

การวิจัยและพัฒนาขั้วไฟฟ้าที่มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนปรอท
บนแพลตฟอร์มทรานสดิวเซอร์ ISFET และการประยุกต์ใช้แบบภาคสนาม
เพื่อหาปริมาณปรอทในแหล่งน้ำและเครื่องสำอาง

DEVELOPMENT OF MERCURY ION-SELECTIVE ELECTRODE
ON ISFET TRANSDUCER PLATFORM AND IST APPLICATION
FOR ON-SITE ANALYSIS OF MERCURY IN WATER AND COSMETIC
PRODUCTS



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2567

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

DEVELOPMENT OF MERCURY ION-SELECTIVE ELECTRODE
ON ISFET TRANSDUCER PLATFORM AND IST APPLICATION
FOR ON-SITE ANALYSIS OF MERCURY IN WATER AND COSMETIC
PRODUCTS



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE
DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN APPLIED CHEMISTRY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY SCHOOL OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2024

KMITL-2024-SC-M-012-004

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2024

SCHOOL OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การวิจัยและพัฒนาขั้วไฟฟ้าที่มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนปรอท บนแพลตฟอร์มทรานซิสติวเซออร์ ISFET และการประยุกต์ใช้แบบภาคสนามเพื่อหาปริมาณปรอทในแหล่งน้ำและเครื่องสำอาง
ชื่อนักศึกษา	นายพีรวิชญ์ โปธิโชติ
รหัสประจำตัว	63605039
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมีประยุกต์)
ภาควิชา	เคมี
พ.ศ.	2567
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐภูมิ เชิงชั้น

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้เสนอการประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าที่มีเมมเบรนที่จำเพาะเจาะจงต่อปรอท (II) ร่วมกับการใช้ทรานซิสเตอร์สนามไฟฟ้าชนิดไวต่อไอออน (ISFET) เป็นแพลตฟอร์มสำหรับการตรวจวัดแบบโพเทนชิโอเมตริกในการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท (II) โดยมีอนุพันธ์ฟลูออเรสซินชนิดใหม่ (NFD) ที่สังเคราะห์ขึ้นเองและนำไปประยุกต์ใช้เป็นเมมเบรนที่ ความจำเพาะเจาะจงต่อปรอท (II) ผลการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมขององค์ประกอบของเมมเบรนมีดังนี้ ; (1) ความเข้มข้นของ NFD (เป็นไอโอโนฟอร์) ที่ 2.0 กรัมต่อลิตร และ (2) ความเข้มข้นระหว่างโพลีไวนิลคลอไรด์ (PVC) ต่อ 2-nitrophenyl octyl ether มีอัตราส่วนเป็น 1:3 จากผลการศึกษายังพบว่าขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมีการตอบสนองที่ดีต่อสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่ความเข้มข้นสูงถึง 5.00×10^{-3} โมลาร์ (1,000 ppm) ($r^2 = 0.991$) และมีค่าความชันของสมการเส้นตรงคือ 48.49 (± 2.07) มิลลิโวลต์/โมลาร์ ซึ่งใกล้เคียงกับค่าความชันของสมการเนินสทีนทางทฤษฎี แสดงถึงขั้วไฟฟ้านี้มีความแม่นยำและความไวในการวิเคราะห์ปรอท (II) สูง เมื่อนำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำ พบว่ามีค่าการวิเคราะห์คืนกลับ อยู่ในช่วงร้อยละ 91.81 ถึง 106.46 ซึ่งเป็นการยืนยันว่ามีความแม่นยำสูง และเมื่อนำไปวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นนี้ยังคงให้ความแม่นยำและความเที่ยงสูง โดยมีค่าการวิเคราะห์คืนกลับเป็นที่น่าพึงพอใจ (ร้อยละ 92.55 ถึง 109.32) มีความเที่ยงสูง (ค่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เท่ากับ 2.38) และผลการวิเคราะห์ที่ได้จากขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นกับวิธี ICP-OES ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 เมื่อทดสอบด้วยวิธี paired t -test ($t_{\text{stat}} = 0.08 < t_{\text{critical}} = 3.18$)

คำสำคัญ : ปรอท (II), ทรานซิสเตอร์สนามไฟฟ้าชนิดไวต่อไอออน, ฟลูออเรสซิน, น้ำ, เครื่องสำอาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	Development of Mercury Ion-Selective Electrode on ISFET Transducer Platform and its Application for On-Site Analysis of Mercury in Water and Cosmetic Products
Student Name	Mr. Pheerawit Photichot
Student ID	63605039
Degree	Master of Science (Applied Chemistry)
Department	Chemistry
Year	2024
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Nathawut Choengchan

Abstract

This work presents the fabrication of the mercury (II)-selective membrane electrode with using an ion-sensitive field-effect transistor (ISFET) as a platform for the potentiometric detection of mercury (II). A novel fluorescein derivative (NFD) was synthesized and applied as the mercury (II) ions selective membrane. Under the optimization condition, the suitable membrane compositions are listed as the following : (1) The concentration of NFD (as ionophore) ; 2.0 g/L and (2) The concentration of polyvinyl chloride (PVC) to 2-nitrophenyl octyl ether ratio : 1:3. The results show that the developed electrode offers a good linear response to the standard mercury (II) up to 5.00×10^{-3} M (1,000 ppm) ($r^2 = 0.991$). The slope of the linear equation is $48.49 (\pm 2.07)$ mV/M which is close to the theoretical Nernstian slope. This implies that the fabricated electrodes are highly accurate and sensitive to mercury (II) ions. Our electrodes were applied to the analysis of the mercury (II)-spiked water and cosmetic samples. For the water samples, the recovery is observed in the range of 91.87 to 106.46 %. This results confirm high accuracy. The developed electrode provides high accuracy and precision for the cosmetic product application. Satisfied recovery is observed (92.55 to 109.32 %) with good precision (RSD was 2.38 %). The results by the developed electrode and by the ICP-OES method were not significantly different at a 95% confidence level under a paired t -test ($t_{\text{stat}} = 0.08 < t_{\text{cri}} = 3.18$).

Keywords : Mercury (II), ISFET, Fluorescein derivative, Water, Cosmetics

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ สามารถดำเนินการจนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับคำแนะนำ และ ข้อเสนอแนะต่าง ๆ จากอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐวุฒิ เชิงชั้น อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณกรรมการสอบวิทยานิพนธ์คือ รองศาสตราจารย์ ดร.ยุภาพร สมิน้อย ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา และรองศาสตราจารย์ ดร.เสาวภาคย์ ธีราทรง ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้คำแนะนำและแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ เพื่อให้รูปเล่มวิทยานิพนธ์นี้ มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณโครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย (TGIST) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) (สัญญารับทุนเลขที่ SCA-CO-2563-12156-TH) ที่ให้การสนับสนุนเงินทุนการศึกษาและให้ค่าปรึกษาในเรื่องต่าง ๆ ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ดร.วิน บรรจงปฐ และ ดร.วรพันธ์ ไซยศรีรัตนากุล ตลอดจนเจ้าหน้าที่ทุกท่าน สังกัดศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ ที่ให้คำปรึกษาและแนะนำแนวทางต่าง ๆ ในการดำเนินงานจนสำเร็จด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภาณุมาศ ทองอยู่ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ สำหรับความอนุเคราะห์ในการสังเคราะห์อนุพันธ์ฟลูออเรสซินชนิดใหม่

ขอขอบพระคุณ หน่วยวิจัยเคมีวิเคราะห์เชิงประยุกต์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่เอื้อเฟื้อเครื่องมือและอุปกรณ์วิทยาศาสตร์ รวมถึง สถานที่ในการทำวิจัย อีกทั้ง ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ นักวิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมี ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องแก้วและสารเคมี

ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว ที่สนับสนุนทางการศึกษาและเป็นกำลังใจที่สำคัญ รวมทั้งเป็นแรงผลักดันในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่าวิทยานิพนธ์นี้จะเป็นประโยชน์แก่ผู้สนใจไม่มากนักน้อย และหากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้วิจัยขออภัยเป็นอย่างสูงมา ณ ที่นี้

นายพีรวิษณุ โพธิ์โชติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูป	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	2
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 พรอท	4
2.1.1 ข้อมูลพื้นฐานของพรอท	4
2.1.2 ประโยชน์ของพรอท	3
2.1.3 ความเป็นพิษของพรอทต่อมนุษย์	6
2.1.3.1 อาการพิษจากสารพรอท	6
2.1.3.2 ตัวอย่างเหตุการณ์จากความเป็นพิษของพรอท	6
2.2 เทคนิคโพเทนชิโอเมตรี	7
2.2.1 หลักการโพเทนชิโอเมตรี	7
2.2.2 การทำงานของขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออน (Ion-selective electrode, ISE) ในการตอบสนองต่อไอออนที่สนใจ	8
2.3 ขั้วไฟฟ้าในการทำโพเทนชิโอเมตรี	10
2.3.1 ขั้วไฟฟ้าใช้งาน	10
2.3.2 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง	28
2.4 ทรานซิสเตอร์สนามไฟฟ้าชนิดไวต่อไอออน (Ion-sensitive field-effect transistor; ISFET)	31
2.4.1 โครงสร้างของ ISFET	31

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.2 หลักการทำงานของ ISFET	32
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	35
2.5.1 การตรวจวัดสารที่ต้องการวิเคราะห์อื่น ๆ โดยใช้ ISFET	35
2.5.2 การตรวจวัดปรอทโดยใช้ ISFET	36
2.5.3 การตรวจวัดปรอทโดยใช้เทคนิคทางไฟฟ้าเคมีต่าง ๆ	38
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	40
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์	40
3.1.1 สารเคมี	40
3.1.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือตรวจวัด	40
3.2 การเตรียมสารเคมี	41
3.2.1 วิธีสังเคราะห์ NFD	41
3.2.2 วิธีการเตรียมสารละลาย NFD	42
3.2.3 การเตรียมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) สำหรับการสร้างกราฟมาตรฐาน	42
3.2.4 การเตรียมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) และไอออนอื่นๆ สำหรับการศึกษาค่าความจำเพาะเจาะจง (Selectivity) ของขั้วไฟฟ้า	43
3.2.5 การเตรียมสารละลายมาตรฐานปรอทสำหรับการวิเคราะห์ด้วย ICP-OES	44
3.2.6 การเตรียมสารละลายตัวอย่าง	44
3.2.6.1 ตัวอย่างน้ำ	44
3.2.6.1.1 เตรียมตัวอย่างน้ำที่มีความเข้มข้นปรอท (II) ที่ 10 ppm (5.00×10^{-5} โมลาร์)	45
3.2.6.2 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง	45
3.2.6.2.1 เตรียมตัวอย่างเครื่องสำอางที่มีความเข้มข้นปรอท (II) ที่ 1.5 ppm (7.50×10^{-6} โมลาร์)	45
3.2.6.2.2 เตรียมตัวอย่างเครื่องสำอางที่มีความเข้มข้นปรอท (II) ที่ 5 ppm (2.50×10^{-5} โมลาร์)	45
3.2.6.2.3 เตรียมตัวอย่างเครื่องสำอางสำหรับตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP-OES	46

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3. การเตรียมขั้ว ISFET สำหรับตรวจวัดปรอท (Hg (II)-ISFET)	46
3.4 วิธีดำเนินการทดลอง	48
3.4.1 ขั้นตอนการตรวจวัดหาปริมาณปรอท ด้วย Hg (II)-ISFET	48
3.4.2 การศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของอนุพันธ์ ฟลูออเรสซินกับปรอทโดยใช้ Job's method	49
3.4.3 การศึกษาหาความเข้มข้นของ NFD ที่เหมาะสม	50
3.4.4 การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของ PVC ต่อ NPOE ที่เหมาะสม ที่สุดในการเตรียมขั้ว Hg(II)-ISFET	51
3.4.4.2 เตรียมขั้วไฟฟ้าสำหรับการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสม สำหรับ PVC ต่อ NPOE	51
3.4.4.2 การศึกษาการตรวจวัดโดยใช้เทคนิค Cyclic voltammetry	52
3.4.3.2 การศึกษาโดยใช้เทคนิค Differential pulse voltammetry	53
3.4.5 การศึกษาหา Glass transition temperature (Tg) ของเมมเบรน เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับ PVC ต่อ NPOE	53
3.4.5.1 การเตรียมตัวอย่างเมมเบรน	53
3.4.5.1 ขั้นตอนการวัดตรวจ Tg โดยใช้เทคนิค DSC	54
3.4.6 การสร้างกราฟมาตรฐานที่ได้จากสภาวะการเตรียมขั้ว Hg (II)-ISFET ที่เหมาะสม	54
3.4.7 การศึกษาความจำเพาะเจาะจง (Selectivity) ของ NFD กับปรอท และไอออนอื่น ๆ	54
3.4.8 ประเมินคุณลักษณะเด่นของวิธีวิเคราะห์	55
3.4.9 การทดสอบความถูกต้องของวิธีที่พัฒนาขึ้นกับการวิเคราะห์ปริมาณ ปรอท (II) ในตัวอย่างโดยเทคนิค ICP-OES	56
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	57
4.1 การศึกษาคุณสมบัติการดูดกลืนแสงและการเรืองแสงของ NFD	57
4.2 การศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ NFD กับปรอทโดย Job's method	57

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3 การศึกษาหาความเข้มข้นของ NFD ที่เหมาะสม	60
4.4 การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับ PVC ต่อ NPOE ที่เหมาะสม	61
4.4.1 ศึกษาโดยใช้เทคนิค Cyclic voltammetry	61
4.4.2 ศึกษาโดยใช้เทคนิค Differential pulse voltammetry	63
4.5 การศึกษาหา Glass transition temperature (Tg) ของเมมเบรนเพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับ PVC ต่อ NPOE	64
4.6 การพัฒนาอุปกรณ์ต้นแบบ Hg (II)-ISFET ระดับห้องปฏิบัติการ	66
4.6.1 การสร้างกราฟมาตรฐานที่ได้จากสภาวะการเตรียมขั้ว Hg(II)- ISFET ที่เหมาะสม	66
4.6.1.1 การศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง	66
4.6.1.2 การศึกษาช่วงใช้งาน	67
4.6.2 การศึกษาความจำเพาะเจาะจง (Selectivity) ของ NFD กับปรอทและไอออนอื่น ๆ	69
4.6.3 ประเมินคุณลักษณะเด่นของวิธีวิเคราะห์	70
4.6.3.1 ความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์	70
4.6.3.2 ความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์	72
4.6.4 การทดสอบความถูกต้องของวิธีที่พัฒนาขึ้นกับการวิเคราะห์ปริมาณปรอท (II) ในตัวอย่างโดยเทคนิค ICP-OES	72
4.7 การพัฒนาอุปกรณ์ต้นแบบ Hg (II)-ISFET ระดับเชิงพาณิชย์	73
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	75
5.1 สรุปผลการวิจัย	75
5.2 ข้อเสนอแนะ	76
เอกสารอ้างอิง	78
ภาคผนวก	81
ภาคผนวก ก	82
ภาคผนวก ข	88
ภาคผนวก ค	92
ภาคผนวก ง	99

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

ภาคผนวก จ	หน้า
ประวัติผู้เขียน	105
	107



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วชนิดต่าง ๆ	14
ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าเยื่อของเหลวชนิดต่าง ๆ	19
ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างแผ่นเยื่อ เนื้อเดียวกัน	23
ตารางที่ 2.4 ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าเยื่อผลึก และแผ่นเยื่อเนื้อเดียวกัน	23
ตารางที่ 2.5 ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าเยื่อไม่เป็นเนื้อเดียวกัน	24
ตารางที่ 2.6 ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าแก๊สเซนซิง	25
ตารางที่ 2.7 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดต่าง ๆ	29
ตารางที่ 3.1 แสดงการเตรียมสารละลายมาตรฐานปรอท (II)	43
ตารางที่ 3.2 แสดงการเตรียมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) และไอออนอื่นๆ ความเข้มข้น 2.5×10^{-4} โมลาร์	44
ตารางที่ 3.3 แสดงอัตราส่วนจำนวนโมลและปริมาตรสารละลายที่บีบเปิดเพื่อการศึกษา Job's method	50
ตารางที่ 3.4 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV	52
ตารางที่ 3.5 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DPV	53
ตารางที่ 3.6 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณหาปรอท (II) ด้วยเทคนิค ICP-OES	56
ตารางที่ 4.1 ค่าการเรืองแสงของ NFD ที่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับปรอท (II) ที่อัตราส่วน จำนวนโมลต่างๆ (Mole fraction) ระหว่าง NFD กับปรอท (II)	58
ตารางที่ 4.2 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ของความจำเพาะเจาะจง (Selectivity coefficient) ของ ไอออนอื่น ๆ ที่ความเข้มข้น 2.50×10^{-5} โมลาร์	50
ตารางที่ 4.3 ผลการคำนวณหาค่าร้อยละของการวิเคราะห์คืนกลับของ Hg (II)-ISFET สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท (II) ในน้ำคลอง	71
ตารางที่ 4.4 ผลการคำนวณหาค่าร้อยละของการวิเคราะห์คืนกลับของ Hg (II)-ISFET สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท (II) ในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางสำเร็จรูป	71
ตารางที่ 4.5 สรุปคุณลักษณะเด่นของวิธีวิเคราะห์ในการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท (II) โดยใช้ Hg (II)-ISFET	72
ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์การหาปริมาณปรอท (II) โดยวิธี Hg (II)- ISFET กับวิธี ICP-OES	73
ตารางที่ ก.1 แสดงค่า Selectivity coefficient ของไอออนอื่น ๆ	84

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ ก.2 แสดงค่าสัญญาณที่อ่านได้ ของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่ความเข้มข้น 2.50×10^{-4} โมลต่อลิตร และค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่อ่านได้จากสัญญาณ	85
ตารางที่ ก.3 แสดงค่า Intensity ที่อ่านได้ของ น้ำปราศจากไอออน และสารละลายมาตรฐาน ปรอท (II) ที่ความเข้มข้น 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 และ 0.4 ppm	85
ตารางที่ ก.4 ผลการวิเคราะห์ปริมาณปรอท (II) โดยในตัวอย่างเครื่องสำอางด้วยวิธี ICP-OES	86
ตารางที่ ก.5 การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีการทางสถิติ Paired t-test	87



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 ผู้ที่ได้รับผลกระทบป่วยเป็นโรคมินามาตะ	7
รูปที่ 2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับแอกทิวิตี้หรือความเข้มข้น	9
รูปที่ 2.3 ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว	11
รูปที่ 2.4 ขั้วไฟฟ้าเยื่อของเหลว	18
รูปที่ 2.5 ขั้วไฟฟ้าเยื่อสถานะของแข็ง	20
รูปที่ 2.6 ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก๊สเซนซิง	24
รูปที่ 2.7 ขั้วไฟฟ้าคาโบลเมล	29
รูปที่ 2.8 ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์ – ซิลเวอร์คลอไรด์	30
รูปที่ 2.9 แสดงภาพเปรียบเทียบระหว่างโครงสร้าง MOFET และ ISFET	31
รูปที่ 2.10 แสดงภาพโครงสร้าง ISFET	32
รูปที่ 2.11 ลักษณะแถบพลังงานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำ	33
รูปที่ 2.12 คุณสมบัติ IDS - VDS ที่แรงดัน VGS คงที่ค่าต่างๆ	34
รูปที่ 2.13 คุณสมบัติ IDS - VDS ในสารละลายตัวอย่างค่า pH 4, 7 และ 10 ที่ VDS มีค่าคงที่	34
รูปที่ 3.1 แสดงวิธีการสังเคราะห์ NFD	42
รูปที่ 3.2 แสดงขั้วไฟฟ้า ISFET (รูปขยาย แสดงบริเวณหน้าขั้ว ISFET)	46
รูปที่ 3.3 โครงสร้าง 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS)	47
รูปที่ 3.4 กระบวนการปรับปรุงพื้นผิวขั้วไฟฟ้า	47
รูปที่ 3.5 กลไกแสดงการเกิดการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง MPTMS และ Si ₃ N ₄	47
รูปที่ 3.6 กลไกแสดงการเกิดการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง MPTMS ที่ยึดเกาะกับ Si ₃ N ₄ และ PVC	48
รูปที่ 3.7 แสดงขั้วทองสำหรับการศึกษา	52
รูปที่ 4.1 สเปกตรัมค่าการดูดกลืนแสงและค่าการเรืองแสงของ NFD	57
รูปที่ 4.2 กราฟแสดงสเปกตรัมค่าการคายแสงของ NFD หลังเติมโลหะที่อัตราส่วนโมลของ NFD ตั้งแต่ 1.0 – 0.0	59
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ NFD กับ พรอท (II) โดยใช้ Job's method	59
รูปที่ 4.4 แสดงกลไกการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ NFD กับ พรอท (II)	60
รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Sensitivity กับความเข้มข้นของ NFD	61
รูปที่ 4.6 แสดงภาพ Cyclic voltammograms ของ 1 มิลลิโมลาร์ [K ₃ Fe(CN) ₆] / 1 มิลลิโมลาร์	62

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
[K ₄ Fe(CN) ₆] ใน 10 มิลลิโมลาร์ phosphate buffer (pH 7.4) โดยมีจะอัตราส่วนของ PVC ต่อ NPOE ที่แตกต่างกัน กำหนดความเข้มข้นของ Ionophore เท่ากันที่ 2.0 กรัมต่อลิตร ในทุกอัตราส่วนที่ศึกษา	
รูปที่ 4.7 แสดงภาพความสัมพันธ์ระหว่างกระแสที่เกิดกับอัตราส่วนของ PVC ต่อ NPOE ที่ต่างแตกต่างกัน (n=3)	62
รูปที่ 4.8 แสดงภาพ Differential pulse voltammetry ของ 1 มิลลิโมลาร์ [K ₃ Fe(CN) ₆]/1 มิลลิโมลาร์ [K ₄ Fe(CN) ₆] ใน 10 มิลลิโมลาร์ Phosphate buffer (pH 7.4) โดยมีจะอัตราส่วนของ PVC ต่อ NPOE ที่แตกต่างกัน กำหนดความเข้มข้นของ Ionophore เท่ากันที่ 2.0 กรัมต่อลิตร ในทุกอัตราส่วนที่ศึกษา	63
รูปที่ 4.9 แสดงภาพความสัมพันธ์ระหว่างกระแสที่เกิดกับอัตราส่วนของ PVC ต่อ NPOE ที่ต่างแตกต่างกัน (n=3)	64
รูปที่ 4.10 แสดงภาพการซ้อนทับของ DSC curves ของ PVC และเมมเบรนที่มีจะอัตราส่วนของ PVC ต่อ NPOE ที่แตกต่างกัน	65
รูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง T _g กับ เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่แตกต่างกันของ PVC	65
รูปที่ 4.12 กราฟสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่ความเข้มข้น 5.00×10 ⁻⁶ - 5.00×10 ⁻³ โมลาร์ (1 - 1,000 ppm)	66
รูปที่ 4.13 กราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 5.00×10 ⁻⁶ - 5.00×10 ⁻³ โมลาร์ (1 - 1,000 ppm)	67
รูปที่ 4.14 กราฟสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่ความเข้มข้น 5.00×10 ⁻⁶ - 2.50×10 ⁻⁴ โมลาร์ (1 - 50 ppm)	68
รูปที่ 4.15 กราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่ความเข้มข้น 5.00×10 ⁻⁶ - 2.50×10 ⁻⁴ โมลาร์ (1 - 50 ppm)	68
รูปที่ 4.16 กราฟแสดง Selectivity coefficient ของ NFD กับปรอทและไอออนอื่น ๆ	70
รูปที่ 4.17 แสดงอุปกรณ์ต้นแบบ Hg (II)-ISFET ระดับเชิงพาณิชย์	73
รูปที่ 4.18 กราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่ความเข้มข้น 5.00×10 ⁻⁶ - 2.50×10 ⁻⁴ โมลาร์ (1 - 50 ppm)	74
รูปที่ ก.1 (ก.) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของสารละลายมาตรฐานไอออนปรอท (ข.) กราฟมาตรฐานของขั้ว ในช่วงความเข้มข้นของไอออนปรอทที่ 1 - 50 ppm (5.00×10 ⁻⁶ - 2.50×10 ⁻⁴ โมลาร์) (รหัสขั้วที่ Hg-282)	83

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ ก.2 (ก.) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของสารละลายมาตรฐาน ไอออนปรอท (ข.) กราฟมาตรฐานของขั้ว ในช่วงความเข้มข้นของไอออนปรอทที่ 1 – 50 ppm (5.00×10^{-6} – 2.50×10^{-4} โมลาร์) (รหัสดัชนีที่ Hg-280)	84
รูปที่ ก.3 กราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ช่วงความเข้มข้น 0 – 0.4 ppm	86
รูปที่ ข.1 FTIR สเปกตรัมของ Fluorescein (a), NFD (b), Hg (II) selective membrane (c), PVC (d) และ NPOE (e).	90
รูปที่ ค.1 (ก.) กราฟสัญญาณที่ได้จากขั้ว ISFET (เส้นสีน้ำเงิน, สีส้ม และสีเทา คือ สารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ละลายในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์, น้ำปราศจากไอออน และสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ตามลำดับ) (ข.) กราฟมาตรฐานของขั้ว ISFET ของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1, 7, 20 และ 50 ppm (ขั้วรหัส N2824)	95
รูปที่ ค.2 (ก.) กราฟสัญญาณที่ได้จากขั้ว ISFET (เส้นสีน้ำเงิน, สีส้ม และสีเทา คือ สารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ละลายในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์, น้ำปราศจากไอออน และสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ตามลำดับ) (ข.) กราฟมาตรฐานของขั้ว ISFET ของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1, 7, 20 และ 50 ppm (ขั้วรหัส T333)	96
รูปที่ ค.3 (ก.) กราฟสัญญาณที่ได้จากขั้ว Hg (II)-ISFET (เส้นสีน้ำเงิน, สีส้ม และสีเทา คือ สารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ละลายในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์, น้ำปราศจากไอออน และสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ตามลำดับ) (ข.) กราฟมาตรฐานของขั้ว ISFET ของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1, 7, 20 และ 50 ppm (ขั้วรหัส Hg 259)	96
รูปที่ ค.4 (ก.) กราฟสัญญาณที่ได้จากขั้ว Hg (II)-ISFET (เส้นสีน้ำเงิน, สีส้ม และสีเทา คือ สารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ละลายในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์, น้ำปราศจากไอออน และสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ตามลำดับ) (ข.) กราฟมาตรฐานของขั้ว ISFET ของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1, 7, 20 และ 50 ppm (ขั้วรหัส Hg 275)	97
รูปที่ ค.5 (ก.) กราฟสัญญาณที่ได้จากขั้ว Hg (II)-ISFET (เส้นสีน้ำเงิน, สีส้ม และสีเทา คือ สารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ละลายในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์, น้ำปราศจากไอออน และสารละลาย KCl ความเข้มข้น	97

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
0.1 โมลาร์ ตามลำดับ) (ข). กราฟมาตรฐานของขั้ว ISFET ของสารละลายมาตรฐาน ปรอท (II) ความเข้มข้น 1, 7, 20 และ 50 ppm (ขั้วรหัส Hg 277)	
รูปที่ ค.6 (ก). กราฟสัญญาณที่ได้จากขั้ว Hg (II)-ISFET (เส้นสีน้ำเงิน, สีส้ม และสีเทา คือ สารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ละลายในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์, น้ำปราศจากไอออน และสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ตามลำดับ) (ข). กราฟมาตรฐานของขั้ว ISFET ของสารละลายมาตรฐาน ปรอท (II) ความเข้มข้น 1, 7, 20 และ 50 ppm (ขั้วรหัส Hg 278)	98



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

‘ปรอท’ เป็นโลหะหนักชนิดหนึ่งและเป็นโลหะเพียงชนิดเดียวที่อยู่ในรูปบริสุทธิ์จะอยู่ในสถานะของเหลวที่อุณหภูมิห้อง มีสีคล้ายเงิน ปรอทนำไปใช้ประโยชน์ในภาคอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวาง เช่น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น ซึ่งน้ำเสียที่เกิดจากภาคอุตสาหกรรมเหล่านี้ จะต้องได้รับการบำบัดก่อนปล่อยสู่แหล่งน้ำ เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการปนเปื้อนของปรอท เนื่องจากปรอทเป็นโลหะหนักที่มีความเป็นพิษสูงมาก ซึ่งมีทั้งชนิดเฉียบพลันและเรื้อรัง อย่างไรก็ตาม หากภาคอุตสาหกรรมมีระบบบำบัดน้ำเสียที่ไม่มีคุณภาพและไม่ได้มาตรฐาน อาจทำให้เกิดการรั่วไหลและปนเปื้อนของน้ำเสียที่มีปรอทเจือปนสู่แหล่งน้ำธรรมชาติได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการเฝ้าระวังปริมาณปรอทในแหล่งน้ำธรรมชาติอย่างจริงจัง ซึ่งกรมควบคุมมลพิษได้กำหนดเกณฑ์มาตรฐานคุณภาพน้ำให้มีปริมาณปรอททั้งหมดมีค่าสูงสุดอยู่ที่ 0.002 และ 0.005 มิลลิกรัมต่อลิตร (ppm) สำหรับน้ำผิวดิน [1] และน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม [2] ตามลำดับ

อีกทั้งยังมีใช้ปรอทในเครื่องสำอางด้วย เนื่องจากสารประกอบของปรอทมีคุณสมบัติช่วยให้สีผิวขาวขึ้นและป้องกันผิวได้ด้วย แต่ถ้าใช้งานในปริมาณมากก็จะเกิดผลเสียคือปรอททำให้เกิดการแพ้ ผื่นแดง ผิวบางลง และเมื่อใช้ติดต่อกัน เป็นเวลานานจะทำให้เกิดพิษสะสมของสารปรอทในผิวหนัง และดูดซึมเข้าสู่กระแสโลหิตได้ [3] จึงทำให้กระทรวงสาธารณสุขได้กำหนดเกณฑ์วัตถุที่ห้ามใช้เป็นส่วนผสมในการผลิตเครื่องสำอาง ให้มีปริมาณปรอททั้งหมดปนเปื้อนในผลิตภัณฑ์สำเร็จรูป ได้ไม่เกิน 1 มิลลิกรัมต่อลิตร (ppm) [4]

โดยถ้ามีปริมาณปรอทเกินกำหนดเกณฑ์มาตรฐาน ทั้งในแหล่งน้ำและในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง ผู้ประกอบการอุตสาหกรรมนั้นจะมีความผิดและต้องรับผิดชอบต่อกฎหมาย เพื่อเป็นการป้องกันไม่ให้เกิดภัยร้ายแรงต่อสิ่งแวดล้อม รวมถึงมนุษย์และสัตว์ต่าง ๆ ด้วย

ในปัจจุบัน วิธี Cold vapor atomic absorption spectrometer (CV-AAS) จัดเป็นวิธีมาตรฐานสำหรับตรวจวัดหาปริมาณปรอท [5] วิธีนี้มีข้อดี คือให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องและแม่นยำ แต่มีข้อเสีย คือเป็นเครื่องมือขั้นสูง มีขนาดใหญ่ ราคาแพง ใช้เวลานานกว่าจะรู้ผล และไม่สามารถทำการทดสอบนอกห้องปฏิบัติการได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการพัฒนาวิธีตรวจวัดปริมาณปรอทที่ทำการตรวจวัดได้ง่าย ให้ผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็ว และงบประมาณในการวิเคราะห์ไม่สูงมากนัก

ในงานวิจัยนี้ จึงมีความมุ่งหวังจะพัฒนาชีวไฟฟ้าขนาดเล็กที่ตรวจวัดปรอทได้อย่างจำเพาะเจาะจงสำหรับหาปริมาณปรอทในแหล่งน้ำและในเครื่องสำอาง ณ ที่ทำการตรวจวัด (On-site analysis) ได้ หรืออาจใช้ตรวจวัดในห้องปฏิบัติการทดแทนการใช้เครื่องวิเคราะห์ขนาดใหญ่ก็ได้

เช่นกัน โดยในการสร้างชีวไฟฟ้าจะตรงเช่น เซอร์ทางเคมี (Molecular sensor) ที่ทำการสังเคราะห์ขึ้น เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เองลงบน Ion-sensitive field-effect transistor (ISFET) [6] หลักการตรวจวัดอาศัยการทำปฏิกิริยาอย่างจำเพาะเจาะจงระหว่างไอออนปรอท ($\text{Hg}(\text{II})$) กับเซนเซอร์ทางเคมีดังกล่าว ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสัญญาณไฟฟ้าที่ขั้ว ISFET และสัญญาณไฟฟ้านี้จะแปรผันกับความเข้มข้นของ $\text{Hg}(\text{II})$ ทำให้สามารถวิเคราะห์เชิงปริมาณได้ จากนั้นทำการทดสอบความจำเพาะเจาะจงของเซนเซอร์ต่อปรอท และประยุกต์ใช้เซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นกับตัวอย่างจริง รวมถึงจะทำการทดสอบความถูกต้องของวิธีที่พัฒนาขึ้นต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1). เพื่อสังเคราะห์ พิสูจน์เอกลักษณ์ ทดสอบคุณลักษณะ รวมถึงทดสอบความจำเพาะเจาะจงของเซนเซอร์ทางเคมีที่ใช้ตรวจวัดปรอท
- 2). เพื่อสร้างขั้วไฟฟ้าโดยการตรึงเซนเซอร์ทางเคมีที่ใช้ตรวจวัดปรอทลงบน ISFET
- 3). เพื่อทดสอบประสิทธิภาพและประยุกต์ใช้ของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นในการตรวจวัดปรอทในแหล่งน้ำและในเครื่องสำอาง
- 4). เพื่อพัฒนาชุดต้นแบบของขั้วไฟฟ้าสำหรับตรวจวัดปรอทให้พร้อมใช้งานในลักษณะภาคสนาม

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาวิธีวิเคราะห์การหาปริมาณปรอทในน้ำ โดยใช้ ISFET โดยมีระเบียบวิธีวิจัยมีดังนี้ เริ่มจากศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง จากนั้นจึงจะสังเคราะห์สารเคมีที่นำมาใช้เป็นเซนเซอร์ตรวจวัดปรอท และพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่อง Nuclear magnetic resonance spectrometer, Mass spectrometer และ UV-Visible spectrophotometer แล้วทำการทดสอบเบื้องต้นว่าสารเคมีที่สังเคราะห์สามารถทำปฏิกิริยากับปรอทได้หรือไม่ โดยติดตามด้วยเครื่อง Fluorometer ในขั้นต่อไป จะได้สร้างขั้วไฟฟ้าที่จำเพาะเจาะจงต่อปรอทโดยการตรึงสารเคมีลงบน ISFET ตามด้วยการทดสอบความสามารถในการตอบสนองของขั้วในการตรวจวัดปรอทที่ระดับความเข้มข้นต่างๆ โดยพิจารณาจากค่าความเป็นเส้นตรง (Working range) ทดสอบความสามารถในการวิเคราะห์ซ้ำ (Reproducibility) โดยประเมินจากค่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative standard deviation) ทดสอบความจำเพาะเจาะจง (Selectivity) ของเซนเซอร์ต่อปรอทและเปรียบเทียบกับไอออนของโลหะหนักชนิดอื่นๆ เช่น $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ และ $\text{Cd}(\text{II})$ เป็นต้น จากนั้นจะได้ วิเคราะห์ตัวอย่างน้ำและเครื่องสำอาง เช่น Soothing gel และ Face serum เป็นต้น แล้วทำการเปรียบเทียบผลวิเคราะห์ที่ได้จากขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นกับผลที่ได้จากวิธีมาตรฐาน เช่น Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP-OES) ในขั้นตอนสุดท้ายจะได้ ทำการเผยแพร่ผลงานวิจัยต่อไป จากนั้นจะได้พัฒนาขั้วไฟฟ้าเป็นอุปกรณ์ภาคสนามเพื่อต่อยอดสู่เชิงพาณิชย์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) สามารถสร้างขั้วไฟฟ้าโดยการตรึงเซนเซอร์ทางเคมีลงบน ISFET ที่มีความจำเพาะเจาะจงต่อปรอทได้สำเร็จ
- 2) สามารถนำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดปรอทในตัวอย่างน้ำและในเครื่องสำอางได้
- 3) ได้ชุดต้นแบบของขั้วไฟฟ้าสำหรับตรวจวัดปรอทให้พร้อมใช้งานในลักษณะเชิงพาณิชย์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พรอท

2.1.1 ข้อมูลพื้นฐานของพรอท [7]

พรอทเป็นโลหะหนักชนิดหนึ่ง มีเลขอะตอม 80 ในตารางธาตุ สัญลักษณ์ทางเคมีคือ Hg มาจากภาษาละตินคือ Hydragyrum ซึ่งแปลว่าเงินเหลว บ่งบอกถึงลักษณะกายภาพของพรอท ที่มีสถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง มีสีเงินวาว สามารถกลิ้งไหลได้ มีจุดเดือดที่ 357 องศาเซลเซียส และจุดเยือกแข็งที่ -38.9 องศาเซลเซียส มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนคือ [Xe] 4f¹⁴5d¹⁰6s² จากการที่มีอิเล็กตรอนบรรจุเต็มในออร์บิทัล s, ออร์บิทัล d และออร์บิทัล f จึงส่งผลให้พรอทเป็นธาตุที่ไม่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน แต่สามารถรวมตัวกับโลหะอื่น ๆ ได้ดี เช่น เงิน (Ag) ทอง (Au) และสังกะสี (Zn) เป็นต้น และพรอทตามธรรมชาติจะมี 3 รูปแบบ ได้แก่

1. สารประกอบพรอทอินทรีย์ (Organic mercury) เกิดจากการรวมตัวของพรอทกับธาตุอื่น ๆ เช่น Methylmercury (CH₃Hg) เป็นต้น
2. โลหะพรอท (Metallic mercury) เป็นโลหะพรอทที่บริสุทธิ์สีเงินวาว สถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง ไม่สามารถละลายน้ำได้ สามารถระเหยอย่างช้า ๆ กลายเป็นไอ
3. สารประกอบพรอทอนินทรีย์ (Inorganic mercury) หรือเกลือพรอท พบได้ในธรรมชาติ ตัวอย่างเช่น Mercury (II) oxide (HgO), Mercury (II) chloride และ Mercury(I) chloride (Hg₂Cl₂) มักอยู่ในรูปผลึกหรือผง ซึ่งสามารถกลายเป็นไอได้ที่อุณหภูมิห้อง และละลายน้ำได้ เป็นต้น

2.1.2 ประโยชน์ของพรอท [8]

มีการนำพรอทและสารประกอบของพรอทมาใช้ประโยชน์กันอย่างกว้างขวาง การใช้ประโยชน์จากพรอทสามารถสรุปได้ดังนี้

1. ใช้ทำเครื่องมือและอุปกรณ์วิทยาศาสตร์ เนื่องจากพรอทเป็นของเหลวที่ไม่เกาะข้างแก้ว จึงนำพรอทมาใช้ทำเครื่องมือและอุปกรณ์วิทยาศาสตร์ เช่น เทอร์โมมิเตอร์ บารอมิเตอร์ และอิเล็กโทรด เป็นต้น การทำเทอร์โมมิเตอร์จะใช้โลหะพรอทที่บริสุทธิ์บรรจุไว้ในหลอดแก้ว สามารถอ่านอุณหภูมิได้จากระดับของของเหลวสีเงิน (ของเหลวนี้คือ พรอท) เทอร์โมมิเตอร์ ที่ใช้พรอทสามารถใช้วัดอุณหภูมิได้สูงสุด 300 องศาเซลเซียส กรณีเมื่อทำเทอร์โมมิเตอร์แตก จะทำให้พรอทไหลออกมาอย่างรวดเร็ว และเนื่องจากพรอทสามารถระเหยกลายเป็นไอพรอทที่มีความเป็นพิษสูง ดังนั้นถ้าทำพรอทแตกจะต้องพยายามให้พรอทที่ไหลออกมา นั้นรวมกันอยู่เป็นหยดเดียว หลังจากนั้น จึงโรยด้วย

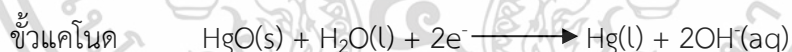
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กำมะถัน (S) เมื่อปรอทสัมผัสกับกำมะถันจะเกิดปฏิกิริยาอย่างช้า ๆ ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบ Mercury (II) sulfide (HgS) ซึ่งการทำดังนี้จะป้องกันไม่ให้ปรอทระเหยการเป็นไอ

2. ใช้ทำเป็นอมัลกัม เช่นเมื่อนำปรอทผสมกับโลหะดีบุก (Sn) จะได้โลหะอมัลกัมนำมาใช้ทำกระจกเงา และเมื่อนำปรอทผสมกับโลหะอมัลกัมที่มีสีเงินสามารถนำไปทำเป็นสารอุดฟัน ซึ่งทันตแพทย์เชื่อว่าสารอมัลกัมไม่เป็นพิษต่อมนุษย์ เพราะในสภาพที่เป็นจริงปรอทจะไม่หลุดออกมาจากอมัลกัมมาทำอันตรายต่อมนุษย์ เนื่องจากในปากคนเรานั้นมีน้ำลายที่ทำให้ฟันเปียกอยู่ตลอดเวลา แต่ผู้ที่มีโอกาสที่จะได้รับพิษภัยจากปรอทที่อยู่ในสารอุดฟันนี้ เป็นทันตแพทย์และผู้ช่วยทันตแพทย์ที่ใช้สารอุดฟันให้คนไข้ซึ่งสัมผัสกับสารอมัลกัมโดยตรง

3. ใช้ผลิตหลอดไฟฟ้าและอุปกรณ์ไฟฟ้า มีหลอดไฟฟ้าที่ผลิตจากปรอท เรียกว่า Mercury lamp เป็นหลอดไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพการใช้งานได้ยาวนานขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเพื่อความปลอดภัยของการได้รับพิษจากปรอท จึงกำหนดปริมาณการใช้ปรอทในหลอดไฟฟ้าที่ใช้มีปรอทเป็นองค์ประกอบ นอกจากนี้การผลิตสวิตช์ไฟฟ้าและเทอร์โมสแตท (Thermostat) จะใช้ปรอทเป็นหน้าสัมผัสทั้งนี้เนื่องจากปรอทเป็นโลหะที่มีสถานะของเหลวที่อุณหภูมิห้องและไม่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจน นอกจากนี้ปรอทไม่ประสารกับผิวแก้ว เซรามิกส์หรือพลาสติก ด้วยเหตุนี้จึงทำให้มีพื้นที่หน้าสัมผัสมากและมีความต้านทานต่ำ

4. ใช้ทำแบตเตอรี่ มีแบตเตอรี่ประเภทหนึ่งที่มีขนาดเล็กที่ผลิตขึ้นจากปรอท เรียกว่า แบตเตอรี่ปรอท (Mercury battery) แบตเตอรี่ชนิดนี้ถูกผลิตขึ้นครั้งแรกในปี ค.ศ.1940 โดยใช้สังกะสี (Zn) เป็นขั้วแอโนด (anode) ใช้ HgO เป็นขั้วแคโทด (Cathode) และใช้ Potassium hydroxide (KOH) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นในแบตเตอรี่ คือ



แบตเตอรี่ประเภทนี้ให้ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 1.35 โวลต์, มีอายุการใช้งานยาวนาน, ทนทาน และมีขนาดเล็ก จึงนิยมนำมาใช้ในอุปกรณ์ทางการแพทย์, เครื่องช่วยฟังสำหรับคนหูตึง, กล้องถ่ายภาพ และนาฬิกาข้อมือ

5. ใช้ปรอทในอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมการผลิตแก๊สคลอรีน ซึ่งทำได้โดยใช้ปรอทเป็นอิเล็กโทรดในเซลล์อิเล็กโทรไลติก (Electrolytic cell) ของกระบวนการแยกสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ด้วยไฟฟ้า แต่การใช้ปรอทเป็นอิเล็กโทรดในเซลล์อิเล็กโทรไลติกในระบบการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรมนั้น อาจจะมีโอกาสที่ปรอทปะปนออกมาได้ ดังนั้นจึงมีความพยายามที่จะหากระบวนการผลิตแบบอื่นที่ไม่ใช้สารปรอทเพื่อลดพิษภัยจากปรอท นอกจากนี้ยังนำปรอทมาเป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมการผลิตสารกำจัดวัชพืช และในอุตสาหกรรมการผลิตสีจะใช้สาร HgS เป็นวัตถุดิบเพื่อผลิตสีแดง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. ใช้ในวงการแพทย์ เนื่องจากปรอทเป็นสารที่มีความหนาแน่นสูงกว่าตะกั่ว จึงนำปรอทมาทำได้เป็นเครื่องกำบังรังสีแทนการใช้ตะกั่ว และนอกจากนี้ปรอทเป็นสารสถานะของเหลวจึงทำให้สามารถออกแบบชุดปกคลุมรังสีได้อย่างมิดชิด และปรอทมีความเป็นพิษต่อเชื้อโรค จึงได้นำสารประกอบบางชนิดของปรอทมาใช้เป็นยาฆ่าเชื้อได้ เช่น ใช้สาร $HgCl_2$ และ HgO เป็นยาฆ่าเชื้อและทำยาแดงในแผลสด สาร Hg_2Cl_2 ใช้เป็นสารฆ่าเชื้อรา เป็นต้น

2.1.3 ความเป็นพิษของปรอทต่อมนุษย์

ปรอทจะสามารถทำให้เกิดพิษภัยต่อมนุษย์ได้มากน้อยเท่าใดนั้น ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง ได้แก่ 1.ทางที่ปรอทเข้าสู่ร่างกาย เช่น ทางปาก โดยการรับประทานเข้าไปซึ่งเกิดจากการเปื้อนของปรอทในอาหารและน้ำดื่ม, ทางผิวหนัง โดยการดูดซึมไอระเหยหรือฝุ่นละอองของปรอท ที่ผสมอยู่ในอยู่ผลิตภัณฑ์สำอาง และทางการหายใจ โดยการสูดดมผง หรือไอของปรอทเข้าสู่ปอด เป็นต้น, 2.ปริมาณปรอทที่ได้รับเข้าสู่ร่างกาย และ 3.ชนิดของปรอทที่ได้รับเข้าสู่ร่างกายและอวัยวะส่วนใดของร่างกายที่ได้รับปรอท เมื่อร่างกายรับปรอทเข้าสู่ร่างกาย ปรอทจะสามารถซึมเข้าสู่กระแสโลหิตก่อให้เกิดอันตรายต่อร่างกายได้

2.1.3.1 อาการพิษจากปรอท

อาการพิษจากปรอทมี 2 ลักษณะ คือ

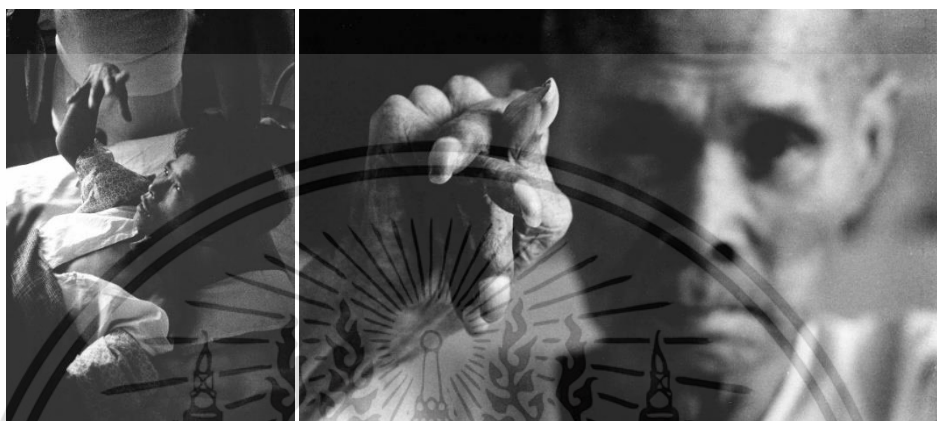
1. อาการพิษแบบเรื้อรัง (Chronic poisoning) เกิดจากการได้รับปรอทสะสมทีละน้อยเป็นระยะเวลานาน จนเกิดพิษทางสมอง ไต ตับ ผิวหนัง ทำให้มีอาการสั่น ชัก ปวดปลายมือ ปลายเท้า ปวดศีรษะ หงุดหงิด ซึ่ลม ประสาทหลอน ฟันโยก เหงือกบวมมีเส้นทึบสีน้ำเงิน เลือดออกง่าย ภาวะซีด เลือดจาง มีอาการทางตับและไต
2. อาการพิษแบบเฉียบพลัน (Acute poisoning) เกิดจากการได้รับปรอทคราวเดียวปริมาณมาก ทำให้มีอาการไข้ หายใจลำบาก ปอดอักเสบ คลื่นไส้ อาเจียน ท้องเสีย มีแผลในปาก น้ำลายออกมาก มีภาวะไตวาย ถ่ายเป็นเลือด ชัก กระตุก เดินเซ การเคลื่อนไหวกล้ามเนื้อผิดปกติ

2.1.3.2 ตัวอย่างเหตุการณ์จากความเป็นพิษของปรอท

พิษของปรอทถูกค้นพบครั้งแรกที่โรงงานทำหมวกประเทศอังกฤษ ในศตวรรษที่ 18 โดยมีคำเปรียบเปรยว่า “บ้าตั้งช่างทำหมวก” เนื่องจากช่างทำหมวกถูกสารพิษปรอทเรื้อรัง ทำให้มีอาการทางประสาท สารดังกล่าวคือ Mercury (II) Nitrate ($Hg(NO_3)_2$) ซึ่งใช้ในกระบวนการผลิตผ้าขนสัตว์ในหมวก

ต่อมาในปี ค.ศ.1956 นักวิจัยชาวญี่ปุ่นค้นพบโรคทางระบบประสาทที่เกิดจากปรอท และตั้งชื่อว่าโรคมินามาตะ ตามชื่ออ่าวมินามาตะในประเทศญี่ปุ่น

โรคมินามาตะคือตัวอย่างของอาการจากพิษของปรอท ในรูปสาร Methylmercury ซึ่งคนในท้องที่รอบอ่าวมินามาตะ บริโภคเนื้อปลาที่มีสารพิษตกค้าง และเกิดอาการทางระบบประสาท เช่น การมองเห็นลดลง ชาปลายมือปลายเท้า การได้ยินลดลง และการทรงตัวผิดปกติ เป็นต้น นอกจากนี้ สารดังกล่าวยังส่งผลกระทบต่อโดยตรงกับเด็กในครรภ์ ทำให้เกิดการพัฒนาของระบบประสาทผิดปกติ และยังคงค้างผ่านน้ำนมมารดา อีกด้วย



รูปที่ 2.1 ผู้ที่ได้รับผลกระทบป่วยเป็นโรคมินามาตะ [9]

2.2 เทคนิคโพเทนชิอเมทรี [10-11]

2.2.1 หลักการโพเทนชิอเมทรี

การวิเคราะห์หาปริมาณสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิควิธีโพเทนชิอเมทรี เป็นการวัดค่าศักย์เซลล์เคมีไฟฟ้าของวงจร ที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าสองขั้วจมอยู่ในสารละลายตัวอย่าง ณ สภาวะสมดุลการดำเนินการปฏิกิริยาเคมีแบบผันกลับของสารละลายตัวอย่างนั้น ซึ่งเป็นสภาวะที่แทบไม่มีการไหลของกระแสเกิดขึ้นภายในวงจรเลย

ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีที่วัดได้ในทางปฏิบัติ ไม่เพียงแต่ประกอบด้วยศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เท่านั้น ยังมีผลจากศักย์ไฟฟ้าอื่น ๆ รวมอยู่ด้วย สำหรับค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากเซลล์กัลวานิกในการทำโพเทนชิอเมทรี เป็นค่ารวมของศักย์ไฟฟ้าเซลล์ และศักย์ไฟฟ้าร่อยต่อสารละลาย เท่านั้น ซึ่งศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เป็นผลต่างของศักย์ไฟฟ้าของขั้วทั้งสอง ที่คำนวณได้จากสมการเนินสต์ โดยขั้วไฟฟ้าหนึ่งเป็นขั้วอ้างอิง และอีกขั้วไฟฟ้าหนึ่งเป็นขั้วใช้งาน สามารถเขียนสมการแสดงศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีของการทำโพเทนชิอเมทรี ดังนี้

(2.1)

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j$$

โดยที่ E_{cell} = ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์
 E_{ind} = ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากขั้วแคโทด (ขั้วไฟฟ้าใช้งาน)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$E_{ref} = \text{ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากขั้วแอโนด (ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง)}$$

$$E_j = \text{ศักย์ไฟฟ้าร่อยต่อ}$$

การเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างเกิดที่บริเวณผิวหน้าของไฟฟ้าใช้งาน ดังนั้น เฉพาะศักย์ไฟฟ้าของขั้วใช้งานที่สัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างตามสมการเนินสต์ นั่นคือเฉพาะค่า E_{ind} จากสมการ (2.1) ที่เกี่ยวข้องและใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไอออนที่สนใจได้ เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าที่วัดค่าได้ของเซลล์วงจรเป็นศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ หลักการสำคัญของโพเทนชิโอเมทรีในการวิเคราะห์หาปริมาณสารตัวอย่างได้ จึงเป็นการหาค่าศักย์ไฟฟ้าขั้วของขั้วใช้งานจากค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้ โดยให้ผลศักย์ไฟฟ้าของขั้วอ้างอิง และศักย์ไฟฟ้าร่อยต่อสารละลายมีค่าคงที่ หรือมีการเปลี่ยนแปลงน้อยที่สุดที่เป็นได้

2.2.2 การทำงานของขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออน (Ion-selective electrode, ISE) ในการตอบสนองต่อไอออนที่สนใจ

ความจำเพาะเจาะจงไอออนของ ISE ขึ้นกับความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนของแผ่นเมมเบรน โดยแผ่นเมมเบรนจะตอบสนองเฉพาะต่อไอออนที่สนใจกับส่วนประกอบตรงแผ่นเมมเบรนเท่านั้น ศักย์ไฟฟ้าบริเวณร่อยต่อของเมมเบรนจะตอบสนองต่อไอออนในสารละลาย ซึ่งสามารถใช้วิเคราะห์หาปริมาณของไอออนในสารละลายได้ เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วอ้างอิงมีค่าคงที่ ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าตรงร่อยต่อระหว่างสารละลายกับแผ่นเมมเบรนของ ISE จึงเปลี่ยนแปลงไปตามแอกทิวิตีของไอออนที่สนใจในสารละลายตามสมการเนินสต์ ดังนี้

$$E_{cell} = k + \frac{2.303RT}{nF} \log a_{(analyte)} \quad (2.2)$$

เมื่อ	E_{cell}	= ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มีหน่วยเป็น V
	k	= ค่าคงที่
	$a_{analyte}$	= แอกทิวิตีของไอออนที่สนใจ
	R	= ค่าคงที่ของการแก๊ส เท่ากับ 8.314 J/K
	T	= อุณหภูมิ หน่วย เคลวิน
	F	= ค่าคงที่ของฟาราเดย์ เท่ากับ 96,500 (C/mol)
	n	= ประจุของไอออน (คิดเครื่องหมายด้วย)

จากสมการซึ่งที่ T= 298 K สมการ (2.2) เขียนได้เป็น

$$E_{cell} = k + 0.0591 \log a_{(analyte)} \quad (2.3)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

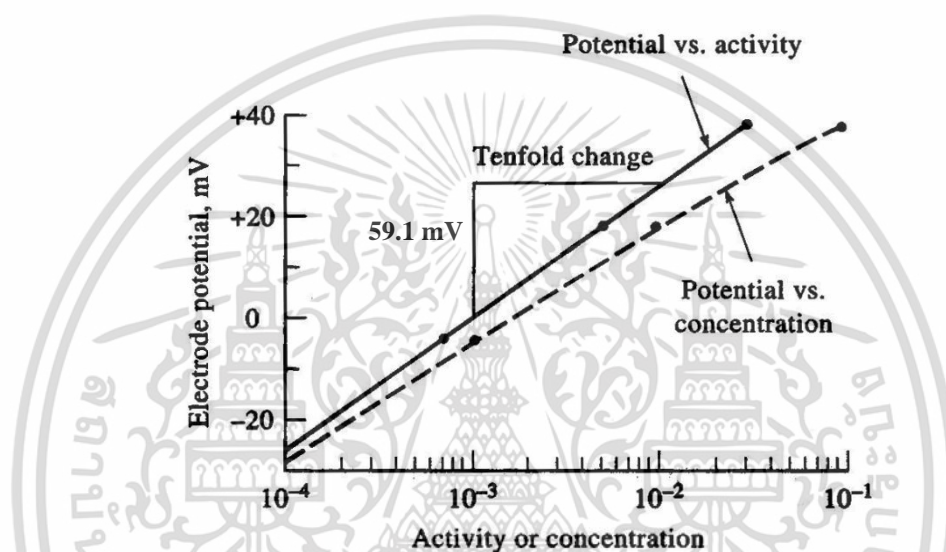
เมื่อพิจารณาสมการ (2.3) จะเห็นว่าศักย์ไฟฟ้าที่แปรผันตามค่าแอกทิวิตีของไอออนที่สนใจแบบเชิงเส้น อย่างไรก็ตาม ในการวิเคราะห์หาปริมาณ มักจะวัดออกมาเป็นความเข้มข้น โดยค่าแอกทิวิตีที่มีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นดังนี้

$$a_i = f_i C_i \quad (2.4)$$

เมื่อ a_i = แอกทิวิตีของไอออนที่สนใจ

f_i = สัมประสิทธิ์แอกทิวิตี (activity coefficient) ของไอออนที่สนใจ

C_i = ความเข้มข้นของไอออนที่สนใจ หน่วยเป็นโมลาร์



รูปที่ 2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับแอกทิวิตีหรือความเข้มข้น

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับค่าแอกทิวิตีหรือความเข้มข้นแสดงในรูปที่ 2.2 จะเห็นว่าในสารละลายที่ความเข้มข้นต่ำ ๆ ค่า f จะเข้าใกล้หนึ่ง ทำให้ค่าแอกทิวิตีมีค่าใกล้เคียงกับค่าความเข้มข้น เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น ค่า f ไม่เท่ากับหนึ่ง ค่าแอกทิวิตีจะไม่เท่ากับค่าความเข้มข้น ทำให้กราฟเบี่ยงเบนไปจากความเป็นเส้นตรง

การวิเคราะห์สารตัวอย่าง นิยมทำโดยวิธีสร้างกราฟมาตรฐาน ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่าแอกทิวิตีของไอออนและเมื่อค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีมีค่าคงที่ จากสมการเนินส์จะได้

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= k + 0.0591 \log a_{\text{analyte}} \\ &= k + 0.0591 \log f + 0.0591 \log C \\ &= k' + 0.0591 \log C \end{aligned}$$

เมื่อ k และ k' เป็นค่าคงที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แม้ว่าจะไม่ทราบค่า f แต่จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างค่า E_{cell} กับ C ของสารละลายมาตรฐาน เป็นเส้นตรง แล้วนำค่า E_{cell} ของสารละลายตัวอย่าง มาเทียบกับกราฟมาตรฐานนี้ ก็สามารถคำนวณหาความเข้มข้นของไอออนที่สนใจในตัวอย่างได้

2.3 ขั้วไฟฟ้าในการทำโพเทนชิอเมทรี

2.3.1 ขั้วไฟฟ้าใช้งาน

คุณลักษณะเฉพาะของขั้วไฟฟ้า ที่ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานได้ คือควรต้องสามารถตอบสนองอย่างรวดเร็ว และสม่ำเสมอ ต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออน หรือกลุ่มไอออนของสารที่วิเคราะห์ ขั้วไฟฟ้าที่มีคุณลักษณะดังกล่าวนี้ได้แก่ ขั้วไฟฟ้ารีดอกซ์ และขั้วไฟฟ้าแบบเยื่อ

ขั้วไฟฟ้ารีดอกซ์ถูกใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในการวิเคราะห์แบบโพเทนชิอเมทรีเมื่อการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า เป็นการเกิดออกซิเดชัน หรือรีดักชัน

ขั้วไฟฟ้าแบบเยื่อ หรือ Ion-selective electrode (ISE) มีให้เลือกใช้เจาะจงกับไอออนต่าง ๆ ได้มากมาย จึงเหมาะกับการใช้เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานในการวิเคราะห์หาปริมาณไอออนต่าง ๆ ทั้งทางตรงและทางอ้อม ลักษณะทางกายภาพของแผ่นเยื่อเป็นตัวกำหนดในการแบ่งชนิดของขั้วไฟฟ้าแบบเยื่อ โดยการเรียกชื่อแต่ละชนิดของขั้วไฟฟ้าแบบนี้ ต้องบอกกำกับลักษณะกายภาพของแผ่นเยื่อไว้ด้วย ที่เป็นที่รู้จักและใช้มาก ได้แก่ 1. ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว 2. เยื่อของเหลว 3. เยื่อสถานะของแข็ง และ 4. เยื่อแก๊สเซนซิง เป็นต้น

1. ขั้วไฟฟ้าแก้ว หรือขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว (Glass electrode or Glass-membrane electrode)

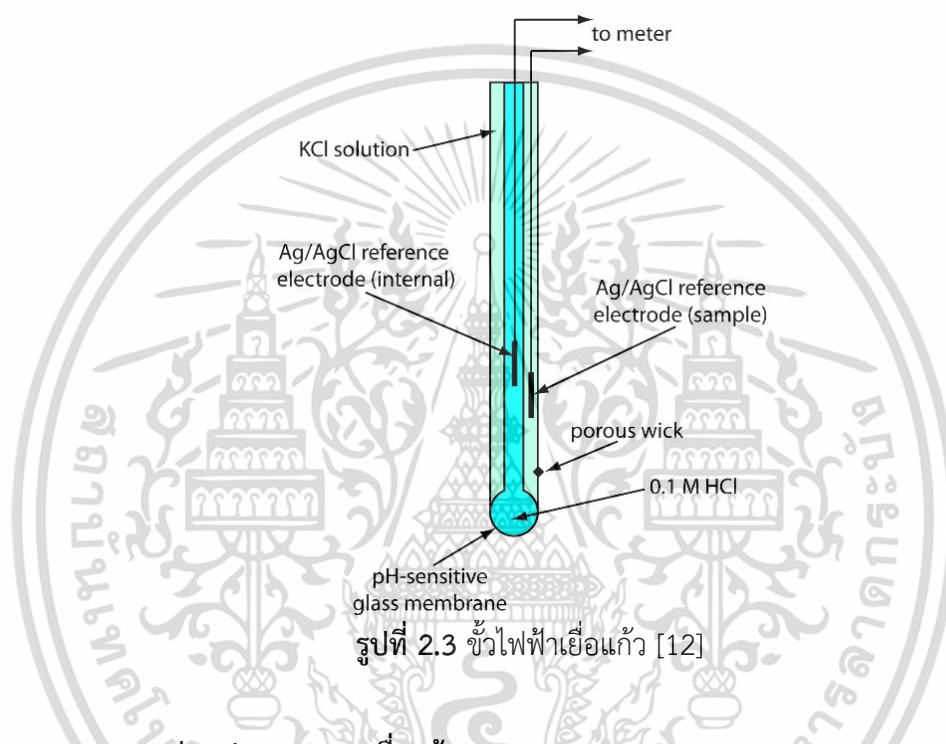
ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว เป็นขั้วไฟฟ้าแบบเยื่อแบบแรกที่เป็นที่รู้จัก โดยเริ่มถูกใช้ในการวัดความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย ตั้งแต่ประมาณปี ค.ศ.1909 ลักษณะเฉพาะของขั้วไฟฟ้านี้ คือ ส่วนของแผ่นเยื่อทำด้วยแก้วชนิดพิเศษ ที่สามารถตอบสนองจำเพาะต่อ H^+ ที่สัมผัสกับส่วนเยื่อนี้ได้

ปัจจุบันขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว ที่ถูกผลิตออกมาจำหน่าย แบ่งได้เป็น 2 แบบใหญ่ๆ ตามส่วนผสมที่ใช้ทำเยื่อแก้ว แบบแรก คือ ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วที่ใช้มาแต่ดั้งเดิมในการวัด pH หรือ ความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย เรียกกันคุ้นเคยในชื่อว่า พี-เอช อิเล็กโทรด (pH-electrode) หรือขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว แบบหลัง เป็นขั้วไฟฟ้าที่ถูกปรับส่วนผสมของเยื่อแก้วตอบสนองต่อ H^+ ได้ในช่วง pH ที่สูงได้ถึง 12 ด้วยการปรับส่วนผสมแบบต่างๆ จึงทำให้เยื่อแก้วที่มีคุณสมบัติเฉพาะในการเจาะจงต่อไอออนแตกต่างไปจาก H^+ เกิดเป็นขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วแบบที่ใช้หาปริมาณแคตไอออนอื่นๆ นอกเหนือจาก H^+ เช่น Na^+ และ Li^+ เป็นต้น

ส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว

ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว ไม่ว่าจะเป็นแบบวัด pH หรือแบบเจาะจงกับแคตไอออนอื่น มีส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าเหมือนกัน เช่นเดียวกับขั้วไฟฟ้าแบบเยื่อทั่วไป ยกเว้นแต่ส่วนประกอบของเยื่อแก้วที่ต่างกัน

ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว ประกอบด้วยซิลเวอร์-ซิลเวอร์ คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงภายใน มีสารละลาย 0.1 M HCl ที่อิ่มตัวด้วย AgCl เป็นสารละลายอ้างอิงภายใน โดยส่วนของเยื่อแก้วเป็นกระเปาะอยู่ส่วนปลายสุดของขั้วไฟฟ้า ดังรูปที่ 2.3



ส่วนประกอบของเยื่อแก้ว

ส่วนประกอบหลักของเยื่อแก้ว ที่ทำให้แสดงคุณสมบัติของความเป็นแก้ว คือซิลิกา ในรูปของซิลิกาออกไซด์ (SiO_2) ส่วนประกอบอื่น ๆ ที่ใช้ผสมกับ SiO_2 ได้แก่ ออกไซด์ของโลหะต่างๆ และออกไซด์ของโลหะอัลคาไล ตัวอย่างเช่นส่วนผสมของเยื่อแก้วสำหรับวัด pH ที่ใช้อย่างกว้างขวางคือ คอร์นิง 015 ประกอบด้วย 72% SiO_2 , 22% Na_2O และ 6% CaO เป็นต้น เยื่อแก้วคอร์นิง 015 สามารถตอบสนองต่อ H^+ ในสารละลายได้ถึง pH 9 เท่านั้น การเปลี่ยนแปลงส่วนผสม และชนิดโลหะออกไซด์ในส่วนประกอบของเยื่อแก้ว เช่น เปลี่ยนโซเดียม และแบเรียม ออกไซด์ แทนได้เยื่อแก้วที่ตอบสนองต่อ H^+ ต่างไป

เยื่อแก้วที่ประกอบด้วย SiO_2 กับออกไซด์ของอะลูมิเนียม หรือโบรอน ทำให้ความเจาะจงกับแคตไอออนเปลี่ยนไปจาก H^+ เป็นไอออนอื่นๆ ที่มีวาเลนซ์หนึ่งเหมือน H^+ เช่น Na^+ , K^+ , Li^+ เป็นต้น ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วทั้งแบบวัด pH หรือวัดแคตไอออนอื่นๆ ที่ผลิตออกทางการค้ามีส่วนประกอบและส่วนผสมที่แตกต่างกันไปในแต่ละสถานผลิต การเลือกใช้ให้เหมาะสมกับงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แคตไอออนอื่นๆ ของเยื่อแก้วก็เกิดปฏิกิริยานี้ได้เช่นกัน แต่ค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนจากไอออนอื่นๆมีค่าสูงมาก เพราะไอออนอื่นๆ โดยเฉพาะถ้ามีวาเลนซ์มากกว่าหนึ่งจะยึดติดกับแกนของSi ในเนื้อแก้วอย่างเหนียวแน่น ดังนั้นผลการเกิดไฮดรเจนจึงทำให้ผิวแก้วเป็นกรดซิลิซิก ($H^+ \cdot Gl^-$) ทั้งหมด และพร้อมทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าได้ ขณะที่ผิวแก้วด้านในสัมผัสอยู่กับสารละลายอ้างอิงภายใน อยู่ในสภาพไฮดรเจน โดยการแลกเปลี่ยนไอออน (Na^+) ของเนื้อแก้วกับไอออนของสารละลายภายใน (H^+) ในทำนองเดียวกับที่ผิวแก้วด้านนอกซึ่งอยู่ในน้ำ

กลไกการเกิดศักย์ที่เยื่อแก้ว มีการนำส่งไอออนข้ามแผ่นเยื่อเกิดขึ้น เมื่อแผ่นเยื่อเป็นเยื่อแก้วดังเช่นในขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว การที่เกิดศักย์ขึ้นที่เยื่อแก้ว ส่วนของเยื่อแก้วนี้ต้องสามารถนำไฟฟ้าได้โดยการเคลื่อนพาของไอออนไฮโดรเจนในชั้นแก้วที่เกิดไฮดรเจน ทั้งสองด้านของเยื่อแก้วข้ามส่วนกลางของเยื่อแก้วซึ่งเป็นเนื้อแก้วที่แห้ง มีไอออนโซเดียมทำหน้าที่ในการนำพาประจุข้ามจากรอยต่อของส่วนไฮดรเจน กับส่วนแก้วที่แห้ง ไปยังรอยต่ออีกด้านหนึ่งของเยื่อแก้วนี้ อาจเขียนสมดุลทั้งสองด้านของเยื่อแก้ว ดังปฏิกิริยา

ด้านสารละลายตัวอย่าง



ด้านสารละลายอ้างอิงภายใน



ตำแหน่งสมดุลของทั้งสองปฏิกิริยาที่ผิวแก้วทั้งสองด้านของเยื่อแก้ว ขึ้นกับความแตกต่างของความเข้มข้นของไอออนไฮโดรเจนในสารละลายทั้งสองด้านของเยื่อแก้วนี้ ผิวแก้วด้านที่ไอออนโซเดียมในเยื่อแก้วพาประจุออกไป (มีแอกทิวิตีมากกว่า) เป็นลบเมื่อเปรียบเทียบกับผิวแก้วอีกด้าน เกิดเป็นความต่างศักย์ขึ้นที่ผิวแก้วทั้งสองด้าน ขนาดศักย์ที่เกิดขึ้นกับอัตราส่วนของความเข้มข้นของไอออนไฮโดรเจนของสารละลายตัวอย่าง และสารละลายอ้างอิงภายใน ผลจากความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นนี้ ทำให้ใช้วัดความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย (pH) ได้ ความต่างศักย์เกิดจากความแตกต่างแอกทิวิตีของ a_1 และ a_2 ได้ว่า

$$E_m = E_1 - E_2 \quad (2.5)$$

ซึ่งสัมพันธ์กับแอกทิวิตีทั้งสองที่สมดุลตามสมการเนินส์ท์

$$E_m = 0.0592 \log \frac{a_1}{a_2} \quad (2.6)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แอกทิวิตีของ H^+ ภายในสารละลายอ้างอิงในขั้วไฟฟ้าไม่เปลี่ยนแปลง หรือ $-0.0592 \cdot \log a_2$ มีค่าคงที่เท่ากับ L' คือ

$$E_m = L' + 0.0592 \cdot \log a_1 \quad (2.7)$$

หรือ
$$E_m = L' - 0.0592 \text{pH} \quad (2.8)$$

นั่นคือ ศักย์ที่เกิดที่เยื่อแก้ว ศักย์ที่เกิดที่เยื่อแก้วสัมพันธ์กับแอกทิวิตีของไอออนไฮโดรเจนในสารละลายตัวอย่างทำนองเดียวกัน ถ้าขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วนี้จำเพาะกับแคตไอออนอื่นแทน H^+ ค่าของศักย์ที่เกิดขึ้นจะสัมพันธ์กับแอกทิวิตีของไอออนที่วัดนั้น ทั้งนี้ต้องคำนึงถึงสัมประสิทธิ์ความเจازงไอออนอื่นๆ เทียบกับไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ด้วย ตัวอย่างบางส่วนของขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วชนิดต่างๆ และค่าสัมประสิทธิ์ความเจازงไอออน แสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วชนิดต่าง ๆ

ชนิดขั้วไฟฟ้า	ช่วงความเข้มข้น (โมลาร์)	ส่วนประกอบเยื่อแก้ว	ความสัมพันธ์การตอบสนองขั้วไฟฟ้า*
H^+	$10^0 - 10^{-15}$	$Li_2O-BaO-La_2O_3-SiO_2$ หรือ $Na_2O-CaO-SiO_2$ (21%) (6%) (72%)	$H^+ \gg \gg Li^+, Na^+, K^+$
Na^+	$10^0 - 10^6$	$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ หรือ $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (11%) (18%) (71%)	Ag^+ (350) > H^+ (100) > Na^+ (1) >> Li^+, K^+, Cs^+ (0.001) > NR_4^+, Ti^+ (0.0003) > Rb^+, NH_4^+ (0.00003)
แคตไอออน (วาเลนซ์หนึ่ง)	$10^0 - 10^{-6}$	$Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (27%) (4%) (69%)	K^+ (33), Rb^+ (17), NH_4^+ (11), Na^+ (4), H^+ (3), Li^+ (2), Cs (1), Ti^+ , Cu^+ , R_4H^+

*ตัวเลขในวงเล็บ แทนค่าสัมประสิทธิ์การเจازงไอออน เทียบกับไอออนของขั้วไฟฟ้า

ศักย์ไม่สมมาตร (Asymmetry Potential, Easy)

ศักย์ไม่สมมาตรเป็นค่าศักย์ที่เกิดที่เยื่อแก้ว นอกเหนือไปจากศักย์ที่เกิดจากความแตกต่างของความเข้มข้นของไอออนที่บริเวณผิวแก้ว การเกิดศักย์ไม่สมมาตรขึ้น ทำให้ปรากฏค่าศักย์ของขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว ทั้งที่ไม่เกิดความแตกต่างของความเข้มข้นไอออน ที่ผิวแก้วทั้งสอง ด้านของเยื่อแก้ว ($E=0$) จึงจำเป็นต้องรวมค่าศักย์สมมาตรไว้กับค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าด้วย ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{asy}} + E_m \quad (2.9)$$

$E_{\text{Ag/AgCl}}$ เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าอ้างอิงภายในขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว แทนค่า E_m จากสมการ (2.9) ในสมการ (2.8) ได้ว่า

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{asy}} + L' - 0.0592\text{pH} \quad (2.10)$$

รวม $E_{\text{Ag/AgCl}}$ และ E_{asy} ซึ่งเป็นค่าคงที่สำหรับขั้วไฟฟ้าหนึ่งๆ กับเทอม L' เป็นค่าคงที่ L ดังนั้น

$$E_{\text{ind}} = L - 0.0592\text{pH} \quad (2.11)$$

จากสมการ แสดงให้เห็นว่า ถ้าเทอมที่รวมในค่าคงที่ L มีค่าคงที่จริง ศักย์ขั้วไฟฟ้ามีค่าสัมพันธ์โดยตรงกับ pH สารละลาย

ศักย์ไม่สมมาตรวัดค่าได้เฉพาะกับขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วเท่านั้น และไม่ปรากฏค่ากับขั้วไฟฟ้าแบบเยื่ออื่นๆ ค่าศักย์ไม่สมมาตรของขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วหนึ่งๆ ไม่เปลี่ยนไปตามการแปรเปลี่ยนความเข้มข้นไอออนของสารละลาย แต่มีค่าต่างกันในแต่ละขั้วไฟฟ้า ซึ่งเป็นที่เข้าใจว่าศักย์ไม่สมมาตรมีสาเหตุจากความแตกต่างในโครงสร้าง และส่วนประกอบผิวเยื่อแก้วทั้งด้านในและด้านนอก ระหว่างการหล่อส่วนกระเปาะเยื่อแก้ว จากการเกิดการระเหยขององค์ประกอบเยื่อแก้วที่บริเวณผิวนอก นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของเยื่อแก้วยังเป็นได้อย่างช้าๆ ระหว่างการใช้งานขั้วไฟฟ้า ถ้าผิวแก้วแห้งมีรอยขีดข่วน หรือสารละลายตัวอย่างที่มีฤทธิ์กัดผิวแก้วได้ การเปลี่ยนแปลงทั้งหลายที่มีผลต่อเยื่อแก้วได้ จะมีผลต่อศักย์ไม่สมมาตรของขั้วไฟฟ้านั้นๆ ได้ ด้วยสาเหตุของศักย์ไฟฟ้าไม่สมมาตรทำให้ศักย์ของขั้วไฟฟ้าไม่แปรโดยตรงกับความเข้มข้นไอออนของสารละลาย ในทางปฏิบัติจึงไม่สามารถใช้ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วในการวิเคราะห์โดยตรง ต้องทำการเทียบมาตรฐานขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายมาตรฐานก่อน ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดในหัวข้อเทคนิควิธีวิเคราะห์โพเทนชิอเมตรี

การใช้ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว ในการวิเคราะห์

ตารางที่ 2.1 แสดงตัวอย่างของขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วที่ผลิตออกทางการค้า กล่าวย่อก็คือ ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วใช้วัด หรือวิเคราะห์หาปริมาณเฉพาะกับแคตไอออนวาเลนซ์หนึ่งเท่านั้น ดังแสดงในตาราง ได้แก่ขั้วไฟฟ้าเจาะจงไอออนไฮโดรเจน (พี-เอชอิเล็กโทรด) ขั้วไฟฟ้าเจาะจงไอออนโซเดียม และขั้วไฟฟ้าสำหรับแคตไอออนทั่ว ๆ ไป

การเลือกใช้ ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วที่ใช้กับแคตไอออนอื่นๆ ที่ไม่ใช่ไอออนไฮโดรเจนค่อนข้างเจาะจงกับแคตไอออนได้หลายชนิด การรู้ข้อมูลของส่วนประกอบสารละลายตัวอย่างจะช่วยให้เลือกชนิดขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วที่ต้องการได้เหมาะสมมากขึ้น โดยศึกษาค่าสัมประสิทธิ์ความเจาะจงของขั้วไฟฟ้าที่เลือกกับไอออนต่างๆ ซึ่งอาจมีข้อมูลมาพร้อมกับขั้วไฟฟ้านั้น หรืออาจต้องทำการทดลองเพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์เอง

ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วเจาะจงไอออนไฮโดรเจน (พี-เอชอิเล็กโทรด) มีที่ผลิตออกทางการค้ามากมาย ซึ่งแตกต่างกันในส่วนประกอบของแผ่นเยื่อแก้ว ทำให้ขีดจำกัดหรือขอบเขตของช่วง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

pH ที่ขั้วไฟฟ้าสามารถอ่านค่าได้อย่างถูกต้อง แตกต่างกันไป รวมทั้งความคงทนของเนื้อแก้วและผลต่อการเกิดศักย์ไม่สมมาตรต่างกันไปด้วย การเลือกใช้จึงพิจารณาองค์ประกอบเหล่านี้ร่วมด้วย เพื่อให้ได้ขั้วไฟฟ้าที่ใช้งานได้คุ้มค่า

ในการใช้ พี-เอซีเล็กโทรดวัดค่า pH ของสารละลายไม่ควรใช้ขั้วไฟฟ้านั้นกับสารละลายที่มีความเป็นกรดหรือด่าง เกินช่วงที่เยื่อแก้วจะตอบสนองได้ โดยถ้าเกินในช่วงกรด (pH ของสารละลายที่วัดต่ำกว่า pH ต่ำสุดที่กำหนด) จะทำให้วัดได้ค่า pH ที่สูงกว่าความเป็นจริง เรียกว่า เกิดความผิดพลาดทางกรด (acid error) หรือถ้าเกินในช่วงด่าง (pH ของสารละลายที่วัดสูงกว่า pH สูงสุดที่ขั้วไฟฟ้านั้นกำหนด) จะทำให้วัดได้ค่า pH ที่ต่ำกว่าความเป็นจริง เรียกว่า เกิดความผิดพลาดทางด่าง (alkali error)

ตัวอย่างของการเกิดความผิดพลาดทั้งทางกรดและด่าง อาจพบได้จากการใช้ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วเป็นส่วนประกอบของคอร์นิ่ง 015 ซึ่งเป็นเยื่อแก้วที่ใช้วัด pH ของสารละลายได้ในช่วง pH 0 - 9.0 ถ้านำขั้วไฟฟ้านี้ไปวัด pH ของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (0.1 NaOH) ซึ่งมี pH 13 หรือความเข้มข้นของ H^+ เท่ากับ 10^{-13} ถึงแม้ว่าสัมประสิทธิ์ความเฉื่อยของ Na^+ เทียบกับ H^+ มีค่าไม่มากพอที่จะรบกวน H^+ ในสภาวะปกติ แต่สภาวะที่มี H^+ น้อยมาก อัตราส่วนความเข้มข้น H^+ กับ Na^+ ในที่นี้ เท่ากับ $10^{-1} - 10^{-3}$ หรือ Na^+ เป็น 10^{12} เท่าของ H^+ ย่อมทำให้เยื่อแก้วตอบสนองต่อ Na^+ ด้วย ค่าศักย์ไฟฟ้าจึงสัมพันธ์กับความเข้มข้นของ H^+ และ Na^+ ทำให้ค่า pH ที่วัดได้มีค่าน้อยกว่าความเป็นจริง หรือวัดความเข้มข้นในเทอมของ H^+ ได้มากกว่าความเป็นจริง ความผิดพลาดจากการวัด pH ของสารละลาย 0.1 M NaOH นี้เรียกว่า ความผิดพลาดทางด่าง (alkali error) ปัจจุบันขั้วไฟฟ้าสำหรับการวัด pH มีเยื่อแก้วที่ต่างไปจากคอร์นิ่ง 015 ดังเช่นที่แสดงในตารางที่ 2.1 ซึ่งแทน Na_2O และ CaO ด้วย Li_2O กับ BaO และ La_2O_3 ทำให้เยื่อแก้วตอบสนองต่อ H^+ ได้ถึง 10^{-13} โดยไม่เกิดความผิดพลาดขึ้นเป็นต้น

ในกรณีกลับกันตัวอย่างข้างต้น คือ แทนที่สารละลายจะมี H^+ น้อยมาก กลับมี H^+ มาก เช่น การใช้ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วในการวัด pH สารละลายกรดไฮโดรคลอริก pH น้อยกว่า 0.5 ความเข้มข้นของ H^+ ที่มาก ทำให้แอกทิวิตีของน้ำ ซึ่งปกติในสารละลายที่เจือจางมีค่าเท่ากับหนึ่งกลับมีค่าน้อยกว่าหนึ่ง ส่งผลให้การตอบสนองของเยื่อแก้วเพื่อถึงสมดุลแตกต่างไปจากเดิม ค่า pH ที่วัดได้มากกว่าความเป็นจริง เป็นความผิดพลาดทางกรดขึ้น

2. ขั้วไฟฟ้าเยื่อของเหลว (Liquid-membrane electrode)

ขั้วไฟฟ้าเยื่อของเหลวเป็นขั้วไฟฟ้าแบบเยื่อ ที่การตอบสนองต่อไอออนของสารตัวอย่างเกิดจากการแลกเปลี่ยนไอออน ระหว่างของเหลวที่แทรกตามรูพรุนของแผ่นเยื่อกับไอออนของสารตัวอย่าง อาจเรียกขั้วไฟฟ้านี้ว่า ขั้วไฟฟ้าเยื่อของเหลวแลกเปลี่ยนไอออน (Liquid ion-exchanger membrane electrode)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วนประกอบของเยื่อของเหลว

ส่วนที่เรียกว่าเยื่อของเหลวของขั้วไฟฟ้าอยู่ส่วนปลายสุดของขั้ว เช่นเดียวกับขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว แต่แผ่นเยื่อของเหลวประกอบด้วยส่วนของแผ่นเยื่อรูพรุน เพื่อเป็นที่ยึดหรือแทรกของส่วนของเหลวแลกเปลี่ยนไอออน ทั้งสองส่วนนี้จึงเรียกรวมเป็นแผ่นเยื่อของเหลว

แผ่นเยื่อรูพรุน ทำหน้าที่เป็นเพียงที่ยึดติดของเหลวที่แสดงคุณสมบัติความเป็นขั้วไฟฟ้า ทั้งเป็นแผ่นกั้นไม่ให้เกิดการผสมระหว่างของเหลวที่แผ่นเยื่อ สารละลายตัวอย่างและสารละลายอ้างอิงภายในขั้วไฟฟ้า สารประกอบที่ใช้ทำแผ่นเยื่อต้องเป็นสารประกอบที่ไม่ร่วมในการเกิดการเปลี่ยนแปลงหรือเกิดปฏิกิริยาใดๆ กับสารตัวอย่าง และต้องไม่ชอบน้ำ ที่นำมาใช้กันมีทั้งที่เป็นสารพอลิเมอร์ เช่น โพลีไวนิลคลอไรด์ (PVC) สารประกอบเซลลูลูโลส เช่น เซลลูลูโลส-อะซิเตท หรือใยแก้วพรุน ไม่ว่าจะเป็สารประกอบชนิดใด บนแผ่นเยื่อนี้ ต้องมีรูพรุนในขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 100 มิลลิเมตร กระจายทั่วทั้งแผ่นเยื่อ

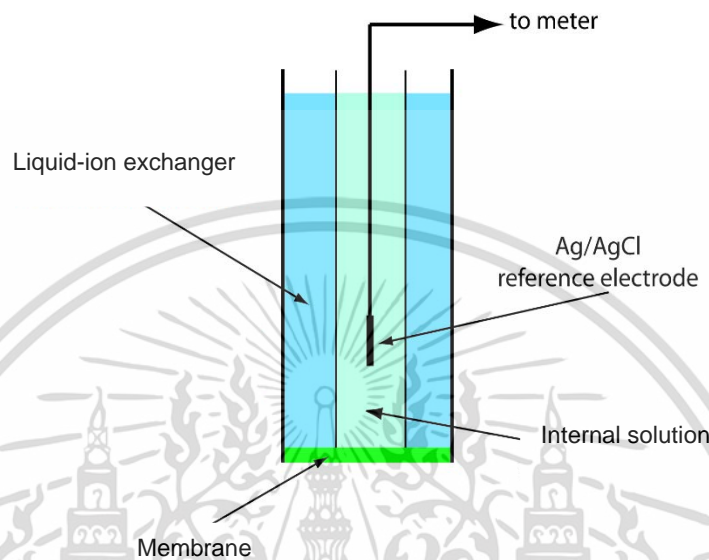
ของเหลวแลกเปลี่ยนไอออน ต้องไม่ละลายหรือผสมเป็นเนื้อเดียวกับน้ำ ซึ่งมักเป็นตัวทำละลายของสารละลายตัวอย่าง และสารละลายอ้างอิงภายในขั้วไฟฟ้า นอกจากนี้ของเหลวนี้ยังต้องไม่เกิดการระเหยที่อุณหภูมิห้องด้วย ของเหลวแลกเปลี่ยนไอออนประกอบด้วยสารประกอบอินทรีย์โมเลกุลใหญ่จับยึดติดกับแคตไอออนหรือแอนไอออนที่เจาะจง ซึ่งละลายอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ ดังนั้น ส่วนที่แสดงคุณสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนกับสารตัวอย่าง คือส่วนของสารประกอบอินทรีย์เจาะจงไอออนนี้

สารประกอบอินทรีย์เจาะจงไอออนเป็นสารประกอบขนาดโครงสร้างขนาดใหญ่ เพื่อให้ไม่ละลายในน้ำ แต่ชอบหรือละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ที่เหมาะสม ความเจาะจงไอออนของสารประกอบอินทรีย์นี้ ขึ้นกับชนิดของอนุมูลอินทรีย์และการแสดงประจุของอนุมูล โดยถ้าเจาะจงแคตไอออน อนุมูลแสดงประจุลบ และในทางกลับกันสำหรับเจาะจงแอนไอออน ยกตัวอย่างเช่น สารประกอบอินทรีย์ของแคลเซียม ไดดีซิลฟอสเฟต เจาะจงกับ Ca^{2+} โดยอนุมูลของไดดีซิลฟอสเฟตเป็นประจุลบ และสารประกอบนี้ละลายใน ได-เอ็น-ออกทิลเพนนิลฟอสโฟเนท ซึ่งเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ ส่วนประกอบทั้งหมดนี้เป็นของเหลวเจาะจงสำหรับ Ca^{2+} เป็นต้น

สารประกอบอินทรีย์เจาะจงไอออนดังกล่าวนี้ เป็นสารประกอบอินทรีย์ในรูปเกลือของไอออนที่เจาะจงนั้น สารประกอบนี้อาจอยู่ในรูปสารประกอบเชิงซ้อน ระหว่างอนุมูลอินทรีย์ (เป็นกลาง) กับแคตไอออนที่เจาะจงก็ได้ เช่น สารประกอบเชิงซ้อนของวาลินอัมยซิน กับโพแทสเซียม ในออกทานอลเป็นของเหลวเจาะจงสำหรับ K^+ ในบางตำรา แยกเรียกขั้วไฟฟ้าเยื่อของเหลวที่สารประกอบอินทรีย์อยู่ในสภาวะไร้ประจุในการเกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนว่า ขั้วไฟฟ้าเยื่อพาหะเป็นกลาง (Neutral-carrier membrane electrode)

ส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าเยื่อของเหลว

ขั้วไฟฟ้าเยื่อของเหลวมีส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้า ที่แตกต่างไปจากขั้วไฟฟ้าแบบเยื่อทั่วไปและขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว ตรงที่ภายในหลอดทรงกระบอกของขั้วไฟฟ้ามีชั้นของเหลวเจาะจง ไอออนแยกจากส่วนของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงภายใน ดังแสดงที่รูป 2.4



รูปที่ 2.4 ขั้วไฟฟ้าเยื่อของเหลว [12]

เมื่อส่วนของเยื่อของเหลวสัมผัสกับสารละลายตัวอย่าง เกิดการเปลี่ยนไอออนขึ้นที่ตรงแผ่นเยื่อ ระหว่างไอออนสารตัวอย่างกับไอออนเจาะจงของของเหลวที่แทรกตามรูพรุนของแผ่น การเคลื่อนที่ของไอออนระหว่างการเกิดการแลกเปลี่ยน ทำให้เกิดการนำไฟฟ้าขึ้นภายในแผ่นเยื่อซึ่งมีส่วนสัมผัสกับสารละลายอ้างอิงภายในด้วย เกิดความต่างศักย์ขึ้นที่แผ่นเยื่อ ในทำนองเดียวกับเยื่อแก้ว ซึ่งสามารถแสดงความสัมพันธ์ของศักย์ที่แผ่นเยื่อกับแอกทิวิตีของไอออนเจาะจงของสารตัวอย่างได้ ดังตัวอย่างของขั้วไฟฟ้าเจาะจงแคลเซียม เขียนได้ว่า

$$E_m = M' + \frac{0.0592}{2} \cdot \log a_{Ca^{+2}} \quad (2.12)$$

หรือ

$$E_m = M' - \frac{0.0592}{2} \cdot pCa \quad (2.13)$$

เมื่อ M' เป็นค่าคงที่ของเทอม $(0.0592/2) \cdot \log a_{Ca^{+2}}$ ของแผ่นเยื่อ เทียบสมการ (2.13) กับสมการ (2.8) ความหมายของสมการเป็นในทำนองเดียวกัน แต่เนื่องจากขั้วไฟฟ้าเยื่อของเหลวสามารถตอบสนองต่อแคตไอออน และแอนไอออนที่มีวาเลนซ์หนึ่งหรือ มากกว่าหนึ่งได้ด้วย ขึ้นกับสารประกอบอินทรีย์เจาะจงไอออนของของเหลวเจาะจงไอออนของขั้วไฟฟ้านั้น ความสัมพันธ์ตามสมการ (2.13) จึงควรต้องคำนึงถึงวาเลนซ์ของไอออนสารตัวอย่างด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การใช้ขั้วไฟฟ้าเยื่อของเหลวในการวิเคราะห์

ขั้วไฟฟ้าเยื่อของเหลวที่ผลิตออกจำหน่าย มีให้เลือกสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณ หรือการตรวจวัดได้ทั้งแคตไอออน และแอนไอออนวาเลนซ์ต่างๆ ในการเลือกใช้ควรต้องพิจารณาถึง ส่วนผสมไอออนของสารละลายตัวอย่าง กับความเจาะจงของขั้วไฟฟ้านั้นๆ ในการตอบสนองกับ ไอออนที่ต้องการ ซึ่งพอจะเทียบได้จากข้อมูลของค่าสัมประสิทธิ์ความเจาะจงไอออนของขั้วไฟฟ้ากับ ไอออนอื่นๆ ดังตัวอย่างขั้วไฟฟ้าในตารางที่ 2.2 ถ้าต้องการตรวจหาปริมาณ Ca^{2+} ด้วยขั้วไฟฟ้า เจาะจงแคลเซียม แต่ไอออนของสังกะสี (Zn^{2+}) และตะกั่ว (Pb^{2+}) ปนในสารละลายตัวอย่างไอออนทั้งสองอาจรบกวนต่อการวิเคราะห์ได้ เพราะขั้วไฟฟ้ามีค่าสัมประสิทธิ์ความเจาะจงกับ Zn^{2+} เป็น 50 เท่าของ Ca^{2+} และกับ Pb^{2+} เป็น 20 เท่าของ Ca^{2+} อาจกล่าวในอีกนัยหนึ่งได้ว่าสามารถใช้ขั้วไฟฟ้า เจาะจงแคลเซียมในการวิเคราะห์หาปริมาณ Zn^{2+} และ/หรือ Pb^{2+} ของสารตัวอย่างได้

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าเยื่อของเหลวชนิดต่าง ๆ

ชนิดขั้วไฟฟ้า	ช่วง pH ที่เหมาะสม	ช่วงความเข้มข้น (โมลาร์)	ความสัมพันธ์การตอบสนองขั้วไฟฟ้า*
BF_4^-	3 – 10	$10^{-1} - 10^{-5}$	NO_3^- (0.005); Br^- , OAc^- , HCO_3^- , OH^- , Cl^- (0.0005); SO_4^{2-} (0.0002)
Ca^{2+}	6 – 8	$10^0 - 10^{-6}$	Zn^{2+} (50); Pb^{2+} (20); Fe^{2+} , Cu^{2+} (1); Mg^{2+} , Sr^{2+} (0.01); Ba^{2+} (0.001); Ni^{2+} (0.002); Na^+ (0.001)
Cl^-	2 – 11	$10^0 - 10^{-6}$	ClO_4^- (20); I^- (10); NO_3^- , Br^- (3); OH^- (1); HCO_3^- , OAc^- (0.3); F^- (0.1); SO_4^{2-} (0.02)
ClO_4^-	3 – 10	$10^1 - 10^{-5}$	I^- (0.05); NO_3^- , OH^- , Br^- (0.002)
K^+	3 – 10	$10^0 - 10^{-5}$	Cs^+ (1); NH_4^+ (0.03); Ti^+ , H^+ (0.01); Ag^+ (0.001); Na^+ (0.0002)

*ตัวเลขในวงเล็บ แทนค่าสัมประสิทธิ์การเจาะจงไอออน เทียบกับไอออนของขั้วไฟฟ้า

โดยทั่วไป ขั้วไฟฟ้าเยื่อของเหลวต่างๆ มีความเจาะจงไอออนไม่ตึ้นัก แต่เนื่องจากของเหลว เจาะจงไอออนต่างๆ มักมีความต้านทานค่อนข้างต่ำ จึงทำให้ขั้วไฟฟ้าของเหลว ถูกนำไปประยุกต์ใช้กับการตรวจวัดไอออนของสิ่งมีชีวิตได้ดี เช่น ใช้ขั้วไฟฟ้าแคลเซียมในการศึกษาการสร้างกระดูก การบีบรัดตัวของกล้ามเนื้อ เป็นต้น

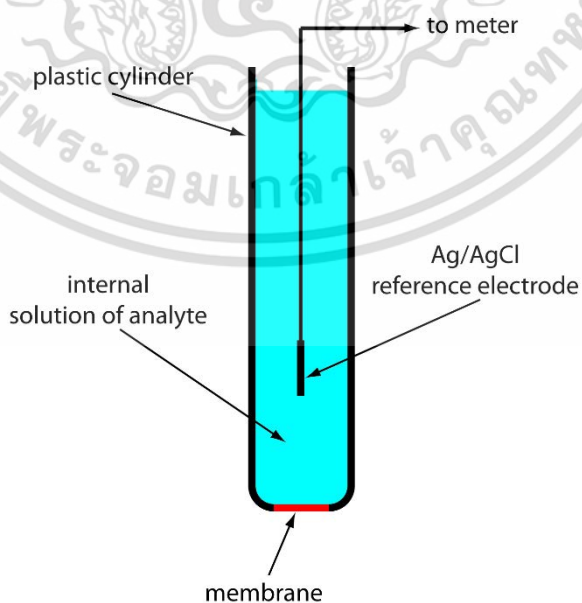
3. ขั้วไฟฟ้าเยื่อสถานะของแข็ง (Solid – state membrane electrode)

ขั้วไฟฟ้าเยื่อสถานะของแข็งเป็นขั้วไฟฟ้า ที่สารประกอบของสารเจาะจงไอออน อยู่ในสถานะของแข็ง ซึ่งทำหน้าที่เป็นแผ่นเยื่อของขั้วไฟฟ้าด้วย โดยอาจอยู่ในสภาพของแผ่นผลึกของสารเจาะจงไอออนเรียกเยื่อผลึก (crystalline membrane) หรือเป็นสารประกอบในสถานะของแข็งที่อัดแน่นและแผ่เป็นแผ่นเยื่อ เรียกเยื่อเนื้อเดียวกัน (homogeneous membrane) หรืออาจเป็นสารประกอบของสารเจาะจงไอออนที่หลอมรวมกับพอลิเมอร์ เพื่อให้แผ่เป็นแผ่นเยื่อได้ แผ่นเยื่อแบบหลังมักเรียกเป็นแผ่นเยื่อไม่เป็นผลึก (nanocrystalline membrane) หรือ แผ่นเยื่อไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous membrane)

ขั้วไฟฟ้าเยื่อสถานะของแข็งเป็นขั้วไฟฟ้าที่ถูกพัฒนาขึ้นมา เพื่อใช้เจาะจงเฉพาะกับแอนไอออนเท่านั้น ในลักษณะคล้ายคลึงกันกับขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วที่เจาะจงกับแคตไอออน การตอบสนองของแผ่นเยื่อต่อไอออนของสารละลายตัวอย่างสำหรับเยื่อแบบผลึก แตกต่างไปจากแผ่นเยื่อแบบเนื้อเดียวกัน หรือแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งเปรียบเทียบได้จากตัวอย่างของขั้วไฟฟ้าแต่ละแบบนี้ ที่จะกล่าวต่อไป อย่างไรก็ดี ศักย์ที่เกิดที่แผ่นเยื่อ ไม่ว่าจะแบบใดยังคงมีความสัมพันธ์กับแอกทิวิตีของไอออนของสารตัวอย่าง

ส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้า

ขั้วไฟฟ้าเยื่อสถานะของแข็งมีส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้า เช่นเดียวกับขั้วไฟฟ้าแบบเยื่อทั่วไป คือมีซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงในสารละลายคลอไรด์ ซึ่งเป็นสารละลายอ้างอิงภายใน และมีส่วนผสมของสารละลายเจาะจงไอออนอยู่ด้วย เช่น ถ้าเป็นขั้วไฟฟ้าฟลูออไรด์ ดังรูปที่ 2.5 สารละลายภายในเป็นส่วนผสมของโซเดียมคลอไรด์ และโซเดียม ฟลูออไรด์ โดยมีแผ่นผลึกของ LaF_3 อยู่ที่ปลายสุดของขั้วไฟฟ้า



รูปที่ 2.5 ขั้วไฟฟ้าเยื่อสถานะของแข็ง [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขี้ไฟฟ้าเยื่อผลึก

เป็นขี้ไฟฟ้าที่มีความจำเพาะค่อนข้างสูง เพราะส่วนของแผ่นเยื่อเป็นผลึกของสารประกอบเจาะจงไอออน ขี้ไฟฟ้าเยื่อผลึก ที่มีประโยชน์มาก และเป็นที่ยุ้จักดี คือ ขี้ไฟฟ้าฟลูออไรด์

ขี้ไฟฟ้าฟลูออไรด์ เป็นขี้ไฟฟ้าที่แผ่นเยื่อเป็นผลึกของสารประกอบแลนทานัม-ฟลูออไรด์ (LaF_3) ผสมกับไอออนไอออนยูโรเทียม (Eu^{2+}) เล็กน้อย เพื่อลดความต้านทานของผลึก โดย Eu^{2+} จับกับไอออนฟลูออไรด์ได้เพียง 2 ไอออน ทำให้เกิดช่องว่างในเนื้อผลึก เพื่อให้การเคลื่อนที่ของ F^- ในเนื้อผลึกจากแขนที่ว่างหนึ่ง ไปยังอีกที่หนึ่งได้ดีขึ้น ผลึกของ LaF_3 ละลายน้ำได้เล็กน้อยมาก ๆ หรือแทบไม่ละลายเลย การเคลื่อนที่ของ F^- ระหว่างสารละลายตัวอย่างในเนื้อผลึก ทำให้เกิดศักย์ขึ้น ซึ่งสัมพันธ์กับแอกทิวิตีของ F^- ในสารละลายตัวอย่าง ในช่วงความเข้มข้นของฟลูออไรด์อิ่มตัวจนถึง 1×10^{-6} โมลาร์

ความจำเพาะเจาะจงต่อการตอบสนองไอออนของขี้ไฟฟ้าเยื่อผลึก ดีกว่าขี้ไฟฟ้าแบบเยื่ออื่นๆ เพราะความจำเพาะของช่องว่างในเนื้อผลึก ค่อนข้างสูง ดังตัวอย่างของขี้ไฟฟ้าฟลูออไรด์ ขนาดของ F^- ในโครงสร้างผลึก ในการจับยึดระหว่างโมเลกุลขนาดที่จะพอเหมาะสมกับไอออนอื่นๆ นอกจาก F^- ดังนั้น ขี้ไฟฟ้าฟลูออไรด์จึงจัดเป็นขี้ไฟฟ้าที่มีความเจาะจงไอออนสูงมาก เหมาะสมกับสารละลายในช่วง pH ที่มากกว่า 3.0 และน้อยกว่า 8.0 ถ้าสารละลายเป็นกรดเกินไป จะเกิดการดฟลูออไรด์ (HF) (pK_a ประมาณ 3) และในสารละลายด่าง OH^- ถูกตอบสนองได้ด้วย

ขี้ไฟฟ้าฟลูออไรด์ เหมาะสมแก่การนำไปใช้หาปริมาณของฟลูออไรด์ในน้ำดื่ม น้ำทะเล ขี้สาร ผลิตภัณฑ์ที่ผสมฟลูออไรด์ และอื่น ๆ อีกมาก

ขี้ไฟฟ้าแผ่นเยื่อเนื้อเดียวกัน

ส่วนประกอบแผ่นเยื่อของขี้ไฟฟ้านี้ยังคงเป็นสารประกอบเจาะจงไอออน เช่นเดียวกับเยื่อผลึก เพียงแต่สารประกอบเจาะจงไอออนเหล่านี้ไม่ได้เป็นผลึก แต่เป็นสารประกอบในสถานะของแข็ง ดังนั้น การนำมาทำเป็นแผ่นเยื่อจึงต้องใช้วิธีอัดสารประกอบนี้แล้วแผ่ออกเป็นแผ่นเยื่อโดยอาจรวมอัดสารประกอบมากกว่าหนึ่งชนิดเข้าด้วยกัน หรือเป็นเพียงชนิดเดียวก็ได้ ตัวอย่างขี้ไฟฟ้าแบบนี้ ได้แก่ ขี้ไฟฟ้าคลอไรด์ ขี้ไฟฟ้าซัลไฟต์ เป็นต้น

ขี้ไฟฟ้าซัลไฟต์ ส่วนของแผ่นเยื่อเป็นสารประกอบของซิลเวอร์ซัลไฟต์ (Ag_2S) ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีความคงตัวสูง ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อถูกกับแสง เป็นสารที่ละลายยาก มีค่าคงที่ของการละลายน้อยมาก ($K_{sp, \text{Ag}_2\text{S}} = 10^{-51}$) เมื่อใช้ Ag_2S เป็นแผ่นเยื่อ สามารถเจาะจงทั้ง Ag^+ และ S^{2-} โดย Ag_2S มีคุณสมบัติเป็นตัวนำไฟฟ้า มี Ag^+ เป็นไอออนที่มีการเคลื่อนที่ได้ภายในแผ่นเยื่อ ดังนั้น ศักย์ที่เกิดที่แผ่นเยื่อสัมพันธ์กับแอกทิวิตีของ Ag^+ ของสารละลายตัวอย่าง ดังสมการ

$$E_m = K + 0.0592 \cdot \log (a_{\text{Ag}^+})^2 \quad (2.14)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ้าเป็นการตรวจวัด S^{2-} ความสัมพันธ์ศักย์ที่แผ่นเยื่อ แปรตามแอกทิวิตีของ S^{2-} โดยผ่านค่า K_{sp} ของ Ag_2S ดังสมการ

$$E_m = K + 0.0592 \cdot \log (K_{sp} / a_{S^{2-}}) \quad (2.15)$$

หรือ

$$E_m = K' + 0.0592 \cdot \log a_{S^{2-}} \quad (2.16)$$

เมื่อ K' เท่ากับผลรวมของ K และ $0.0592 \cdot \log K_{sp}$

ขั้วไฟฟ้าซิลไฟต์ หรือซิลเวอร์ซิลไฟต์นี้ มีความจำเพาะกับทั้ง Ag^+ และ S^{2-} แต่ไม่ตอบสนองต่อไอออนอื่น ๆ จึงเหมาะแก่การวิเคราะห์ Ag^+ หรือ S^{2-} อย่างใดอย่างหนึ่ง โดยต้องไม่มีอีกไอออนหนึ่งผสมอยู่ด้วย

ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์ซิลไฟต์ ที่ผลิตออกทางการค้า เพื่อให้สามารถนำขั้วไฟฟ้านี้ไปตรวจวัดไอออนอื่น ๆ นอกเหนือจาก Ag^+ และ S^{2-} จึงได้มีการผสมสารประกอบในสถานะของแข็งนี้มากกว่าหนึ่งชนิด ตัวอย่างเช่น การผสมซิลเวอร์ซิลไฟต์กับซิลเวอร์เฮไลต์ เขียนแทนเป็น Ag_2S-AgX โดยไอออนเฮไลต์ (X^-) อาจเป็น Cl^- , Br^- , I^- หรือ SCN^- ทำให้ขั้วไฟฟ้าที่ได้ครอบคลุมจำเพาะกับไอออนได้มากขึ้น ขณะเดียวกันโอกาสการเกิดการรบกวนจากไอออนเหล่านี้ ถ้าปนร่วมในสารละลายตัวอย่างก็มีมากเช่นกัน หลักทั่วไปของความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนสำหรับขั้วไฟฟ้าลักษณะนี้ คือ ถ้าสารละลายตัวอย่างประกอบด้วยไอออนใดที่เพิ่งเกิดเป็นสารประกอบกับส่วนประกอบของแผ่นเยื่อแล้วละลายได้น้อยที่สุดหรือมีค่าคงที่การละลาย (K_{sp}) ต่ำสุด จะเป็นไอออนที่ถูกตอบสนองจากขั้วไฟฟ้าก่อนไอออนอื่นๆ ยกตัวอย่าง เช่น แผ่นเยื่อ $Ag_2S-AgCl$ ตอบสนองต่อ Br^- และ I^- ได้ดีกว่า Cl^- เพราะค่า K_{sp} ของ $AgBr$ และ AgI น้อยกว่า $AgCl$ เป็นต้น

การผสม Ag_2S กับสารประกอบโลหะซิลไฟต์อื่นๆ เขียนแทนเป็น Ag_2S-MS เช่น Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} เป็นต้น ทำให้แผ่นเยื่อที่ได้สามารถตอบสนองต่อแคตไอออนได้ โดยศักย์ที่เกิดที่แผ่นเยื่อสัมพันธ์กับแอกทิวิตีของแคตไอออนที่เกี่ยวข้องนั้น ในลักษณะเดียวกับสมการ (2.13) สำหรับความเจาะจงไอออนของแผ่นเยื่อนี้ ก็เช่นเดียวกับแผ่นเยื่อผสมของซิลเวอร์ที่กล่าวไปแล้ว คือ แคตไอออนใดที่เมื่อเกิดเป็นสารประกอบแล้วมีค่า K_{sp} ต่ำสุด ต้องถูกตอบสนองโดยแผ่นเยื่อได้ก่อน ทั้งนี้ อาจรวมถึงแคตไอออนอื่นๆ ที่อาจไม่ได้เป็นไอออนร่วมของแผ่นเยื่อก็ได้ ตัวอย่างของแผ่นเยื่อเนื้อเดียวกับแบบต่างๆ แสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างแผ่นเยื่อ เนื้อเดียวกัน

ส่วนประกอบสาร	ไอออนเจาะจงวิเคราะห์
Ag ₂ S	Ag ⁺ , S ²⁻
Ag ₂ S-AgBr	Br ⁻
Ag ₂ S-AgCl	Cl ⁻
Ag ₂ S-AgCN	CN ⁻
Ag ₂ S-AgI	I ⁻ , CN ⁻
Ag ₂ S-AgSCN	SCN ⁻
Ag ₂ S-CdS	Cd ²⁺
Ag ₂ S-CuS	Cu ²⁺
Ag ₂ S-PbS	Pb ²⁺

ขี้ไฟฟ้าแผ่นเยื่อไม่เป็นเนื้อเดียวกัน

การผสมผลึกหรือสารประกอบในสถานะของแข็ง กับพอลิเมอร์ ยางซิลิโคน หรือเมทริกซ์เฉื่อยต่างๆ แล้วจึงอัดและแผ่เป็นแผ่นเยื่อ ได้เป็นแผ่นเยื่อไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งมีข้อดีกว่าแผ่นเยื่อผลึกหรือแผ่นเยื่อเนื้อเดียวกัน ตรงที่แผ่นเยื่อมีความแข็งแรงมากขึ้นไม่แตกหักง่าย สำหรับความสัมพันธ์ศักร์ที่แผ่นเยื่อกับแอกทิวิตีของสารตัวอย่าง เป็นไปในหลักการเดียวกับขี้ไฟฟ้าแผ่นเยื่อเนื้อเดียวกันที่ได้กล่าวไปแล้ว ตัวอย่างของขี้ไฟฟ้าเยื่อสถานะของแข็งแบบต่างๆที่ผลิตออกทางการค้า แสดงในตารางที่ 2.4 และ 2.5 ตามลำดับ

ตารางที่ 2.4 ตัวอย่างขี้ไฟฟ้าเยื่อผลึก และแผ่นเยื่อเนื้อเดียวกัน

ไอออนเจาะจง	ส่วนประกอบแผ่นเยื่อ	ไอออนรบกวน
F ⁻	LaF ₃	OH ⁻
Cl ⁻ , S ⁻	AgCl	Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NH ₃ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₂
Br ⁻	AgBr	I ⁻ , CN ⁻ , NH ₃
I ⁻	AgI	CN ⁻ , S ²⁻
CN ⁻	AgI	I ⁻ , S ²⁻
S ²⁻	Ag ₂ S	Ag ⁺
Ag ⁺	Ag ₂ S	S ²⁻
Pb ²⁺	PbS + Ag ₂ S	Cu ²⁺ , Cd ²⁺

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.5 ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าเยื่อไม่เป็นเนื้อเดียวกัน

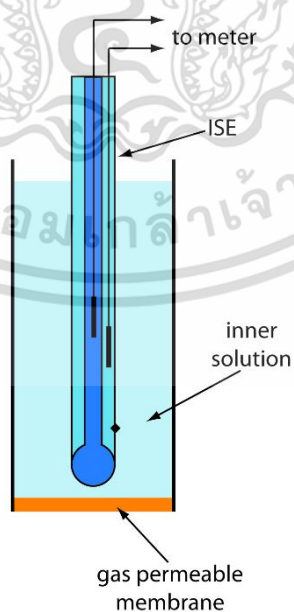
ไอออนเจาะจง	ส่วนประกอบแผ่นเยื่อ	ไอออนรบกวน
F^-	LaF_3 ในยางซิลิโคน	OH^-
Cl^-	$AgCl$ ในยางซิลิโคน	$S^{2-}, Br^-, I^-, SCN^-, NH_3$
S^{2-}	Ag_2S ในยางซิลิโคน	ไม่มี
Cu^{2+}	$Cu_2S + Ag_2S$ ในเทอร์โมพลาสติกพอลิเมอร์	Cu^+

4. ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก๊สเซนซิง (Gas-sensing electrode)

ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก๊สเซนซิงเป็นขั้วไฟฟ้าแบบเยื่อ ที่ใช้ตรวจวัดปริมาณแก๊สในสารละลาย ตัวอย่างได้ โดยการเกิดปฏิกิริยาของโมเลกุลแก๊สเป็นไอออนที่ถูกตอบสนองได้ด้วยแผ่นเยื่อภายใน ขั้วไฟฟ้านั้น ที่จริงแล้วควรเรียกขั้วไฟฟ้าเยื่อแก๊สเซนซิง เป็นเซลล์แก๊สเซนซิง จะมีความถูกต้องมากกว่าเพราะส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าที่ผลิตออกทางการค้าอยู่ในสภาพเซลล์สำเร็จรูป โดยมีขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต่อครบวงจรไว้ด้วย และเรียกเป็นโพรบแก๊สเซนซิง (gas-sensing probe)

ส่วนประกอบของโพรบแก๊สเซนซิง

ดังแสดงในรูปที่ 2.6 เป็นแผนภาพแสดงส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าแก๊สเซนซิง ซึ่งอยู่ในลักษณะเซลล์เคมีไฟฟ้า คือประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว หรือเยื่อของแข็ง ซึ่งต่างจุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่ถูกจำกัดปริมาตรไว้ภายในแผ่นเยื่อด้านนอก ที่เป็นที่ผ่านของตัวอย่างแก๊ส



รูปที่ 2.6 ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก๊สเซนซิง [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชีวไฟฟ้าเยื่อแก้ว หรือเยื่อของแข็งที่ทำหน้าที่เป็นชีวไฟฟ้าใช้งานของโพรบแก๊สเซนซิ่งนี้ มีส่วนประกอบเช่นเดียวที่ได้กล่าวไว้แล้ว สำหรับชีวไฟฟ้าแบบเยื่อทั้งสองแบบ ส่วนเพิ่มเติมที่ทำให้ชีวไฟฟ้านี้ตรวจวัดปริมาณแก๊สได้ อยู่ที่ส่วนปลายของเยื่อแก้ว หรือเยื่อของแข็ง ซึ่งถูกหุ้มไว้ด้วยแผ่นเยื่ออีกแผ่น โดยมีสารละลายอิเล็กโทรไลต์คั่นระหว่างแผ่นเยื่อทั้งสอง

ส่วนประกอบของเยื่อแก๊สเซนซิ่ง

แผ่นเยื่อทั้งสองที่ส่วนปลายของชีวไฟฟ้ามีส่วนประกอบและหน้าที่แตกต่างกัน ดังนี้ แผ่นเยื่อด้านนอกเป็นแผ่นเยื่อที่ทำจากสารประกอบพอลิเมอร์ เช่น โพลีโพรพิลีน, เทฟลอน และมีรูขนาดเล็กกว่า 1 ไมโครเมตร ทัวทั้งแผ่น เพื่อยอมให้มีการผ่านของแก๊สในรูปสารละลายเท่านั้น โดยไม่มีปฏิกิริยา หรือการตอบสนองใดๆ ที่แผ่นเยื่อนี้

แผ่นเยื่อด้านในเป็นแผ่นเยื่อเจาะจงไอออน โดยถ้าเป็นแคตไอออนจะเป็นเยื่อแก้ว และถ้าเป็นแอนไอออนจะเป็นเยื่อของแข็ง ทั้งนี้ ขึ้นกับการเกิดปฏิกิริยาของโมเลกุลแก๊ส กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่อยู่ระหว่างแผ่นเยื่อทั้งสองแผ่น ดังแสดงในตารางที่ 2.6 ถ้าชีวไฟฟ้าใช้ตรวจวัดปริมาณของแก๊ส CO_2 แผ่นเยื่อด้านในเป็นเยื่อแก้วเพื่อตอบสนองต่อ H^+ อันเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาของโมเลกุลแก๊สในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ หรือถ้าเป็นการตรวจวัดแก๊ส H_2S แผ่นเยื่อด้านในเป็นเยื่อของแข็งของ Ag_2S เป็นต้น

ตารางที่ 2.6 ตัวอย่างชีวไฟฟ้าแก๊สเซนซิ่ง

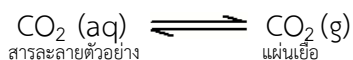
แก๊สที่ตรวจวัด	ขีดความเข้มข้นต่ำสุด (โมลาร์)	ไอออนที่ถูกตอบสนอง	สารละลายอิเล็กโทรไลต์ภายในชั้นแผ่นเยื่อ
CO_2	10^{-5}	H^+	0.01 โมลาร์ NaHCO_3
NH_3	10^{-6}	H^+	0.1 โมลาร์ NH_4Cl
H_2S	10^{-8}	S^{2-}	Buffer, pH=5
Cl_2	10^{-3}	Cl^-	Buffer, HSO_4^-

การเกิดศักย์ที่แผ่นเยื่อ

เมื่อให้ส่วนของแผ่นเยื่อแก๊สเซนซิ่งสัมผัสกับสารละลายตัวอย่าง โมเลกุลของแก๊สในรูปสารละลาย แพร่ผ่านรูเล็กๆ ของแผ่นเยื่อเข้าไปในชั้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเกิดปฏิกิริยาให้ไอออนซึ่งตอบสนองด้วยแผ่นเยื่อด้านใน เกิดสมดุลของการแลกเปลี่ยนไอออนที่แผ่นเยื่อนี้ ซึ่งมีความต่างศักย์เกิดขึ้น สัมพันธ์กับแอกทิวิตีของไอออนที่เกิดจากปฏิกิริยาของแก๊ส ทำให้หาปริมาณของแก๊สในสารละลายตัวอย่างได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่างชีวไฟฟ้าแก๊สเซนซึ่งในการตรวจวัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ระหว่างชั้นแผ่นเยื่อเป็นสารละลาย 0.01 M NaHCO₃ ซึ่งเกิดปฏิกิริยากับ CO₂ ตามลำดับดังนี้



ผลรวมของสมการข้างต้น คือ



ผลลัพธ์การเกิดปฏิกิริยา ได้ H⁺ ซึ่งถูกตอบสนองด้วยเยื่อแก้ว เกิดศักย์ที่เยื่อแก้วสัมพันธ์โดยตรงกับแอกทิวิตีของ H⁺ ที่เกิดขึ้น

$$E_m = L' + 0.0592 \cdot \log a_{\text{H}^+} \quad (2.18)$$

ความสัมพันธ์แอกทิวิตี CO₂ กับ H⁺ เป็นไปตามสมดุลของการเกิดปฏิกิริยาในสมการ (2.17) มีค่าคงที่ของการเกิดสมดุล $K_{sp} = (a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}) / a_{\text{CO}_2}$ แอกทิวิตีของ HCO₃⁻ ซึ่งเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ภายใน มีค่าแน่นอนไม่เปลี่ยนแปลง ดังนั้น $K_{sp}/a_{\text{HCO}_3^-}$ เป็นค่าคงที่ให้สัญลักษณ์ใหม่เป็น K_g จะได้ว่า

$$a_{\text{H}^+} = K_g a_{\text{CO}_2} \quad (2.19)$$

แทนสมการ (2.19) ในสมการ (2.18) ได้ความสัมพันธ์ของศักย์แผ่นเยื่อกับแอกทิวิตีของ CO₂ ดังสมการ

$$E_m = L + 0.0592 \cdot \log a_{\text{CO}_2} \quad (2.20)$$

เมื่อ $L =$ ผลรวมของ L' กับ $0.0592 \cdot \log K_g$

ในการตรวจวัดแก๊สเนื่องจากมีชีวไฟฟ้าอ้างอิงต่อกับชีวแก๊สเซนซึ่งอยู่แล้ว ผลศักย์ที่ได้เป็นศักย์เซลล์ซึ่งสัมพันธ์กับแอกทิวิตีของ CO₂ เช่นกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} \quad (2.21)$$

และ

$$E_{\text{Cell}} = L + 0.0592 \cdot \log a_{\text{CO}_2} \quad (2.22)$$

โดย L แทนผลรวมของ $(L' + 0.0592 \log K_s - E_{\text{ref}})$

การใช้ขั้วไฟฟ้าแก๊สเซนซิงในการวิเคราะห์

ขั้วไฟฟ้าแก๊สเซนซิง หรือ โพรบแก๊สเซนซิง มีความจำเพาะของขั้วไฟฟ้าขึ้นกับการเจาะจงไอออนของแผ่นเยื่อด้านใน และส่วนประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในการทำปฏิกิริยากับแก๊สให้ได้ไอออนที่ต้องการ ดังนั้นโพรบแก๊สเซนซิงที่ผลิตออกทางการค้าจึงใช้จำเพาะกับการตรวจวัดแก๊สแต่ละชนิดเท่านั้น ตัวอย่างเช่น โพรบในการตรวจวัด CO_2 , H_2S , SO_2 , HCN , Cl_2 ดังตัวอย่างที่แสดงในตารางที่ 2.6 ความแตกต่างของโพรบแก๊สเซนซิงของแต่ละสถานที่ผลิตในการตรวจวัดแก๊สชนิดเดียวกัน อยู่ที่ระยะเวลาการถึงสมดุลของการวัด ซึ่งแตกต่างกันได้ตั้งแต่ 1 ถึง 7 นาที จึงเป็นอีกองค์ประกอบหนึ่งที่ใช้ในการคัดเลือกขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสม

5. ขั้วไฟฟ้าแบบเยื่อชนิดอื่น ๆ

ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าที่กล่าวทั้งหมด เน้นความแตกต่างของส่วนประกอบของแผ่นเยื่อในการตอบสนองต่อไอออนต่าง ๆ ขั้วไฟฟ้าแบบเยื่อที่ผลิตออกทางการค้า มีให้เลือกได้มากมายโดยเรียกชื่อขั้วไฟฟ้าตามไอออนที่เจาะจง การรู้จักเลือกใช้ให้เหมาะสม ควรได้ศึกษาส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าด้วย ตามหลักการต่างๆ ที่ได้กล่าวไว้แล้วทั้งหมด

อย่างไรก็ดี ยังมีขั้วไฟฟ้าแบบเยื่อที่ไม่สามารถนำกล่าวในที่นี้ได้หมด อีกทั้งพัฒนาการของการเกิดขั้วไฟฟ้าแบบเยื่อใหม่ๆ ก็ยังคงมีอยู่ ซึ่งอาจแยกพัฒนาการเป็นสองลักษณะ คือ การพยายามลดรูปร่าง หรือขนาดของขั้วไฟฟ้า เพื่อง่ายต่อการใช้ และให้เกี่ยวข้องกับไฟฟ้าน้อยที่สุดกับการพยายามใช้เทคโนโลยีด้านอื่นๆ มาประยุกต์ใช้กับส่วนของแผ่นเยื่อ ตัวอย่างเช่น การใช้ Ion-Sensitive Field Effect Transistor (ISFET) ซึ่งเป็นของแข็งกึ่งตัวนำ หรือใช้พื้นผิวของแข็งอื่น เช่น คาร์บอน ในการทำเป็นเซนเซอร์ตอบสนองต่อ pH หรือไอออนต่างๆ แทนแผ่นเยื่อแก้วหรือแผ่นเยื่อชนิดอื่น โดยเน้นที่ขนาดที่เล็กลง เพื่อใช้กับตัวอย่างที่น้อย และมีข้อดีในด้านของความคงทนต่อสภาวะกรด-ด่าง ความสะดวกของการดูแลรักษา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.2 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงถูกกำหนด ให้ทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนดของเซลล์เคมีไฟฟ้าเสมอเฉพาะขั้วไฟฟ้าอ้างอิงหุติยภูมิเท่านั้น ที่นำมาใช้ในการวิเคราะห์แบบโพเทนชิโอเมทรี ที่นิยมใช้คือขั้วไฟฟ้าคาโลเมล และขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ การเลือกใช้ขึ้นอยู่กับส่วนประกอบของสารตัวอย่างที่วิเคราะห์

การใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงหุติยภูมิ ซึ่งจัดเป็นขั้วไฟฟ้าโลหะชนิดที่สอง สามารถจุ่มขั้วไฟฟ้านี้ในสารละลายตัวอย่าง เดียวกันกับ ขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยไม่จำเป็นต้องมีสะพานเกลือ ทั้งนี้เพราะว่า ในส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าหุติยภูมิ ส่วนปลายสุดของหลอดขั้วไฟฟ้า ซึ่งเป็นส่วนติดต่อระหว่างสารละลายตัวอย่างกับสารละลายภายในหลอดขั้วไฟฟ้า ทำหน้าที่เป็นสะพานเกลืออยู่แล้ว โดยภายในหลอดขั้วไฟฟ้าของคาโลเมล และซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ บรรจุส่วนปลายหลอดด้วยสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) ซึ่งมีความเร็วการเคลื่อนที่ของ K^+ และ Cl^- ใกล้เคียงกัน

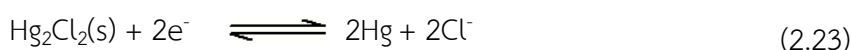
1. ขั้วไฟฟ้าคาโลเมล

ขั้วไฟฟ้าคาโลเมล ดังรูปที่ 2.7 ประกอบด้วยหลอดแก้วสวมกันสองชั้น หลอดแก้วชั้นในมีหลอดนำจุ่มในส่วนผสมของโลหะปรอทและเมอร์คิวรีคลอไรด์ (Hg_2Cl_2) หรือคาโลเมล หลอดแก้วชั้นนอกเป็นสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) สารละลายจากหลอดแก้วทั้งสองชั้นติดต่อกันทางรูเล็กๆ ที่ก้นของหลอดแก้วตัวใน ที่หลอดแก้วตัวนอก ซึ่งเป็นส่วนของขั้วไฟฟ้าที่ใช้จุ่มในสารละลายตัวอย่างมีรูอยู่ที่ส่วนปลายหลอด ซึ่งมักมีแผ่นไฟเบอร์พูนกันสารละลายภายในไว้รูพูนนี้ทำหน้าที่เป็นสะพานเกลือของขั้วไฟฟ้า ด้านข้างของหลอดแก้วตัวนอกมีรูเช่นกัน เป็นรูเปิดที่เปิดกว้างพอที่จะเติมสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ได้ เพื่อคงระดับของสารละลายนี้ที่ชั้นนอกของหลอดแก้ว เขียนแผนภาพครึ่งเซลล์คาโลเมล ได้ดังนี้

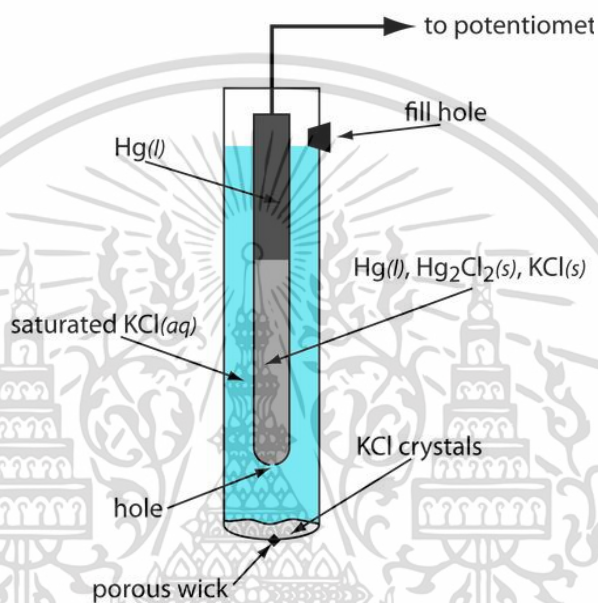


สารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ที่บรรจุอยู่ในหลอดแก้วชั้นนอกของขั้วไฟฟ้า เขียนแทนความเข้มข้นด้วย xM เพราะขั้วไฟฟ้าคาโลเมลที่ทำขึ้นใช้หรือจำหน่ายในท้องตลาด มักใช้ในความเข้มข้นของ KCl ที่ต่างกัน 3 ระดับ คือ KCl 0.1 โมลาร์, 1 โมลาร์ และ 4.6 โมลาร์ เรียกเป็นขั้วไฟฟ้าคาโลเมล 0.1 โมลาร์ หรือ เดซีโมลาร์ (DCE), ขั้วไฟฟ้าคาโลเมล 1 M หรือโมลาร์ (MCE) และขั้วไฟฟ้าคาโลเมล อิมิตัว (SCE) ตามลำดับ

ปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ของขั้วไฟฟ้า เขียนได้ดังนี้



จากปฏิกิริยาครึ่งเซลล์เห็นได้ว่า ศักย์ขั้วไฟฟ้าคาโลเมลขึ้นกับความเข้มข้นของไอออนคลอไรด์ในสารละลาย ดังแสดงในตารางที่ 2.7 ศักย์ขั้วไฟฟ้าคาโลเมลที่ประกอบด้วย KCl 0.1 M มีค่ามากกว่า KCl ที่อิ่มตัวตามลำดับ สำหรับการใช้งานทั่วไปนิยมใช้ขั้วไฟฟ้าคาโลเมลอิ่มตัว (SCE) มากที่สุด เพราะการควบคุมให้สารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์อิ่มตัวตลอดเวลาการใช้งานสามารถทำได้ง่ายกว่าการควบคุมให้ความเข้มข้นอยู่ที่ 0.1 โมลาร์ หรือ 1 โมลาร์ แต่ในงานวิเคราะห์ที่ต้องการความถูกต้องแม่นยำสูง มักต้องเลือกใช้ DCE หรือ MCE มากกว่า เพราะค่าศักย์ไฟฟ้าไม่แปรตามอุณหภูมิมากเท่ากับ SCE ตารางที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ขั้วไฟฟ้าคาโลเมล [12]

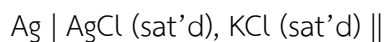
ตารางที่ 2.7 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดต่าง ๆ

ขั้วไฟฟ้า	แผนภาพครึ่งเซลล์	ศักย์ขั้วไฟฟ้า (โวลต์)	
		20°	24°
ไฮโดรเจนมาตรฐาน (SHE)	Pt H ₂ (g), H ⁺	0.000	0.0000
คาโลเมลอิ่มตัว (SCE)	Hg Hg ₂ Cl ₂ , KCl (sat'd)	0.248	0.244
คาโลเมล โมลาร์ (MCE)	Hg Hg ₂ Cl ₂ , KCl (1M)	0.282	0.280
คาโลเมล เดซิโมลาร์ (DCE)	Hg Hg ₂ Cl ₂ , KCl (0.1M)	0.334	0.334
เมอร์คิวรี-เมอร์คิวรัสซัลเฟต	Hg Hg ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ (sat'd)	-0.573	-0.577
ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์	Ag AgCl, KCl (sat'd)	0.204	0.199

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์

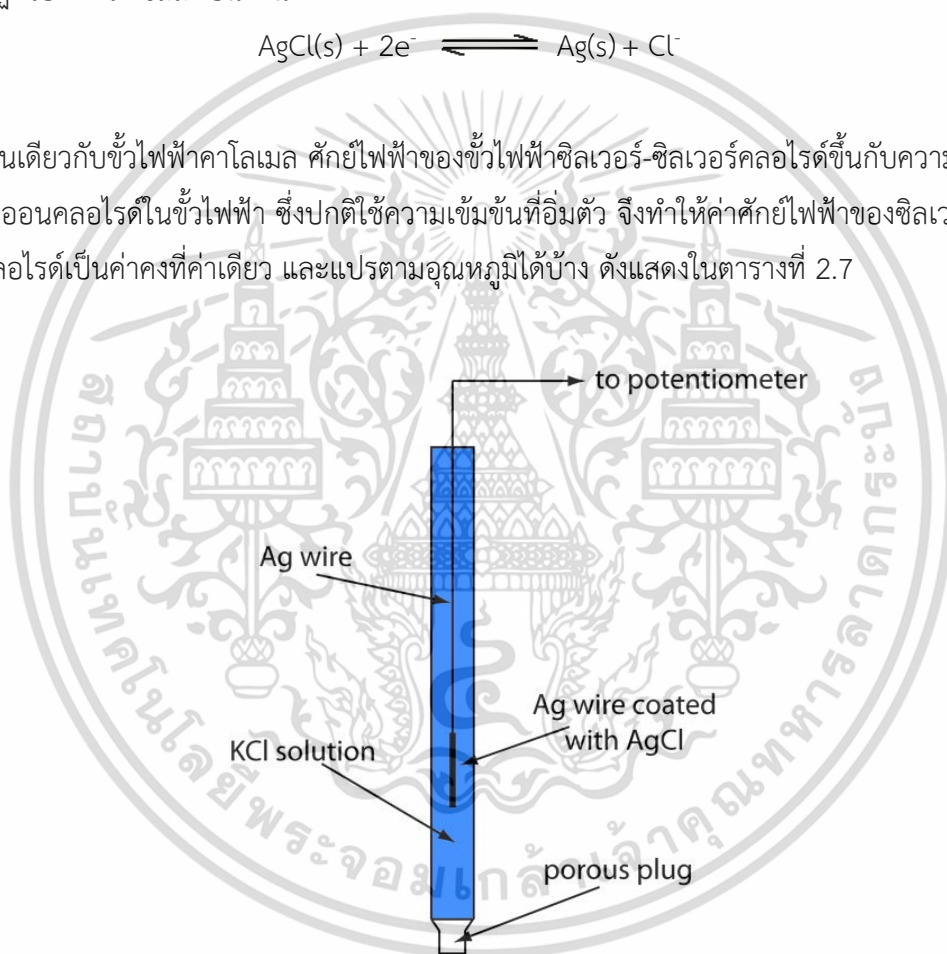
ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ ดังรูปที่ 2.8 เป็นหลอดแก้วที่มีลวดโลหะเงินจุ่มอยู่ในสารละลายที่อิ่มตัวของโพแทสเซียมคลอไรด์ และ 1-2 หยดของ 1 โมลาร์ ซิลเวอร์ไนเตรต ส่วนปลายของหลอดแก้วเป็นแผ่นรูพรุนในสภาพวุ่นของแข็ง กั้นส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์กับสารละลายตัวอย่างแผนภาพของขั้วไฟฟ้านี้เขียนได้ดังนี้



ปฏิกิริยาที่ครึ่งเซลล์ เป็นดังนี้



เช่นเดียวกับขั้วไฟฟ้าคาโลเมล ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ขึ้นกับความเข้มข้นของไอออนคลอไรด์ในขั้วไฟฟ้า ซึ่งปกติใช้ความเข้มข้นที่อิ่มตัว จึงทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นค่าคงที่ค่าเดียว และแปรตามอุณหภูมิได้บ้าง ดังแสดงในตารางที่ 2.7

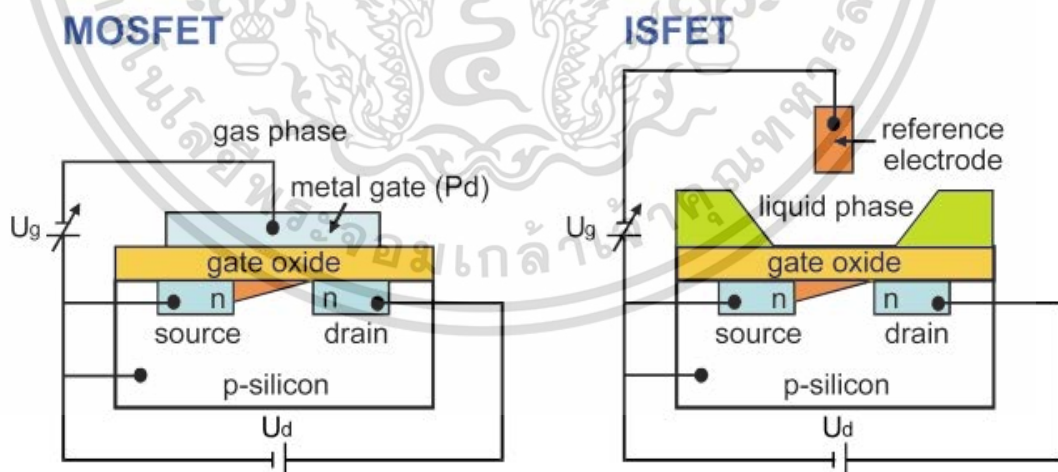


รูปที่ 2.8 ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์ – ซิลเวอร์คลอไรด์ [12]

2.4 ทรานซิสเตอร์สนามไฟฟ้าชนิดไวต่อไอออน (Ion-sensitive field-effect transistor; ISFET)

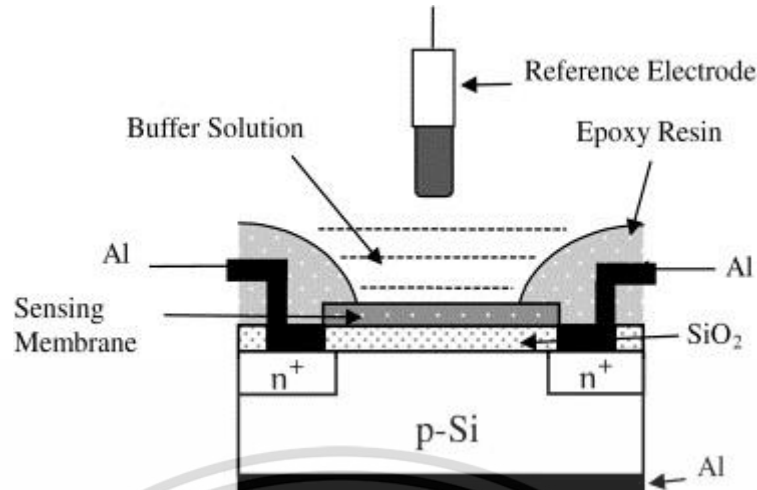
2.4.1 โครงสร้างของ ISFET

อุปกรณ์ ISFET เริ่มต้นศึกษาในปี ค.ศ. 1970 โดย Piet Bergveld [13] นำเสนอผลงานวิจัยการนำอุปกรณ์ MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) แสดงรูปเปรียบเทียบดังรูปที่ 2.9 มาลอกชั้นเกตโลหะออกเพื่อให้เกิดชั้นเกตออกไซด์ หรือชั้นฉนวนจะสัมผัสกับสารละลายโดยตรง และนำขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl ทำหน้าที่แทนขั้วเกตโลหะและช่วยลดสัญญาณรบกวน [14] โดยที่ชั้นเกตออกไซด์ทำหน้าที่เมมเบรนที่ไวต่อไอออน (Ion Sensing Membrane: ISM) แสดงโครงสร้างรูปที่ 2.10 ซึ่งเป็นส่วนสำคัญของ ISFET และมีการใช้โครงสร้างชั้นเกตฉนวนมากกว่าหนึ่งชั้น สำหรับชั้นฉนวนที่สัมผัสกับฐานรองซิลิคอน ชั้นเมมเบรนที่ไวต่อไอออนบนซิลิคอนไดออกไซด์ มีความสำคัญมากเนื่องจากเป็นชั้นป้องกันไม่ให้ไอออนทะลุผ่านเข้าไปยังรอยสัมผัสของซิลิคอนไดออกไซด์กับซิลิคอน เมื่อนำ ISFET วัดค่าความเป็นกรด-ด่าง หรือความเข้มข้นของปริมาณไฮโดรเจนไอออนในสารละลายนั้น ๆ พบว่าศักย์ไฟฟ้าบริเวณรอยต่อระหว่างชั้นฉนวนกับสารละลายเกิดการเปลี่ยนแปลง กล่าวคือสามารถแสดงถึงความสามารถในการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-ด่าง หรือปริมาณไอออนในสารละลาย ตัวอย่างของชั้นเมมเบรนที่ไวต่อไอออนที่เหนือชั้นซิลิคอนไดออกไซด์ เช่น ซิลิคอนไนไตรด์ (Si_3N_4) อะลูมินา (Al_2O_3) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และแทนทาลัมเพนทอกไซด์ (Ta_2O_5)



รูปที่ 2.9 แสดงภาพเปรียบเทียบระหว่างโครงสร้าง MOSFET และ ISFET [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

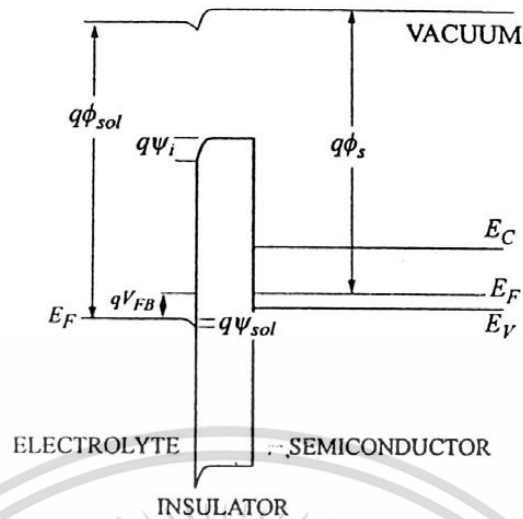


รูปที่ 2.10 แสดงภาพโครงสร้าง ISFET [16]

2.4.1 หลักการทำงานของ ISFET

หลักการทำงานของ ISFET สามารถอธิบายได้โดยการเปรียบเทียบกับอุปกรณ์ MOFET และอุปกรณ์ ISFET เกิดจากอุปกรณ์ MOFET ที่ถูกแยกเกตโลหะออกจากตัวอุปกรณ์เพื่อทำหน้าที่เป็นขั้วอ้างอิง แล้วนำไปจุ่มในสารละลาย โดยให้บริเวณชั้นฉนวนหรือเมมเบรนที่ไวต่อไอออนสัมผัสกับสารละลาย การทำงานของอุปกรณ์ทั้ง 2 ชนิดขณะที่อยู่ในช่วงไม่อิ่มตัว (non-saturated) ค่าของกระแส (I_{DS}) จะขึ้นอยู่กับเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในชั้นอินเวอร์ชัน (μ_n) ความจุไฟฟ้าของฉนวนและอัตราส่วนความกว้างต่อความยาวของช่องทางเดินของกระแส นอกจากนี้ยังขึ้นกับค่าแรงดันขีดเริ่ม (V_T) ซึ่งเป็นตัวแปรที่ขึ้นกับฟังก์ชันงานของวัสดุ (ϕ)

ค่าแรงดันขีดเริ่มสำหรับอุปกรณ์ MOSFET จะมีความคงที่ ส่งผลให้กระแส (I_{DS}) จะขึ้นกับแรงดันไฟฟ้าที่เกต (V_{GS}) เพียงอย่างเดียว เมื่อแรงดันไฟระหว่างเดรนกับซอส (V_{DS}) มีค่าคงที่ แต่ในสำหรับอุปกรณ์ ISFET ค่าแรงดันขีดเริ่มไม่ได้เป็นค่าตัวแปรที่คงที่ เปรียบเทียบได้จากศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิง, สารละลายและฉนวน [17-18] ซึ่งศักย์ไฟฟ้าบริเวณรอยต่อระหว่างชั้นฉนวนกับสารละลายจะเปลี่ยนแปลง เมื่อชั้นฉนวนสัมผัสกับสารละลายที่มีค่าความเป็นกรด-ด่างแตกต่างกัน ทำให้สามารถหาค่าการตอบสนองจากการพิจารณาค่าแรงดันขีดเริ่มได้ ดังนั้นระดับพลังงานต่างๆ สามารถอธิบายได้โดยอาศัยแผนภาพแถบพลังงานดังในรูปที่ 2.9 [19]



รูปที่ 2.11 ลักษณะแถบพลังงานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำ

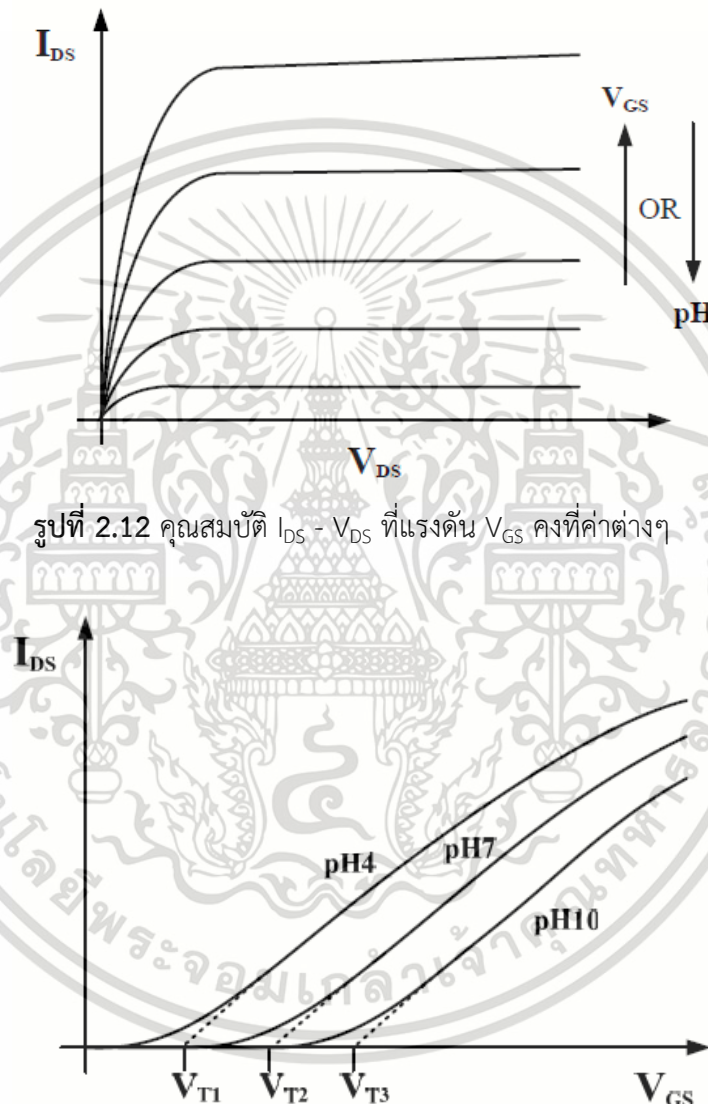
เมื่อพิจารณาลักษณะแถบพลังงานในรูปที่ 2.11 สามารถอธิบายความสัมพันธ์ของค่าแรงดันแถบเรียบของอุปกรณ์ ISFET ได้ดังสมการที่ (2.25) [20]

$$V_{FB(ISFET)} = (\phi_{sol} - \phi_s) + (\psi_i - \psi_{sol}) \quad (2.25)$$

- เมื่อ
- ϕ_{sol} คือ ฟังก์ชันงานของสารละลาย
 - ϕ_s คือ ฟังก์ชันงานของสารกึ่งตัวนำ
 - ψ_i คือ ศักย์ไฟฟ้าบริเวณรอยต่อชั้นฉนวนกับสารละลาย
 - ψ_{sol} คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ตกคร่อมด้านสารละลายแต่ละชนิด

นอกจากนี้ความเข้มข้นของปริมาณไฮโดรเจนไอออนไม่ส่งผลต่อศักย์ไฟฟ้าที่ตกคร่อมด้านสารละลายแต่ละชนิด แต่จะขึ้นอยู่กับศักย์ไฟฟ้าบริเวณรอยต่อชั้นฉนวนกับสารละลาย ผลของการที่ไอออนสัมผัสกับผิวหน้าของชั้นฉนวน ส่งผลให้กระแสเดรนของอุปกรณ์ ISFET เกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากค่าพารามิเตอร์ ψ_i ส่งผลให้แรงดัน V_{FB} และ V_T มีการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติกระแส-แรงดัน ($I_{DS} - V_{DS}$) ของอุปกรณ์ ISFET เมื่อแรงดันเกตหรือแรงดันที่ป้อนให้กับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมีค่าคงที่ค่าต่างๆ แสดงในภาพที่ 2.12 จะเห็นได้ว่า สามารถแสดงค่าของแรงดันขีดเริ่ม (V_T) ได้เนื่องจากแรงดันเกต

(V_{GS}) ที่ต่ำกว่าแรงดันขีดเริ่ม กระแสเดรนจะมีค่าประมาณศูนย์ และเมื่อแรงดันเกตสูงกว่าแรงดันขีดเริ่มทำให้มีกระแสเดรนค่าต่างๆ และกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสเดรนและแรงดันเกต ($I_{DS} - V_{DS}$) ในสารละลายค่า pH ต่างๆ แสดงดังในภาพที่ 2.13 ถึงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันขีดเริ่มกับค่า pH ทำให้สามารถวิเคราะห์ผลการตอบสนองต่อค่าความเป็นกรด-ด่างได้เนื่องจากแรงดันขีดเริ่มจะแปรผันกับค่า pH หรือค่าความเป็นกรด-ด่าง นั้นเอง



รูปที่ 2.13 คุณสมบัติ $I_{DS} - V_{GS}$ ในสารละลายตัวอย่างค่า pH 4, 7 และ 10 ที่ V_{DS} มีค่าคงที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.5.1 การตรวจวัดสารที่ต้องการวิเคราะห์อื่น ๆ โดยใช้ ISFET

Chaisriratanakul, W. และคณะ [21] ได้ดัดแปลงเยื่อเลือกผ่าน Si_3N_4 Polyvinyl chloride (PVC) บนพื้นผิวของ Ion selective field effect transistor (ISFET) ซึ่งการดัดแปลงนี้จะศึกษาโดยใช้ Silane 2 ชนิด ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกัน คือ หมูอะมิโน (NH_2) ศึกษาโดยใช้ 3-aminopropyltrimethoxysilane (ATPMS) และหมู่ไทออล (SH) ศึกษาโดยใช้ 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (TPMS) เพื่อเปรียบเทียบคุณลักษณะในการตรวจวัดไนเตรต โดยศึกษาโครงสร้างและคุณลักษณะของเซนเซอร์ ไนเตรตทั้ง 2 ชนิด จะใช้เทคนิคดังนี้ Ellipsometry, scanning electron microscope (SEM), infrared spectroscopy (FTIR), zeta potential และ electrochemical impedance spectroscopy (EIS) โดยหลังจากการปรับเปลี่ยนพื้นผิว พบว่า ความหนาของพื้นผิวศึกษาด้วยไซเลนในทั้งสองชนิดมีความสม่ำเสมอที่คล้ายคลึงกัน และพบว่าศักย์ซีต้าของ PVC ion-selective membrane อยู่ที่ 7.65 mV และเมื่อดัดแปลงพื้นผิว Si_3N_4 ด้วย MPTMS (หมู่ไทออล) อยู่ที่ -51.46 mV แสดงให้เห็นว่าหมู่ฟังก์ชันนี้สามารถยึดติดกับ PVC ion-selective membrane ได้ เนื่องจาก APTMS (หมูอะมิโน) ให้ EIS สูงกว่า MPTMS ดังนั้นเซนเซอร์ไนเตรตที่ดัดแปลงด้วย MPTMS จึงมีความไวสูงกว่าเซนเซอร์ที่มี APTMS โดยเซนเซอร์ที่ดัดแปลงนี้มีอายุการใช้งานนานถึง 3 เดือน

Saengdee, P. และคณะ [22] ได้ศึกษาการตรึง Lactate dehydrogenase (LDH) บนพื้นผิวที่ต่างกัน 3 ชนิด คือ Silicon dioxide (SiO_2), Silicon nitride (Si_3N_4) และ Titanium oxynitride (TiON) จะใช้ 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) เพื่อให้ได้หมูอะมิโนบนพื้นผิวแต่ละชนิด ซึ่งจะช่วยให้แต่ละพื้นผิว สามารถเกิดอันตรกิริยาโดยตรงกับ LDH ผ่านกระบวนการดูดซับทางกายภาพ นอกจากนี้ยังพบว่าสามารถตรึง LDH ด้วยกระบวนการทางเคมี หลังจากผสม Glutaraldehyde (GA) เพื่อให้ได้หมูแอลดีไฮด์บนพื้นผิวทำให้เกิดการสร้างพันธะเคมี APTES-GA โดยผู้วิจัยได้ทดสอบสมบัติความชอบน้ำ, องค์กรกอบพันธะเคมี และสัณฐานวิทยาของพื้นผิวที่ได้รับการปรับแต่งนี้ โดยใช้ Contact angle (CA), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy และ scanning electron microscopy (SEM) ตามลำดับ ซึ่งตัวแปรที่ใช้ในการประเมินประสิทธิภาพการปรับแต่ง ได้แก่ ปริมาณโปรตีนที่ถูกตรึงและ LDH activity พบว่าทั้ง APTES และ APTES-GA สามารถเชื่อมโยงโมเลกุล LDH กับพื้นผิวทั้ง 3 ชนิดได้ และพื้นผิวทั้ง 3 ชนิดที่ดัดแปลงด้วย APTES-GA ให้ประสิทธิภาพการตรึง LDH ได้ดีกว่าที่พื้นผิวดัดแปลงด้วย APTES อย่างเดียว ซึ่งเห็นได้ชัดเจนเมื่อศึกษาพื้นผิวของ SiO_2 นอกจากนี้ผู้วิจัยยังพบว่าพื้นผิว SiO_2 มีปริมาณ LDH ที่ถูกตรึงสูงสุด ไม่ว่าจะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดัดแปลงโดยใช้ APTES หรือ APTES-GA ก็ตามแต่อย่างไรก็ดี พื้นผิว TiON และ Si₃N₄ ก็ยังใช้เป็นวัสดุทางเลือกในการเตรียม Ion-sensitive field-effect transistor based biosensors ได้แต่อาจมีประสิทธิภาพไม่ดีเทียบเท่ากับเมื่อตรึงบนพื้นผิว SiO₂

Saengdee, P. และคณะ [23] ได้พัฒนา Immunosensor โดยใช้ Silicon nitride Ion Sensitive Field Effect Transistor (ISFET) สำหรับตรวจวัดทางไฟฟ้า สำหรับหาปริมาณ Antigen 85 complex B (Ag85B) โดยการดัดแปลงเยื่อเลือกผ่านของ ISFET ด้วย 3-aminopropyl-triethoxysilane (APTES) และ Glutaraldehyde (GA) เพื่อใช้ตรึง Monoclonal antibody (anti-Ag85B antibody) ซึ่งมีความจำเพาะเจาะจงกับ Ag85B protein พบว่าความเข้มข้นของ Anti-Ag85B antibody ที่เหมาะสมคือ 100 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร เนื่องจากสามารถเกิดอันตรกิริยากับโปรตีนได้ดีที่สุด และมีสัญญาณพื้นหลังที่ต่ำที่สุด เมื่อ Recombinant Ag85B antigen และ Anti-Ag85B antibody จับกันบนพื้นผิวของ ISFET จะทำให้ค่า Gate potential เปลี่ยนแปลงไปอย่างเห็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของ recombinant Ag85B protein ในช่วง 0.12 ถึง 1 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร โดยไม่มีตัวรบกวนจาก Irrelevant antibody และ Recombinant protein อื่นๆ และพบว่ามีความเที่ยงและความแม่นยำของวิธี เป็น 9.73–10.99 % และ 95.29 % ตามลำดับ นอกจากนี้ Immunosensor ที่ประดิษฐ์ขึ้นในงานวิจัยนี้ลดระยะเวลา สำหรับการวินิจฉัยวัณโรคได้ เมื่อเทียบกับวิธีดั้งเดิม (Standard culture) และยิ่งกว่านั้นอุปกรณ์นี้ยังสามารถติดตามการเจริญเติบโตของ *Mycobacterium tuberculosis* ใน mycobacterial culture ได้อีกด้วย

2.5.2 การตรวจวัดปรอทโดยใช้ ISFET

Starodub, N. F. และคณะ [24] มีการพัฒนาเซนเซอร์แบบไอออนเซมิคอนดักเตอร์ต่าง ๆ ที่ใช้ Ion sensitive field effect transistor (ISFET) สำหรับการตรวจจับไอออนของโลหะหนัก พบว่าเซนเซอร์ยูรีเอสมีความไวต่อไอออนมากกว่าเซนเซอร์โคลีนเอสเทอร์เอส (ChEs) แต่ ChEs มีความเสถียรการตรึงอยู่ในเมมเบรนของเซนเซอร์มากกว่ายูรีเอส พบว่าความไวของเซนเซอร์ยูรีเอสต่อโลหะไอออนของโลหะหนัก ได้ดังนี้ $Hg^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+}$ มีขีดจำกัดในการตรวจวัดขึ้นอยู่กับโลหะไอออนที่จะทำการวิเคราะห์ อยู่ในช่วง 10^{-4} ถึง 10^{-6} โมลต่อลิตร แต่ในทางปฏิบัติทั้งไอออนของโลหะหนักและสารกำจัดศัตรูพืชที่มีฟอสฟอรัสจะอยู่ในตัวอย่าง จำเป็นต้องใช้รวมระบบเซนเซอร์ยูรีเอสและ ChEs โดยการใช้เยื่อหุ้มไอออนที่เปลี่ยนได้ง่ายจาก alginate gel หรือไนโตรเซลลูโลส ซึ่งจะเหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ห้ำ พบว่าค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการตอบสนองของเซนเซอร์สำหรับสร้างเมมเบรนแบบต่างกันไม่เกิน 10 % เพื่อเป็นป้องกันการตอบสนองที่ไม่เฉพาะเจาะจง (เป็นผลมาจากอิทธิพลของสารละลายและการยับยั้งการทำงานของเอ็นไซม์จากน้ำเลี้ยงพืช) ตัวอย่างจำเป็นต้อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เจือจาง 2 - 40 เท่า โดยสารละลายบัฟเฟอร์ความเข้มข้น 5 มิลลิโมลต่อลิตร ที่ประกอบด้วยโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 140 มิลลิโมลต่อลิตร

Bakhtiarzadeh, F. และคณะ [25] รายงานการศึกษาเกี่ยวกับการประดิษฐ์, คุณลักษณะเฉพาะและการใช้อิเล็กโทรดของเมมเบรน poly(Hg(II)-4-vinyl pyridine) ที่ต่างกัน ซึ่งอิเล็กโทรดมีพลาสติกไซเซอร์เป็น tris(2-ethyl hexyl) phosphate พบว่ามีการตอบสนองของ Nernstian โดยมีความชัน 30 ± 1 mV/ decade ในช่วงความเข้มข้นของไอออนปรอทที่ 10^{-7} ถึง 10^{-2} โมลาร์ และในสารละลาย pH 3 - 4 . มีการตอบสนองที่น้อยกว่า 25 วินาที อายุการใช้งานมากกว่า 120 วัน และขีดจำกัดของการตรวจวัดอยู่ที่ 0.5×10^{-7} โมลาร์ ซึ่งไม่มีการรบกวนจากไอออนบวกอื่นๆ ยกเว้นเงิน(I) ที่ความเข้มข้นของปรอทไอออนน้อยกว่า 10^{-4} โมลาร์ การวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำแสดงให้เห็นว่าอิเล็กโทรดที่เสนอนั้นเข้ากันได้กับวิธีมาตรฐานที่มีสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ($R^2 = 0.9998$) และอิเล็กโทรดยังเหมาะเป็นอิเล็กโทรดตัวบ่งชี้ในการไทเทรตแบบโพเทนชิโอเมตริกของไอออนปรอทด้วยไอโอไดด์

Asadnia, M. และคณะ [26] นำเสนอการใช้พอลิเมอร์ในการตรวจจับไอออนของโลหะโดยใช้เซนเซอร์แบบ AlGaIn/GaN transistor ซึ่งเป็นเซนเซอร์ที่ใช้โครงสร้าง AlGaIn/GaN transistor แบบเคลื่อนที่ด้วยอิเล็กตรอนสูง โดยใช้ polyvinyl chloride (PVC) เป็นเมมเบรนที่มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออน เซนเซอร์นี้มีตอบสนองที่รวดเร็วและเสถียรเมื่อนำมาใช้กับสารละลายที่มีความเข้มข้นไอออนปรอทที่แตกต่างกัน ที่ pH 2.8 ในสารละลายบัฟเฟอร์ KNO_3 ความเข้มข้น 10^{-2} โมลาร์ ได้ขีดจำกัดในการตรวจวัดต่ำกว่า 10^{-8} โมลาร์ และมีช่วงความเป็นเส้นตรงระหว่าง 10^{-8} ถึง 10^{-4} โมลาร์ สำหรับอุปกรณ์ AlGaIn/GaN HEMT ที่มีฟังก์ชันโมโนเลเยอร์ที่มีกรดไทโกลโคลิก จะได้ขีดจำกัดในการตรวจวัดเป็น 10^{-7} โมลาร์ และ 10^{-6} โมลาร์ เมื่อใช้สารละลายบัฟเฟอร์ ความเข้มข้นของ 10^{-2} โมลาร์ ของ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ และ 10^{-2} โมลาร์ ของ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ตามลำดับ นอกจากนี้ยังอาศัยการวัด X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) เพื่อยืนยันว่าเมมเบรนสามารถนำไปใช้ย้อนกลับได้หลังจากสัมผัสกับสารละลายไอออนปรอท และล้างด้วยน้ำที่ปราศจากไอออนโดยเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นจัดเป็นอุปกรณ์ที่พกพาง่าย ทนทาน และมีความไวสูงต่อไอออนปรอท

Sayyah, S.M. และคณะ [27] ได้พัฒนาเซนเซอร์ของอิเล็กโทรดแพลทินัมเคลือบฟิล์มพอลิเมอร์ m-toluidine ใช้วิธีอิเล็กโตรโพลิเมอร์ไรเซชันด้วยเทคนิค cyclic voltammetry สำหรับการตรวจจับไอออนปรอท ในสารละลายที่เป็นน้ำ มีการศึกษาความหนาของฟิล์มพอลิเมอร์, pH ของสารละลายไอออนปรอทต่อการตอบสนองของเซนเซอร์ และความสามารถในการคัดเลือกไอออนของเซนเซอร์ m-toluidine พบว่าความหนาที่เหมาะสมที่สุดของฟิล์มพอลิเมอร์จากทำ cyclic

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

voltammetry เป็นจำนวนสิบรอบ และฟิล์มนี้มีความชันต่อการตอบสนองของ Nernstian ที่ 29.19 mV/decade โดยมีขีดจำกัดในการตรวจวัดที่ 3.54×10^{-5} โมลาร์ ที่ 293 เคลวิน โดยวิธีโพเทนชิโอเมตริกอย่างง่าย นอกจากนี้ยังมีความไวในการวิเคราะห์ที่ 4×10^{-7} AM⁻¹ โดยมีขีดจำกัดในการตรวจวัดที่ 1.33×10^{-7} โมลาร์ โดยวิธี cyclic voltammetry ยิ่งกว่านั้น เซนเซอร์ยังจำเพาะต่อไอออนปรอท เมื่อมีไอออนอื่นๆ เช่น Na⁺, K⁺, Mg²⁺ > Ca²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ และ Pb²⁺ และการตอบสนองที่เสถียรที่สุดของเซนเซอร์ต่อไอออนปรอทในสารละลาย pH อยู่ในช่วง 4 ถึง 6.4 มีอายุการใช้งานประมาณ 11 สัปดาห์ และยังมีการใช้เซนเซอร์นี้ในการตรวจวัดตัวอย่างธรรมชาติสี่ตัวอย่างคือ น้ำประปา, น้ำบาดาล, น้ำกลั่น และตัวอย่างของเสียที่มีไอออนปรอทเจือปน

Sukesan, R. และคณะ [28] ได้นำ Mercury ion selective membrane (Hg-ISM) ไปเคลือบอยู่บน Extended Gate ของ Field effect transistors (FET) ทำการตรวจสอบอย่างเป็นระบบโดย Modulating sensor design และ Bias voltage พบว่าได้ความไวในการวิเคราะห์ที่เพิ่มขึ้นสูงนี้เมื่อเปรียบเทียบกับ Ion-selective electrode (ISE) (10^{-7} โมลาร์) จนทำให้ขีดจำกัดในการตรวจวัดลดลงเป็น 10^{-13} โมลาร์ ของความเข้มข้นของไอออนปรอท โดยไม่คำนึงถึง pH ของสารละลาย และขีดจำกัดในการตรวจวัดยังต่ำกว่าของวิธี Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) ซึ่งมีขีดจำกัดในการตรวจวัดอยู่ที่ 10^{-11} โมลาร์ โดยความไวในการวิเคราะห์และขีดจำกัดในการตรวจวัด ไม่มีการเปลี่ยนแปลงภายใต้ไอออนรบกวนที่มีความเข้มข้นสูง เซนเซอร์นี้จึงเป็นตัวเลือกในการตรวจสอบคุณภาพน้ำที่เป็นมิตรต่อผู้บริโภคและประหยัดสำหรับบ้าน, สำนักงาน และอุตสาหกรรม

2.5.3 การตรวจวัดปรอทโดยใช้เทคนิคทางไฟฟ้าเคมีต่าง ๆ

Katseli, V. และคณะ [29] ประดิษฐ์กล่องอุปกรณ์ขนาดเล็ก ด้วยกระบวนการพิมพ์ขึ้นตอนเดียว ด้วยเครื่อง Dual-extruder 3D printer โดยใช้อุปกรณ์ซึ่งประกอบด้วยภาชนะขนาดเล็กพิมพ์โดยใช้เส้นใย Polylactic acid (PLA) เป็นวัสดุในการพิมพ์ภายในกล่องอุปกรณ์ขนาดเล็กนี้จะบรรจุขั้วไฟฟ้า 3 ชนิด ซึ่งพิมพ์มาจากเส้นใย Carbon-loaded PLA ที่นำไฟฟ้าได้ ขั้วไฟฟ้าใช้งานได้รับการปรับแต่งพื้นผิวด้วยฟิล์มทองบาง ที่ชุบด้วยไฟฟ้า ได้มีการศึกษารูปแบบของการยึดเกาะของทองบนผิวหน้าขั้วทำงานด้วยเทคนิค Linear sweep voltammetry และ Optical microscopy ผู้วิจัยได้นำขั้วไฟฟ้านี้ไปประยุกต์หาปริมาณไอออนปรอท ด้วยเทคนิค Anodic stripping voltammetry ตลอดจนสภาวะทางเคมี และ พบว่ามีขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดคือ 0.52 ไมโครกรัมต่อลิตร ความสามารถในการวิเคราะห์ซ้ำของขั้ว 1 ชิ้น (วัด 8 ครั้ง ความเข้มข้นของปรอท (II) เท่ากับ 20 ไมโครกรัมต่อลิตร) คือ 3.9 % และ ความสามารถในการวิเคราะห์ซ้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระหว่างเซนเซอร์ (แต่ละชิ้นวัด 5 ครั้ง ด้วยความเข้มข้นของปรอท (II) เท่ากับ 20 ไมโครกรัมต่อลิตร) คือ 8.9 % อุปกรณ์ที่พัฒนาขึ้นนี้ได้สามารถนำมาใช้งานประสบผลสำเร็จในการวัดตรวจวัดหาปริมาณปรอท (II) ในตัวอย่างน้ำดื่มและน้ำมันดับปลา

Moutcine, A. [30] และคณะ ได้พัฒนาขั้วไฟฟ้า Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) – Carbon paste electrode (CPE) หรือ EDTA-CPE โดยนำ EDTA มาผสมรวมกับ CPE แล้วใช้เป็นขั้วใช้งานสำหรับหาปริมาณปรอทไอออน โดยใช้เทคนิค Square wave voltammetry และใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 5×10^{-5} โมลาร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ตัวช่วย ซึ่งจะได้ช่วงความเป็นเส้นตรงที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 5 ถึง 35×10^{-4} โมลาร์ เมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นเป็นเวลา 5 นาที พบว่าขีดจำกัดในการตรวจวัดและในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ เป็น 16.6×10^{-9} และ 9.6×10^{-9} โมลาร์ ตามลำดับ วิธีการพัฒนาขั้วนี้เป็นวิธีที่ง่ายและยังให้ความไวในการวิเคราะห์กับความเสถียรที่สูง เหมาะสำหรับการตรวจวัดหาไอออนปรอทความเข้มข้นต่ำ ๆ ได้

Somé, I.T. และคณะ [31] ได้พัฒนาขั้วไฟฟ้า Screen printed carbon-based electrode (SPCE) ที่ปรับแต่งด้วยทอง แบบใช้แล้วทิ้ง สำหรับหาปริมาณไอออนปรอท โดยใช้เทคนิค Anodic stripping voltammetry พบว่ามีช่วงความเป็นเส้นตรงที่ความเข้มข้น 1 ถึง 100 ไมโครกรัมต่อลิตร มีความแม่นยำที่ดี และขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดเป็นตามมาตรฐานของ WHO ผู้วิจัยได้นำขั้วไฟฟ้านี้ไปประยุกต์ใช้กับตัวอย่างน้ำใต้ดิน ทำให้สามารถทราบปริมาณปรอทที่มีค่าสูงกว่าค่ามาตรฐานที่ WHO กำหนดไว้ จากพื้นที่ทำเหมืองทองคำทางตอนเหนือของประเทศบูร์กินาฟาโซ ซึ่งได้เปรียบเทียบผลวิเคราะห์กับวิธี ICP/MS

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี

ชื่อสารเคมี	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์	ประเทศผู้ผลิต
อนุพันธ์ฟลูออเรสเซ็นชนิดใหม่ (New fluorescein derivative, NFD)	$C_{27}H_{16}N_2O_7$	N/A	N/A
เมอร์คิวรี (II) คลอไรด์ (Mercury (II) Chloride)	$HgCl_2$	99 %	New Zealand
กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid)	HCl	37.0 - 38.0 %	USA
เมทานอล (Methanol)	CH_3OH	99.9 %	France
3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS)	$C_6H_{16}O_3SSi$	85 %	Belgium
โพลีไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl chloride, PVC)	$(C_2H_3Cl)_n$	-	Switzerland
เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, THF)	C_4H_8O	99.9 %	France
2-Nitrophenyl octyl ether (NPOE)	$C_{14}H_{21}NO_3$	99.0 %	Switzerland

หมายเหตุ N/A : สั่งเคราะห์เองในงานวิจัยนี้

3.1.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือตรวจวัด

1. ขวดวัดปริมาตร
2. ปีกเกอร์
3. ไมโครปิเปต
4. หลอดหยด
5. หลอดทดลอง
6. กระบอกตวง

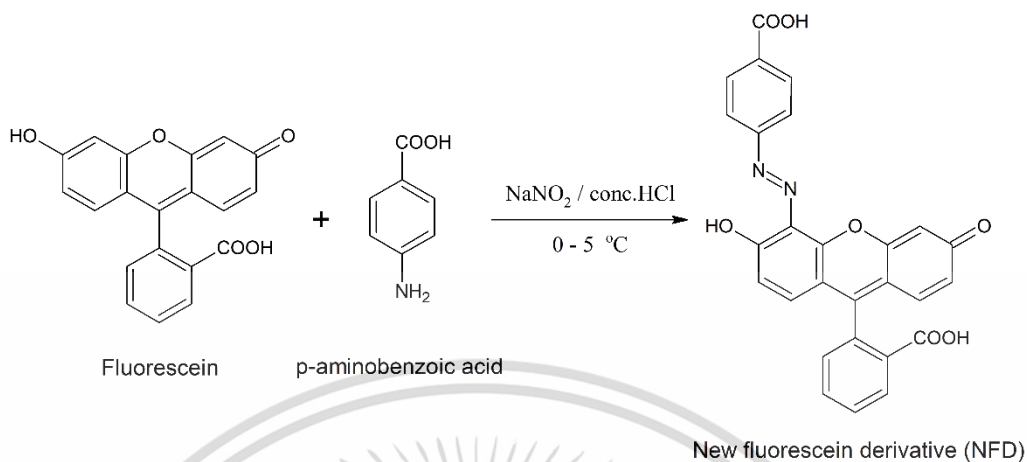
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7. นาฬิกาจับเวลา
8. แผ่นปั่นกวนแม่เหล็ก
9. เครื่องล้างความถี่สูง ,BIOBASE UC-60A
10. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Ag/AgCl) (ประดิษฐ์ขึ้นในงานวิจัยนี้)
11. ขั้วใช้งาน (Hg (II)-ISFET) (ประดิษฐ์ขึ้นในงานวิจัยนี้)
12. เครื่องวัดค่าศักย์ไฟฟ้า U1233A Handheld Digital Multimeter, 3½ Digit
13. กล้องวงจร สำหรับจ่ายกระแสไฟฟ้า (ประดิษฐ์ขึ้นในงานวิจัยนี้)
14. คอมพิวเตอร์ที่ติดตั้งโปรแกรม Agilent GUI Data Logger
15. เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง - Ohaus Model: PA214
16. เครื่อง UV-visible spectrometer, Hitachi U-2900
17. เครื่อง Spectrofluorometer, Jasco FP-8000
18. เครื่อง Electrochemical analyzer model, CH Instruments CHI660E
19. เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC), METTLER TOLEDO DSC 3+
20. เครื่องทำน้ำปราศจากไอออน (DI water) Zeneer up 9000

3.2 การเตรียมสารเคมี

3.2.1 วิธีสังเคราะห์ NFD

นำพาราอะมิโนเบนโซอิกแอซิด 2.0 กรัม (14.58 มิลลิโมล) มาละลายด้วยเมทานอลบริสุทธิ์ต่อน้ำในอัตราส่วน 2.0 ต่อ 4.0 มิลลิลิตร จากนั้นค่อย ๆ เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นปริมาตร 4 มิลลิลิตร โดยทำการทดลองในอ่างน้ำแข็งที่อุณหภูมิต่ำกว่า 5 องศาเซลเซียส และเติมโซเดียมไนไตรท์ 3.0 กรัม (43.48 มิลลิโมล) ที่ละลายในน้ำเย็น 1.00 มิลลิลิตร จากนั้นนำละลายที่ได้มาปั่นกวนเป็นเวลา 10 – 15 นาที ที่อุณหภูมิห้อง แล้วค่อย ๆ เติมฟลูออเรสเซิน 0.8942 กรัม (0.691 มิลลิโมล) ที่ละลายในโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 20 ปริมาตร 5 มิลลิลิตร และปั่นกวนต่อเป็นเวลา 30 นาที จะได้สารละลายเป็นสีเหลือง หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปประเหยเอาตัวทำละลายออก จะได้เป็นผงสีส้มถึงสีแดงอิฐ ปฏิกริยาเคมีแสดงการสังเคราะห์เป็นดังรูปที่ 3.2.1



รูปที่ 3.1 แสดงวิธีการสังเคราะห์ NFD

* ได้รับความอนุเคราะห์ในการสังเคราะห์จากความร่วมมืองานวิจัย โดย ผศ.ดร. ภาณุมาศ ทองอยู่ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

3.2.2 วิธีการเตรียมสารละลาย NFD

เตรียมสารละลาย NFD ความเข้มข้น 2.0 กรัมต่อลิตร โดยชั่ง NFD น้ำหนัก 40 มิลลิกรัม แล้วละลายและปรับปริมาตรด้วยเมทานอลบริสุทธิ์ ในขวดวัดปริมาตร 25.00 มิลลิลิตร จะได้สารละลาย NFD ความเข้มข้น 2.0 กรัมต่อลิตร

3.2.3 การเตรียมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) สำหรับการสร้างกราฟมาตรฐาน

1. เตรียมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 10 กรัมต่อลิตร (Stock solution) โดยชั่งเมอร์คิวริกคลอไรด์ น้ำหนัก 1.3541 กรัม แล้วละลายและปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน ในขวดวัดปริมาตรเป็น 100.00 มิลลิลิตร จะได้สารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 10 กรัมต่อลิตร

2. เตรียมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 500 และ 1,000 ppm โดยปิเปตจากสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 10 กรัมต่อลิตร ที่เตรียมจากข้อที่ 1. มาปริมาตร 5 และ 10 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตร 100.00 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน จะได้สารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 500 และ 1,000 ppm ตามลำดับ

3. เตรียมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1 – 100 ppm โดยปิเปตจากสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1,000 ppm ที่เตรียมจากข้อที่ 2. ปริมาตร ตามตารางที่ 3.1 ใส่ขวดวัดปริมาตร 100.00 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน

ตารางที่ 3.1 แสดงการเตรียมสารละลายมาตรฐานปรอท (II)

ปริมาตรที่ปิเปต (มิลลิลิตร)	ความเข้มข้นสุดท้ายในขวดวัดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร (ppm)
0.1	1
0.7	7
1	10
2	20
5	50
10	100

3.2.4 การเตรียมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) และไอออนอื่นๆ สำหรับการศึกษาค่าจำเพาะเจาะจง (Selectivity) ของขั้วไฟฟ้า

1. เตรียมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 50 ppm (2.5×10^{-4} โมลาร์) โดยปิเปตจากสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1,000 ppm มาปริมาตร 5 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตร 100.00 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน จะได้สารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 50 ppm (2.5×10^{-4} โมลาร์)

2. เตรียมสารละลายมาตรฐานไอออนอื่นๆ โดยให้มีค่าความเข้มข้นเท่ากับสารละลายมาตรฐานปรอท (II) คือ 2.5×10^{-4} โมลาร์ จาก Stock solution ความเข้มข้น 1,000 ppm ตามตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 แสดงการเตรียมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) และไอออนอื่นๆ ความเข้มข้น 2.5×10^{-4} โมลาร์

ขวดที่	ไอออนอื่นๆ	น้ำหนักที่ชั่ง (กรัม) (Stock solution)	ปริมาตรที่ปิเปตจากstock solution (ไมโครลิตร)	Stock solution 1,000 ppm	ความเข้มข้นสุดท้ายในขวดวัดปริมาตรขนาด 25.00 มิลลิลิตร (โมลาร์)
1	Fe (III)	-	0.348	ละลายและปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน เป็น 25.00 มิลลิลิตร	2.5×10^{-4}
2	Pb (II)	77.80	0.663		
3	Cd (II)	68.60	0.700		
4	Ni (II)	123.87	0.366		
5	Ba (II)	41.19	0.856		
6	Na (I)	63.55	0.143		

3.2.5 การเตรียมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) สำหรับการวิเคราะห์ด้วย ICP-OES

1. เตรียมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 10 ppm โดยปิเปตจากสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1,000 ppm มาปริมาตร 250 ไมโครลิตร ลงในขวดวัดปริมาตร 25.00 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้นร้อยละ 3% โดยปริมาตร จะได้สารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 10 ppm

2. เตรียมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 0.3, 0.2, 0.1, 0.05 และ 0.025 ppm สำหรับสร้างกราฟมาตรฐาน โดยปิเปตจากสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 10 ppm (ดังข้อ 1.) มาปริมาตร 1.5, 1, 0.5, 0.25 และ 0.125 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตร 50.00 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้นร้อยละ 3% โดยปริมาตร จะได้สารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 0.3, 0.2, 0.1, 0.05 และ 0.025 ppm ตามลำดับ

3.2.6 การเตรียมสารละลายตัวอย่าง

3.2.6.1 ตัวอย่างน้ำ

ตัวอย่างน้ำที่ใช้การวิเคราะห์หาปรอทคือ น้ำคลอง ซึ่งเก็บมาจากลำคลองข้างศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (TMEC)

3.2.6.1.1 เตรียมตัวอย่างน้ำที่มีความเข้มข้นปรอท (II) ที่ 10 ppm (5.00×10^{-5} โมลาร์)

ตัวอย่างน้ำถูกกรองด้วยกระดาษกรอง Whatman™ เบอร์ 1 จากนั้นเจือจาง 50 เท่า โดยปิเปตสารละลายตัวอย่างที่กรองแล้ว มา 5 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตร 250 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน ต่อมาปิเปตสารละลายมาตรฐานปรอทความเข้มข้น 10,000 ppm ปริมาตร 100 ไมโครลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตร 100 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยตัวอย่างที่มีการเจือจางแล้ว 50 เท่า จะได้ตัวอย่างน้ำที่มีความเข้มข้นของปรอท (II) ที่ 10 ppm (5.00×10^{-5} โมลาร์)

3.2.6.2 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง

ตัวอย่างผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณปรอท 2 ตัวอย่าง ได้แก่ Soothing gel (เจลบำรุงผิวหน้า) และ Face serum (เซรั่มบำรุงผิวหน้า) ซึ่งมีจำหน่ายทั่วไปตามร้านสะดวกซื้อ

3.2.6.2.1 เตรียมตัวอย่างเครื่องสำอางที่มีความเข้มข้นปรอท (II) ที่ 1.5 ppm (7.50×10^{-6} โมลาร์)

ซึ่งตัวอย่างเครื่องสำอาง น้ำหนัก 0.1 กรัม จากนั้นเติมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1,000 ppm ปริมาตร 1.875 มิลลิลิตร กับน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 23.125 มิลลิลิตร และนำไปปั่นกวนเป็นเวลา 15 นาที ต่อจากนั้นปิเปตสารละลายที่ได้ มา 5 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตร 250 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน จะได้ตัวอย่างเครื่องสำอางที่มีความเข้มข้นของปรอท (II) ที่ 1.5 ppm (7.50×10^{-6} โมลาร์)

3.2.6.2.2 เตรียมตัวอย่างเครื่องสำอางที่มีความเข้มข้นปรอท (II) ที่ 5 ppm (2.50×10^{-5} โมลาร์)

ซึ่งตัวอย่างเครื่องสำอาง น้ำหนัก 0.1 กรัม และทำการปิเปต 6.25 มิลลิลิตร ของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1,000 ppm กับ 18.75 มิลลิลิตร ของน้ำปราศจากไอออน ลงไปในตัวอย่าง แล้วนำสารละลายตัวอย่างไปปั่นกวนเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นปิเปตสารละลายที่ได้ปริมาตร 5 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตร 250 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำ

ปราศจากไอออน จะได้ด้วยตัวอย่างเครื่องสำอางที่มีความเข้มข้นของปรอท (II) ที่ 5 ppm (2.50×10^{-5} โมลาร์)

3.2.6.2.3 เตรียมตัวอย่างเครื่องสำอางสำหรับตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP-OES

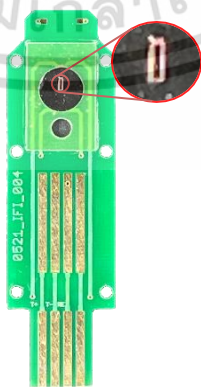
ตัวอย่างเครื่องสำอางเตรียมเหมือนหัวข้อที่ 3.2.6.2.1 และ 3.2.6.2.2 โดยเปลี่ยนจากน้ำปราศจากไอออน เป็น 3% โดยปริมาตรของกรดไฮโดรคลอริกทั้งหมด จะได้ด้วยตัวอย่างเครื่องสำอางที่มีความเข้มข้นปรอท (II) ที่ 1.5 ppm (7.50×10^{-6} โมลาร์) และ 5 ppm (2.50×10^{-5} โมลาร์) ใน 3% โดยปริมาตรของกรดไฮโดรคลอริก ตามลำดับ จากนั้นนำมาเจือจาง 20 เท่า โดยเปิดตัวอย่างเครื่องสำอาง มาปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตร 50 มิลลิลิตรและปรับปริมาตรด้วย 3% โดยปริมาตรของกรดไฮโดรคลอริก จะได้ด้วยตัวอย่างเครื่องสำอางที่มีการเจือจาง 20 เท่า

3.3. การเตรียมขั้ว ISFET สำหรับตรวจวัดปรอท (Hg (II)-ISFET) [19]

การเตรียมขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตรวจวัดปรอทประกอบด้วยขั้นตอน ดังต่อไปนี้

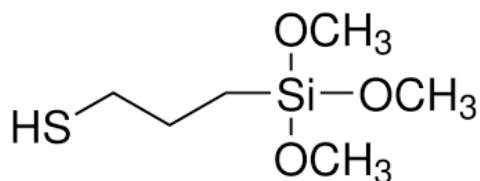
1. การปรับปรุงพื้นผิวขั้วไฟฟ้า ISFET

เริ่มจากทำความสะอาดพื้นผิวของหน้าขั้ว ISFET แสดงดังรูปที่ 3.2 ด้วยเมทานอลบริสุทธิ์ แล้วจึงทำความสะอาดด้วยสารละลายที่ประกอบด้วย กรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 2 โมลาร์ และเมทานอลบริสุทธิ์ ในอัตราส่วน 1:1 ในเครื่องล้างความถี่สูง เป็นเวลา 20 นาที และล้างด้วยเมทานอลบริสุทธิ์อีกครั้ง จากนั้นหยด 10 % โดยปริมาตรต่อปริมาตร ของ 3-Mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS) ดังแสดงโครงสร้างในรูปที่ 3.3 ในเมทานอลบริสุทธิ์ ปริมาตร 20 ไมโครลิตร ลงบนหน้าขั้ว ISFET และเมื่อแห้งจะเกิดกระบวนการโซลาไนเซชันเกิดขึ้น



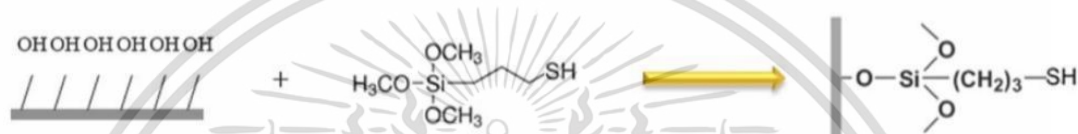
รูปที่ 3.2 แสดงขั้วไฟฟ้า ISFET (รูปขยาย แสดงบริเวณหน้าขั้ว ISFET)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

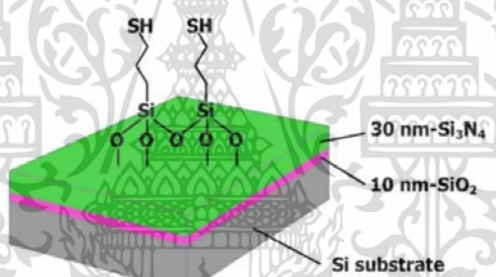


รูปที่ 3.3 โครงสร้าง 3-mercaptopropyl trimethoxy silane (MPTMS)

กระบวนการปรับปรุงพื้นผิวขั้วไฟฟ้าและลักษณะทางกายภาพของโครงสร้างฟิล์มหลายชั้น (Multi-layer film) แสดงดังรูปที่ 3.4 และ 3.5 ตามลำดับ



รูปที่ 3.4 กระบวนการปรับปรุงพื้นผิวขั้วไฟฟ้า



รูปที่ 3.5 กลไกแสดงการเกิดการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง MPTMS และ Si_3N_4

2. การเตรียมสารละลายเมมเบรนที่มีความจำเพาะต่อไอออนปรอท (II)

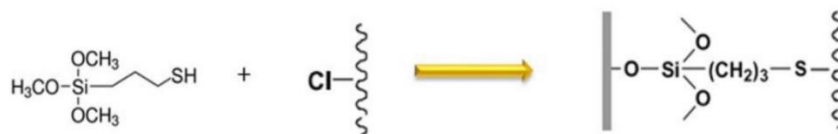
สารละลายที่เตรียมเพื่อตรึงเมมเบรนเตรียมได้โดยชั่ง PVC น้ำหนัก 25 มิลลิกรัม ใน THF ปริมาตร 250 ไมโครลิตร เขย่าจนละลายหมดจากนั้นเติม 2-Nitrophenyl octyl ether (NPOE) น้ำหนัก 75 มิลลิกรัม และเติม 2.0 กรัมต่อลิตรของ NFD ละลายในเมทานอลบริสุทธิ์ ปริมาตร 200 ไมโครลิตร และเขย่าให้สารผสมกัน

3. การตรึงเมมเบรนสำหรับตรวจวัดปรอท (II)

การเตรียมเมมเบรนสำหรับตรวจวัดปรอท (II) โดยการเติมสารที่เตรียมจากข้อ 2. ปริมาตร 20 ไมโครลิตร บนหน้าขั้ว ISFET ปรับปรุงพื้นผิวแล้วที่เตรียมไว้ในหัวข้อ 1 จะเกิดการทำให้ปฏิกิริยา ดังกลไกที่แสดงใน รูปที่ 3.6 และทิ้งไว้ข้ามคืนที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นขั้วไฟฟ้า ISFET

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตรวจวัดปรอท (II) จะถูกจุ่มลงในสารละลายมาตรฐานปรอท (II) เป็นเวลาอีก 1 คิน ก่อนการนำไปใช้ตรวจวัดปรอท (II)



รูปที่ 3.6 กลไกแสดงการเกิดการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง MPTMS ที่ยึดเกาะกับ Si_3N_4 และ PVC

3.4 วิธีดำเนินการทดลอง

3.4.1 ขั้นตอนการตรวจวัดหาปริมาณปรอท ด้วย Hg (II)-ISFET

1. เปิดเครื่อง U1233A Handheld Digital Multimeter, 3½ Digit และเชื่อมต่อเข้ากับโปรแกรม Agilent GUI Data Logger ในคอมพิวเตอร์
2. นำขั้ว Hg (II)-ISFET มาล้างด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออน เป็นเวลา 30 วินาที และขั้ว Ag/AgCl ฉีดล้างด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออนเล็กน้อย
3. หยดสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1 ppm ปริมาตร 150 ไมโครลิตร บริเวณหน้าขั้ว Hg (II)-ISFET เพื่อเป็นการปรับสภาพขั้ว เป็นเวลา 30 วินาที และส่วนขั้ว Ag/AgCl ล้างด้วยสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1 ppm ปริมาตร 150 ไมโครลิตร เช่นเดียวกัน
4. สลัดสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่อยู่บนหน้าขั้ว ISFET ออก
5. หยดสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1 ppm ปริมาตร 150 ไมโครลิตร บนหน้าขั้ว Hg-ISFET ที่เสียบต่อกับกล่องวงจร และนำขั้ว Ag/AgCl มาสัมผัสกับสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่ได้หยดลงไปก่อนหน้านี้ จากนั้นตรวจวัดศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้น โดยกดเปิดสวิตช์กล่องวงจรและบันทึกสัญญาณด้วยโปรแกรมเป็นเวลา 180 วินาที
6. ทำซ้ำตั้งแต่ขั้นตอนที่สองโดยเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) จากความเข้มข้นที่ 1 ppm เป็นความเข้มข้นที่ 7, 20 และ 50 ppm ตามลำดับ ทำทดลองซ้ำอีก 2 ซ้ำ
7. นำสัญญาณที่ได้ทั้งหมดไปสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับเวลาและสร้างกราฟมาตรฐาน ระหว่างลอการิทึมของความเข้มข้นไอออนปรอท (II) ในหน่วยโมลาร์ กับค่าศักย์ไฟฟ้า

3.4.2 การศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของอนุพันธ์ฟลูออเรซินกับ ปรอทโดยใช้ Job's method

1. การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของ NFD

1. เทสารละลาย NFD ความเข้มข้น 10 ไมโครโมลาร์ ลงในคิวเวทควอตซ์ วัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorption spectrum) ที่ช่วงความยาวคลื่น 400 – 700 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง UV-visible spectrometer โดยใช้เมทานอลบริสุทธิ์ ในการ Auto-zero

2. บันทึกผลการทดลองและนำผลการทดลองที่ได้มาสร้าง สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorption spectrum)

2. การศึกษาสมบัติการคายแสงของ NFD

1. เทสารละลาย NFD ความเข้มข้น 10 ไมโครโมลาร์ ลงในคิวเวทควอตซ์ วัดสเปกตรัมการเรืองแสง (Fluorescence spectrum) ที่ช่วงความยาวคลื่น 400 – 700 นาโนเมตร โดยใช้ความยาวคลื่นที่กระตุ้น (λ_{ex}) เท่ากับ 480 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง Spectrofluorometer โดยใช้เมทานอลบริสุทธิ์ในการ Set zero

2. บันทึกผลการทดลองและนำผลการทดลองที่ได้มาสร้าง สเปกตรัมการเรืองแสง (Fluorescence spectrum)

3. การศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ NFD กับปรอทโดย Job's method

1. เหน้าปราศจากไอออนลงในคิวเวทควอตซ์ แล้วใส่เครื่อง Spectrofluorometer เพื่อทำการ set zero

2. ผสมสารละลาย NFD ความเข้มข้น 10 ไมโครโมลาร์และน้ำปราศจากไอออน ลงในหลอดทดลองแล้วปิเปิดน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 4.8 มิลลิลิตร ตามลำดับ โดยปริมาตรที่ปิเปิดของสารละลาย NFD และน้ำปราศจากไอออน ซึ่งปริมาตรน้ำปราศจากไอออนเท่ากับปริมาตรของปรอท (II) ดังอัตราส่วนตามตารางที่ 3.3 จำนวนทั้งหมด 11 หลอด เพื่อทำการวัดค่าความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ก่อนเติมโลหะ (F_0)

3. จากนั้นเขย่าสารละลายที่ได้ด้วยเครื่อง vortex นาน 1.00 นาที แล้วเทลงในคิวเวทควอตซ์และใช้เครื่อง Spectrofluorometer วัดสเปกตรัมการเรืองแสงที่ช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 400 – 700 นาโนเมตร โดยใช้ความยาวคลื่นที่กระตุ้น (λ_{ex}) เท่ากับ 480 นาโนเมตร และตั้งค่า Sensitivity เป็น Medium

4. ผสมสารละลาย NFD ความเข้มข้น 10 ไมโครโมลาร์และสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 10 ไมโครโมลาร์ ลงในหลอดทดลองแล้วปิเปตน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 4.8 มิลลิลิตร ตามลำดับ โดยปริมาตรที่ปิเปตของสารละลาย NFD และสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ดังอัตราส่วนตามตารางที่ 3.3 จำนวนทั้งหมด 11 หลอด เพื่อทำการวัดค่าความเข้มฟลูออเรสเซนซ์หลังเติมโลหะ (F)

5. เขย่าสารละลายที่ได้ด้วยเครื่อง vortex นาน 1.00 นาที แล้วเทลงในคิวเวทควอตซ์และใช้เครื่อง Spectrofluorometer วัดสเปกตรัมการเรืองแสงในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 400 – 700 นาโนเมตร โดยใช้ความยาวคลื่นที่กระตุ้น (λ_{ex}) เท่ากับ 480 นาโนเมตร และตั้งค่า Sensitivity เป็น Medium

ตารางที่ 3.3 แสดงอัตราส่วนจำนวนโมลและปริมาตรสารละลายที่ปิเปตเพื่อการศึกษา Job's method

ขวดที่	Mole fraction of NFD	Mole fraction of Hg (II)	ปริมาตรของ NPD (ไมโครลิตร)	ปริมาตรของ Hg (II) (ไมโครลิตร)	ปริมาตรของน้ำปราศจากไอออน (มิลลิลิตร)
1	1.0	0.0	200	0	4.8
2	0.9	0.1	180	20	
3	0.8	0.2	160	40	
4	0.7	0.3	140	60	
5	0.6	0.4	120	80	
6	0.5	0.5	100	100	
7	0.4	0.6	80	120	
8	0.3	0.7	60	140	
9	0.2	0.8	40	160	
10	0.1	0.9	20	180	
11	0.0	1.0	0	200	

3.4.3 การศึกษาหาความเข้มข้นของ NFD ที่เหมาะสม

1. เตรียมสารละลาย NFD ความเข้มข้น 2.0 กรัมต่อลิตร โดยชั่ง NFD น้ำหนัก 40 มิลลิกรัม ละลายในเมทานอลบริสุทธิ์ แล้วเทใส่ขวดวัดปริมาตร 25.00 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยเมทานอลบริสุทธิ์ จะได้สารละลาย NFD ความเข้มข้น 2.0 กรัมต่อลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. เตรียมสารละลาย NFD ความเข้มข้น 0.5, 1.0, 1.5 กรัมต่อลิตร โดยปิเปตสารละลาย NFD ความเข้มข้น 2.0 กรัมต่อลิตร ลงในขวดวัดปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร ปริมาตร 2.5, 5 และ 7.5 มิลลิลิตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยเมทานอลบริสุทธิ์ จะได้สารละลาย NFD ความเข้มข้น 0.5, 1.0, 1.5 กรัมต่อลิตร ตามลำดับ

3. ผลิต Hg (II)-ISFET ตามหัวข้อที่ 3.3 แต่ขั้นตอนการเตรียมสารละลายตรงเมมเบรน ใช้ความเข้มข้นของ NFD ที่ความเข้มข้น 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 กรัมต่อลิตร ตามลำดับ

4. ทำตรวจวัดปริมาตรปรอท (II) ตามหัวข้อที่ 3.4.0 โดยใช้ความเข้มข้นสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 10, 50 และ 100 ppm (5.00×10^{-5} ถึง 5.00×10^{-4} โมลาร์) เพื่อหา Sensitivity ของขั้ว Hg (II)-ISFET ที่มีความเข้มข้น NFD ที่แตกต่างกัน

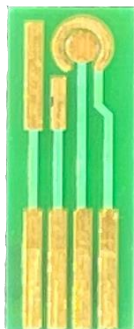
5. สร้างกราฟมาตรฐาน ระหว่างลอการิทึมของความเข้มข้นไอออนปรอท (II) ในหน่วยโมลาร์ กับค่าศักย์ไฟฟ้า แล้วนำค่า Sensitivity ของขั้ว Hg (II)-ISFET ที่มีความเข้มข้น NFD ที่แตกต่างกันมาเปรียบเทียบกัน

3.4.4 การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของ PVC ต่อ NPOE ที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมขั้ว Hg (II)-ISFET

3.4.4.2 เตรียมขั้วไฟฟ้าสำหรับการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับ PVC ต่อ NPOE

1. เตรียมเมมเบรนที่มีอัตราส่วนของ PVC กับ NPOE ที่อัตราส่วนเป็น 2:1, 1:2, 1:3 และ 1:4 โดยชั่ง PVC น้ำหนัก 25 มิลลิกรัมลงในหลอดทดลองที่มีปากปิด 4 ขวด จากนั้นเติม THF ปริมาตร 250 ไมโครลิตร ทั้ง 4 ขวด จากนั้นเติม NPOE น้ำหนัก 12.5, 50, 75 และ 100 มิลลิกรัม และเติม NFD ความเข้มข้น 2.0 กรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 ไมโครลิตร ทั้ง 4 ขวด เขย่าหลอดทดลองให้สารเป็นเนื้อเดียวกัน จะได้เมมเบรนที่มีอัตราส่วน PVC ต่อ NPOE ที่อัตราส่วนเป็น 2:1, 1:2, 1:3 และ 1:4 ตามลำดับ

2. เตรียมขั้วไฟฟ้า สำหรับการตรวจวัดหาอัตราส่วนของ PVC กับ NPOE ที่แตกต่างกัน โดยนำขั้วทอง แสดงดังรูป 3.7 ไปทำ Oxygen plasma หลังจากนั้น หยอดเมมเบรนที่มีอัตราส่วนของ PVC กับ NPOE ที่เตรียมจากข้อที่ 1. ลงบนผิวหน้าของขั้วใช้งาน (ส่วนที่เป็นวงกลม) ปริมาตร 10 ไมโครลิตร



รูปที่ 3.7 แสดงขั้วทองสำหรับการศึกษา

3. ทิ้งขั้วทองที่มีการตรึงเมมเบรนไว้ให้แห้งเป็นเวลา 1 คืน จากนั้นนำขั้วทองไปแช่ลงในน้ำปราศจากไอออนเป็นเวลา 1 คืน ก่อนที่จะนำไปตรวจวัดตามหัวข้อที่ 3.4.4.2 และ 3.4.4.3 ต่อไป

3.4.4.2 การศึกษาการตรวจวัดโดยใช้เทคนิค Cyclic voltammetry (CV)

การตรวจวัดด้วยเทคนิค CV โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมในหัวข้อที่ 3.4.4.1 เป็นขั้วใช้งานและขั้ว Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซึ่งจะตรวจวัดในสารละลาย 1 มิลลิโมลาร์ ของ Potassium ferrocyanide [$K_3Fe(CN)_6$] / 1 มิลลิโมลาร์ ของ Potassium ferricyanide [$K_4Fe(CN)_6$] ใน Phosphate buffer pH 7.4 และวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นแล้วนำค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้มาเปรียบเทียบกับเพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมของ PVC ต่อ NPOE ที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมขั้ว Hg (II)-ISFET
หมายเหตุ: การตั้งค่าพารามิเตอร์ของเครื่องสำหรับการตรวจวัด CV ที่ทำการทดลองทุกครั้ง มีดังนี้

ตารางที่ 3.4 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV

CV operating condition	
Init E / V	0.5
High E / V	0.5
Low E / V	0
Init P/N	N
Scan Rate / V/s	0.1
Segment / 10	10
Sample Interval / V	0.001
Quiet Time /sec	2
Sensitivity / A V ⁻¹	10 ⁻⁵

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.3.2 การศึกษาโดยใช้เทคนิค Differential pulse voltammetry (DPV)

นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมในหัวข้อที่ 3.4.4.1 มาตรวจวัดด้วยเทคนิค DPV โดยใช้ขั้ว Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ทำการตรวจวัดค่ากระแสไฟฟ้าในสารละลาย 1 มิลลิโมลาร์ ของ $[K_4Fe(CN)_6]$ / 1 มิลลิโมลาร์ ของ $[K_3Fe(CN)_6]$ ใน Phosphate buffer pH 7.4 และวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นแล้วนำค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้มาเปรียบเทียบกับสำหรับหาอัตราส่วนที่เหมาะสมของ PVC ต่อ NPOE ที่เหมาะสมในการเตรียมขั้ว Hg (II)-ISFET

หมายเหตุ: การตั้งค่าพารามิเตอร์ของเครื่อง สำหรับการตรวจวัด DPV ที่ทำการทดลองทุกครั้ง มีดังนี้

ตารางที่ 3.5 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DPV

DPV operating condition	
Init E / V	0.5
Final E / V	0
Incr E / V	0.004
Amplitude / V	0.05
Pulse Width /sec	0.05
Sample Width / sec	0.0167
Pulse Period / sec	0.5
Quiet Time /sec	2
Sensitivity / A V ⁻¹	10 ⁻⁵

3.4.5 การศึกษาหา Glass transition temperature (Tg) ของเมมเบรนเพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับ PVC ต่อ NPOE

3.4.5.1 การเตรียมตัวอย่างเมมเบรน

เตรียมเมมเบรนที่มีอัตราส่วนของ PVC กับ NPOE ที่อัตราส่วนแตกต่างกัน โดยชั่ง PVC น้ำหนัก 25 มิลลิกรัมลงในหลอดทดลองที่มีป้าปิด 5 ขวด จากนั้นเติม THF ปริมาตร 250 ไมโครลิตร ทั้ง 5 ขวด จากนั้นเติม NPOE น้ำหนัก 12.5, 50, 75, 100 และ 150 มิลลิกรัม เขย่าหลอดทดลองให้สารเป็นเนื้อเดียวกัน จะได้เมมเบรนที่มีอัตราส่วน PVC ต่อ NPOE ที่อัตราส่วนเป็น 2:1, 1:2, 1:3, 1:4 และ 1:5 ตามลำดับ จากนั้น หยดเมมเบรนที่ประกอบด้วย PVC กับ NPOE ทั้ง 5 อัตราส่วน ลงบนแผ่น Si_3N_4 และทิ้งไว้ให้แห้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.5.2 ขั้นตอนการวัดตรวจ T_g โดยใช้เทคนิค DSC

1. ตักสารตัวอย่าง ที่เป็น bare PVC ใส่ Crucible ชั่งตัวอย่างให้ได้ประมาณ 3 มิลลิกรัม
2. ปิด Crucible ด้วย Crucible press
3. นำ Crucible ที่ปิดฝาแล้ว เข้าเครื่อง DSC เพื่อทำการวิเคราะห์ โดยกำหนดให้ Heating rate เท่ากับ 3 °C ต่อ 1 นาที วิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ ตั้งแต่อุณหภูมิห้อง ถึง 125 °C ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน (N₂)
4. ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1-3 แต่เปลี่ยนจาก bare PVC เป็นตัวอย่างเมมเบรนที่มีอัตราส่วนของ PVC ต่อ NPOE เท่ากับ 2:1, 1:2, 1:3, 1:4 และ 1:5 ตามลำดับ แต่จะต้องชั่งตัวอย่างเมมเบรน ออกจากแผ่น Si₃N₄ ก่อนที่จะนำไปตรวจวัดด้วยเทคนิค DSC
5. นำค่าผลการทดลองที่ได้ไปวิเคราะห์

3.4.6 การสร้างกราฟมาตรฐานที่ได้จากสถานะการเตรียมขั้ว Hg (II)-ISFET ที่เหมาะสม

เมื่อได้สถานะการเตรียมขั้วที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมเมมเบรนที่เหมาะสม ในการวิเคราะห์ปริมาณปรอท (II) โดยมีการเตรียมเมมเบรนใช้ความเข้มข้นของ NFD ที่ 2.0 กรัมต่อลิตร และใช้อัตราส่วน PVC ต่อ NPOE ที่ 1:3 ตรึงบน ISFET จะได้สร้างกราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณปรอท (II) อยู่ใน 2 ช่วงคือ 1. ช่วงความเป็นเส้นตรง จะทำการศึกษาระยะลายมาตรฐานปรอท (II) ในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 1 – 1,000 ppm (5.00×10^{-6} - 5.00×10^{-3} โมลาร์) และ 2. ช่วงใช้งาน จะทำการศึกษาระยะลายมาตรฐานปรอท (II) ในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 1 – 50 ppm (5.00×10^{-6} - 2.50×10^{-4} โมลาร์)

3.4.7 การศึกษาความจำเพาะเจาะจง (Selectivity) ของ NFD กับปรอท และไอออนอื่น ๆ

1. เตรียม Hg (II)-ISFET ในสถานะการเตรียมขั้วที่เหมาะสม
2. ทำสร้างกราฟมาตรฐานในช่วงใช้งานที่ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) อยู่ใน ช่วงความเข้มข้น 1 – 50 ppm (5.00×10^{-6} - 2.50×10^{-4} โมลาร์)
3. ทำการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่ความเข้มข้น 50 ppm (2.50×10^{-4} โมลาร์) 3 ซ้ำ
4. ทำการตรวจวัด ไอออนตัวรบกวน ที่ความเข้มข้น 50 ppm (2.50×10^{-4} โมลาร์) 3 ซ้ำ
5. ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3 – 4 เมื่อทดสอบไอออนตัวรบกวน ตัวถัดไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. คำนวณสัมประสิทธิ์ของความจำเพาะเจาะจง (Selectivity coefficient) จากสมการที่ (3.1) [32]

$$K_{\text{Hg(II),I}} = 10^{\frac{E_I - E_{\text{Hg(II)}}}{\text{Slope}}} \quad (3.1)$$

เมื่อ $K_{\text{Hg(II),I}}$ คือค่า Selectivity coefficient ของไอออนปรอท (II) and ไอออนตัวรบกวน,
 Slope คือค่าความชันของสมการเส้นตรง,
 E_I คือค่าของสัญญาณที่ 180 วินาที ที่อ่านได้ของไอออนตัวรบกวน (mV),
 $E_{\text{Hg}^{2+}}$ คือค่าเฉลี่ยของสัญญาณที่ 180 วินาที ที่อ่านได้ของไอออนปรอท (II) (mV).

หมายเหตุ: ความเข้มข้นของไอออนปรอท (II) และไอออนตัวรบกวนจะเตรียมในหน่วยโมลาร์และได้เตรียมให้มีความเข้มข้นเท่ากัน

7. ทำการเปรียบเทียบค่า Selectivity coefficient ของไอออนปรอท (II) กับไอออนตัวรบกวนอื่น ๆ *ขั้นตอนในการตรวจวัด จะมีขั้นตอนตามหัวข้อที่ 3.4.1*

3.4.8 ประเมินคุณลักษณะเด่นของวิธีวิเคราะห์

1. ความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์

ในการทดสอบความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ จะพิจารณาจากค่าร้อยละของการวิเคราะห์คืนกลับ (Recovery) โดยทำการวิเคราะห์ตัวอย่างเครื่องสำอาง ที่เติมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่ความเข้มข้นที่ 1.5 และ 5 มิลลิกรัมลงไป จากนั้นคำนวณหาความเข้มข้นของตัวอย่างที่มีการเติมสารละลายมาตรฐาน และคำนวณหาร้อยละของการวิเคราะห์คืนกลับ (% Recovery) ตามสูตรดังนี้

$$\% \text{ Recovery} = \frac{\text{Spiked sample} - \text{sample}}{\text{Standard}}$$

เมื่อ Spiked sample คือ ความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่มีการเติมสารละลายมาตรฐาน
 Sample คือ ความเข้มข้นของตัวอย่าง
 Standard คือ ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่เติมลงไป

2. ความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์

ในการหาความเที่ยงของวิธี จะพิจารณาจากค่าร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative standard deviation, % RSD) โดยพิจารณาจากการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานปรอท (II) ซ้ำๆ กัน เป็นจำนวน 3 ครั้ง จากนั้นหาค่าร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ ตามสูตรดังนี้

$$\% \text{ RSD} = \frac{S.D.}{\bar{x}} \times 100$$

เมื่อ S.D. คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน และ \bar{x} คือ ค่าเฉลี่ย

3.4.9 การทดสอบความถูกต้องของวิธีที่พัฒนาขึ้นกับการวิเคราะห์ปริมาณปรอท (II) ในตัวอย่างโดยเทคนิค ICP-OES

ทำการตรวจวัดปริมาณปรอท (II) ในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางตัวอย่าง ได้แก่ Soothing gel และ Face serum ที่มีการเติมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ลงไปและเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ที่ได้จากวิธีที่พัฒนาขึ้นกับเทคนิค ICP-OES ด้วยวิธีการทาง pair t-test

สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณปรอท (II) ด้วยเทคนิค ICP-OES มีสถานะที่ใช้ในการวิเคราะห์ดังตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 สถานะที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณหาปรอท (II) ด้วยเทคนิค ICP-OES

ICP-OES operating condition	
ICP RE power / W	1400
Plasma argon flow / L min ⁻¹	15.0
Nebulizer argon flow / L min ⁻¹	1.25
Auxiliary argon flow / L min ⁻¹	0.5
Viewing height / mm	15
Sample flow / L min ⁻¹	2.20
Spectral windows	
Hg	253.652 nm

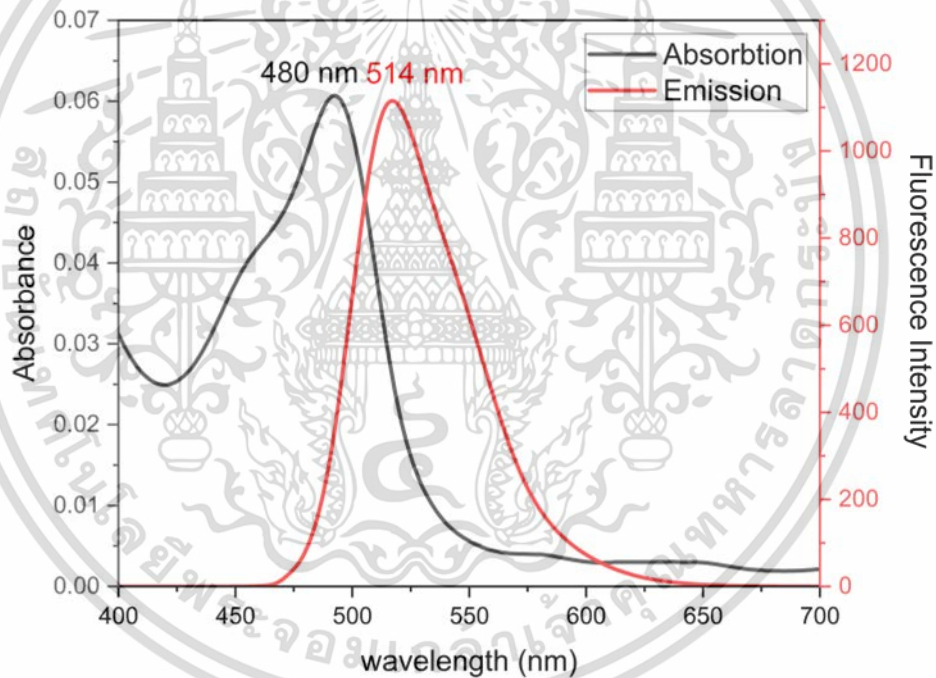
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

4.1 การศึกษาคุณสมบัติการดูดกลืนแสงและการเรืองแสงของ NFD

เมื่อนำ NFD มาศึกษาคุณสมบัติการดูดกลืนแสงและการเรืองแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์และเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ ตามลำดับ พบว่า ค่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{ex}) และค่าความยาวคลื่นที่เรืองแสงสูงสุด (λ_{em}) เป็น 480 และ 418 นาโนเมตร ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.1 ดังนั้นจึงใช้ความยาวคลื่นดังกล่าว เป็นความยาวคลื่นที่ใช้กระตุ้นและใช้ติดตามค่าการเรืองแสง เพื่อใช้ศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง NFD และปรอท (II) ต่อไป



รูปที่ 4.1 สเปกตรัมค่าการดูดกลืนแสงและค่าการเรืองแสงของ NFD

4.2 การศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ NFD กับปรอทโดย Job's method

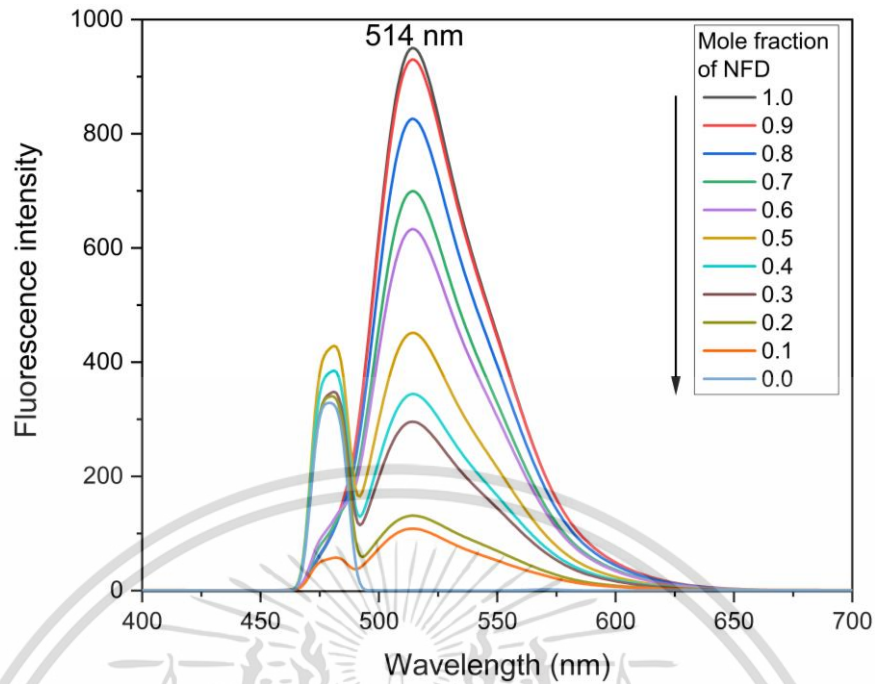
เมื่อนำ NFD มาศึกษาอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับปรอท (II) โดยใช้ Job's method และติดตามค่าสัญญาณ Fluorescence intensity ที่ 514 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง Spectrofluorometer พบว่าได้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.1, รูปที่ 4.2, และรูปที่ 4.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 ค่าการเรืองแสงของ NFD ที่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับปรอท (II) ที่อัตราส่วนจำนวนโมลต่างๆ (Mole fraction) ระหว่าง NFD กับปรอท (II)

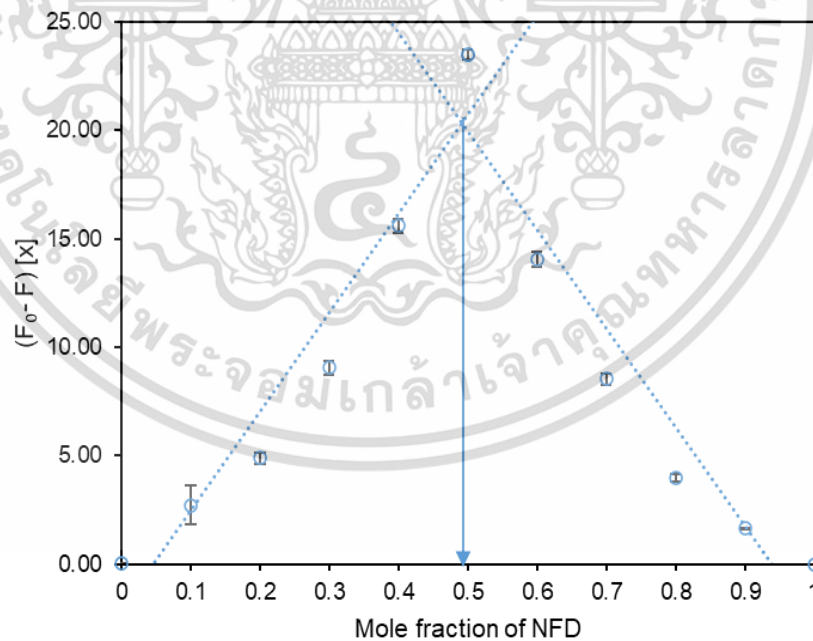
Mole fraction of NFD	Mole fraction of Hg (II) ([x])	Fluorescent intensity at 514 nm		(F_0-F) [x]	S.D.
		F_0	F		
1.0	0.0	951.83	951.83	0.00	0.00
0.9	0.1	946.65	930.07	1.66	0.04
0.8	0.2	846.86	826.88	4.00	0.18
0.7	0.3	728.88	700.45	8.53	0.25
0.6	0.4	668.47	633.34	14.05	0.36
0.5	0.5	498.35	451.39	23.48	0.23
0.4	0.6	370.72	344.73	15.60	0.30
0.3	0.7	309.32	296.37	9.06	0.31
0.2	0.8	137.98	131.85	4.90	0.26
0.1	0.9	112.56	109.53	2.73	0.89
0.0	1.0	0.81	0.77	0.03	0.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2 กราฟแสดงสเปกตรัมค่าการคายแสงของ NFD หลังเติมโลหะที่อัตราส่วนโมลของ NFD ตั้งแต่ 1.0 – 0.0

จากตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.2 จะเห็นว่าค่าการเรืองแสงของ NFD จะลดลงเมื่อเติมปรอท (II) ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยา Quenching ของ NFD โดยปรอทไอออน (II)

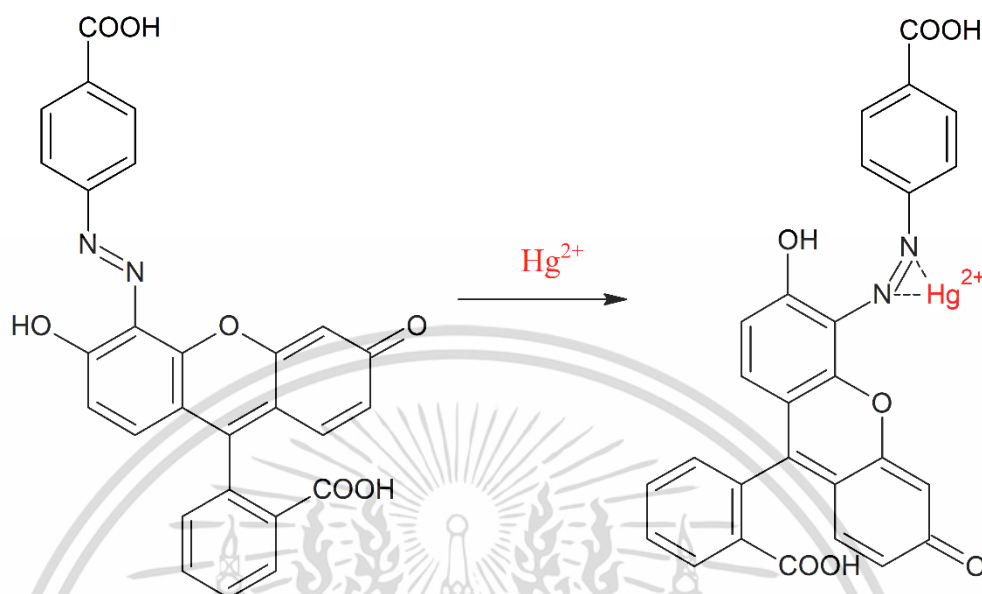


รูปที่ 4.3 กราฟแสดงอัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ NFD กับปรอท (II) โดยใช้ Job's method

จากรูปที่ 4.3 พบว่า อัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ NFD กับปรอท เป็น 0.5 นั้นแสดงว่าปรอทจำนวน 1 โมล จะทำปฏิกิริยาพอดีกับ NFD จำนวน 1 โมล ในการเกิดสารประกอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารทบทวนวิชาสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามความเห็นไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

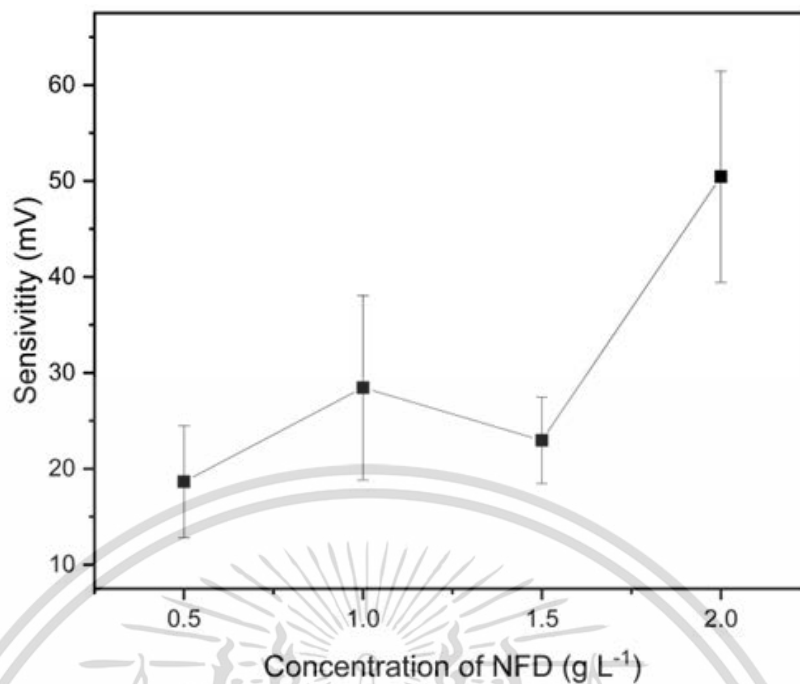
เชิงซ้อน หรืออัตราส่วนการเกิดสารเชิงซ้อนของ NFD ต่อปรอท (II) เป็น 1:1 ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึง นำเสนอโครงสร้างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนดังรูปที่ รูปที่ 4.3.



รูปที่ 4.4 แสดงกลไกการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ NFD กับ ปรอท (II)

4.3 การศึกษาหาความเข้มข้นของ NFD ที่เหมาะสม

ทำการศึกษาความเข้มข้นของ NFD ที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมเมมเบรนของขั้ว Hg (II)-ISFET ในการตรวจวัดหาปริมาณปรอท (II) โดยศึกษาจาก NFD ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน 4 ความเข้มข้น ดังนี้ 1. 0.5, 2. 1.0, 3. 1.5 และ 4. 2.0 กรัมต่อลิตร โดยที่จะกำหนดให้อัตราส่วนของ PVC ต่อ NPOE มีค่าคงที่เท่ากันทุก ๆ ความเข้มข้นของ NFD ที่ศึกษา คือที่อัตราส่วน 1 : 3 จากนั้น จะนำ Hg (II)-ISFET เตรียมได้จากเมื่อใช้ NFD ความเข้มข้นต่าง ๆ ตรวจวัดในสารละลายมาตรฐาน ปรอท (II) ความเข้มข้นในช่วงระหว่าง 5.00×10^{-5} ถึง 5.00×10^{-4} โมลาร์ จากนั้นเปรียบเทียบ ค่าความชันของสมการเส้นตรง (Sensitivity) ของ NFD ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ โดยกราฟเส้นตรงสร้าง มาจากความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับลอการิทึมของความเข้มข้นปรอท (II) ในช่วง 5.00×10^{-5} ถึง 5.00×10^{-4} โมลาร์ ซึ่งจะแสดงผลการทดลองตัวอย่างเป็นดังรูปที่ 4.5



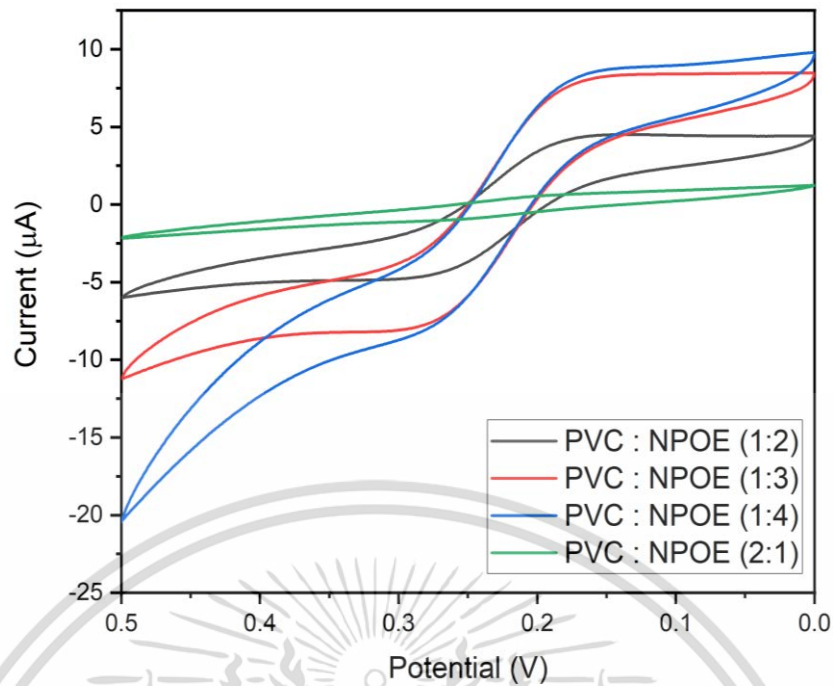
รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Sensitivity กับความเข้มข้นของ NFD

จากผลการศึกษาดูจะเห็นว่าที่ความเข้มข้นของ NFD ที่ 2.0 กรัมต่อลิตร มีค่า Sensitivity สูงที่สุด เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของ NFD เพิ่มขึ้น มาก ส่งผลทำให้สามารถดักจับไอออนปรอท (II) ในสารละลายดีขึ้น ส่งผลให้ Sensitivity เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อที่ความเข้มข้นของ NFD มากกว่า 2.0 กรัมต่อลิตร สาร NFD ละลายน้อยลงในเมทานอล ดังนั้นจึงเลือกใช้ NFD ที่ความเข้มข้น 2.0 กรัมต่อลิตร เพื่อการศึกษาในหัวข้ออื่นๆ ต่อไป

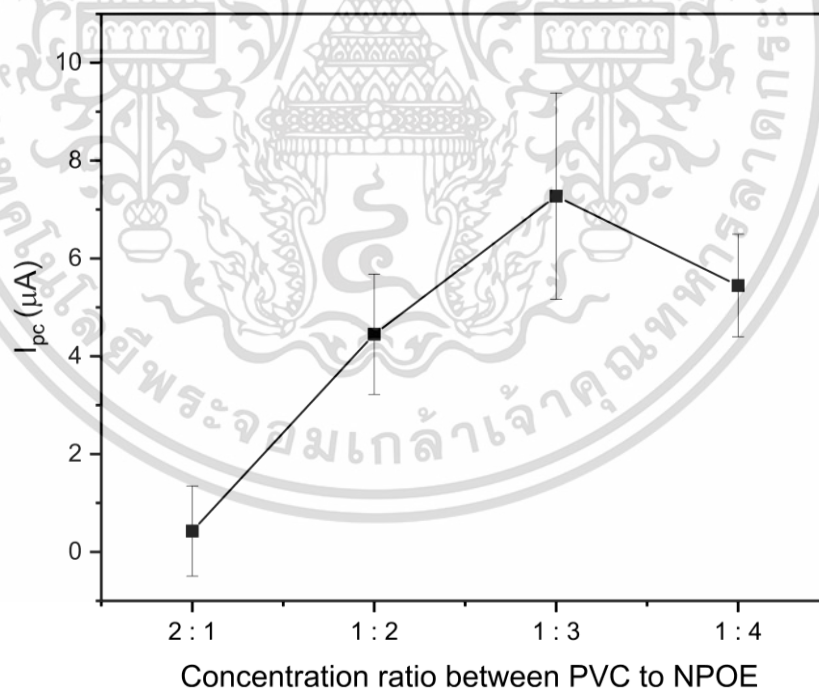
4.4 การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับ PVC ต่อ NPOE ที่เหมาะสม

4.4.1 ศึกษาโดยใช้เทคนิค Cyclic voltammetry

ทำการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดของ PVC ต่อ NPOE โดยศึกษาจะเริ่มจากการเตรียมเมมเบรนที่มีอัตราส่วนของ PVC ต่อ NPOE ที่แตกต่างกัน ซึ่งจะมีอัตราส่วนของ PVC ต่อ NPOE เป็นที่ 2 : 1, 1 : 2, 1 : 3 และ 1 : 4 โดยกำหนดให้ใช้ความเข้มข้นของ NFD เท่ากัน ที่ 2.0 กรัมต่อลิตร ในขั้นตอนสุดท้ายจะเตรียมเมมเบรนที่เตรียมขึ้นลงบนขั้วทอง และนำไปตรวจวัดโดยใช้เทคนิค Cyclic voltammetry ในสารละลาย 1 มิลลิโมลาร์ ของ $[K_3Fe(CN)_6]$ / 1 มิลลิโมลาร์ ของ $[K_4Fe(CN)_6]$ ใน 10 มิลลิโมลาร์ ของ Phosphate buffer (pH 7.4) ได้ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.6 และ 4.7



รูปที่ 4.6 แสดงภาพ Cyclic voltammograms ของ 1 มิลลิโมลาร์ $[K_3Fe(CN)_6]$ / 1 มิลลิโมลาร์ $[K_4Fe(CN)_6]$ ใน 10 มิลลิโมลาร์ phosphate buffer (pH 7.4) โดยมีจะอัตราส่วนของ PVC ต่อ NPOE ที่แตกต่างกัน กำหนดความเข้มข้นของ Ionophore เท่ากันที่ 2.0 กรัมต่อลิตร ในทุกอัตราส่วนที่ศึกษา



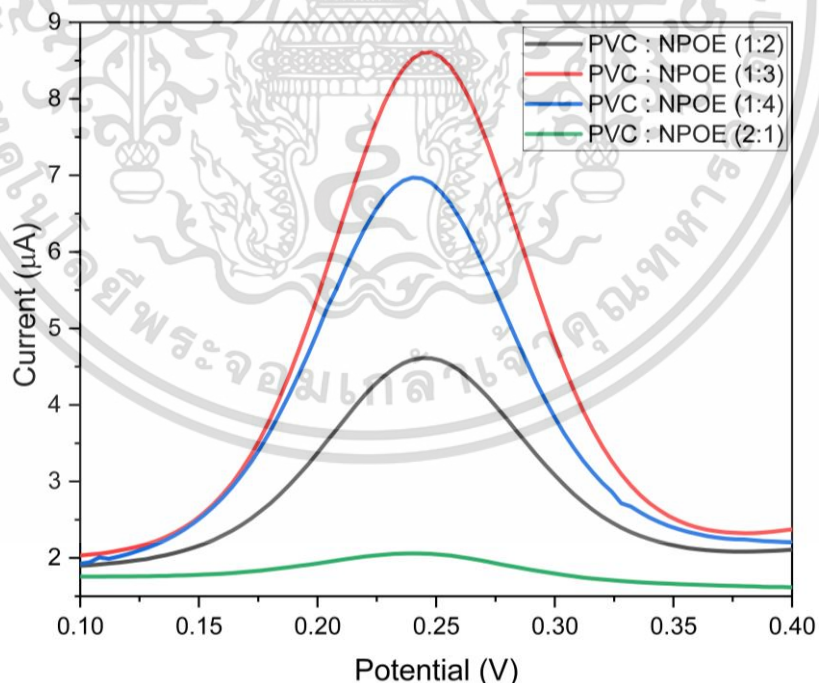
รูปที่ 4.7 แสดงภาพความสัมพันธ์ระหว่างกระแสที่เกิดกับอัตราส่วนของ PVC ต่อ NPOE ที่ต่างแตกต่างกัน ($n=3$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลศึกษาจะเห็นได้ว่าเมื่ออัตราส่วนของ NPOE เพิ่มขึ้น จะทำให้กระแสที่ได้เพิ่มขึ้น เนื่องจาก NPOE ทำให้ Glass transition temperature (T_g) ลดต่ำ ส่งผลให้ PVC มีความยืดหยุ่นสูงขึ้นและมีความการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้น ทำให้ NFD ที่อยู่บน PVC สามารถแลกเปลี่ยนไอออนและนำไฟฟ้าได้มากขึ้น ส่งผลให้กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจึงมากขึ้นไปด้วย จนถึงที่อัตราส่วนที่ 1 : 4 กระแสไฟฟ้าลดตกลงมา เนื่องจาก T_g ปรับเพิ่มสูงขึ้น ทำให้มีค่าการนำไฟฟ้าได้ลดลง ส่งผลให้กระแสที่เกิดขึ้นลดลงไปด้วย ดังนั้นอัตราส่วนของ PVC ต่อ NPOE ที่เหมาะสมที่สุดคือที่อัตราส่วน 1 : 3 เนื่องจากอัตราส่วนดังกล่าวให้กระแสที่สูงที่สุด

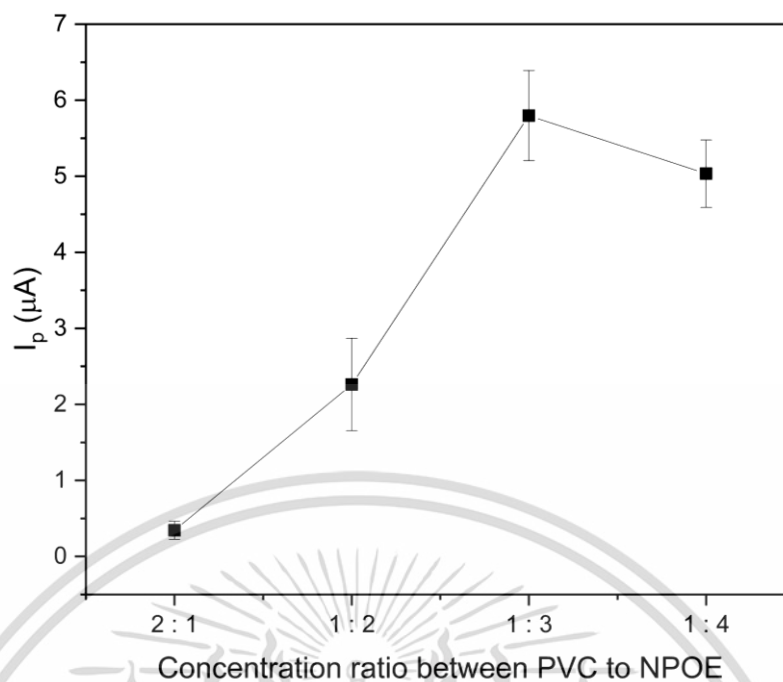
4.4.2 ศึกษาโดยใช้เทคนิค Differential pulse voltammetry

ทำการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดของ PVC ต่อ NPOE โดยศึกษาการเตรียมเมมเบรนที่มีอัตราส่วนของ PVC ต่อ NPOE ที่แตกต่างกัน ซึ่งจะมีอัตราส่วนของ PVC ต่อ NPOE มีดังนี้ อัตราส่วนที่ 2 : 1, 1 : 2, 1 : 3 และ 1 : 4 ซึ่งจะกำหนดให้ความเข้มข้นของ NFD เท่ากัน ที่ 2.0 กรัมต่อลิตร โดยขั้นตอนสุดท้ายจะเตรียมเมมเบรนที่เตรียมขึ้นลงบนขั้วทอง และนำไปตรวจวัดโดยใช้เทคนิค Differential pulse voltammetry ในสารละลาย 1 มิลลิโมลาร์ ของ $[K_3Fe(CN)_6]$ / 1 มิลลิโมลาร์ ของ $[K_4Fe(CN)_6]$ ใน 10 มิลลิโมลาร์ ของ Phosphate buffer (pH 7.4) ได้ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.8 และ 4.9



รูปที่ 4.8 แสดงภาพ Differential pulse voltammetry ของ 1 มิลลิโมลาร์ $[K_3Fe(CN)_6]$ / 1 มิลลิโมลาร์ $[K_4Fe(CN)_6]$ ใน 10 มิลลิโมลาร์ Phosphate buffer (pH 7.4) โดยมีอัตราส่วนของ PVC ต่อ NPOE ที่แตกต่างกัน กำหนดความเข้มข้นของ Ionophore เท่ากันที่ 2.0 กรัมต่อลิตร ในทุกอัตราส่วน

ที่ศึกษา เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

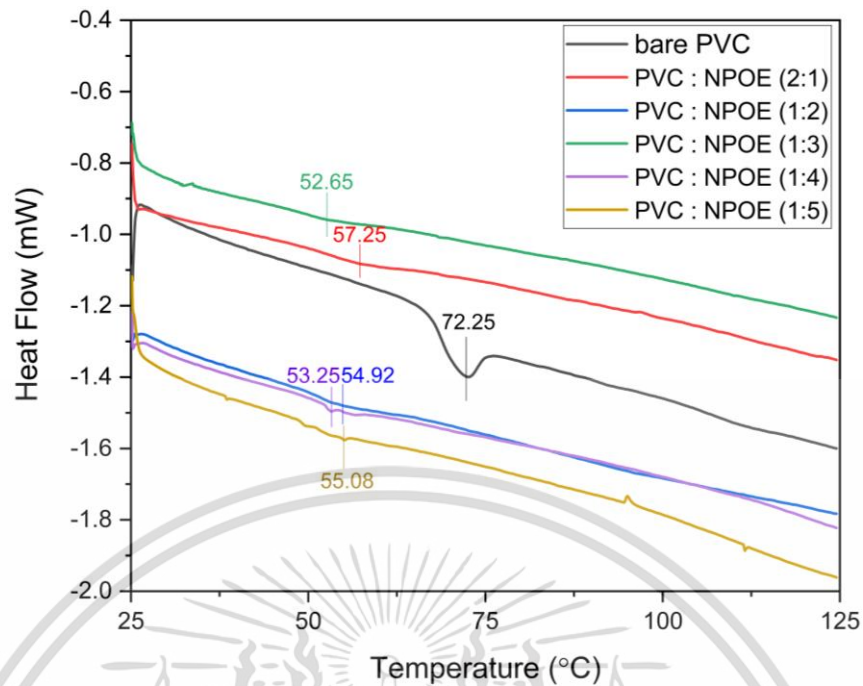


รูปที่ 4.9 แสดงภาพความสัมพันธ์ระหว่างกระแสที่เกิดกับอัตราส่วนของ PVC ต่อ NPOE ที่ต่างแตกต่างกัน ($n=3$)

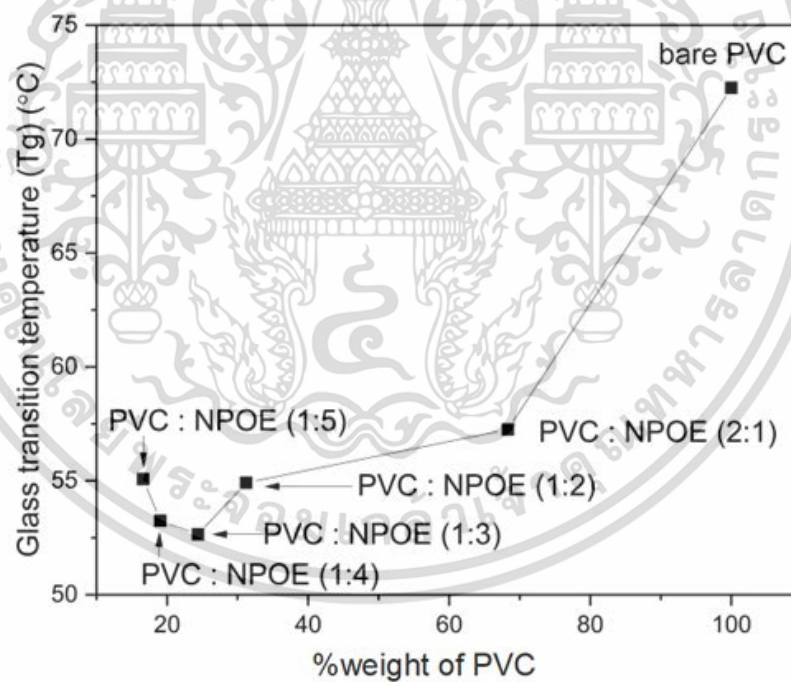
จะเห็นได้ว่าผลการศึกษาคงคล้ายคลึงกับหัวข้อ 4.4.1 ที่ศึกษาด้วยเทคนิค CV ซึ่งพบว่า เมื่ออัตราส่วนของ NPOE เพิ่มขึ้น จะทำให้กระแสที่ได้เพิ่มขึ้น จนไปถึงแต่มีที่อัตราส่วนที่ 1 : 4 ที่กระแสลดตกลงมา ดังนั้นอัตราส่วนของ PVC ต่อ NPOE ที่เหมาะสมที่สุดคือที่อัตราส่วน 1 : 3 เนื่องจากอัตราส่วนดังกล่าวให้กระแสที่สูงที่สุด

4.5 การศึกษาหา Glass transition temperature (T_g) ของเมมเบรนเพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับ PVC ต่อ NPOE

ทำการศึกษา Glass transition temperature (T_g) ของเมมเบรนที่มีอัตราส่วนของ PVC ต่อ NPOE ที่อัตราส่วนแตกต่างกันมีดังนี้ 1. 1:2, 2. 1:3, 3. 1:4, 4. 1:5 และ 5. bare PVC โดยศึกษาโดยใช้เทคนิค DSC ได้ผลการทดลองแสดงผลดังรูปที่ 4.10 และ 4.11



รูปที่ 4.10 แสดงภาพการซ้อนทับของ DSC curves ของ PVC และเมมเบรนที่มีจะอัตราส่วนของ PVC ต่อ NPOE ที่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Tg กับ เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่แตกต่างกันของ PVC

จากการศึกษาพบว่าได้ว่า bare PVC มีค่า T_g จะมีค่าสูงที่สุด และเมื่อลดปริมาณ PVC ต่ำลง และปริมาณของ NPOE สูงขึ้น ค่า T_g ก็จะลดต่ำ ลงด้วย จนไปถึงที่อัตราส่วน PVC ต่อ NPOE ที่ 1:3 จะมีค่า T_g ที่ต่ำที่สุด และเมื่อลดปริมาณ PVC ลงไปเรื่อย ๆ และปริมาณของ NPOE สูงขึ้นไปเรื่อย ๆ ค่า T_g ก็จะกลับเพิ่มสูงขึ้นอีกครั้ง ซึ่งที่ค่า T_g มีต่ำ จะทำให้ PVC มีความยืดหยุ่นมากขึ้นและมีการเอกซอร์มเป็นเอกซอร์มที่สว่นไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอญูญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

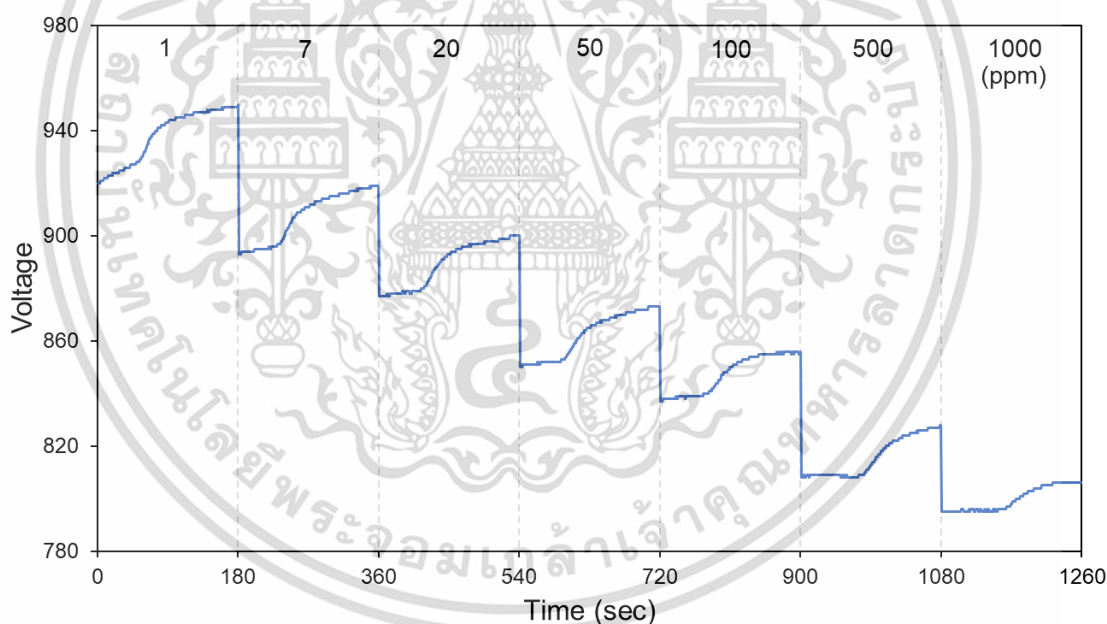
ค่านำไฟฟ้าได้ดีขึ้น [33] ดังนั้นที่อัตราส่วน PVC ต่อ NPOE เท่ากับ 1:3 เป็นอัตราส่วนของเมมเบรนที่เหมาะสม เนื่องจากเป็นอัตราส่วนที่ให้ค่า T_g ต่ำที่สุด

4.6 การพัฒนาอุปกรณ์ต้นแบบ Hg (II)-ISFET ระดับห้องปฏิบัติการ

4.6.1 การสร้างกราฟมาตรฐานที่ได้จากสถานะการเตรียมขั้ว Hg(II)- ISFET ที่เหมาะสม

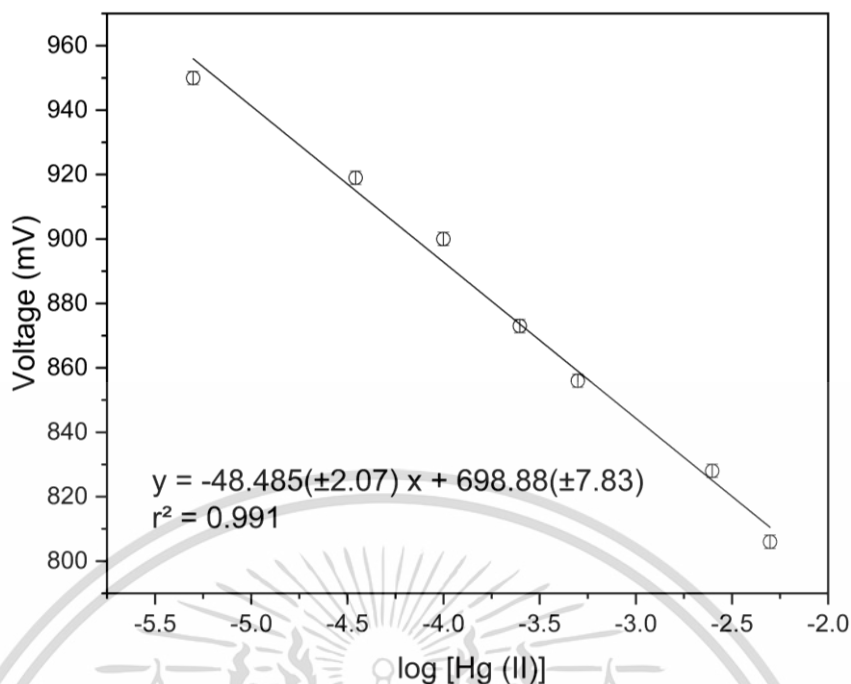
4.6.1.1 การศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง

เมื่อได้สถานะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณปรอท (II) โดย Hg(II)-ISFET แล้วจึงได้ทำการสร้างมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณปรอท (II) ที่ความเข้มข้น 1 – 1,000 ppm (5.00×10^{-6} - 5.00×10^{-3} โมลาร์) แสดงตัวอย่างลักษณะสัญญาณและกราฟมาตรฐาน ดังรูปที่ 4.12 และ 4.13 ตามลำดับ



รูปที่ 4.12 กราฟสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่ความเข้มข้น 5.00×10^{-6} - 5.00×10^{-3} โมลาร์ (1 – 1,000 ppm)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

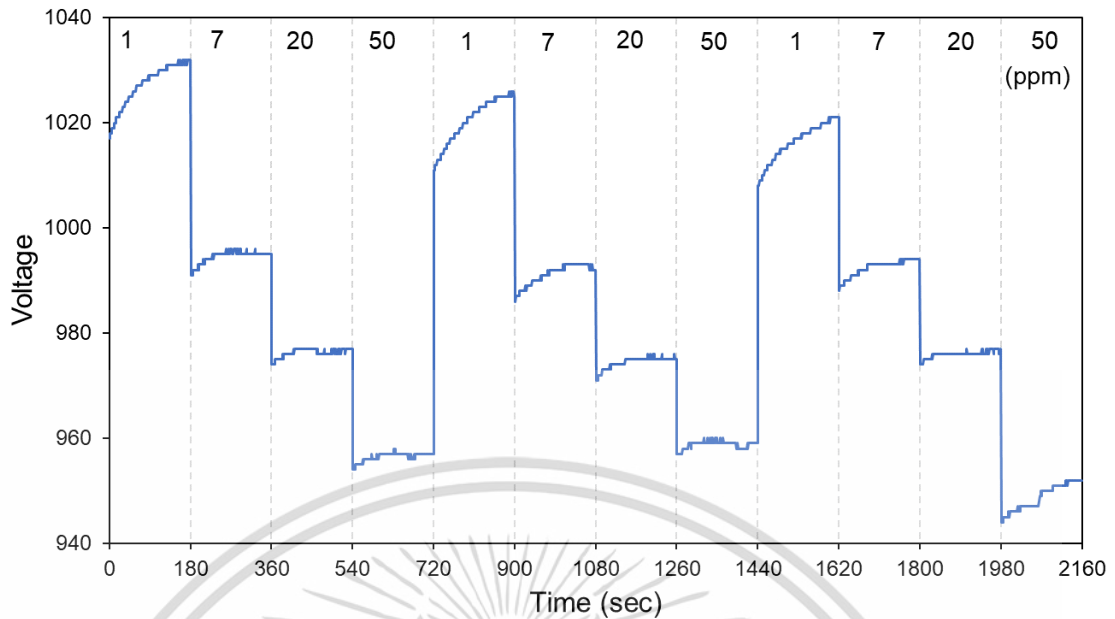


รูปที่ 4.13 กราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 5.00×10^{-6} - 5.00×10^{-3} โมลาร์ (1 - 1,000 ppm)

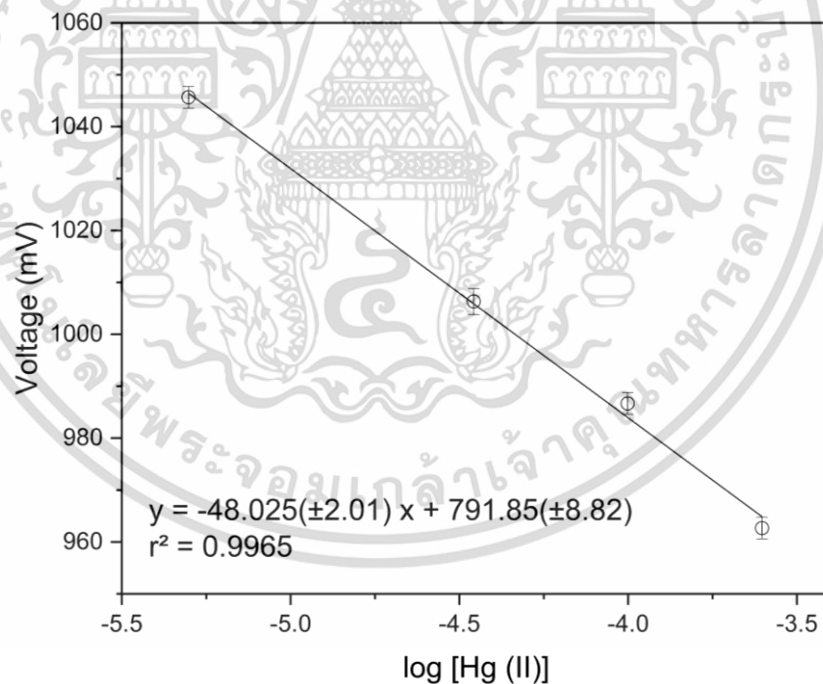
จากการศึกษาพบว่า Hg(II)-ISFET ที่ได้พัฒนาขึ้นสามารถวิเคราะห์ปริมาณปรอท (II) ได้ในช่วง (5.00×10^{-6} - 5.00×10^{-3} โมลาร์) โดยมีสมการเส้นตรงเป็น $y = -48.485 (\pm 2.07)x + 698.88 (\pm 7.83)$ มีค่าประสิทธิภาพการตัดสินใจ (r^2) เท่ากับ 0.991 และมีค่าความชันของสมการเส้นเท่ากับ $48.485 (\pm 2.07)$ mV/molar ซึ่งเข้าใกล้ความชัน ความชันตามเนินส์ ซึ่งให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมีความไวต่อการวิเคราะห์ปรอท (II)

4.6.1.2 การศึกษาช่วงใช้งาน

เมื่อนำไปใช้งานจริงในการตรวจวัดปรอท (II) ปนเปื้อนในตัวอย่างจะมีปริมาณปรอทในระดับความเข้มข้นอยู่ในช่วงต่ำ ๆ ดังนั้นจึงศึกษาช่วงใช้งาน ที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดปรอท (II) อยู่ในช่วงความเข้มข้นของไอออนปรอท (II) ที่ 5.00×10^{-6} - 2.50×10^{-4} โมลาร์ (1 - 50 ppm) แสดงตัวอย่างลักษณะสัญญาณและกราฟมาตรฐาน ดังรูปที่ 4.14 และ 4.15 ตามลำดับ



รูปที่ 4.14 กราฟสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่ความเข้มข้น $5.00 \times 10^{-6} - 2.50 \times 10^{-4}$ โมลาร์ (1 – 50 ppm)



รูปที่ 4.15 กราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่ความเข้มข้น $5.00 \times 10^{-6} - 2.50 \times 10^{-4}$ โมลาร์ (1 – 50 ppm)

จากการศึกษาพบว่า Hg(II)-ISFET ที่ได้พัฒนาขึ้นสามารถวิเคราะห์ปริมาณปรอท (II) ได้ ช่วงใช้งานที่ $(5.00 \times 10^{-6} - 2.50 \times 10^{-4})$ โมลาร์ โดยมีสมการเส้นตรง เป็น $y = -48.485 (\pm 2.07)x +$ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

698.88 (± 7.83) มีค่าความชันเท่ากับ 48.025 (± 2.01) mV/molar ซึ่งมากกว่าความชันของสมการเนินสท์ เท่ากับ 29.6 mV สามารถแสดงถึงขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาที่มีความไวต่อการวิเคราะห์ปรอท และมีค่าประสิทธิภาพการตัดสินใจ (r^2) เท่ากับ 0.9965

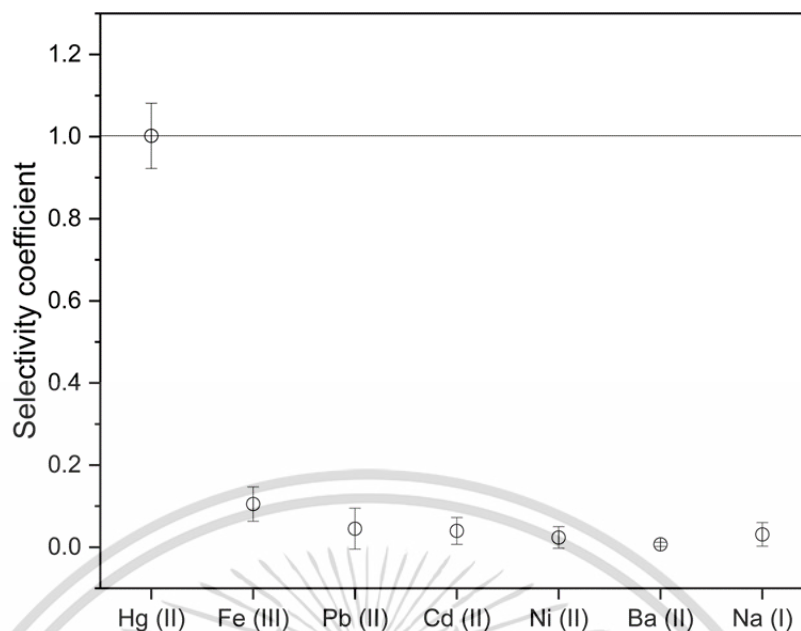
4.6.2 การศึกษาความจำเพาะเจาะจง (Selectivity) ของ NFD กับปรอทและไอออนอื่น ๆ

ทำการศึกษาความจำเพาะเจาะจงของ NFD กับปรอท (II) และไอออนอื่นๆ โดยใช้ความเข้มข้นของไอออนปรอท (II) และไอออนอื่นๆ ที่ความเข้มข้นเท่ากันที่ 5.00×10^{-4} โมลาร์ มาคำนวณในสมการที่ (1) ซึ่งจะใช้เวลาใช้งานของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 5.00×10^{-6} – 2.50×10^{-4} โมลาร์ (1 – 50 ppm) ในสร้างกราฟมาตรฐาน ได้ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.16

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ของความจำเพาะเจาะจง (Selectivity coefficient) ของไอออนอื่น ๆ ที่ความเข้มข้น 2.50×10^{-5} โมลาร์

ไอออนต่าง ๆ	$K_{\text{Hg (II), I}}$
Hg (II)	1.00
Fe (III)	1.05×10^{-1}
Pb (II)	4.52×10^{-2}
Cd (II)	3.97×10^{-2}
Ni (II)	2.38×10^{-2}
Ba (II)	6.92×10^{-3}
Na (I)	3.13×10^{-2}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.16 กราฟแสดง Selectivity coefficient ของ NFD กับปรอทและไอออนอื่น ๆ

จากการศึกษา Selectivity ของการทำปฏิกิริยาระหว่าง NFD กับปรอท (II) เทียบกับไอออนอื่น ๆ พบว่าค่า Selectivity coefficient ของ NFD เมื่อทำปฏิกิริยากับปรอท (II) มีค่า 1.00 จึงกล่าวได้ว่า NFD มีความจำเพาะเจาะจงต่อปรอท (II) มีความจำเพาะต่อปรอท (II) สูง แต่อย่างไรก็ตามจากผลการทดลอง พบว่ามีไอออนอื่น ๆ คือ Fe (II) มีค่าการรบกวนต่อ NFD มากที่สุด แต่ก็ไม่รบกวนการวิเคราะห์ปรอท (II) ในช่วง $\pm 3SD$

4.6.3 ประเมินคุณลักษณะเด่นของวิธีวิเคราะห์

4.6.3.1 ความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์

ในการหาความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ จะประเมินจากค่าร้อยละของการคืนกลับวิเคราะห์คืนกลับ โดยทำการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำและตัวอย่างผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางสำเร็จรูป โดยที่ตัวอย่างน้ำมีการเติมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้นสุดท้ายที่ 5.00×10^{-5} โมลาร์ ลงไป และตัวอย่างผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางสำเร็จรูปมีเติมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้นสุดท้ายที่ 7.50×10^{-6} และ 2.50×10^{-5} โมลาร์ ลงไป ตามลำดับ จากนั้นคำนวณหาความเข้มข้นของปรอท (II) ในตัวอย่างที่มีการเติมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) และค่าร้อยละของการวิเคราะห์คืนกลับ ได้พบผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.3 และ 4.4

ตารางที่ 4.3 ผลการคำนวณหาค่าร้อยละของการวิเคราะห์คืนกลับของ Hg (II)-ISFET สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท (II) ในน้ำคลอง

ตัวอย่าง *	ความเข้มข้นของปรอท (II) (ไมลาร์)		ร้อยละของการวิเคราะห์คืนกลับ
	ที่เติมลงไป ($\times 10^{-5}$)	ที่ตรวจพบ (mean ($\times 10^{-5}$) \pm SD ($\times 10^{-6}$)), (n=3)	
C1	5.00	5.31 (\pm 1.37)	106.5
C2	5.00	4.58 (\pm 2.03)	91.87

*ตัวอย่างทั้งหมดมีการเจือจาง 50 เท่า

ตารางที่ 4.4 ผลการคำนวณหาค่าร้อยละของการวิเคราะห์คืนกลับของ Hg (II)-ISFET สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท (II) ในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางสำเร็จรูป

ตัวอย่าง *	ความเข้มข้นของปรอท (II) (ไมลาร์)		ร้อยละของการวิเคราะห์คืนกลับ
	ที่เติมลงไป ($\times 10^{-5}$)	ที่ตรวจพบ** (mean ($\times 10^{-5}$) \pm SD ($\times 10^{-6}$)), (n=3)	
1	0.75	0.76 (\pm 0.77)	101.9
2	0.75	0.72 (\pm 1.01)	96.46
3	2.50	2.31 (\pm 0.14)	92.55
4	2.50	2.35 (\pm 0.83)	94.17
5	0.75	0.82 (\pm 0.57)	109.1
6	0.75	0.70 (\pm 0.14)	93.00
7	2.50	2.72 (\pm 0.47)	109.3
8	2.50	2.54 (\pm 1.06)	101.9

*ตัวอย่าง หมายเลข 1 - 4 คือ Soothing gel และหมายเลข 5 - 8 คือ face serum.

**ตัวอย่างทั้งหมดมีการเจือจาง 50 เท่า

จากตารางที่ 4.3 และ 4.4 จะเห็นได้ว่าการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท (II) มีค่าร้อยละการวิเคราะห์คืนกลับอยู่ในช่วงร้อยละ 106.5- 91.87 และ 92.55 - 109.32 ของตัวอย่างน้ำและตัวอย่างผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางสำเร็จรูป ตามลำดับ นั้นแสดงให้เห็นว่าวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นนี้ (Hg (II)-ISFET) ไม่ถูกรบกวนจากองค์ประกอบในตัวอย่าง จึงถือได้ว่าวิธีวิเคราะห์นี้มีความแม่นยำ

4.6.3.2 ความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์

ในการหาความเที่ยงของวิธี จะพิจารณาจากค่าร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ โดยทำการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่ความเข้มข้น 2.50×10^{-4} โมลาร์ ซ้ำๆ กันเป็นจำนวน 3 ครั้ง จากนั้นหาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ พบว่าค่าร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์มีค่าเท่ากับ 2.38 ซึ่งน้อยกว่าร้อยละ 5 ดังนั้น จึงถือได้ว่าวิธีนี้มีความเที่ยงสูง

จากที่ได้คุณลักษณะเด่นของวิธีวิเคราะห์ดังกล่าวมาแล้วข้างต้น สามารถสรุปได้ว่า ผลการศึกษาได้ดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 สรุปคุณลักษณะเด่นของวิธีวิเคราะห์ในการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท (II) โดยใช้ Hg (II)-ISFET

คุณลักษณะเด่น	ค่าที่ได้
ช่วงความเป็นเส้นตรง (โมลาร์)	$5.00 \times 10^{-6} - 5.00 \times 10^{-3}$ (1 – 1,000 ppm)
ช่วงใช้งาน (โมลาร์)	$5.00 \times 10^{-6} - 2.50 \times 10^{-4}$ (1 – 50 ppm)
ค่าความชันของสมการเส้นตรง (Sensitivity)	48.025 (± 2.01) mV/molar
สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (r^2)	0.9965
ร้อยละของการวิเคราะห์คืนกลับ ((%) recovery)	92.55 – 109.32
ความเที่ยง (% RSD) (n=3)	2.38
ขีดจำกัดล่างในการตรวจวัด (โมลาร์)	5.00×10^{-6} (1 ppm)

4.6.4 การทดสอบความถูกต้องของวิธีที่พัฒนาขึ้นกับการวิเคราะห์ปริมาณปรอท (II) ในตัวอย่างโดยเทคนิค ICP-OES

ทำการตรวจวัดปริมาณปรอท (II) ในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางตัวอย่าง ได้แก่ Soothing gel และ Face serum ที่มีการเติมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ลงไปและเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ที่ได้จากวิธีที่พัฒนาขึ้นกับเทคนิค ICP-OES ด้วยวิธีการทาง paired t-test ผลการวิเคราะห์และการเปรียบเทียบผลวิเคราะห์ด้วยวิธีทางสถิติแสดงดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์การหาปริมาณปรอท (II) โดยวิธี Hg (II)- ISFET กับวิธี ICP-OES

ตัวอย่าง	ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) (โมลาร์)		
	ที่เติมลงไป ($\times 10^{-5}$)	ที่ตรวจพบ (mean ($\times 10^{-5}$) \pm SD ($\times 10^{-6}$)), (n=3)	
		Hg (II)- ISFET	ICP-OES
Soothing gel	0.75	0.76 (\pm 0.77)	0.82 (\pm 0.09)
	2.50	2.35 (\pm 0.83)	2.44 (\pm 0.41)
Face serum	0.75	0.70 (\pm 0.14)	0.75 (\pm 0.06)
	2.50	2.54 (\pm 1.06)	2.35 (\pm 0.09)

จากผลการวิเคราะห์และการเปรียบเทียบผลด้วยวิธีการทางสถิติพบว่า การวิเคราะห์ด้วยวิธี Hg (II)- ISFET และวิธี ICP-OES ให้ผลที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($t_{\text{stat}} = 0.08$ น้อยกว่า $t_{\text{critical}} = 3.18$) ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าวิธีที่พัฒนาขึ้น (Hg (II)- ISFET) นี้มีความถูกต้องและมีความแม่นยำสูง ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณปรอทในเครื่องสำอางได้

4.7 การพัฒนาอุปกรณ์ต้นแบบ Hg (II)-ISFET ระดับเชิงพาณิชย์

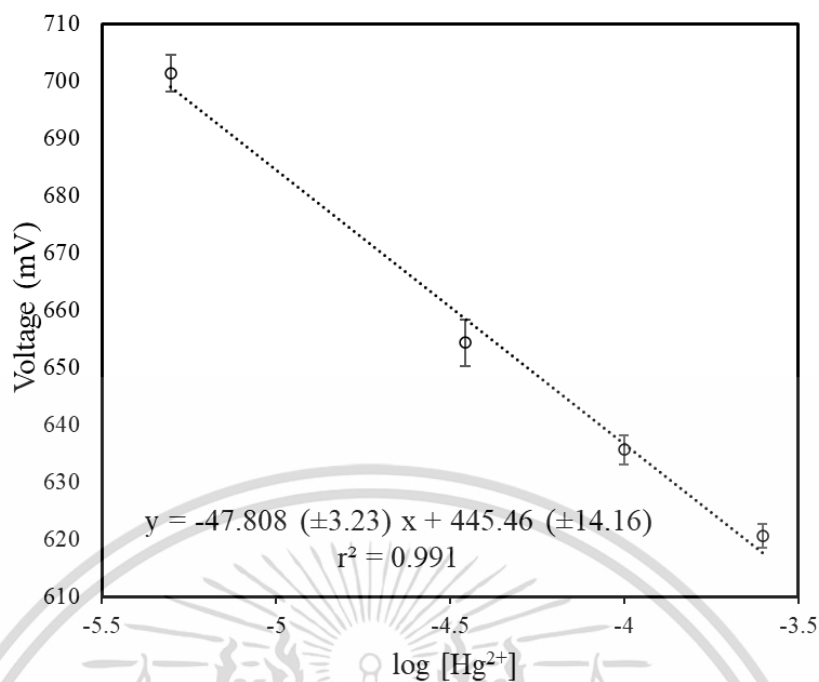
เมื่อได้สภาวะการเตรียมขั้วที่เหมาะสมแล้ว ได้นำขั้ว Hg (II)-ISFET ระดับห้องปฏิบัติการมาประกอบเป็นอุปกรณ์ต้นแบบ Hg (II)-ISFET ระดับเชิงพาณิชย์ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.17 แสดงอุปกรณ์ต้นแบบ Hg (II)-ISFET ระดับเชิงพาณิชย์

เมื่อนำอุปกรณ์ต้นแบบ Hg (II)-ISFET ระดับเชิงพาณิชย์ที่ประกอบแล้ว มาสร้างกราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณปรอท (II) ที่ความเข้มข้น 1 – 50 ppm (5.00×10^{-6} – 2.50×10^{-4} โมลาร์) แสดงกราฟมาตรฐาน ดังรูปที่ 4.18

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.18 กราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่ความเข้มข้น $5.00 \times 10^{-6} - 2.50 \times 10^{-4}$ โมลาร์ (1 – 50 ppm)

จากการศึกษาพบว่า อุปกรณ์ต้นแบบ Hg (II)-ISFET ระดับเชิงพาณิชย์ ที่ได้พัฒนาขึ้นสามารถวิเคราะห์ปริมาณปรอท (II) ได้ช่วงใช้งานที่ $(5.00 \times 10^{-6} - 2.50 \times 10^{-4})$ โมลาร์ โดยมีสมการเส้นตรงเป็น $y = -47.808 (\pm 3.23) x + 445.46 (\pm 14.16)$ มีค่าความชันเท่ากับ $47.808 (\pm 3.23)$ mV/molar และมีค่าประสิทธิภาพการตัดสินใจ (r^2) เท่ากับ 0.991

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 ในงานวิจัยนี้ได้เสนอการใช้สาร NFD ที่มีความจำเพาะต่อปรอท (II) เพื่อมาสร้างเป็นโมเลกุลที่สามารถเกิดอัตรากิริยากับไอออนของปรอทในลักษณะของเมมเบรนที่มีความจำเพาะเจาะจงต่อปรอท (II) โดยอาศัยการตรวจวัดร่วมกับวิธี Ion sensitive field effect transistor (ISFET) และตรวจวัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลง ตามความเข้มข้นของปรอท (II) ที่เปลี่ยนไป สำหรับการตรวจวัดปริมาณปรอทในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางสำเร็จรูป พบว่าสภาวะสำหรับการเตรียมเมมเบรนที่มีความจำเพาะเจาะจงต่อปรอท (II) ที่เหมาะสม เป็นดังต่อไปนี้

- 1) ความเข้มข้นของ NFD เท่ากับ 2.0 กรัมต่อลิตร
- 2) อัตราส่วนความเข้มข้นระหว่าง PVD ต่อ NPOE เท่ากับ 1:3

5.1.2 สภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดปรอท (II) เป็นดังต่อไปนี้

- 1) เวลาที่ใช้ล้างขั้ว Hg (II)-ISFET ด้วยน้ำปราศจากไอออน คือ 30 วินาที
- 2) เวลาในการปรับสภาพขั้ว โดยใช้สารละลายมาตรฐานปรอท (II) คือ 30 วินาที
- 3) ปริมาตรสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ใช้คือ 150 ไมโครลิตร ทั้งในขั้นตอนการปรับสภาพขั้วและขั้นตอนการตรวจวัดปรอท (II)

5.1.3 ผลจากการประเมินคุณลักษณะเด่นวิธี มีดังนี้

- 1) ช่วงความเป็นเส้นตรง เท่ากับ 1 - 1,000 ppm (5.00×10^{-6} - 5.00×10^{-3} โมลาร์)
- 2) ช่วงใช้งาน เท่ากับ 1 - 50 ppm (5.00×10^{-6} - 2.50×10^{-4} โมลาร์)
- 3) สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (r^2) มากกว่า 0.99
- 4) ค่าความจำเพาะเจาะจง เท่ากับ 48.025 (± 2.01) mV/molar
- 5) ค่าร้อยละของการวิเคราะห์คืนกลับอยู่ในช่วงร้อยละ 92.55 - 109.32
- 6) ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์น้อยกว่า ร้อยละ 2.38 เมื่อศึกษาด้วยสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 50 ppm
- 7) ขีดจำกัดล่างในการตรวจวัด เท่ากับ 1 ppm (5.00×10^{-6} โมลาร์)

5.1.4 เมื่อพัฒนาวิธีได้แล้ว จึงนำมาประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดปริมาณปรอทในผลิตภัณฑ์

เครื่องสำอางสำเร็จรูป พบว่าสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงและแม่นยำสูง ซึ่งเหมาะสำหรับการตรวจวัดในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางค์ที่ไม่ควรให้มีปรอทปนเปื้อนเกินกว่าขีดจำกัดที่กำหนดไว้ นอกจากนี้ยังต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประสิทธิภาพ พิจารณาจากค่าร้อยละของการวิเคราะห์คืนกลับ มีค่าร้อยละใกล้เคียง 100 แสดงถึง เป็นวิธีที่มีความแม่นยำสูง

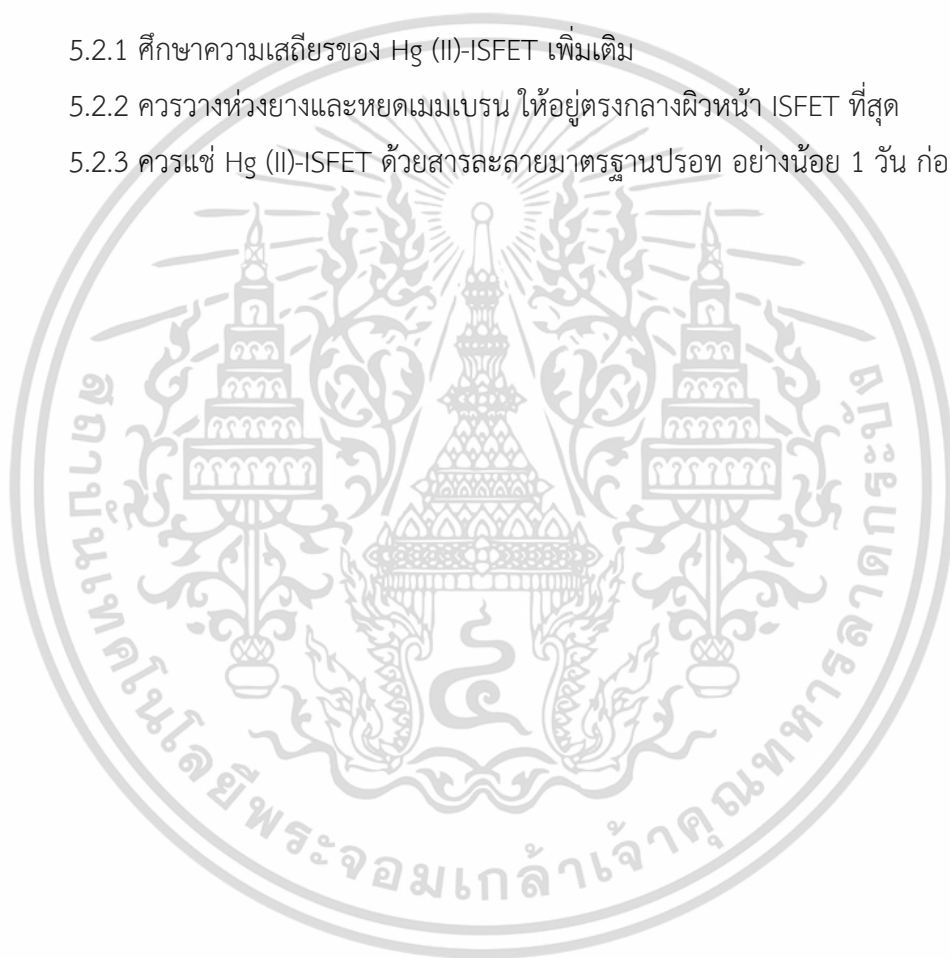
5.1.5 เมื่อมีการพัฒนาอุปกรณ์ชุดต้นแบบของขั้วไฟฟ้าสำหรับตรวจวัดปรอทให้พร้อมใช้งาน ในลักษณะเชิงพาณิชย์ได้จริง

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ศึกษาความเสถียรของ Hg (II)-ISFET เพิ่มเติม

5.2.2 ควรวางห้วงยางและหยดเมมเบรน ให้อยู่ตรงกลางผิวหน้า ISFET ที่สุด

5.2.3 ควรแช่ Hg (II)-ISFET ด้วยสารละลายมาตรฐานปรอท อย่างน้อย 1 วัน ก่อนตรวจวัด



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ. 2537. ประกาศคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ ฉบับที่ 8 (พ.ศ. 2537) เรื่อง กำหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำในแหล่งน้ำผิวดิน. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์คณะรัฐมนตรีและราชกิจจานุเบกษา.
- [2] กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม. 2539. ประกาศกระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม ฉบับที่ 3 (พ.ศ. 2539) เรื่อง กำหนดมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากแหล่งกำเนิดประเภทโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์คณะรัฐมนตรีและราชกิจจานุเบกษา.
- [3] กองพัฒนาศักยภาพผู้บริโภค สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา. 2010. อย. เตือน อย่าซื้อ อย่าใช้ เครื่องสำอางอันตราย 34 รายการ เสี่ยง! หน้าพัง [Online]. Available : www.fda.moph.go.th/www_fda/data_center/ifm_mod/nw/%E0%B8%82%E0%B9...
- [4] กระทรวงสาธารณสุข. 2559. ประกาศกระทรวงสาธารณสุข เรื่อง วัตถุที่ห้ามใช้เป็นส่วนผสมในการผลิตเครื่องสำอาง พ.ศ. 2559. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์คณะรัฐมนตรีและราชกิจจานุเบกษา.
- [5] United States Environmental Protection Agency. 1983. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. Cincinnati : US. Environmental Protection Agency.
- [6] TMEC. 2013. ISFET (ION-SENSITIVE FIELD EFFECT TRANSISTOR). [Online]. Available : <https://tmec.nectec.or.th/education/index/lang/th>.
- [7] พิทยา สุธีรุฒิ. 2019. “พิษจากสารปรอท Mercury Toxicity.” *Journal of The Department of Medical Services*. 44(3) : 11-5.
- [8] เกษม พลายแก้ว. 2548. “ปรอท : สารเคมีใกล้ตัวที่ควรรู้จัก.” *วารสาร มจร.วิชาการ*. 8 : 81-95.
- [9] Gerhardt, R.E. 2021. “Shisei Kuwabara: Minamata Disease, and the Poisoning of a Town.” [Online]. Available : <https://www.blind-magazine.com/en/stories/3360-shisei-kuwabara-minamata-disease-and-the-poisoning-of-a-town-en.7>
- [10] เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ. 2557. *เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า*. (พิมพ์ครั้งที่ 5). กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [11] Wang, Joseph. 2006. **Analytical Electrochemistry. 3rd Edition**. U.S.A. : John Wiley & Sons, Inc..
- [12] LibreTexts. “Potentiometric Methods.” [Online]. Available : https://chem.libretexts.org/Courses/Northeastern_University/11%3A_Electrochemical_Methods/11.2%3A_Potentiometric_Methods#title
- [13] P, Bergveld. 1970. “Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophy

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- biological Measurement.” *IEEE Transactions on Electron devices*. Vol. BME-17(1): 59-63.
- [14] T, Matsuo and K.D, Wise. 1947 “An integrated field-effect electrode for biopotential recording.” *IEEE Trans. Biomed. Eng.* BME-21: 485-487.
- [15] Hierlemann, A. 2005. "Cmos-Based Chemical Sensors." *In Cmos—Mems* : 335-90.
- [16] Chou, J.C. and Weng, C.Y. 2001. “Sensitivity and hysteresis effect in Al_2O_3 gate pH-ISFET.” *Materials Chemistry and Physics*. 71 (2)
- [17] L. Bousse, N.F, de Rooij and P,Bergveld. 1983. “Operation of chemically sensitive field effect sensors and as a function of the insulator-electrolyte interface.” *IEEE Trans. Electron Devices*. ED-30 : 1263-1270.
- [18] S.D, Moss. C.C, Johnson. and J,Janata. 1978. “Hydrogen, calcium and potassium ion sensitive FET transducer: a preliminary report.” *IEEE Trans. On Biomedical Eng.* BME-25 : 49-54.
- [19] J.C, Chou. C.Y, Weng and H.M, Tsai. 2002 “Study on the temperature effects of Al_2O_3 gate pH-ISFET.” *Sensors and Actuator B*. 81 : 152-157.
- [20] Liao, H.K. Chou, J.C. Chung, W.Y. Sun,T.P.and Hsiung, S.K.P. 1999 “Study on pH pzc and surface potential of tin oxide gate ISFET” *Materials Chemistry and Physics*. 59: 6-11.
- [21] Chairiratanakul, W. Bunjongpru, W. Pankiew, A. Srisuwan, A. Jeamsaksiri, W. Chaowicharat, E. Thornyanadacha, N. Pengpad, P. and Phromyothin, D. 2020. “Effect of amino-, mercapto-silane coupling as a molecular bridge of polyvinyl chloride ion-selective membrane on silicon nitride for nitrate ISFET sensors.” *Japanese Journal of Applied Physics*. 59 : S11J10.
- [22] Saengdee, P. Chairiratanakul, W. Bunjongpru, W. Sripumkhai, S. Srisuwan, A. Hruanun, C. Poyai, A. Phunpae, P. Pata, S. Jeamsaksiri, W. Kasinreak, W. and Promptmas, C. 2015. “Surface modification of silicon dioxide, silicon nitride and titanium oxynitride for lactate dehydrogenase immobilization.” *Biosensors & bioelectronics*. 67 : 134-8.
- [23] Saengdee, P. Chairiratanakul, W. Bunjongpru, W. Sripumkhai, S. Srisuwan, A. Jeamsaksiri, W. Hruanun, C. Poyai, A. and Promptmas, C. 2016. “A silicon nitride ISFET based immunosensor for Ag85B detection of tuberculosis.” *Analyst*. 141(20) : 5767-5775.
- [24] Starodub, N.F. Torbicz, W. Starodub, V.M. Kanjuk, M.I. and Ternovoj, K.S. 1997. “Enzymatic sensors based on the ISFETs for determination of heavy metal ions in some

- vegetables.” *Conference: Solid State Sensors and Actuators, 1997*. Chicago : IEEE. 1383-1384.
- [25] Bakhtiarzadeh, F. and Ghani, S.A. 2008. “An ion selective electrode for mercury(II) based on mercury(II) complex of poly(4 - vinyl pyridine).” *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 624(1-2) : 139-143.
- [26] Asadnia, M. Myers, M. Akhavan, N.D. O'Donnell, K. Umana-Membreno, G.A. Mishra, U.K. Nener, B. Baker, M. and Parisha, G. 2016. “Mercury(II) selective sensors based on AlGaN/GaN transistors.” *Analytica Chimica Acta*. 943 : 1-7.
- [27] Sayyah, S.M. Shaban, M. Rabia, M. 2016. “A High-Sensitivity Potentiometric Mercuric Ion Sensor Based on m-Toluidine Films.” *IEEE Sensors Journal*. 16(6) : 1541-1548.
- [28] Sukesan, R. Chen, Y.T. Shahim, S. Wang, S.L. Sarangadharan, I. and Wang, Y.L. 2019. “Instant Mercury Ion Detection in Industrial Waste Water with a Microchip Using Extended Gate Field-Effect Transistors and a Portable Device.” *Sensors*. 19(9) : 2209.
- [29] Katseli, V. Thomaidis, N. Economou, A. and Kokkinos, C. 2020. “Miniature 3D-printed integrated electrochemical cell for trace voltammetric Hg(II) determination.” *Sensors and Actuators B*. 308 : 127715.
- [30] Moutcine, A. and Chtaini, A. 2018. “Electrochemical determination of trace mercury in water sample using EDTA-CPE modified electrode.” *Sensing and Bio-Sensing Research*. 17(1) : 30-35.
- [31] Somé, I.T. Sakira, A.K. Mertens, D. Ronkart, S.N. and Kauffmann, J.-M. 2016. “Determination of groundwater mercury (II) content using a disposable gold modified screen printed carbon electrode.” *Talanta*. 152 : 335-340.
- [32] A.M, Yehia. M.A, Farag and M.A, Tantawy. 2020 “A novel trimodal system on a paper-based microfluidic device for on-site detection of the date rape drug "ketamine".” *Analytica Chimica Acta*. 1104: 95-104
- [33] Kumar, M. and Sekhon, S. S. 2022. “Role of plasticizer's dielectric constant on conductivity modification of PEO-NH₄F polymer electrolytes.” *European Polymer Journal*. 38 (7) : 1297-1304.



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก ก
ผลการทดลองเพิ่มเติมการพัฒนาอุปกรณ์ต้นแบบ Hg (II)-ISFET
ระดับห้องปฏิบัติการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

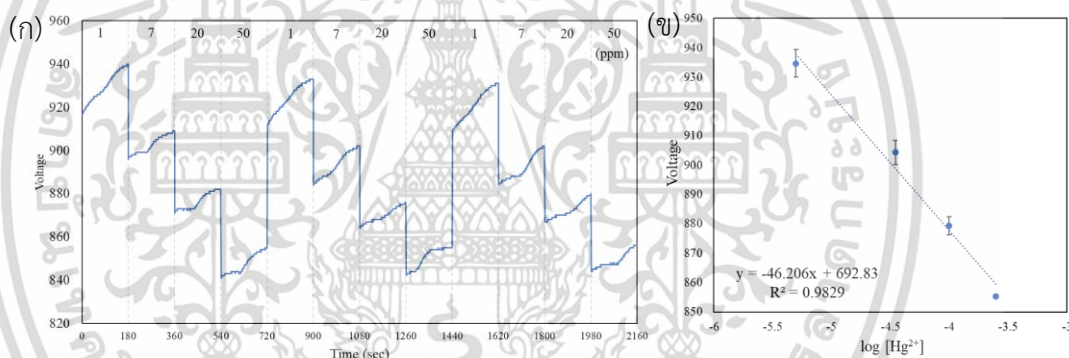
การศึกษา Selectivity ของ NFD กับปรอทและไอออนอื่นๆ

1.1 ไอออนที่เลือกมาใช้ในการศึกษามีดังนี้

- | | | |
|-------------|--|---------------------|
| 1. Fe (III) | จาก Iron AAS Standard solution 1,000 ppm | |
| 2. Pb (II) | จาก $Pb(NO_3)_2$ | (M.W. 331.21 g/mol) |
| 3. Cd (II) | จาก $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | (M.W. 308.47 g/mol) |
| 4. Ni (II) | จาก $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | (M.W. 290.81 g/mol) |
| 5. Ba (II) | จาก $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ | (M.W. 226.25 g/mol) |
| 6. Na (I) | จาก NaCl | (M.W. 58.44 g/mol) |

1.2 การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ของความจำเพาะเจาะจง (Selectivity coefficient) ของไอออนต่าง ๆ

สร้างกราฟมาตรฐานในช่วงใช้งานที่ 1 – 50 ppm (5.00×10^{-6} – 2.50×10^{-4} โมลาร์) พหุคูณความชันของสมการเส้นตรง ให้ผลดังรูปที่ ก.1



รูปที่ ก.1 (ก.) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของสารละลายมาตรฐานไอออนปรอท (ข.) กราฟมาตรฐานของขั้ว ในช่วงความเข้มข้นของไอออนปรอทที่ 1 – 50 ppm (5.00×10^{-6} – 2.50×10^{-4} โมลาร์) (รหัสขั้วที่ Hg-282)

เมื่อนำค่าสัญญาณเฉลี่ยที่อ่านได้ ณ เวลาที่ 180 วินาที ของทั้งไอออนของปรอทและไอออนตัวรบกวน ที่ความเข้มข้นเท่ากันที่ 2.49×10^{-4} โมลาร์ ที่ได้มาคำนวณในสมการที่ (3.1) จะได้ผลการทดลอง ดังตารางที่ ก.1

$$K_{Hg(II),I} = 10^{\frac{E_I - E_{Hg(II)}}{\text{Slope}}} \quad (3.1)$$

เมื่อ $K_{Hg(II),I}$ คือค่า Selectivity coefficient ของไอออนปรอท (II) and ไอออนตัวรบกวน,
 Slope คือค่าความชันของสมการเส้นตรง,
 E_I คือค่าของสัญญาณที่ 180 วินาที ที่อ่านได้ของไอออนตัวรบกวน (mV),
 $E_{Hg^{2+}}$ คือค่าเฉลี่ยของสัญญาณที่ 180 วินาที ที่อ่านได้ของไอออนปรอท (II) (mV).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

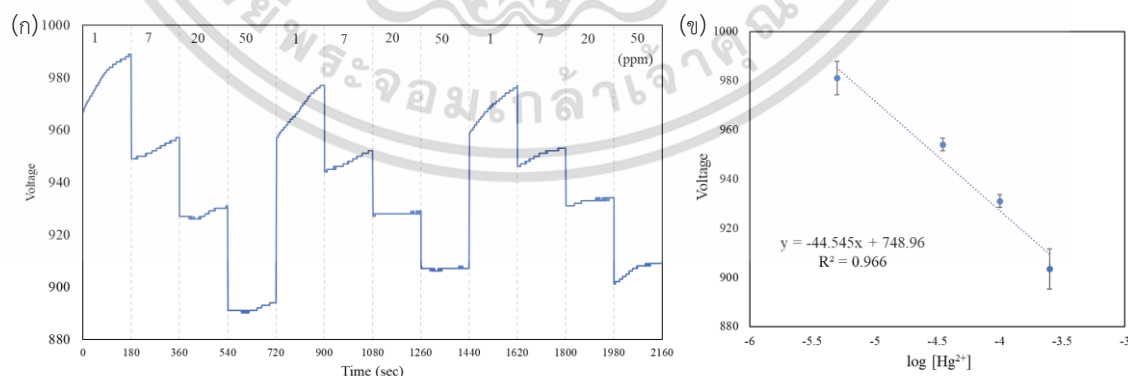
หมายเหตุ: ความเข้มข้นของไอออนปรอท (II) และไอออนตัวรบกวนจะเตรียมในหน่วยโมลาร์ และได้เตรียมให้มีความเข้มข้นเท่ากัน

ตารางที่ ก.1 แสดงค่า Selectivity coefficient ของไอออนอื่น ๆ

ไอออนอื่น ๆ	K _{Hg(II), I} ของการตรวจวัดไอออนอื่น ๆ ครั้งที่ 1	K _{Hg(II), I} ของการตรวจวัดไอออนอื่น ๆ ครั้งที่ 2	K _{Hg(II), I} ของการตรวจวัดไอออนอื่น ๆ ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย K _{Hg(II), I}	S.D.
Hg (II)	1.01	0.92	1.07	1.00	0.07
Fe (III)	0.15	0.10	0.07	0.11	0.04
Pb (II)	0.10	0.02	0.01	0.05	0.05
Cd (II)	0.08	0.03	0.01	0.04	0.03
Ni (II)	0.05	0.01	0.00	0.02	0.03
Ba (II)	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
Na (I)	0.06	0.02	0.01	0.03	0.03

2. ความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์

ในการหาความเที่ยงของวิธี จะพิจารณาจากค่าร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ โดยทำการพลาสมามาตรฐานปรอท (II) ในช่วงความเข้มข้นของไอออนปรอทที่ 1 – 50 ppm (5.00×10^{-6} – 2.50×10^{-4} โมลาร์) จากนั้นทำการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่ความเข้มข้น 2.50×10^{-4} โมลาร์ ซ้ำๆ กันเป็นจำนวน 3 ครั้ง แล้วมาหาค่าความเข้มข้น จากนั้นหาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ แสดงผลดังรูปที่ ก.2 และตารางที่ ก.2



รูปที่ ก.2 (ก.) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของสารละลายมาตรฐานไอออนปรอท (ข.) กราฟมาตรฐานของขีด ในช่วงความเข้มข้นของไอออนปรอทที่ 1 – 50 ppm (5.00×10^{-6} – 2.50×10^{-4} โมลาร์) (รหัสขีดที่ Hg-280)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.2 แสดงค่าสัญญาณที่อ่านได้ ของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่ความเข้มข้น 2.50×10^{-4} โมลาร์ และค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่อ่านได้จากสัญญาณ

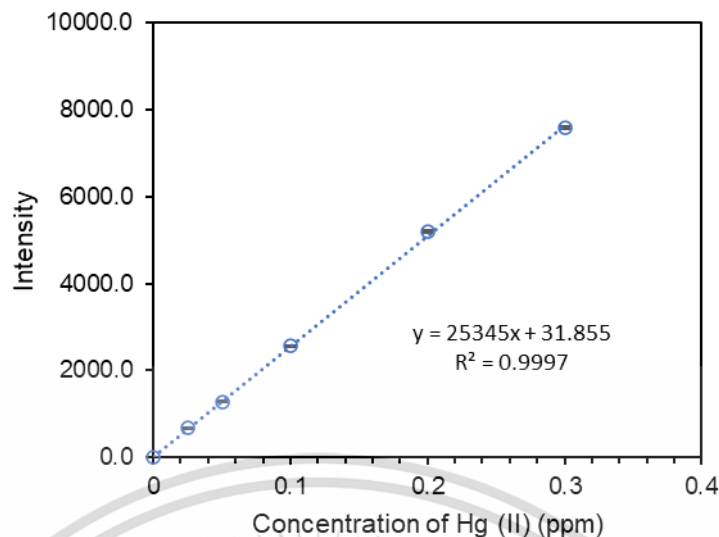
ความเข้มข้นของปรอท (II) (โมลาร์)	ค่าสัญญาณที่อ่านได้ (mV)			แปลงค่าสัญญาณที่เป็นความเข้มข้น (โมลาร์)					
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	S.D.	% RSD
2.50×10^{-4}	909.8	908.9	909.5	2.48 $\times 10^{-4}$	2.55 $\times 10^{-4}$	2.72 $\times 10^{-4}$	2.50 $\times 10^{-4}$	5.95×10^{-6}	2.38

3. ทดลองความถูกต้องของวิธีที่พัฒนาขึ้นกับการวิเคราะห์ปริมาณด้วยปรอทในตัวอย่างโดยเทคนิค ICP-OES

เมื่อนำน้ำปราศจากไอออน และสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่ความเข้มข้น 0.025, 0.05, 0.1, 0.2 และ 0.3 ppm มาตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP-OES และติดตามค่าสัญญาณ Intensity ที่ 253.652 นาโนเมตร พบว่าให้ค่าดัง ตารางที่ ก.3 และเมื่อนำค่า Intensity ที่อ่านได้มาสร้างกราฟมาตรฐาน จะได้ดังรูปที่ ก.3

ตารางที่ ก.3 แสดงค่า Intensity ที่อ่านได้ของ น้ำปราศจากไอออน และสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ที่ความเข้มข้น 0.025, 0.05, 0.1, 0.2 และ 0.3 ppm

ความเข้มข้นของปรอท (II) (ppm)	Intensity	S.D.	% RSD
0	0	0	0
0.025	681.0	8.7	1.3
0.05	1288.3	15.0	1.2
0.1	2560.7	10.2	0.4
0.2	5192.3	33.5	0.6
0.3	7577.0	16.6	0.2



รูปที่ ก.3 กราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ช่วงความเข้มข้น 0 – 0.4 ppm

เมื่อนำค่า Intensity ของสารละลายตัวอย่างที่เจือจาง 20 เท่า ที่ตรวจวัดด้วยเทคนิค ICP-OES เทียบกับสมการมาตรฐานเพื่อหาค่าความเข้มข้นของปรอท (II) จากนั้นนำค่าที่ได้มาคูณด้วย 20 เพื่อหาความเข้มข้นเริ่มต้น และแปลงค่าในหน่วย ppm มาเป็น โมลาร์ จะได้ผลดังตารางที่ ก.4 เมื่อนำค่า Intensity ของสารละลายตัวอย่างที่เจือจาง 20 เท่า ที่ตรวจวัดด้วยเทคนิค ICP-OES เทียบกับสมการมาตรฐานเพื่อหาค่าความเข้มข้นของปรอท (II) จากนั้นนำค่าที่ได้มาคูณด้วย 20 เพื่อหาความเข้มข้นเริ่มต้น และแปลงค่าในหน่วย ppm มาเป็น โมลาร์ จะได้ผลดังตารางที่ ก.5

ตารางที่ ก.4 ผลการวิเคราะห์ปริมาณปรอท (II) โดยในตัวอย่างเครื่องสำอางด้วยวิธี ICP-OES

ตัวอย่าง	ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) (โมลาร์)			
	ที่เติมลงไป	ที่ตรวจพบ		
		ในตัวอย่างเครื่องสำอาง	S.D.	(%) RSD
soothing gel	7.50×10^{-6} (1.5 ppm)	8.19×10^{-6}	9.93×10^{-8}	1.17
	2.50×10^{-5} (5 ppm)	2.44×10^{-5}	4.13×10^{-7}	1.69
face serum	7.50×10^{-6} (1.5 ppm)	7.52×10^{-6}	6.24×10^{-8}	0.83
	2.50×10^{-5} (5 ppm)	2.35×10^{-5}	8.67×10^{-8}	0.37

เมื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ที่ได้จากวิธี Hg (II)- ISFET กับวิธี ICP-OES ด้วยวิธีการทางสถิติโดยใช้วิธี Paired *t*-test ผลการวิเคราะห์และการเปรียบเทียบผลวิเคราะห์ด้วยวิธีทางสถิติแสดงดังตารางที่ ก.5 และตารางที่ ก.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.5 การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีการทางสถิติ Paired t-test

t-Test: Paired Two Sample for Means

	Variable 1	Variable 2
Mean	1.59E-05	0.00001587
Variance	8.7E-11	9.8834E-11
Observations	4	4
Pearson Correlation	0.993077	
Hypothesized Mean Difference	0	
df	3	
t Stat	0.078495	
P(T<=t) one-tail	0.471188	
t Critical one-tail	2.353363	
P(T<=t) two-tail	0.942377	
t Critical two-tail	3.182446	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก ข

พิสูจน์เอกลักษณ์ของ Hg (II) selective membrane และ NFD ด้วย
เทคนิค Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วัตถุประสงค์

เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของ Hg (II) selective membrane และ NFD ด้วยเทคนิค FTIR

วัสดุและสารเคมี

วัสดุและอุปกรณ์

1. เครื่อง FTIR spectrometer, SHIMADZU IRTracer-100
2. คอมพิวเตอร์
3. โกร่งอากาศ
4. เบ้าอัดเม็ด
5. แท่งกด

สารเคมี

1. Fluorescein
2. NFD (New fluorescein derivative)
3. Hg (II) selective membrane
4. PVC (polyvinyl chloride)
5. NPOE (2-nitrophenyl octyl ether)
6. KBr
7. ผล็ก KBr
8. Acetone

ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง

1.เตรียมตัวอย่างที่เป็นของแข็ง (Fluorescein, NFD และ PVC)

ตักตัวอย่างประมาณ 1 มิลลิกรัม ผสมกับ KBr 200 มิลลิกรัม ในโกร่งอากาศ ที่เซ็ดทำความสะอาดสะอาดด้วย Acetone แล้ว บดและผสมสารทั้งสองให้เป็นเนื้อเดียวกัน ต่อจากนั้นนำสารผสมไปใส่ที่เบ้าอัดเม็ด ที่เซ็ดทำความสะอาดด้วย Acetone แล้วและอัดให้เป็นเม็ดด้วยแท่งกด ประมาณ 2 นาที ซึ่งตัวอย่างที่ได้จะมีลักษณะคล้ายแผ่นเม็ดบางใส จากนั้นนำตัวอย่างใส่ Cell สำหรับการตรวจวัดด้วย FTIR จะได้ตัวอย่างที่พร้อมสำหรับการตรวจวัดด้วย FTIR

2.เตรียมตัวอย่างที่เป็นของเหลวและฟิล์ม (NPOE และ Hg (II) selective membrane)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

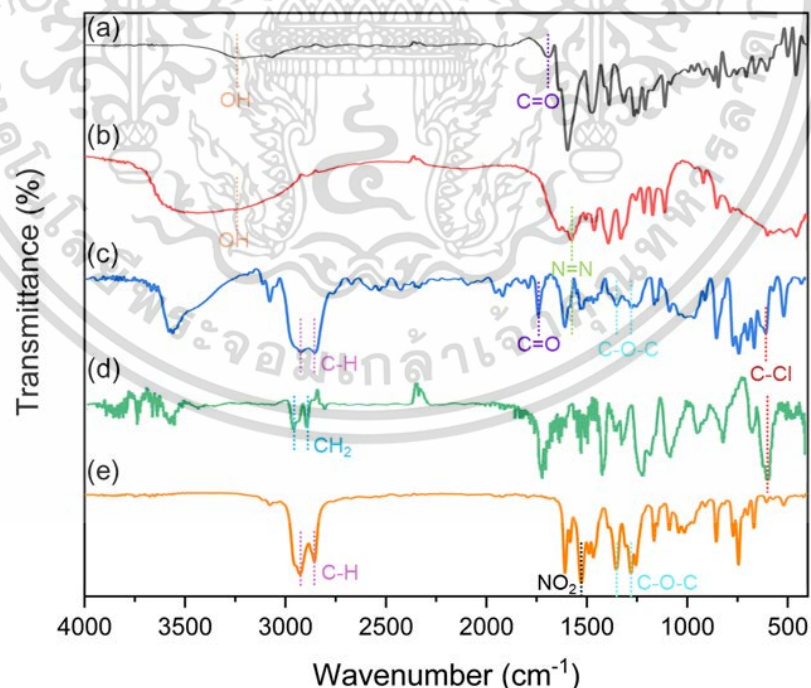
นำผลึก KBr ติดกับ Cell สำหรับตรวจวัด FTIR จากนั้นใช้ผลึก KBr ด้วย Acetone และป้ายสารตัวอย่างบนผลึก KBr จะได้ตัวอย่างที่พร้อมสำหรับการตรวจวัดด้วย FTIR

ข้อควรระวัง ควรหมั่นเช็คอุปกรณ์การเตรียมตัวอย่างที่สัมผัสกับตัวอย่างด้วย Acetone อย่างสม่ำเสมอ เพื่อป้องกันเกิดความชื้น ซึ่งอาจจะทำให้ผลวิเคราะห์มีข้อผิดพลาดได้

ขั้นตอนการทดลอง

1. ทำการเปิดเครื่อง FTIR และ Calibrate ด้วย Polystyrene
2. วัด Background ด้วยผลึก KBr ถ้าตัวอย่างเป็นของเหลวกับฟิล์ม และแผ่นอัดเม็ด KBr ถ้าตัวอย่างเป็นของแข็ง ที่ Wavenumber ตั้งแต่ 400 – 4000 cm^{-1}
3. วิเคราะห์ตัวอย่างที่เตรียมไว้ในข้างต้น จะตรวจวัดที่ Wavenumber ตั้งแต่ 400 – 4000 cm^{-1}
4. เมื่อเปลี่ยนตัวอย่างให้ทำต่อขั้นตอนที่ 3 ถ้าตัวอย่างมีลักษณะเดียวกันโดยไม่ต้องวัด Background ใหม่ แต่ถ้าเปลี่ยนตัวอย่างที่คนละลักษณะกัน จำเป็นต้องวัด Background ใหม่

ผลการทดลอง



รูปที่ ข.1 FTIR สเปกตรัมของ Fluorescein (a), NFD (b), Hg (II) selective membrane (c), PVC (d) และ NPOE (e).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปจะเห็นพีคที่ประมาณ $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ ของ OH stretch จาก Fluorescein และ NFD และพีคที่ประมาณ 1580 cm^{-1} ของ N=N จากหมู่ Azo ของ NFD สามารถยืนยันได้ว่า NFD เป็นอนุพันธ์ของ Fluorescein ที่เชื่อมกันด้วยหมู่ Azo กับ Fluorophore และใน Hg (II) selective membrane จะเห็นพีคที่ประมาณ $600-650\text{ cm}^{-1}$ จาก C-Cl ของ PVC (โดยที่ PVC มีพีคเอกลักษณ์อีกที่คือที่ประมาณ 2970 กับ 2910 cm^{-1} จาก CH_2 asymmetric stretching), พีคที่ประมาณ 1580 cm^{-1} ของ N=N จากหมู่ Azo ของ NFD, พีคที่ประมาณ 1530 cm^{-1} จาก NO_2 asymmetric stretching ของ NPOE, พีคที่ประมาณ 1350 กับ 1280 cm^{-1} จาก C-O-C asymmetric stretching ของ NPOE และเห็นพีคที่ประมาณ 2860 กับ 2920 cm^{-1} จาก C-H stretching ของ NPOE

สรุปผลการทดลอง

สามารถสรุปได้ว่า NFD สร้างของมาจาก Fluorescein โดยมีหมู่ Azo เชื่อมกับ Fluorophore และใน Hg (II) selective membrane มี NFD, PVC และ NPOE อยู่ในเมมเบรนนั้นจริง



ภาคผนวก ค
การเปรียบเทียบสัญญาณที่เกิดขึ้นระหว่างของขั้ว ISFET กับ
Hg (II)-ISFET ที่ตรวจวัดด้วยน้ำปราศจากไอออน, สารละลาย KCl
ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์และสารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้น
ต่างๆ ในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วัตถุประสงค์ เพื่อเปรียบเทียบสัญญาณที่เกิดขึ้นของขั้ว ISFET กับ Hg (II)-ISFET เมื่อตรวจวัดด้วยน้ำปราศจากไอออน, สารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และสารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้นต่างๆ ในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

วัสดุและสารเคมี

วัสดุและอุปกรณ์

1. ขั้ว Hg (II)-ISFET
2. ขั้ว ISFET
3. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl
4. สารละลายมาตรฐานไอออนปรอท (II) ความเข้มข้น 1 , 7, 20 และ 50 ppm ที่ละลายในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์
5. กล้องวงจร
6. Multimeter
7. คอมพิวเตอร์ที่ติดตั้งโปรแกรม Agilent GUI Data Logger

สารเคมี

1. HgCl₂ (เมอร์คิวรี (II) คลอไรด์)
2. KCl (โพแทสเซียมคลอไรด์)

ขั้นตอนการเตรียมสารละลาย

1. เตรียมสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

ชั่ง KCl น้ำหนัก 7.45 กรัม จากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน และปรับปริมาตรให้ได้ 1,000 มิลลิลิตร

2. เตรียมสารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้น 1, 7, 20 และ 50 ppm ในสารละลาย KCl

ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

2.1. เตรียมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 10,000 ppm ในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (Stock solution) โดยชั่ง HgCl₂ น้ำหนัก 1.3541 กรัม แล้วละลายและปรับปริมาตรด้วยสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ในขวดวัดปริมาตร 100.00 มิลลิลิตร จะได้สารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 10,000 ppm ในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

2.2. เตรียมสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1, 7, 20 และ 50 ppm ในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยปิเปตจากสารละลายมาตรฐานปรอทความเข้มข้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

10,000 ppm จากข้อที่ 2.1. มาปริมาตร 0.1, 0.7, 2 และ 5 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตร 100.00 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จะได้สารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1, 7, 20 และ 50 ppm ในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

ขั้นตอนการตรวจวัด น้ำปราศจากไอออน, สารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และ สารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้นต่างๆ ในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ด้วย ขั้ว ISFET

1. เปิดเครื่อง U1233A Handheld Digital Multimeter, 3½ Digit และเชื่อมต่อเข้ากับ โปรแกรม Agilent GUI Data Logger ในคอมพิวเตอร์
2. นำขั้ว ISFET มาล้างด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออน เป็นเวลา 30 วินาที และขั้ว Ag/AgCl ฉีดล้างด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออนเล็กน้อย
3. หยดน้ำกลั่นปราศจากไอออน ปริมาตร 150 ไมโครลิตร บริเวณหน้าขั้ว ISFET เพื่อเป็นการปรับสภาพขั้ว เป็นเวลา 30 วินาที และส่วนขั้ว Ag/AgCl ล้างด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออน ปริมาตร 150 ไมโครลิตร เช่นเดียวกัน
4. สลัดสารละลายที่อยู่บนหน้าขั้ว ISFET ออก
5. หยดน้ำกลั่นปราศจากไอออน ปริมาตร 150 ไมโครลิตร บนหน้าขั้ว ISFET ที่เสียบต่อกับ กล่องวงจร และนำขั้ว Ag/AgCl มาสัมผัสกับน้ำกลั่นปราศจากไอออนที่หยดลงไปก่อนหน้านี้ จากนั้น ตรวจวัดศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้น โดยกดเปิดสวิตช์กล่องวงจรและบันทึกสัญญาณด้วยโปรแกรมเป็นเวลา 300 วินาที
6. ทำซ้ำตั้งแต่ขั้นตอนที่ 2. แต่เปลี่ยนน้ำกลั่นปราศจากไอออน ในขั้นตอนที่ 3. และ 5. เป็น สารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ตรวจวัดเป็นเวลา 300 วินาที และสารละลายมาตรฐาน ปรอท ความเข้มข้นที่ 1, 7, 20 และ 50 ppm ในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ตรวจวัด เป็นเวลา 180 วินาที ตามลำดับ โดยที่สารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้นที่ 1, 7, 20 และ 50 ppm ในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จะตรวจวัดทั้งหมด 3 ขั้ว
7. นำสัญญาณที่ได้ทั้งหมดไปสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับเวลาและ สร้างกราฟมาตรฐาน ระหว่างลอการิทึมของความเข้มข้นไอออนปรอท (II) ในหน่วยโมลาร์ กับค่าศักย์ไฟฟ้า

ขั้นตอนการตรวจวัด น้ำปราศจากไอออน, สารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และ สารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้นต่างๆ ในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ด้วย ขั้ว Hg (II)-ISFET

1. เปิดเครื่อง U1233A Handheld Digital Multimeter, 3½ Digit และเชื่อมต่อเข้ากับ โปรแกรม Agilent GUI Data Logger ในคอมพิวเตอร์

2. นำขั้ว Hg (II)-ISFET มาล้างด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออน เป็นเวลา 30 วินาที และขั้ว Ag/AgCl ฉีดล้างด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออนเล็กน้อย

3. หยดน้ำกลั่นปราศจากไอออน ปริมาตร 150 ไมโครลิตร บริเวณหน้าขั้ว ISFET เพื่อเป็นการปรับสภาพขั้ว เป็นเวลา 30 วินาที และส่วนขั้ว Ag/AgCl กลั่นด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออน ปริมาตร 150 ไมโครลิตร เช่นเดียวกัน

4. สลัดสารละลายที่อยู่บนหน้าขั้ว Hg (II)-ISFET ออก

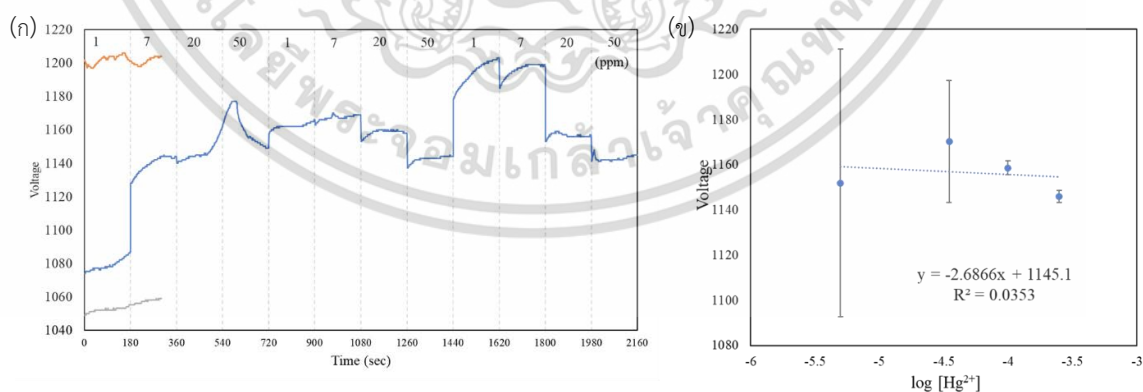
5. หยดน้ำกลั่นปราศจากไอออน ปริมาตร 150 ไมโครลิตร บนหน้าขั้ว Hg (II)-ISFET ที่เสียบต่อกับกล่องวงจร และนำขั้ว Ag/AgCl มาสัมผัสกับน้ำกลั่นปราศจากไอออนที่หยดลงไปก่อนหน้า จากนั้นตรวจวัดศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้น โดยกดเปิดสวิตช์กล่องวงจรและบันทึกสัญญาณด้วยโปรแกรม เป็นเวลา 300 วินาที

6. ทำซ้ำตั้งแต่ขั้นตอนที่ 2. แต่เปลี่ยนน้ำกลั่นปราศจากไอออน ในขั้นตอนที่ 3. และ 5. เป็นสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ตรวจวัดเป็นเวลา 300 วินาที และสารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้นที่ 1, 7, 20 และ 50 ppm ในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ตรวจวัดเป็นเวลา 180 วินาที ตามลำดับ โดยที่สารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้นที่ 1, 7, 20 และ 50 ppm ในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จะตรวจวัดทั้งหมด 3 ขั้ว

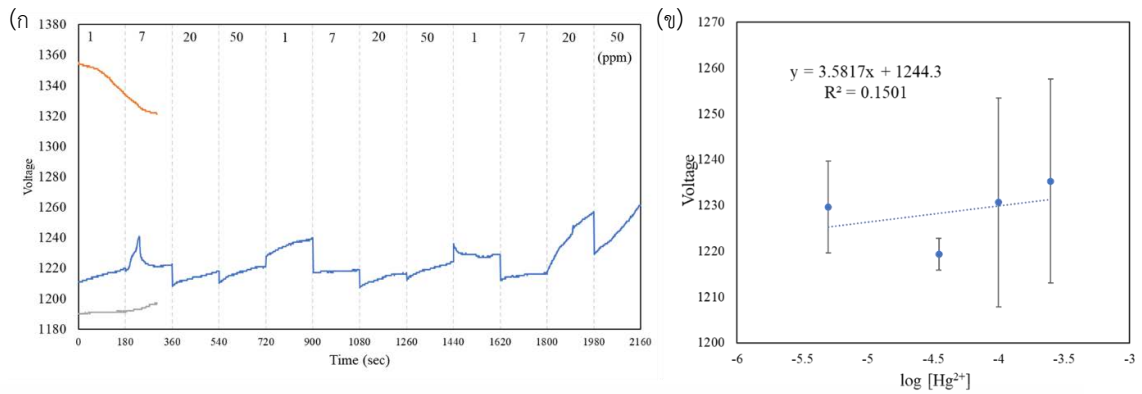
7. นำสัญญาณที่ได้ทั้งหมดไปสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับเวลาและสร้างกราฟมาตรฐาน ระหว่างลอการิทึมของความเข้มข้นไอออนปรอท (II) ในหน่วยโมลาร์ กับค่าศักย์ไฟฟ้า

ผลการทดลอง

1. การตรวจวัดน้ำปราศจากไอออน, สารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และสารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้นต่างๆ ในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ด้วยขั้ว ISFET



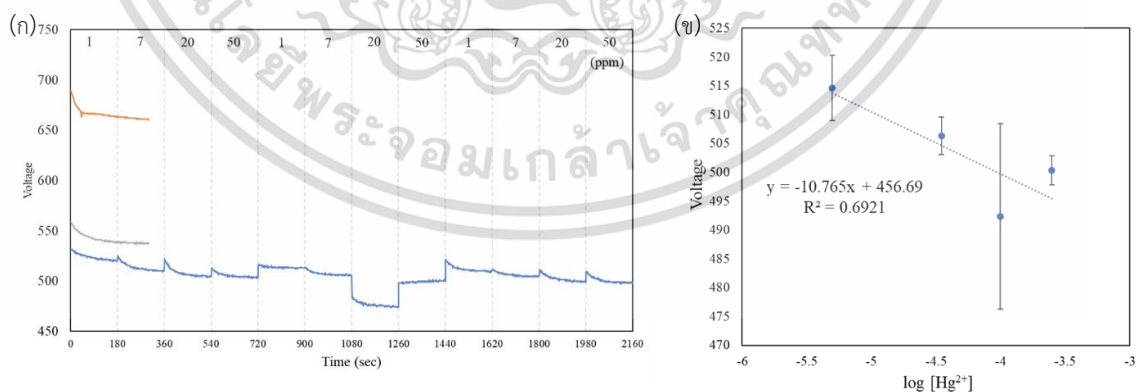
รูปที่ ค.1 (ก). กราฟสัญญาณที่ได้จากขั้ว ISFET (เส้นสีน้ำเงิน, สีส้ม และสีเทา คือ สารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ละลายในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์, น้ำปราศจากไอออน และสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ตามลำดับ) (ข). กราฟมาตรฐานของขั้ว ISFET ของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1, 7, 20 และ 50 ppm (ขั้วรหัส N2824)



รูปที่ ๓.๒ (ก). กราฟสัญญาณที่ได้จากขั้ว ISFET (เส้นสีน้ำเงิน, สีส้ม และสีเทา คือ สารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ละลายในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์, น้ำปราศจากไอออน และสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ตามลำดับ) (ข). กราฟมาตรฐานของขั้ว ISFET ของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1, 7, 20 และ 50 ppm (ขั้วรหัส T333)

จากรูปที่ ๓.๑ และ ๓.๒ จะเห็นได้ว่าขั้ว ISFET ไม่ตอบสนองต่อปรอท (II) พิจารณาจากมีค่าความชันที่มีค่าไม่ใกล้เคียงกับค่าความชันของเนินสัทในทางทฤษฎีที่ 59.1 mV และ r^2 ทั้งสองขั้วนั้นมีค่าไม่ใกล้เคียงกับ 1 แสดงถึงขั้ว ISFET นั้นไม่มีความจำเพาะเจาะจงต่อปรอท (II)

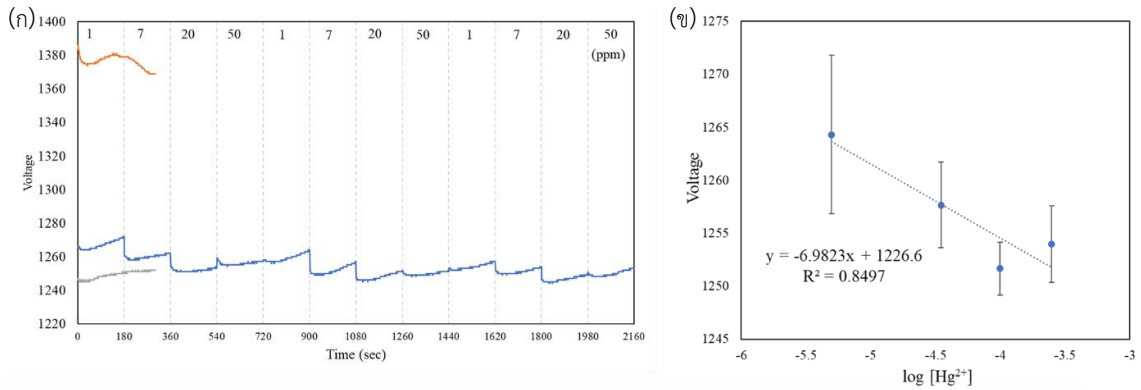
2. การตรวจวัดน้ำปราศจากไอออน, สารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และสารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้นต่างๆ ในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ด้วยขั้ว Hg (II)-ISFET



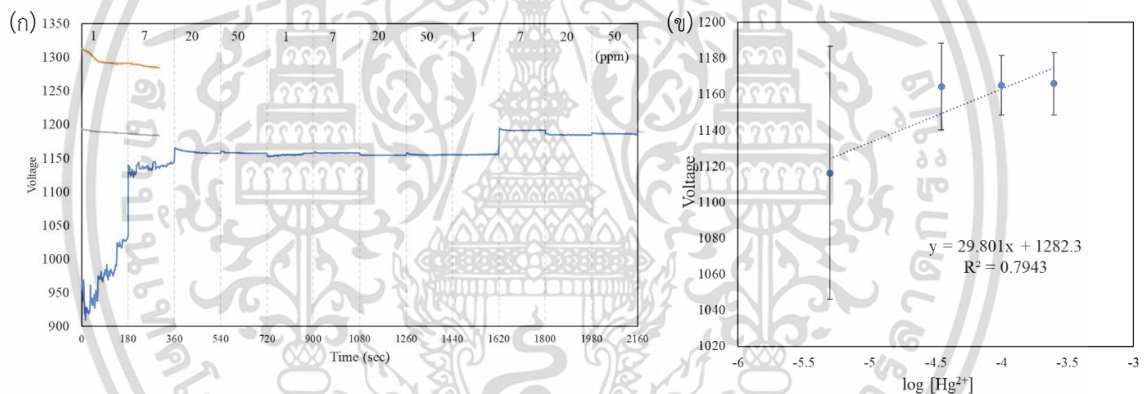
รูปที่ ๓.๓ (ก). กราฟสัญญาณที่ได้จากขั้ว Hg (II)-ISFET (เส้นสีน้ำเงิน, สีส้ม และสีเทา คือ สารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ละลายในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์, น้ำปราศจากไอออน และสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ตามลำดับ) (ข). กราฟมาตรฐานของขั้ว Hg (II)-ISFET ของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1, 7, 20 และ 50 ppm (ขั้วรหัส

Hg 259)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

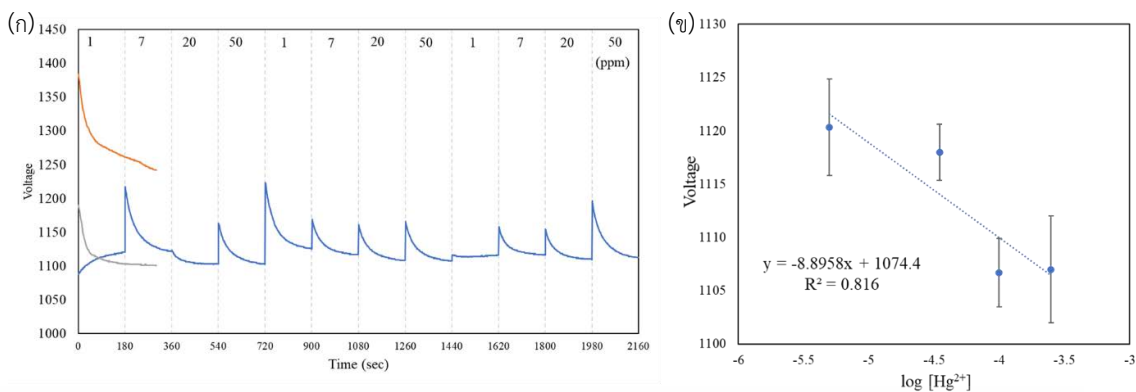


รูปที่ ค.4 (ก). กราฟสัญญาณที่ได้จากขั้ว Hg (II)-ISFET (เส้นสีน้ำเงิน, สีส้ม และสีเทา คือ สารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ละลายในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์, น้ำปราศจากไอออน และสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ตามลำดับ) (ข). กราฟมาตรฐานของขั้ว Hg (II)-ISFET ของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1, 7, 20 และ 50 ppm (ขั้วรหัส Hg 275)



รูปที่ ค.5 (ก). กราฟสัญญาณที่ได้จากขั้ว Hg (II)-ISFET (เส้นสีน้ำเงิน, สีส้ม และสีเทา คือ สารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ละลายในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์, น้ำปราศจากไอออน และสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ตามลำดับ) (ข). กราฟมาตรฐานของขั้ว Hg (II)-ISFET ของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1, 7, 20 และ 50 ppm (ขั้วรหัส Hg 277)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้




รูปที่ ๓.๖ (ก). กราฟสัญญาณที่ได้จากขั้ว Hg (II)-ISFET (เส้นสีน้ำเงิน, สีส้ม และสีเทา คือ สารละลายมาตรฐานปรอท ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ละลายในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์, น้ำปราศจากไอออน และสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ตามลำดับ) (ข). กราฟมาตรฐานของขั้ว Hg (II)-ISFET ของสารละลายมาตรฐานปรอท (II) ความเข้มข้น 1, 7, 20 และ 50 ppm (ขั้วรหัส Hg 278)

จากรูปที่ ๓.๓, ๓.๔, ๓.๕ และ ๓.๖ จะเห็นได้ว่าขั้ว Hg (II)-ISFET ตอบสนองต่อปรอท (II) ในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ได้ไม่ดี เมื่อพิจารณาจากค่าความชันไม่ใกล้เคียงกับค่าความชันของเนินสัทโนทางทฤษฎี และค่า n มีค่าไม่ใกล้เคียงกับ 1 ในทั้ง 4 ขั้ว แสดงถึงสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ นั้นไปบดบังปรอท (II) ในสารละลาย ทำให้ปรอท (II) ไปทำปฏิกิริยากับ NFD ในเมมเบรนที่มีความจำเพาะต่อปรอท (II) ได้น้อย ส่งผลให้ค่าความชันของที่ได้มีค่าต่ำกว่าค่าความชันของเนินสัทโนทางทฤษฎี

สรุปผลการทดลอง

สามารถสรุปได้ว่าขั้ว ISFET ไม่ตอบสนองปรอท (II) และขั้ว Hg (II)-ISFET ตอบสนองต่อปรอท (II) ได้ไม่ดี ในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เนื่องจากมี KCl ไปรบกวนการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่าง NFD กับปรอท (II)



ภาคผนวก ง
การเผยแพร่ผลงานในรูปแบบ Proceedings ในงานประชุม
The Pure and Applied Chemistry International Conference
2023 (PACCON 2023)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**Chemical Diversity Towards
Sustainable Development Goals
20 - 21 January 2023**

A Celebration of Mae Fah Luang University 25th Anniversary



AC-P-077

Fabrication of ion-selective electrode for potentiometric detection of mercury (II)

Pheerawit Photichot^{1,2*}, Win Bunjongpru³, Woraphan Chaisriratanakul³,
Nuttaphat Thornyanadacha³, Awirut Srisuwan³, Apirak Pankiew³, Kondee Chauyrod³,
Panumart Thongyoo⁴, Nathawut Choengchan^{1,2 *}

¹ Flow Innovation Research for Science and Technology Laboratories (FIRST Labs), Bangkok, 10400 Thailand

² Department of Chemistry and Applied Analytical Chemistry Research Unit, Faculty of Science,
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Road, Ladkrabang, Bangkok,
10520, Thailand

³ Thai Microelectronics Center, National Electronics and Computer technology Center, NSTDA, Chachoengsao 24000,
Thailand

⁴ Medicinal Chemistry Research Unit, Department of Chemistry, Thammasat University, Pathumthani,
10210, Thailand

*E-mail: 63605039@kmitl.ac.th and nathawut.ch@kmitl.ac.th

Abstract:

Mercury (Hg) is one of the most toxic heavy metals on earth. Among the different valence states, Hg (II) is the most toxic even when present in very trace amounts. A large number of analytical methods have been developed for the determination of Hg (II) with different detection principles. Electrochemical detection has been widely used as it provides high sensitivity and selectivity. In this work, the fabrication of Hg (II)-selective membrane electrode based on using an ion-sensitive field-effect transistor (ISFET) platform was performed for the potentiometric detection of Hg (II). A new fluorescein derivative (NFD) was synthesized and exploited as an ionophore for selective recognition of Hg (II). Optimization of the membrane composition was investigated, and the most appropriate membrane composition is listed as the following conditions: 2.0 g L⁻¹ NFD (as ionophore), and the concentration ratio of polyvinyl chloride (as membrane substrate) to 2-nitrophenyl octyl ether (as plasticizer) is 1 : 3. The as-prepared electrode offered a good response toward Hg (II) ions in the concentration range of 4.99×10^{-5} to 4.99×10^{-4} mol L⁻¹ with good linearity ($R^2 = 0.9949$). Slope of the calibration plot of the reading potential (mV/mol L⁻¹) against the logarithm scale of the standard Hg (II) concentration (mol L⁻¹) was observed at 51.97 (± 7.11) mV/mol L⁻¹. This value is not different from the theoretical Nernstian slope (59.1 mV) which implies that the developed Hg (II)-ISFET obeys Nernstian behavior.

1. Introduction

Mercury ion (Hg (II)) is a heavy metal ion and is used in several industries including Chlor-alkali plants, electrical equipment, paints, thermometers.¹ However, a manufacturing plant was likely to release Hg (II) into the environment which could be toxic when enters and accumulates in the human body through the food chain. This effect results in serious health problems, for example, vital organ damage, cancer, and kidney failure.² Therefore, monitoring the concentration of Hg (II) is necessary.

Several analytical techniques have been employed for the detection of Hg (II), such as cold vapor absorption spectrometry³, inductively-coupled plasma-mass spectrometry⁴, atomic fluorescence spectrometry⁵. Electrochemical methods based on different detection techniques such as linear sweep voltammetry⁶, anodic stripping voltammetry⁷ and cyclic voltammetry⁸ are also developed for the measurement of Hg (II). Although these techniques provide high accuracy and precision, they require well-trained operators.

In addition, the instruments are expensive and bulky, thus hindering their applications in field analysis. Alternatively, the potentiometric measurement based on using an ion-selective electrode (ISE) could be downscale and miniaturized which is suitable and useful for on-site environmental analysis.⁹ There are some publications report uses of the ISE for the potentiometric analysis of Hg (II).¹⁰⁻¹² The key chemical material for the fabrication of the ISE is an ionophore which acts as a selective carrier to a metal ion. There are various ionophores reported for the measurement of Hg (II) including 1-Furoyl-3-cyclohexylthiourea¹⁰, poly-o-anisidine Sn (IV) tungstate¹¹, and bromo-2-[(4-methoxyphenylimino)methyl] phenol¹². Even though these ionophores offer excellent responses to Hg (II), their synthesis pathways are complicated and tedious. It is very challenging to explore an alternative ionophore in which its synthesis is simpler. One of the interesting materials is fluorescein derivative as it was easily synthesized under mild conditions.¹³ To the best of our literacy,



Chemical Diversity Towards Sustainable Development Goals
20 - 21 January 2023

A Celebration of Mae Fah Luang University 25th Anniversary

A Celebration of MFU 25th Anniversary
PACCON
PURE AND APPLIED CHEMISTRY INTERNATIONAL CONFERENCE 2023



there has been any publication presenting the usage of fluorescein and its derivatives as the ionophore for the selective electrochemical detection of Hg (II) so far.

In this study, the use of a new fluorescein derivative (NFD) as the ionophore for the selective recognition of Hg (II) was proposed. Detection principle is based on potentiometric analysis. With the aim to create a small-sized sensor, Hg (II) sensor based on the ion-sensitive field-effect transistor (ISFET) sensing technology was developed¹⁴. The so-called 'Hg (II)-ISFET' was fabricated with employing polyvinyl chloride (PVC) and 2-nitrophenyl-octylether (NPOE) as the sensor membrane and the plasticizer, respectively. Effects of the concentrations of NFD, PVC and NPOE on the sensitivity for the Hg (II) detection were examined. Application of the developed sensor for the determination of Hg (II) in real water samples was also demonstrated.

2. Materials and Methods

2.1 Reagents and Chemicals

All reagents and chemicals used in this work were of analytical reagent grade. Deionized-distilled water (18 M Ω ·cm), from a Zener UP 900 water purification system (Human Corporation, Seoul, Korea) was employed for the preparation of all solutions. Polyvinyl chloride (PVC), 2-nitrophenyloctylether (NPOE), and potassium chloride (KCl) were purchased from Sigma-Aldrich. Hydrochloric acid (HCl), tetrahydrofuran (THF), 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS), potassium ferricyanide [K₃Fe(CN)₆], potassium ferrocyanide [K₄Fe(CN)₆] and phosphate buffer were obtained from Merck.

Mercury (II) chloride (HgCl₂) and 99.9 % methanol were bought from Carlo Erba.

A stock standard solution of 4.99 × 10⁻³ mol L⁻¹ Hg (II) was prepared by weighing 0.0738 g of HgCl₂ and then dissolved with water to 100.00 mL. Working standard solutions in the concentration range from 4.99 × 10⁻⁵ to 4.99 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ was freshly prepared by suitable dilution of the stock standard.

2.2 Synthesis of a new fluorescein derivative (NFD)

The fluorescein was used as precursors. We prepared fluorescein as described in the following procedure. Firstly, 0.70 g (4.04 mmol) of sulfanilic acid dissolved in (2.0:4.0 mL) methanol : water and 4 mL conc. HCl was added

slowly to the solution, were performed on ice water bath at a temperature below 5 °C, followed by 0.276 g (4.0 mmol) NaNO₂ dissolved in 1.0 mL of cold water was gradually added. The solution was continuously stirred for 10-15 minutes at ambient temperature. Then, 0.8942 g (0.691 mmol) of fluorescein dissolved in 20% NaOH 5.0 mL was added to the reaction mixture and stirring was continued for 30 minutes. All yellow solution was evaporated to remove the solvent. An orange to brick red powder composing of fluorescein derivative was observed. The as-prepared fluorescein derivative was used as an ionophore for the fabrication of a Hg (II)-ISFET in Section 2.3.

2.3 Fabrication of Hg (II)-ISFET

An approach for the fabrication of the 'Hg (II)-ISFET' was started by cleaning the surface of a bare ISFET (100 × 2000 μm²) with pure methanol. The surface of the ISFET was modified by ultrasonication in an activation solution containing the mixture between 2 M HCl and methanol (at 1:1 volume ratio) for 15 minutes. Later, silanization was carried out by soaking the device in 10% v/v MPTMS in methanol overnight.

The electrode membrane solution was prepared in THF. The solutions consisted of 23.4% w/w PVC, 76.8% w/w NPOE, and 2.0 g L⁻¹ NFD. An aliquot of 10 μL of this membrane solution was dropped onto the modified-surface ISFET. It was then kept overnight. Finally, the Hg (II)-ISFET was immersed into a standard solution of 4.99 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ Hg (II) for overnight prior to use. Finally, the Hg (II)-ISFET (as depicted in Figure 1) was obtained.

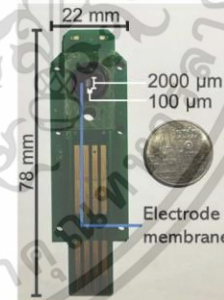


Figure 1. The fabricated 'Hg (II)-ISFET' for potentiometric determination of Hg (II).

© The 2023 Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2023)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Chemical Diversity Towards Sustainable Development Goals
20 - 21 January 2023

A Celebration of Mae Fah Luang University 25th Anniversary

A Celebration of MFU 25th Anniversary
PACCON
PURE AND APPLIED CHEMISTRY INTERNATIONAL CONFERENCE 2023



2.4 Instrumentation

The potentiometric measurement was carried out on an 'in-house' ISFET read-out circuit box and software supplied by Thai Micro Electronics Center (TMEC). The fabricated Hg (II)-ISFET and the Ag/AgCl electrode were exploited as the working and reference electrodes, respectively.

2.5 Analytical procedure for the determination of Hg (II) by the Hg (II)-ISFET

The analytical procedure for determination of Hg (II) using the Hg (II)-ISFET was started by washing the surface of the Hg (II)-ISFET with deionized-distilled water for 30 s and flicking the Hg (II)-ISFET to keep it dry. After then, conditioning the Hg (II)-ISFET by dropping 150 μL of standard/sample solution on the surface of the Hg (II)-ISFET for 30 s was carried out. Finally, 150 μL of standard/sample solution was dropped onto the surface of the Hg (II)-ISFET and the reference electrode was directly contacted to the standard/sample solution. The signal was then recorded by an 'in-house' ISFET read-out circuit box.

3. Results and discussion

3.1 Effect of the concentrations of PVC and NPOE

This work employed PVC to create the electrode membrane using NPOE as a plasticizer. The concentrations of PVC and NPOE could affect the thickness and the porosity of the sensor membrane. This effect was investigated at various concentrations ratios while the concentration of NFD (ionophore) was 2.0 g L^{-1} . This study was performed by cyclic voltammetry (CV) using the mixed solution of 1 mmol L^{-1} $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and 1 mmol L^{-1} $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 10 mmol L^{-1} phosphate buffer (pH 7.4). Results are presented in Figure 2. It is observed that the concentration ratio of 2:1 (PVC:NPOE) provided very low current signal (Figure 2A). It might be as a result of an excessively thick membrane. The interaction between the NFD ionophore and the ion was occurred ineffectively. Then, the concentration ratios of PVC:NPOE were varied from 1:2 and 1:3, it was found that the currents are also increased (Figure 2B). Thus, increasing of the concentrations of NPOE resulted in enhancement of the porosity of the membrane and led to the molecules of the NFD ionophore could efficiently penetrate and

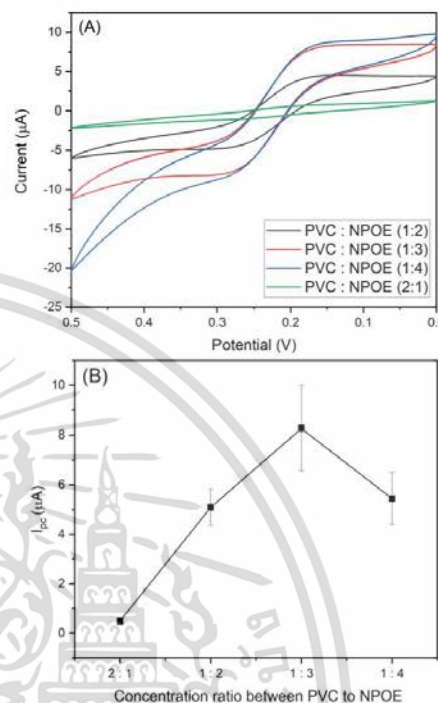


Figure 2. (A). Cyclic voltammograms of 1 mmol L^{-1} $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ /1 mmol L^{-1} $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 10 mmol L^{-1} phosphate buffer (pH 7.4) with various concentration ratios of PVC and NPOE (B). The relationship between the corresponded peak current and the concentration ratio of PVC and NPOE. Note: (1) The instrumentation for the CV study was electrochemical analyzer model CHI660E (CH Instruments, Inc., USA), (2) each condition was performed in triplicate measurement and (3) the concentration of NFD was fixed at 2.0 g L^{-1} .

situate inside the porous effective interaction between NFD and the investigated ion could be achieved. However, the concentration ratio of 1:4 (PVC:NPOE), the signal decreased since the membrane contained much and more porosity led to the concentration of NFD ionophore being lower, and the corresponded current is reduced. The concentration ratio of 1:3 (PVC:NPOE) is therefore regarded as suitable as it gave the highest current.



Chemical Diversity Towards Sustainable Development Goals
20 - 21 January 2023

A Celebration of Mae Fah Luang University 25th Anniversary



Table 2. Comparison of analytical features of the potentiometric methods based on using ISE with various kinds of ionophores for the determination of Hg (II).

No.	Ionophores	Working range (mol L ⁻¹)	LOD ^a (mol L ⁻¹)	Complicated synthesis	Ref.
1	1-Furoyl-3-ciclohexylthiourea	7.21×10^{-6} to 6.01×10^{-4}	4.85×10^{-6}	Yes	10
2	poly-o-anisidine Sn (IV) tungstate	1.00×10^{-7} to 1.00×10^{-1}	1.00×10^{-7}	Yes	11
3	bromo-2-[(4-methoxyphenyl-imino) methyl] phenol	9.33×10^{-8} to 3.98×10^{-3}	3.98×10^{-8}	Yes	12
4	NFD	4.99×10^{-5} to 4.99×10^{-4}	4.99×10^{-5}	No	This work

^aLimit of detection.

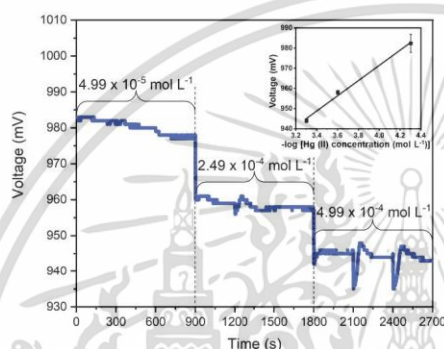


Figure 4. An example of the current signal profiles and a calibration curve (inserted figure) obtained when the standard Hg (II) solutions (4.99×10^{-5} to 4.99×10^{-4} mol L⁻¹) were measured by the fabricated Hg (II) -ISFET.

3.4 Response time of Hg (II)-ISFET

The response time of Hg (II)-ISFET was investigated at a different concentration of Hg (II) ions (from 4.99×10^{-5} to 4.99×10^{-4} mol L⁻¹). The results are presented in Figure 5. The response time calculated by the length of time which elapses between the instant when a Hg (II)-ISFET and the reference electrode are brought into contact with a solution until a potential equilibrium value within ± 1 mV.¹⁵ From the result, it is observed that the response time of Hg (II)-ISFET was approximately 60 s. This means the reaction equilibrium is fast. It is because a small aliquot of sample/standard, employed in this was it very low (150 μ L), therefore Hg (II) is easily diffused to encounter the NFD ionophore. Then, the reaction between Hg (II) and the ionophore is easily occurred.

3.5 Application to real water samples

The developed Hg (II)-ISFET was applied to the quantitative analysis of Hg (II) in two samples of

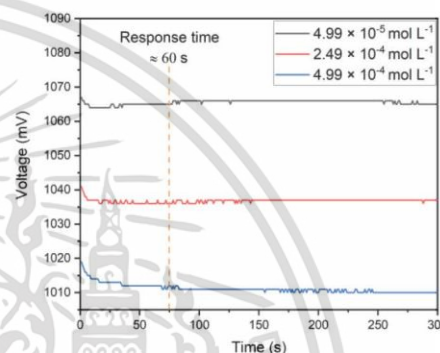


Figure 5. The overlaid signal profiles, representing the response time of Hg (II)-ISFET at different concentrations of the standard Hg (II) solutions (from 4.99×10^{-5} to 4.99×10^{-4} mol L⁻¹).

canal water. The samples were filtered through WhatmanTM No.1 laboratory filter paper. The filtered samples were spiked with the standard Hg (II) concentration to obtain the final concentration of 4.99×10^{-5} mol L⁻¹. The samples were then analyzed using the optimal conditions. The results are summarized in Table 3.

4. Conclusions

This work has been demonstrated for using a new fluorescein derivative (NFD) as an ionophore in PVC membranes for the electrochemical sensing of Hg (II) ions based on potentiometric detection by exploiting the fabricated Hg (II)-ISFET. The electrode developed in this work provides a good response towards Hg (II) ions over a concentration range of 4.99×10^{-5} to 4.99×10^{-4} mol L⁻¹. Moreover, the fabricated electrode offers high possibility for applying to the determination of Hg (II) ions in real samples. However, selectivity study must be investigated in the next future.



Chemical Diversity Towards Sustainable Development Goals
20 - 21 January 2023

A Celebration of Mae Fah Luang University 25th Anniversary



Table 3. Recovery of the Hg (II)-ISFET for the determination of Hg (II) ions in canal waters (n = 3).

Sample	Hg (II) content (mol L ⁻¹ , mean ± SD)		Recovery (%)	RSD (%)
	Added	Found		
C1 ^a	0	N.D.	-	-
	4.99×10 ⁻⁵	5.31×10 ⁻⁵ (± 1.37×10 ⁻⁶)	106	2.58
C2 ^a	0	N.D.	-	-
	4.99×10 ⁻⁵	4.58×10 ⁻⁵ (± 2.03×10 ⁻⁶)	91.9	4.43

^a Dilute 50 times in the samples.

^{*} N.D.: Non-detectable.

Acknowledgements

This work financially supported from the Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST) (Grant number: SCA-CO-2563-12156-TII), the National Science and Technology Development Agency (NSTDA) is gratefully acknowledged.

References

- United Nations Environment Programme and World Health Organization. *Mercury - Environmental Health Criteria 1*. 1976. <https://wedocs.unep.org/20.500.11822/29275>. (accessed Dec 24, 2022).
- Gibb, M.; O'Leary, K.G. *Environ. Health Perspect.* **2014**, *122* (7), 667-672.
- Kopyś, E.; Pyrzyńska, K.; Garboś, S.; Bułska, E. *Anal. Sci.* **2000**, *16* (12), 1309-1312.
- Drennan-Harris, L. R.; Wongwilawan, S.; Tyson, J. F. *J. Anal. At. Spectrom.* **2013**, *28* (2), 259-265.
- Chen, Y.; Tong, J.; D'Ulivo, A.; Belzile, N. *Analyst.* **2002**, *127* (11), 1541-1546.
- Sánchez-Calvo, A.; Fernández-Abedul, M. T.; Blanco-López, M. C.; Costa-García, A. *Sens. Actuators B: Chem.* **2019**, *290*, 87-92.
- Andreasi Bassi, C.; Wu, Z.; Forst, L.; Papautsky, I. *Electroanalysis.* **2022**, *34*, 1-10.
- Hezard, T.; Fajérweg, K.; Evrard, D.; Collire, V.; Behra, P.; Gros, P. *J. Electroanal. Chem.* **2012**, *664*, 46-52.
- Radu, A.; Radu, T.; McGraw, C.; Dillingham, P.; Anastasova, S.; Diamond, D. *J. Serb. Chem. Soc.* **2013**, *78*, 1729-1761.
- Pérez-Marín, L.; Gutiérrez-Lózano, O.; Olazo-Sánchez, E.; López-Valdivia, H.; Avila-Pérez, P.; Arias, O.; Estevez, O. *Afinidad.* **2002**, *59*, 581-585.
- Han, A. A.; Shaheen, S.; Habiba, U. *J. Adv. Res.* **2012**, *3* (3), 269-278.
- Alharthi, S. S.; Fallatah, A. M.; Al-Saidi, H. *M. Sens.* **2021**, *21* (9), 3020.
- Chantalakana, K.; Choengchan, N.; Yingyuad, P.; Thongyoo, P. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57* (10), 1146-1149.
- Bergveld, P. *Sens. Actuators B: Chem.* **2003**, *88* (1), 1-20.
- Buck, R.; Lindner, E. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66* (12), 2527-2536.
- Feiner, A. S.; McEvoy, A. J. *J. Chem. Educ.* **1994**, *71* (6), 493.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



นวัตกรรมมีเตอร์ตรวจสอบปรอทแบบพกพา | ไทยประเดิมรู้คิดเก่ง | วันใหม่วาไรตี้
Thai PBS
ผู้ติดตาม 8.36 ล้าน คน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อ... ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา... ถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นายพีรวิชญ์ โปธิโชติ
วัน เดือน ปีเกิด	8 มกราคม พ.ศ.2541
ที่อยู่ปัจจุบัน	71/167 หมู่บ้านฟ้าปิยมรมย์ หมู่ 4 ถ.ลำลูกกา ต.บึงคำพร้อย อ.ลำลูกกา จ.ปทุมธานี 12150
ประวัติการศึกษา	(2563) วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม เกรดเฉลี่ย 3.11 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	พ.ศ.2563 - พ.ศ.2567 โครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย (Thailand Graduate Institute of Science and Technology, TGIST)
ผลงานทางวิชาการ	พ.ศ.2566 นำเสนอผลงานวิชาการในงานประชุมวิชาการ PACCON 2023 ในหัวข้อ “Fabrication of ion-selective electrode for potentiometric detection of mercury”

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้