก่ขั้วไฟฟ้าที่ -1.15 V เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ให้อัตราการกวาดสารละลายเท่ากับ 2000 rpm

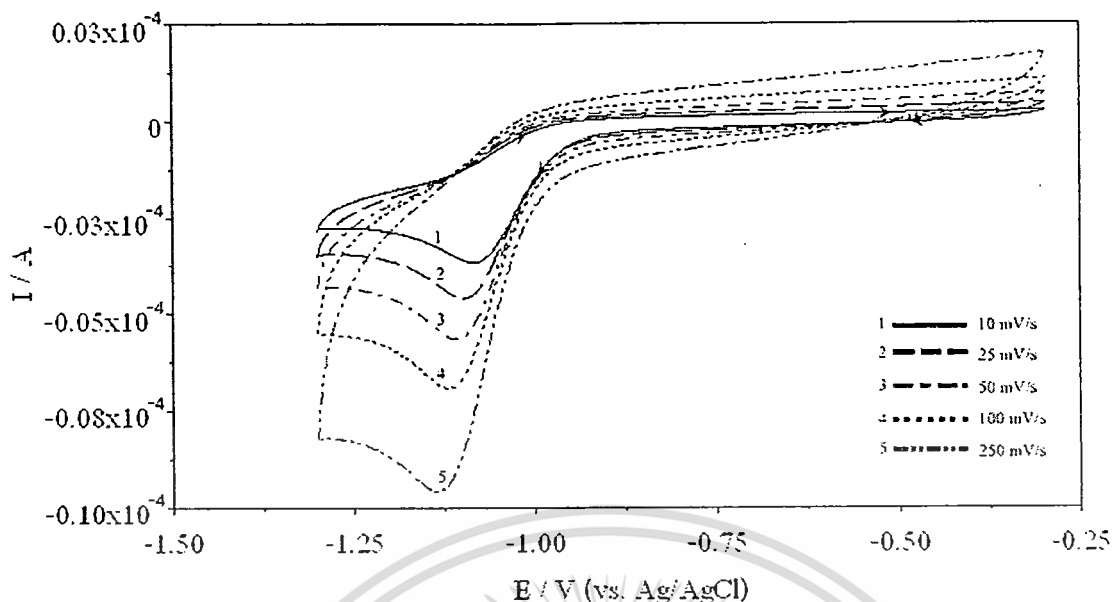
จากรูปที่ 4.10 ที่อัตราส่วนของอะซิโตนในไตรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 1 ปรากฏว่ากระแสจำกัดที่ได้จากขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl น้อยที่สุด เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของน้ำมากขึ้นปรากฏว่ากระแสที่ได้มากขึ้นจนถึงที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 พบว่าได้กระแสสูงที่สุด เมื่อเพิ่มอัตราส่วนน้ำมากขึ้นเป็น 1 ต่อ 4 และ 1 ต่อ 5 พบว่ากระแสจากขั้วไฟฟ้าลดลง ทั้งนี้ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับ Priyantha and Weerabahu. (1996) เพราะเมื่ออัตราส่วนของอะซิโตนในไตรล์มากขึ้นทำให้มีการนำไฟฟ้าลดลง (เมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนของน้ำ) ทำให้เกิดสัญญาณรบกวนมากกระแสที่ได้จึงน้อยลงไปด้วย แต่เมื่ออัตราส่วนของน้ำเพิ่มมากขึ้นการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนจะเกิดขึ้นทำให้กระแสต่ำลง

นอกจากนี้ผลของการละลาย (Solubility) ของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกยังมีผลต่อกระแสจำกัดอีกด้วย กล่าวคือกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกเป็นสารที่ไม่ละลายน้ำ เมื่ออัตราส่วนของน้ำเพิ่มขึ้นการละลายของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกจะลดลงทำให้กระแสจำกัดที่ได้ลดลงด้วย เมื่ออัตราส่วนของอะซิโตนในไตรล์สูงขึ้นการละลายของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกจะละลายได้มากขึ้น แต่การละลายของอิเล็กโทรไลต์ช่วย (KCl) ในอะซิโตนในไตรล์จะลดลงเนื่องจาก KCl ไม่ละลายในอะซิโตนในไตรล์เป็นผลให้กระแสที่ได้ลดลงด้วย ดังนั้นอัตราส่วนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมจะทำให้ได้กระแสจำกัดสูงที่สุด ในการทดลองนี้คือที่อัตราส่วนของอะซิโตนในไตรล์ต่อน้ำที่ 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร

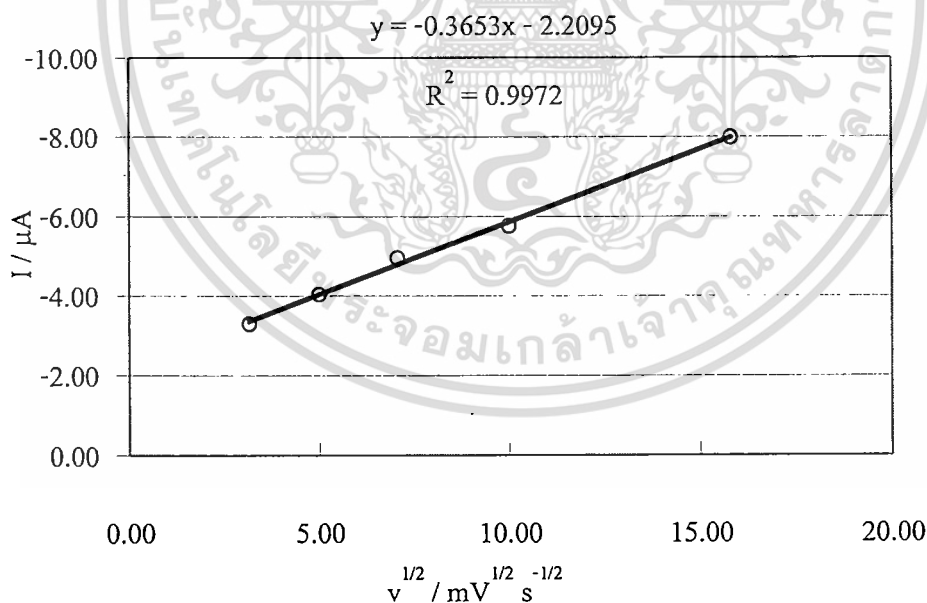
ดังนั้นทุกการทดลองต่อไปจะใช้อัตราส่วนของอะซิโตนในไตรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร

4.4 ผลของอัตราการสแกนต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ฟิสิกัลอินเซนชันของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl

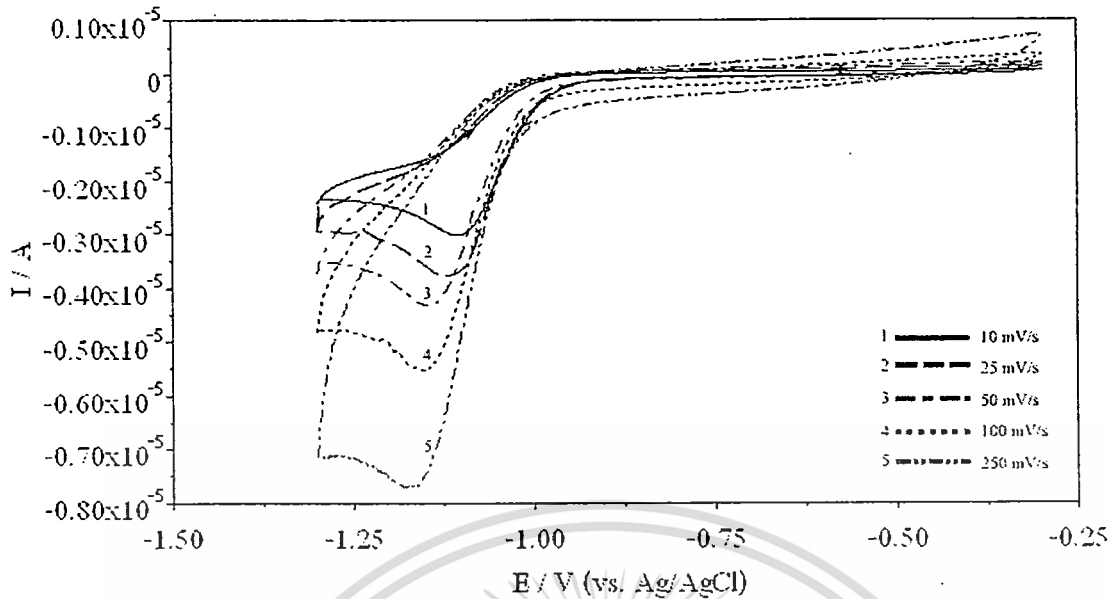
จากการศึกษาผลของอัตราการสแกนต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่ตรึงด้วย 1 mM Co(ProP)Cl ทดสอบด้วยกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกทั้ง 4 ชนิดที่ความเข้มข้น 0.5 mM ในสารละลายของอะซิโตนในไตรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีโดยสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.3 V ถึง +0.3 V ที่อัตราการสแกน 10, 25, 50, 100, และ 250 mV s⁻¹ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl โดยทุกครั้งที่ทำการเปลี่ยนอัตราการสแกนจะต้องตรึงขั้วไฟฟ้าใหม่ทุกครั้ง เพราะขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl เกิดการหลุดของ Co(ProP)Cl ได้ง่าย ไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่อัตราการสแกนต่าง ๆ โดยใช้สารตัวอย่างทั้ง 4 ชนิด แสดงดังรูปที่ 4.11-4.18



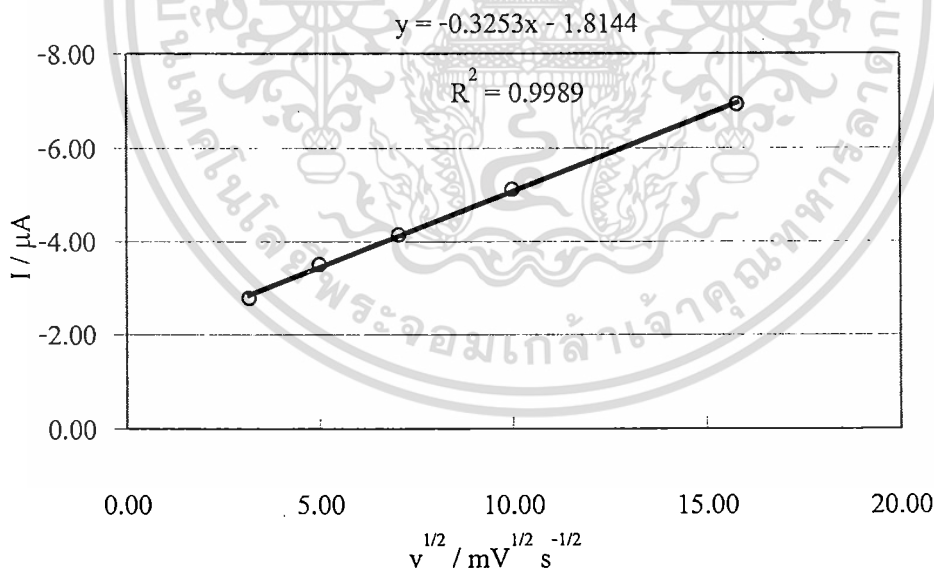
รูปที่ 4.11 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของ 0.5 mM 2,4-D โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ที่อัตราการสแกนต่าง ๆ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตน ไทรอลต์่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างกระแสกับรากที่สองของอัตราการสแกนของ 0.5 mM 2,4-D

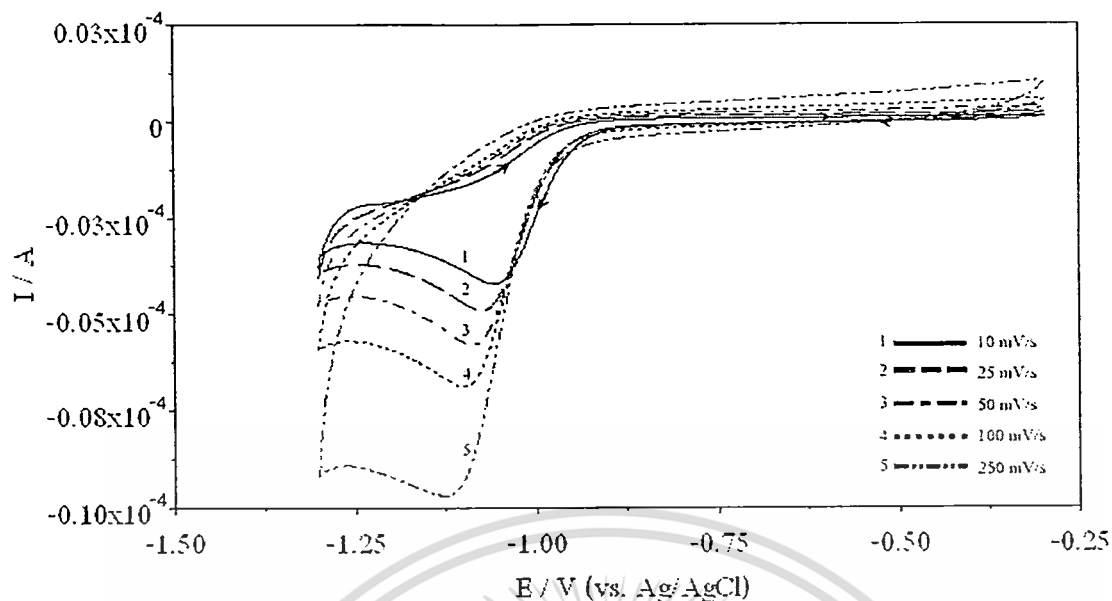


รูปที่ 4.13 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 0.5 mM 2,4-DP โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ที่อัตรา การสแกนต่าง ๆ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตน ไทรอลต์่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ช่วย

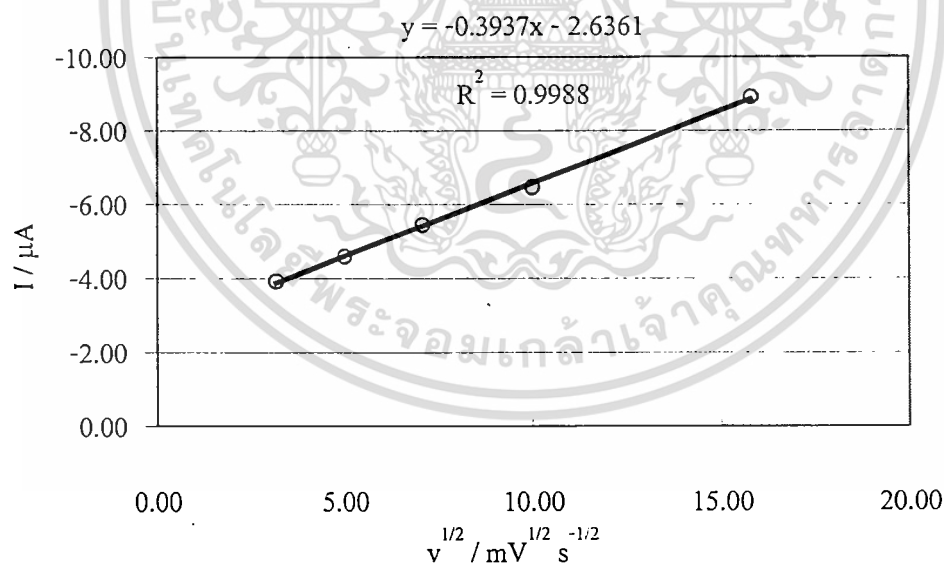


รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างกระแสที่ปรากฏที่สองของอัตราสแกนของ 0.5 mM 2,4-DP

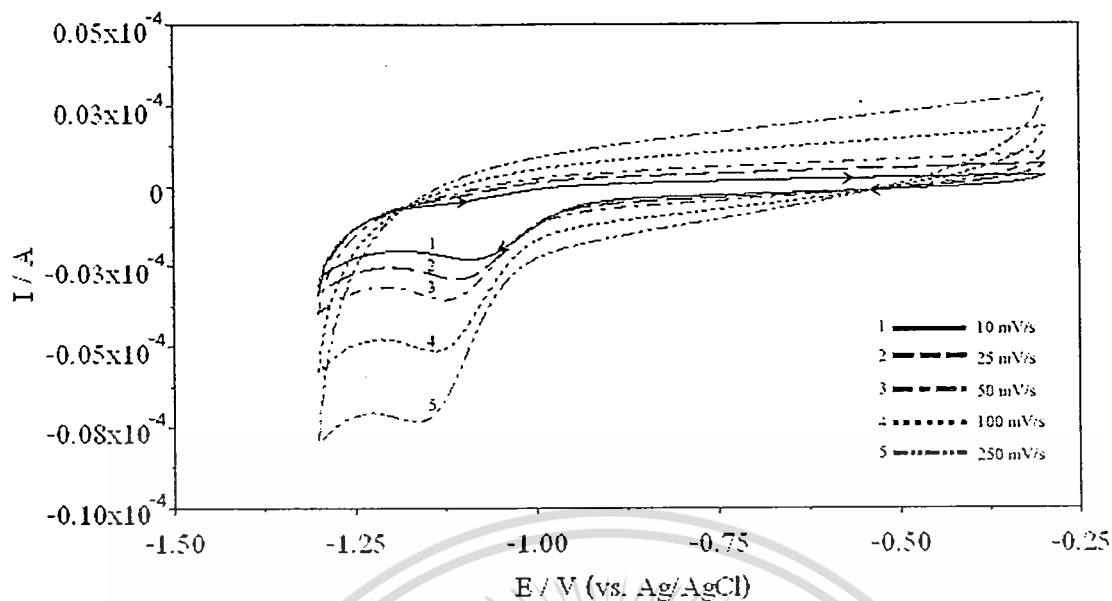
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



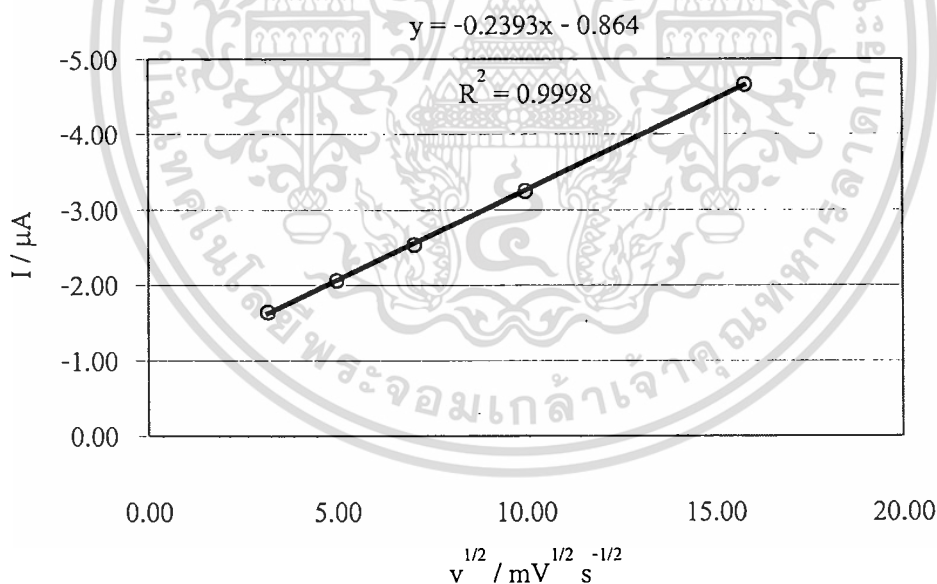
รูปที่ 4.15 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 0.5 mM 2,4,5-TP โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ที่ อัตราการสแกนต่าง ๆ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตน ไนไตรล์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย



รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างกระแสกับรากที่สองของอัตราการสแกนของ 0.5 mM 2,4,5-TP



รูปที่ 4.17 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 0.5 mM 2,4-DB โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ที่อัตราการสแกนต่าง ๆ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไนไตรล์ ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย



รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างกระแสกับรากที่สองของอัตราการสแกนของ 0.5 mM 2,4-DB

การเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟที่ฟิสิกส์คลอริเนชันที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่มี Co(ProP)Cl ตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า พบว่ากราฟฟิสิกส์คาร์บอกซิลิกทั้ง 4 ชนิดให้กระแสที่เกิดจากกระบวนการ Diffusion-control โดยเห็นได้จากสมการที่ 2.10 กล่าวคือเมื่อนำกระแสที่ได้ไซคลิกโวลแทมโมแกรม (i_p) มาเขียนกราฟกับรากที่สองของอัตราการสแกน (v)^{1/2} จะให้กราฟที่เป็นเส้นตรง

$$i_p = 2.99 \times 10^5 n(\alpha n_s)^{1/2} ACD^{1/2} v^{1/2} \quad (2.10)$$

ในการทดลองนี้เป็นการนำ Co(ProP)Cl ไปตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ดังนั้นกระบวนการที่เกิดขึ้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเมื่อมีสารตัวอย่างอยู่ในสารละลายที่ทำการทดลอง ปฏิริยาน่าจะเป็นแบบผสมระหว่าง Diffusion-control และ Surface-control (Israel *et al.* 2001) คือเมื่อนำอัตราการสแกนมาเขียนกราฟกับกระแส (i_p) จะให้ฟิสิกส์ที่เป็นเส้นตรงที่อัตราการสแกนต่ำ เมื่ออัตราการสแกนสูงขึ้นเส้นกราฟจะเริ่มเบี่ยงเบนจากเส้นตรงไปทางลบมากขึ้น

4.5 สมบัติของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาได้

4.5.1 ค่าการทำซ้ำ (Reproducibility)

ค่าการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl หาโดยทดสอบกับสารตัวอย่างที่มีความเข้มข้น 50 μ M ป้อนศักย์แก่ขั้วไฟฟ้าที่ -1.15 V เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไนโตรสที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ทำซ้ำ 20 ครั้งโดยทุกครั้งที่ทำซ้ำต้องตรึงขั้วไฟฟ้าใหม่ทุกครั้ง แล้วนำค่ากระแสจำกัดไปคำนวณหาค่าเปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (% Relative standard deviation, % RSD) ได้ค่าดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ค่าการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl

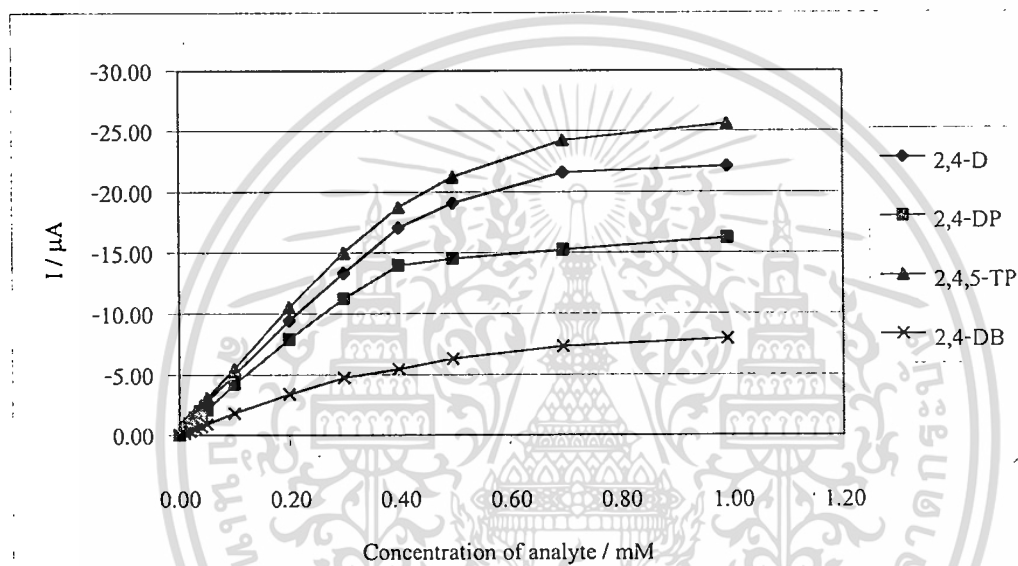
ความเข้มข้นสารวิเคราะห์	% RSD* (n=20)
2,4-D	2.04
2,4-DP	2.59
2,4,5-TP	1.88
2,4-DB	7.35

* ค่า % RSD น้อยแสดงว่าขั้วไฟฟ้าให้ค่าการทำซ้ำที่ดี

ค่าการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้าแสดงด้วยค่าเปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ ค่าการทำซ้ำที่ดีของเทคนิคโวลแทมเมตรีควรรอยู่ในช่วง $\pm 10\%$ (Settle, 1997) จากตารางพบว่าค่าการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl อยู่ในช่วงไม่เกิน $\pm 10\%$ แสดงว่าขั้วไฟฟ้ามีค่าการทำซ้ำที่ดี

4.5.2 ช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้า (Linear range)

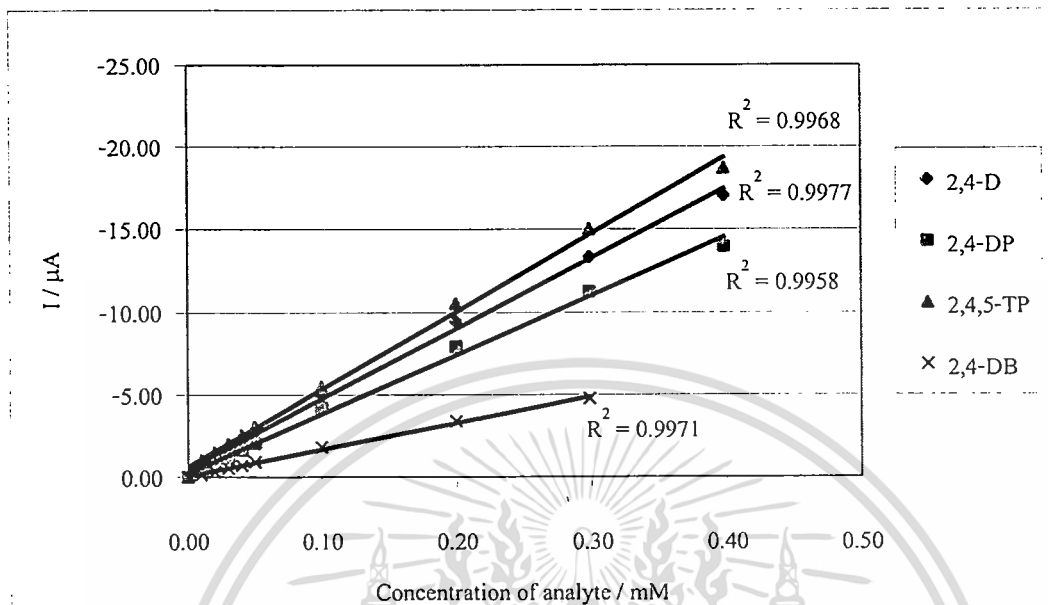
ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ทดลองโดยใช้สภาวะต่าง ๆ ตามข้อ 4.5.1 แต่เปลี่ยนความเข้มข้นของสารตัวอย่างให้อยู่ในช่วง $0-1000\ \mu\text{M}$ ได้ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับกระแสดังรูปที่ 4.19 และความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้า ดังรูปที่ 4.20



รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับความเข้มข้นกับกระแสจำกัดของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกทั้ง 4 ชนิด โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ใช้เทคนิคแอมแปโรเมตรีโดยป้อนศักย์ไฟฟ้าที่ $-1.15\ \text{V}$ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไทรลด์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี $0.1\ \text{M}\ \text{KCl}$ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วยให้อัตราการกวนสารละลายเท่ากับ $2000\ \text{rpm}$

จากการศึกษาพบว่าช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงของ 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP อยู่ในช่วงประมาณ $10-400\ \mu\text{M}$ ส่วน 2,4-DB อยู่ในช่วงประมาณ $10-300\ \mu\text{M}$ เมื่อเปรียบเทียบกับ Dobson and Saini (1997) ที่พบว่าช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของ 2,4-D อยู่ในช่วง $200\ \mu\text{M}$ เหตุผลหนึ่งที่ทำให้การทดลองนี้มีช่วงที่เป็นเส้นตรงของ 2,4-D มากกว่าของ Dobson and Saini (1997) เพราะสารละลายที่ใช้ต่างกันคือในการทดลองนี้ได้เพิ่มอัตราส่วนของอะซิโตนไทรลด์จากที่ Dobson and Saini (1997) ใช้จากอัตราส่วนของอะซิโตนไทรลด์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 4 เป็น

1 ต่อ 3 ทำให้ค่าการละลายได้ของ 2,4-D เพิ่มขึ้น จึงทำให้ช่วงที่เป็นเส้นตรงยาวขึ้น ซึ่งอัตราส่วนของอะซิโตนไทรลต์ต่อน้ำที่ 1 ต่อ 3 โดยปริมาตรนี้ให้สัญญาณที่ดีขึ้นดังได้ทดลองไปแล้วข้างต้น



รูปที่ 4.20 ช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของ 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB โดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ใช้เทคนิคแอมเปโรเมทรีโดยป้อนศักย์ไฟฟ้าที่ -1.15 V เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไทรลต์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย

นอกจากนี้การใช้ศักย์ไฟฟ้าที่มากกว่าที่ Dobson and Saini (1997) ใช้คือ -0.5 V มาเป็น -1.15 V โดยไม่เกิดแก๊สไฮโดรเจนบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ยังมีผลทำให้ 2,4-D เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้นด้วย สำหรับ 2,4-DB ที่ให้สัญญาณที่เป็นเส้นตรงน้อยกว่า 2,4-D, 2,4-DP และ 2,4,5-TP คือให้เพียง 10-300 μM เนื่องจากความสามารถในการละลายของ 2,4-DB ละลายได้น้อยที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างทั้ง 3 ชนิด

4.5.3 ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (Detection limit)

ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดคือค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl สามารถตรวจวัดสารประกอบกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกได้ ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด ($S/N = 3$) ได้แสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ในการตรวจวัดกรดฟีนอกซีคาร์บอนชนิดลิติก

สารตัวอย่าง	ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (μM)	สภาพไว (nA/ μM)
2,4-D	0.98	46.99
2,4-DP	1.14	39.99
2,4,5-TP	0.89	51.53
2,4-DB	2.77	16.51

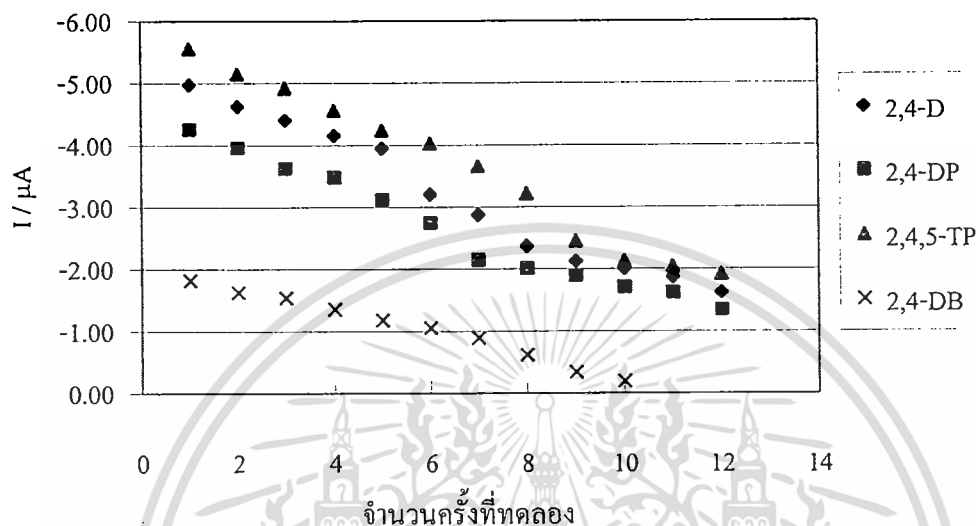
จากตารางพบว่าค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ในการตรวจวัด 2,4,5-TP มีค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดต่ำที่สุด เพราะสาร 2,4,5-TP ให้สภาพไว (Sensitivity) ของการตรวจวัดได้สูงที่สุด ส่วนสารที่มีค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดสูงที่สุดคือ 2,4-DB ทั้งนี้เพราะสาร 2,4-DB ให้สัญญาณการตรวจวัดน้อยที่สุด เมื่อนำค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดที่คำนวณได้ไปเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่ Ordaz *et. al.* (2000) ทำการปรับปรุงพบว่าใกล้เคียงกัน (ขั้วไฟฟ้าที่ Ordaz *et. al.* (2000) ปรับปรุงมีค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด 2,4-D เท่ากับ $0.905 \mu\text{M}$) เมื่อนำค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดของขั้วไฟฟ้าไปเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่ Dobson and Saini (1997) ทำการปรับปรุงพบว่าขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นในงานวิจัยนี้มีค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดที่ดีกว่าของ Dobson and Saini (1997) (ขั้วไฟฟ้าที่ Dobson and Saini (1997) ปรับปรุงมีค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด 2,4-D เท่ากับ $20 \mu\text{M}$)

4.5.4 อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า (Lifetime)

เนื่องจากขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl เกิดการหลุดออกของสาร Co(ProP)Cl ที่อยู่บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ง่ายเพราะการตรึงใช้วิธีดูดซับ ดังนั้นเมื่อทำการทดลองวัดในสารละลายนาน ๆ หรือการวัดซ้ำบ่อย ๆ จะทำให้กระแสที่ได้ลดต่ำลงเรื่อย ๆ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องหาอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl โดยการทดลองวัดครั้งแรกแล้วทิ้งขั้วไว้หนึ่ง หลังจากนั้นนำมาทดลองใหม่แล้วนับจำนวนครั้งที่ทำให้กระแสลดลงครึ่งหนึ่ง การทดลองได้ผลดังรูปที่ 4.21

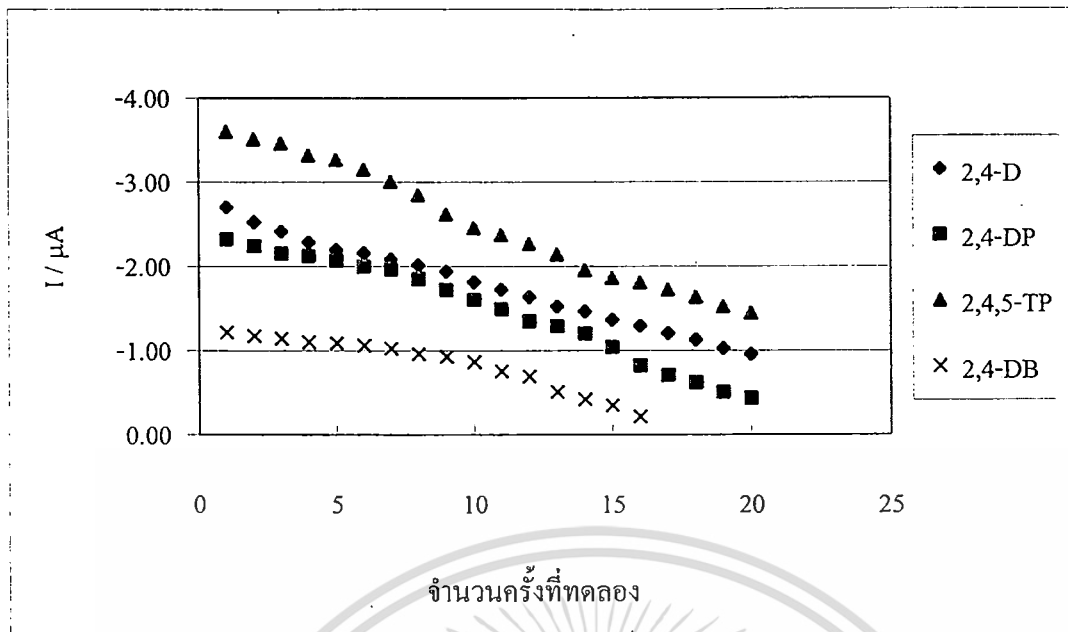
จากรูปที่ 4.21 พบว่าอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าแตกต่างกันไปตามชนิดของสารตัวอย่าง โดยมีอายุการใช้งานเมื่อใช้กับ 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB เท่ากับ 7, 6, 8 และ 6 ครั้ง ตามลำดับ ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl เมื่อใช้กับ 2,4-DB มีอายุการใช้งานสั้นที่สุดเพราะกระแสรีดักชันที่ได้น้อยที่สุดทำให้ฉีดสารตัวอย่างได้เพียง 10 ครั้ง หลังจากนั้นจะไม่สามารถวัด

กระแสได้อีกเพราะกระแสต่ำกว่าค่า 3 เท่าของกระแสพื้น ในขณะที่ขั้วไฟฟ้าชนิดอื่นยังสามารถฉีดสารตัวอย่างได้อีกจนถึง 12 ครั้ง ยังคงสามารถวัดกระแสได้เพราะกระแสยังสูงกว่า 3 เท่าของกระแสพื้น



รูปที่ 4.21 อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl เมื่อใช้กับสารตัวอย่าง 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB ที่ความเข้มข้น 50 μM ใช้เทคนิคแอมเปโรเมตรีโดยป้อนศักย์ไฟฟ้าที่ -1.15 V เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไนโตรล์ ต่อหน้าที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วยให้อัตราการกวนสารละลายเท่ากับ 2000 rpm

เมื่อกลับมาพิจารณาขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB ถึงแม้จะให้กระแสรีดักชันที่ต่ำกว่าขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl แต่ก็มีอายุการใช้งานที่นานกว่าคือเมื่อใช้กับสารตัวอย่าง 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB มีอายุการใช้งานเท่ากับ 15, 14, 16 และ 12 ครั้ง ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.22 ซึ่งมีอายุการใช้งานมากกว่าขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl 2 เท่า



รูปที่ 4.22 อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB เมื่อใช้กับสารตัวอย่าง 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB ที่ความเข้มข้น $50 \mu\text{M}$ ใช้เทคนิคแอมเปอร์อิมิตีโดยป้อนศักย์ไฟฟ้าที่ -1.15 V เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลายของอะซิโตนไนโตรลต์่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วยให้อัตราการกวนสารละลายเท่ากับ 2000 rpm

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1. สรุปผลการวิจัย

ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเปลือย (Bare-GC) กับขั้วไฟฟ้าที่ตรึงด้วยวิธีดูดซับ Co(ProP)Cl (GC/Co(ProP)Cl) เมื่อนำมาทดลองวัดกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี พบว่าขั้วไฟฟ้า Bare-GC ไม่เกิดปฏิกิริยารีดักชันของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก ส่วนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ตรึงด้วย Co(ProP)Cl พบว่ากรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกทั้ง 4 ชนิดที่นำมาทดลองคือ 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB เกิดปฏิกิริยาทั้งหมด

การเปรียบเทียบเทคนิคการตรึง Co(ProP)Cl บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนโดยวิธีดูดซับ (Adsorption) (GC/Co(ProP)Cl) กับวิธีตรึงเป็นฟิล์มร่วมกับ DDAB (GC/Co(ProP)Cl-DDAB) สำหรับการวิเคราะห์สารประกอบกลุ่มกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก พบว่าเทคนิคการตรึงด้วยวิธีการดูดซับให้กระแสที่สูงกว่าการตรึงเป็นฟิล์มร่วมกับ DDAB เนื่องจากการตรึงเป็นฟิล์มร่วมกับ DDAB ของ Co(ProP)Cl ทำให้การแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างสารตัวอย่างกับคะตะลิสต์เกิดได้ไม่ดีเพราะความหนาของฟิล์มทั้งหมดเพิ่มขึ้น ส่วนศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของกรดฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกที่เกิดปฏิกิริยากับขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl และขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB พบว่าขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl เกิดศักย์ที่ด้านบวกมากกว่าขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB คือขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl เกิดที่ -1.082 ถึง -1.121 V ส่วนขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB เกิดที่ -1.093 ถึง -1.192 V เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl (ไม่พบการเกิดแก๊สบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงาน) ดังนั้นจึงเลือกเทคนิคการตรึงที่ให้สัญญาณดีที่สุดคือการตรึงด้วยวิธีการดูดซับ

การเปรียบเทียบความเข้มข้นของ Co(ProP)Cl ที่ตรึงด้วยวิธีดูดซับบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ด้วยเทคนิคแอมเปอร์โรเมทรีโดยป้อนศักย์แก่ขั้วไฟฟ้าที่ -1.15 V (เทียบกับ Ag/AgCl) พบว่าความเข้มข้นของ Co(ProP)Cl ที่ให้สัญญาณตอบสนองดีที่สุดคือ 1 mM ที่ความเข้มข้นของ Co(ProP)Cl ต่ำ ๆ พบว่าสัญญาณที่ได้จะต่ำที่สุดเพราะจำนวนของ Co(ProP)Cl น้อยเกินไปทำให้การเร่งปฏิกิริยารีดักชันที่ฟิสิกส์อินทรีย์เกิดได้ไม่ดี เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Co(ProP)Cl ให้สูงขึ้นกระแสรีดักชันที่ได้จะสูงขึ้นตามไปด้วยจนถึงที่ความเข้มข้น 1 mM Co(ProP)Cl พบว่ากระแสรีดักชันสูงที่สุด เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเป็น 5 mM Co(ProP)Cl พบว่ากระแสที่ได้ต่ำลงเนื่องจากความหนาของฟิล์ม Co(ProP)Cl มากเกินไปทำให้การส่งผ่านอิเล็กตรอนเกิดขึ้นได้ช้า ดังนั้นจึงเลือกความเข้มข้นที่ใช้ตรึงเท่ากับ 1 mM Co(ProP)Cl

การเปรียบเทียบอัตราส่วนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของกรดฟีนอกซีคาร์บอนซัลโฟนิกโดยใช้ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ให้ศักย์แก่ขั้วไฟฟ้าที่ -1.15 V (เทียบกับ Ag/AgCl) ในสารละลายของอะซิโตนไทรลต์ต่อน้ำที่อัตราส่วน 1 ต่อ 1, 1 ต่อ 2, 1 ต่อ 3, 1 ต่อ 4 และ 1 ต่อ 5 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย จากการทดลองพบว่าที่อัตราส่วนของอะซิโตนไทรลต์ต่อน้ำที่ 1 ต่อ 1 กระแสที่ได้น้อยที่สุด เมื่อน้ำมีอัตราส่วนมากขึ้นพบว่ากระแสที่ได้สูงขึ้น จนถึงที่อัตราส่วนของอะซิโตนไทรลต์ต่อน้ำที่ 1 ต่อ 3 โดยปริมาตรพบว่ากระแสที่ได้สูงสุดแต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนอะซิโตนไทรลต์ต่อน้ำมากขึ้นอีกเป็นที่อัตราส่วน 1 ต่อ 4 และ 1 ต่อ 5 พบว่ากระแสที่ได้ลดลงตามลำดับ ดังนั้นจึงเลือกสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ให้กระแสสูงสุดคือที่อัตราส่วนของอะซิโตนไทรลต์ต่อน้ำเท่ากับ 1 ต่อ 3

การเกิดปฏิกิริยาบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl ที่มีสารตัวอย่างความเข้มข้น 0.5 mM ในสารละลายของอะซิโตนไทรลต์ต่อน้ำเท่ากับ 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร โดยมี 0.1 M KCl เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย พบว่ากระบวนการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบ Diffusion-control

จากการศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl พบว่าช่วงที่เป็นเส้นตรงเมื่อทำการวัดกับสารตัวอย่าง 2,4-DB อยู่ในช่วง 10-300 μM ส่วนสารตัวอย่างอีก 3 ชนิดคือ 2,4-D, 2,4,5-TP และ 2,4-DB มีช่วงที่เป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 10-400 μM ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl มีค่าการทำซ้ำ (Reproducibility) ที่ดีคือกับสารตัวอย่าง 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB เท่ากับ 2.04, 2.59, 1.88 และ 7.35 ตามลำดับ ส่วนค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (Detection limit) ของ 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB เท่ากับ 0.98, 1.14, 0.89 และ 2.77 μM ตามลำดับ ขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl มีอายุการใช้งาน (Lifetime) (จำนวนครั้งที่ทดลองแล้วทำให้สัญญาณจากขั้วไฟฟ้าลดลงครึ่งหนึ่ง) กับสารตัวอย่าง 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB เท่ากับ 7, 6, 8 และ 6 ครั้ง ตามลำดับ ส่วนขั้วไฟฟ้า GC/Co(ProP)Cl-DDAB มีอายุการใช้งานกับ 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-TP และ 2,4-DB มีอายุการใช้งานเท่ากับ 15, 14, 16 และ 12 ครั้ง ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรทำการศึกษาขั้วไฟฟ้าให้มีอายุการใช้งานที่นานขึ้นกว่าวิธีการดูดซับ โดยการนำ Co(ProP)Cl ไปตรึงกับฟิล์มชนิดอื่นที่มีค่าสัมประสิทธิ์การส่งผ่านอิเล็กตรอนสูงกว่า DDAB เช่น ฟิล์ม Dimyristoyl phosphatidylcholine (DMPC)
2. ควรทำการศึกษาสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยารีดักทีฟคัลลอร์เร็นชันของกรดฟีนอกซีคาร์บอนซัลโฟนิกทั้งด้านปริมาณวิเคราะห์และคุณภาพวิเคราะห์ (Tsyganok and Otsuka. 1999)

บรรณานุกรม

- คณะกรรมการจัดทำคู่มือวิเคราะห์น้ำเสีย. 2540. คู่มือวิเคราะห์น้ำเสีย. พิมพ์ครั้งที่ 3. กรุงเทพฯ ฯ : เรือนแก้วการพิมพ์. หน้า 343-344.
- จิราพร ศรีพลากิจ. 2540. “สารกำจัดศัตรูพืชในน้ำบริโภค (Pesticide Residue in Drinking Water).” หน้า 167-172. ใน การประชุมวิชาการกองวัตภูมิพิษการเกษตร ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ ฯ : กองวัตภูมิพิษการเกษตร กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์.
- พรชัย เหลืองอาภาพงศ์. 2531. สารกำจัดวัชพืช. เชียงใหม่ : ภาควิชาพืชไร่ คณะเกษตรศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. หน้า 3.
- เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ. 2539. เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ ฯ : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. หน้า 3.
- ศุภมาส พนิชศักดิ์พัฒนา. 2540. ภาวะมลพิษของดินจากการใช้สารเคมี. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ ฯ : มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. หน้า 149.
- สุธรรม สิทธิชัยเกษม. 2528. ยาปราบศัตรูพืชในแหล่งน้ำ. กรุงเทพฯ ฯ : คณะประมง มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. หน้า 14.
- สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยาและหน่วยงานอื่น ๆ. 2540. คู่มือการอบรมการใช้สารกำจัดศัตรูพืชและสัตว์อย่างปลอดภัย. กรุงเทพฯ ฯ : โรงพิมพ์องค์การสงเคราะห์ทหารผ่านศึก. หน้า 23.
- Aprea, C., Colosio, C., Mammone, T., Minoia, C. and Maroni, M. 2002. “Biological Monitoring of Pesticide Exposure : A Review of Analytical Methods.” **J. Chromatogr. B.** 769 : 191-219.
- Assaf-Anid, N., Hayes, K.F. and Vogel, T.M. 1994. “Reductive Dechlorination of Carbon Tetrachloride by Cobalamin(II) in the Presence of Dithiothreitol : Mechanistic Study, Effect of Redox Potential and pH.” **Environ. Sci. Technol.** 28(2) : 246-252.
- Assaf-Anid, N., Nies, L. and Vogel, T.M. 1992. “Reductive Dechlorination of a Polychlorinated Biphenyl Congener and Hexachlorobenzene by Vitamin B₁₂.” **Appl. Environ. Microbiol.** 58(3) : 1057-1060.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R. 2001. **Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications.** 2nd ed. New York : John Wiley & Sons. p. 236.
- Biesaga, M., Pyrzyńska, K. and Trojanowicz, M. 2000. “Porphyrins in Analytical Chemistry. A Review.” **Talanta.** 51 : 209-224.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- Campbell, C.J., Haddleton, D.M. and Rusling, J.F. 1999. "Electrosynthesis in a Microemulsion Using a Novel Cobaloxime Catalyst." **Electrochem. Commun.** 1 : 618-621.
- Chiu, P-C. and Reinhard, M. 1995. "Metalloenzyme-Mediated Reductive Transformation of Carbon Tetrachloride in Titanium(III) Citrate Aqueous Solution." **Environ. Sci. Technol.** 29(3) : 595-603.
- Cunningham, A.J. 1998. **Introduction to Bioanalytical Sensors.** New York : John Wiley & Sons. p. 234.
- Diamond, D. 1998. **Principles of Chemical and Biological Sensors.** New York : John Wiley & Sons. pp. 73-131.
- Dobson, D.J. and Saini, S. 1997. "Porphyrin-Modified Electrodes as Biomimetic Sensors for the Determination of Organohalide Pollutants in Aqueous Samples." **Anal. Chem.** 69(17) : 3532-3538.
- Dzgoev, A., Mecklenburg, M., Larsson, P-O. and Danielsson, B. 1996. "Microformat Imaging ELISA for Pesticide Determination." **Anal. Chem.** 68(19) : 3364-3369.
- Egins, B.R. 1996. **Biosensors : An Introduction.** Chichester : John Wiley & Sons. p. 75.
- Fukuzumi, S. and Maruta, J. 1994. "Electron Transfer Reduction of Cobalt Tetrphenylporphyrin by Hydroquinone Dianions and Alkylation with Alkyl Halides." **Inorg. Chim. Acta.** 226 : 145-150.
- Gosser, Jr.D.K. 1993. **Cyclic Voltammetry : Simulation and Analysis of Reaction Mechanism.** New York : VCH. p. 98.
- Hall, E.A.H. 1990. **Biosensors.** Buckingham : Open University. pp. 99-101.
- Hu, N. 2001. "Direct Electrochemistry of Redox Proteins or Enzymes at Various Film Electrodes and Their Possible Applications in Monitoring Some Pollutants." **Pure Appl. Chem.** 73(12) : 1979-1991.
- Hu, Y., Hu, N. and Zeng, Y. 2000. "Electrochemistry and Electrocatalysis with Myoglobin in Biomembrane-Like Surfactant-Polymer $2C_{12}N^+PA^-$ Composite Films." **Talanta.** 50 : 1183-1195.
- Israel, L.B., Kariuki, N.N., Han, L., Maye, M.M., Luo J. and Zhong, C-J. 2001. "Electroactivity of Cu^{2+} at a Thin Film Assembly of Gold Nanoparticles Linked by 11-Mercaptoundecanoic Acid." **J. Electroanal. Chem.** 517 : 69-76.

- Kim, B.B. and Vlasov, E.V. 1993. "Immunoaffinity Chromatographic Method for the Detection of Pesticides." **Anal. Chim. Acta.** 280 : 191-196.
- Langmaier, J. and Samec, Z. 1996. "Electrocatalytic Reduction of Halothane." **J. Electroanal. Chem.** 402 : 107-113.
- Laureate, N. and Chancellor, B. 2000. **Vitamin B₁₂**. [Online]. Available : <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/vitb12/b12m.htm>
- Ma, H. and Hu, N. 2001. "Electrochemistry and Electrocatalysis with Myoglobin in 2C₁₂N⁺PSS⁻ Multibilayer Composite." **Anal. Lett.** 34(3) : 339-361.
- Marks, T.S., Allpress, J.D. and Maule, A. 1989. "Dehalogenation of Lindane by a Variety of Porphyrins and Corrins." **Appl. Environ. Microbiol.** 55(5) : 1258-1261.
- Matolcsy, G., Nádas, M. and Andriská, V. 1988. **Pesticide Chemistry**. Amsterdam : Elsevier Science. pp. 503-513.
- Medyantseva, E.P., Vertlib, M.G., Kuttyreva, M.P., Khaldeeva, E.I., Budnikov, G.K. and Eremin, S.A. 1997. "The Specific Immunochemical Detection of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid and 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic Acid Pesticides by Amperometric Cholinesterase Biosensors." **Anal. Chim. Acta.** 347 : 71-78.
- Miller, J.C. and Miller, J.N. 1993. **Statistics for Analytical Chemistry**. 3rd Ed. Chichester : Ellis Hollywood. pp. 109-110.
- Nakahsima, N., Tokunaga, T., Owaki, H., Murakami, H. and Sagara, T. 2000. "Catalytic Reduction of Organohalides at Hemin and Hemin-Imidazole Polymer Films on Pyrolytic Graphite Electrodes." **Colloids Surf. A.** 169 : 163-170.
- Nassar, A-E., Bobbit, J.M., Stuart, J.D. and Rusling, J.F. 1995. "Catalytic Reduction of Organohalide Pollutants by Myoglobin in a Biomembrane-Like Surfactant Film." **J. Am. Chem. Soc.** 117(44) : 10986-10993.
- Njue, C.K., Nuthakki, B., Vaze, A., Bobbitt, J.M. and Rusling, J.F. 2001. "Vitamin B₁₂-Mediated Electrochemical Cyclopropanation of Styrene." **Electrochem. Commun.** 3 : 733-736.
- Oldham, K.B. and Myland, J.C. 1994. **Fundamentals of Electrochemical Science**. San Diego : Academic Press. p. 69.

- Ordaz, A.A. and Bedioui, F. 1999. "The Electrocatalytic Reduction of Organohalides by Myoglobin and Hemoglobin in a Biomembrane-Like Film and Its Application to the Electrochemical Detection of Pollutants : New Trends and Discussion." **Sens. Actuators B.** 59 : 128-133.
- Ordaz A.A., Rocha, J.M., Aguilar, F.J.A., Granados, S.G. and Bedioui, F. 2000. "Electrocatalysis of the Reduction of Organic Halide Derivatives at Modified Electrodes Coated by Cobalt and Iron Macrocyclic Complex-Based Films : Application to the Electrochemical Determination of Pollutants." **Analisis.** 28 : 238-244.
- Priyantha, N. and Weerabahu, D. 1996. "Amperometric Sensor for Propanil." **Anal. Chim. Acta.** 320 : 263-268.
- Rocha, J.R.C.D., Angnes, L., Bertotti, M., Araki, K. and Toma, H.E. 2002. "Amperometric Detection of Nitrite and Nitrate at Tetra-ruthenated Porphyrin-Modified Electrodes in a Continuous-Flow Assembly." **Anal. Chim. Acta.** 452 : 23-28.
- Root, D.P., Pitz, G. and Priyantha, N. 1991. "Electrocatalytic Metalloporphyrin Electrode for Detection of Organohalides." **Electrochim. Acta.** 36(5/6) : 855-858.
- Rusling, J.F., Miaw, C.L. and Couture, E.C. 1990. "Electrocatalytic Dehalogenation of α -Haloacetic Acids by Vitamin B₁₂." **Inorg. Chem.** 29(10) : 2025-2027.
- Rusling, J.F. and Nassar, A-E. 1993. "Enhanced Electron Transfer for Myoglobin in Surfactant Films on Electrodes." **J. Am. Chem. Soc.** 115(25) : 11891-11897.
- Sawyer, D.T., Sobkowiak, A. and Roberts, J.L. 1995. **Electrochemistry for Chemists.** 2nd ed. New York : John Wiley & Sons. pp. 70, 444.
- Scheller, F. and Schubert, F. 1992. **Biosensor.** Amsterdam : Elsevier. p. 24.
- Settle, F.A. 1997. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry.** New Jersey : Prentice Hall. p. 710.
- Shen, L., Huang, R. and Hu, N. 2002. "Myoglobin in Polyacrylamide Hydrogel Films : Direct Electrochemistry and Electrochemical Catalysis." **Talanta.** 56 : 1131-1139.
- Skoog, D.A. and Leary J.J. 1992. **Principles of Instrumental Analysis.** 4th ed. Fort Worth : Saunders College. pp. 535-564.
- Steiger, B., Ruhe, A. and Walder, L. 1990. "Poly(vitamin B₁₂)-Modified Carbon Electrodes Used as a Preconcentration-Type Sensor for Alkylating Agents." **Anal. Chem.** 62(7) : 759-766.

- Stevenson, J-A. and Westlake, A.C.G. 1996. "The Catalytic Oxidation of Linear and Branched Alkanes by Cytochrome P450_{cam}." **J. Am. Chem. Soc.** 118(50) : 12846-12847.
- Sun, H., Hu, N. and Ma, H. 2000. "Direct Electrochemistry of Hemoglobin in Polyacrylamide Hydrogel Films on Pyrolytic Graphite Electrodes." **Electroanalysis.** 12(13) : 1064-1070.
- Sun, H., Ma, H. and Hu, N. 1999. "Electroactive Hemoglobin-Surfactant-Polymer Biomembrane-Like Films." **Bioelectrochem. Bioenerg.** 49 : 1-10.
- Tsyganok, A.I. and Otsuka, K. 1998. "Electrocatalytic Reductive Dehalogenation of 2,4-D in Aqueous Solution on Carbon Materials Containing Supported Palladium." **Electrochim. Acta.** 43(18) : 2589-2596.
- Tsyganok, A.I. and Otsuka, K. 1999. "Selective Dechlorination of Chlorinated Phenoxy Herbicides in Aqueous Medium by Electrocatalytic Reduction over Palladium-Loaded Carbon Felt." **Appl. Catal. B.** 22 : 15-26.
- Wang, J. 2000. **Analytical Electrochemistry.** 2nd Ed. New York : Wiley-VCH. pp. 107, 32-33.
- Zhou, D-L., Gao, J. and Rusling, J.F. 1995. "Kinetic Control of Reactions of Electrogenerated Co(I) Macrocycles with Alkyl Bromides in a Bicontinuous Microemulsion." **J. Am. Chem. Soc.** 117(3) : 1127-1134.
- Zhou, D-L., Njue, C.K. and Rusling, J.F. 1999. "Covalently Linked Scaffold of Cobalt Corrins on Graphite for Electrochemical Catalysis in Microemulsions." **J. Am. Chem. Soc.** 121(12) : 2909-2914.