

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การวิเคราะห์ปริมาณ Fe(II) และ Fe(III) ในน้ำเสียอย่างต่อเนื่อง  
ด้วยเทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลาริกราฟี



นางสาวณัฐกานต์ เวียงแก้ว  
นางสาววิไลรัตน์ เกียรติธนชัย

๗๗  
๘๔๓๒๒๗  
๒๕๕๐

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน.....  
วัน,เดือน,ปี.....

107892  
- 8 ส.อ. 2553

b. 12213312  
i.....

โครงการพิเศษเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์  
ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2550

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# Simultaneous Determination of $\text{Fe}^{2+}$ and $\text{Fe}^{3+}$ in Wastewater

By Differential Pulse Polarography



Miss. Nuttakant Veangkaew

Miss. Wilairat Kiattanachai

A Special Project Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement for  
the Degree of Bachelor of Science

Major in Industrial Chemistry – Analytical Instrumentation

Department of Chemistry

Faculty of Science

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang


Academic Year 2007

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการพิเศษเรื่อง	การวิเคราะห์หาปริมาณ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ในน้ำเสียอย่างต่อเนื่อง ด้วยเทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลสเปกโทรกราฟี	
นักศึกษา	นางสาวณัฐกานต์ เวียงแก้ว	47050840
	นางสาววิไลรัตน์ เกียรติธนะชัย	47050859
ภาควิชา	เคมี คณะวิทยาศาสตร์	
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์	
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.อรุณี คงศักดิ์ไพศาล	

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
อนุมัติให้ โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการตรวจสอบ	ลายมือชื่อ
ประธานกรรมการ ดร.ณัฐวดี เขิงชัน	
กรรมการ อ.พรทิพย์ ศัพทอนันต์	
กรรมการ รศ.อรุณี คงศักดิ์ไพศาล	

  
 (ผศ.ดร.ชลอ จารุสุทธิรักษ์)  
 หัวหน้าภาควิชา

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการพิเศษเรื่อง	การวิเคราะห์หาปริมาณ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ในน้ำเสียอย่างต่อเนื่องด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารอกราฟี	
นักศึกษา	นางสาวณัฐกานต์ เวียงแก้ว	47050840
	นางสาววิไลรัตน์ เกียรติธนชัย	47050859
ภาควิชา	เคมี	คณะวิทยาศาสตร์
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์	
ปีการศึกษา	2550	
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.อรุณี คงศักดิ์ไพศาล	

### บทคัดย่อ

การศึกษาวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะหนัก 2 ชนิด คือ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ในตัวอย่างน้ำเสียอย่างต่อเนื่องโดยทำการย่อยสลายน้ำเสียตัวอย่างด้วยวิธี wet digestion ใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นเป็นตัวย่อยสลาย และสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ ให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วตรวจวัดด้วยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารอกราฟีโดยเทคนิคการเติมสารมาตรฐานที่ความเข้มข้น 3 ระดับ ผสมกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมไพโรฟอสเฟต pH 10.3 วัดกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ฟิกของ  $Fe^{2+}$  (-0.320 V) และของ  $Fe^{3+}$  (-0.850 V) ผลการวิเคราะห์  $Fe^{2+}$  มีค่าขีดจำกัดของการตรวจพบ (LOD) เท่ากับ 0.0254 ppm ขีดจำกัดที่ตรวจวัดปริมาณได้ (LOQ) เท่ากับ 0.0838 ppm สำหรับ  $Fe^{3+}$  มีค่าขีดจำกัดของการตรวจพบ (LOD) เท่ากับ 0.0546 ppm ขีดจำกัดที่ตรวจวัดปริมาณได้ (LOQ) เท่ากับ 0.1803 ppm การวิเคราะห์  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ในตัวอย่างน้ำเสียจากตีพิมพ์พระเทพฯ พบว่าตัวอย่างที่ 1 มีค่า Horrat เท่ากับ 0.8894 , 1.3738 ตามลำดับ ตัวอย่างที่ 2 มีค่าเท่ากับ 1.0100 , 1.3362 ตามลำดับ ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ (โดยใช้ Horwitz equation ค่า Horrat < 2) ซึ่งถือว่าวิธีการวิเคราะห์ นี้เป็นวิธีที่มีความเที่ยงสูง เหมาะสมกับงานควบคุมคุณภาพน้ำเสียในโรงงานอุตสาหกรรม สำหรับตัวอย่างน้ำเสียที่ 1 มีปริมาณ  $Fe^{2+}$  150.25 ppm ,  $Fe^{3+}$  237.02 ppm สำหรับตัวอย่างน้ำเสียที่ 2 มีปริมาณ  $Fe^{2+}$  147.02 ppm ,  $Fe^{3+}$  239.85 ppm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Special Project Title</b>	Simultaneous Determination of $\text{Fe}^{2+}$ and $\text{Fe}^{3+}$ in Wastewater by Differential Pulse Polarography		
<b>Name</b>	Miss. Nuttakant Veangkaew	47050840	
	Miss. Wilairat Kiattanachai	47050859	
<b>Department</b>	Chemistry		
<b>Program</b>	Industrial Chemistry – Analytical Instrumentation		
<b>Academic Year</b>	2007		
<b>Special Project Advisor</b>	Assoc.Prof. Arunee Kongsakphaisal		

### ABSTRACT

This paper is purposed to the simultaneous determination of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in wastewater by wet digestion using concentrated sulfuric acid and hydrogen peroxide solution as oxidizing agent, heated to  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  level at 60 minutes. Measuring potential of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  by differential pulse polarography with three concentration of standard addition technique, mixed sodium pyrophosphate pH 10.3 as electrolyte solution, and peak potential of  $\text{Fe}^{2+}$  ( $-0.32\text{ V}$ ) and  $\text{Fe}^{3+}$  ( $-0.85\text{ V}$ ). LOD of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  were 0.0254 ppm and 0.0546 ppm, respectively. LOQ of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  were 0.0838 ppm and 0.1803 ppm, respectively. For determination of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in wastewater from Pratap buiding showed the Horrat of sample 1 were 0.8894 and 1.3738, respectively. The sample 2 were 1.0100 and 1.3362, respectively. Which results accepted of Horwitz equation;  $\text{Horrat} < 2$ , show that this method was high precision, which suitable for quality control in industrial factory. The sample 1 waste water have quantity  $\text{Fe}^{2+}$  150.25 ppm,  $\text{Fe}^{3+}$  237.02 ppm. The sample 2 wastewater have quantity  $\text{Fe}^{2+}$  147.02 ppm,  $\text{Fe}^{3+}$  239.85 ppm.

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษา รศ. อรุณี คงศักดิ์ไพศาล รวมทั้ง อ.พรทิพย์ ศัพทอนันต์ ดร.ณัฐวดี เขิงชั้น กรรมการสอบที่ให้ความช่วยเหลือให้คำชี้แนะ แก้ปัญหา ตลอดจนให้ความรู้ในการทำโครงการพิเศษ

ขอขอบพระคุณ คุณสุภัทรา บานเย็น ที่กรุณาให้ความรู้ในการใช้เครื่อง VA Trace Analyzer และมอบความกรุณา ความเมตตาในทุกๆ เรื่อง เพื่อให้โครงการพิเศษนี้สำเร็จผ่านพ้นไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการภาคเคมีทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือ พร้อมทั้งอำนวยความสะดวกในการทำโครงการพิเศษนี้

ขอขอบคุณเพื่อนสาขาเคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์ ที่คอยช่วยเหลือและเป็นกำลังใจตลอดมา

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากโครงการพิเศษเล่มนี้ ขอมอบให้กับบิดา มารดาอันเป็นที่เคารพรักยิ่ง ตลอดจนครูอาจารย์ทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์อันมีค่าต่อการดำรงชีวิตทั้งในปัจจุบันและในอนาคต

นางสาวณัฐกานต์ เวียงแก้ว

นางสาววิไลรัตน์ เกียรติอินชัย

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ญ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	<b>1</b>
1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการพิเศษ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการพิเศษ	1
1.3 ขอบเขตของการศึกษา	1
1.4 ขั้นตอนการวิจัยและดำเนินงาน	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ</b>	<b>3</b>
2.1 เหล็ก	3
2.1.1 คุณสมบัติทางกายภาพ	3
2.1.2 ความสำคัญของเหล็ก	7
2.1.3 ปฏิกริยาออกซิเดชันของเหล็ก	8
2.2 โวลแทมเมตรี	9
2.2.1 ประเภทของไมโครอิเล็กโทรด	9
2.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือการทำโวลแทมเมตรี	9
2.2.2.1 เซลล์โวลแทมเมตรี	10
2.2.2.2 อิเล็กโทรไลต์เกลือหนูน	11
2.2.3 เทคนิควิธีวิเคราะห์ในกลุ่มโวลแทมเมตรี	12
2.2.4 วิธีการวิเคราะห์ทางโวลแทมเมตรีประเภทต่างๆ	13
2.2.5 พัลส์โวลแทมเมตรี	14
2.2.5.1 สัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์	15
2.2.5.2 โวลแทมโมแกรม	16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.2.5.3 การประยุกต์ใช้เทคนิคพัลส์โวลแทมเมตรี	19
2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	20
<b>บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย</b>	<b>22</b>
3.1 สารเคมี	22
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	22
3.3 วิธีการดำเนินการทดลอง	23
3.3.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี	23
3.3.1.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน	23
3.3.1.2 การเตรียมสารละลายมาตรฐานผสม	23
3.3.1.3 การเตรียมสารละลายตัวอย่าง(นำตัวอย่างจากห้องปฏิบัติการศึกษา พระเทพฯ)	23
3.3.2 การศึกษาสภาวะในการวิเคราะห์	24
3.3.2.1 การศึกษาศักย์พีค (peak potential) ที่ให้ค่ากระแสสูงสุด	25
3.3.2.2 การศึกษาวิธีและสภาวะที่เหมาะสมในการย่อยตัวอย่าง	25
3.3.3 การตรวจวัดปริมาณ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ในตัวอย่างด้วยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ โวลทาโรกราฟี (DDP) โดยเทคนิคการเติมสารมาตรฐาน	25
3.3.3.1 เทคนิคการเติมสารมาตรฐาน (Standard addition)	25
3.3.3.2 การศึกษาขีดจำกัดของการวัด (Detection limit) และขีดจำกัดเชิง ปริมาณ (Detection quantitation)	26
3.3.3.3 การทดสอบความเที่ยง (Precision)	26
<b>บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล</b>	<b>27</b>
4.1 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์	27
4.1.1 ศักย์พีค (Peak potential) ที่ให้ค่ากระแสสูงสุด	27
4.2 การศึกษาวิธีและสภาวะที่เหมาะสมในการย่อยตัวอย่าง	29
4.3 การศึกษาความสามารถในการวิเคราะห์	32
4.3.1 ขีดจำกัดของการตรวจพบ ( Limit of detection ) และขีดจำกัดของการตรวจวัด เชิงปริมาณ ( Limit of quantitation)	32

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3.2 ปริมาณของ Fe <sup>2+</sup> และ Fe <sup>3+</sup> ในตัวอย่างน้ำเสียที่วิเคราะห์ด้วยวิธีดีฟเฟอเรนเชียลสเปกโทรโฟโตเมทรี	32
<b>บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ</b>	<b>34</b>
5.1 สรุปผลการทดลอง	34
5.2 ข้อเสนอแนะ	34
<b>บรรณานุกรม</b>	<b>35</b>
ภาคผนวก ก แสดงการศึกษาความสามารถในการวิเคราะห์	36
ภาคผนวก ข แสดงสัญญาณที่วัดได้จากสารละลายมาตรฐานผสม	39
ภาคผนวก ค แสดงสัญญาณที่วัดได้จากตัวอย่างน้ำเสียที่ 1	50
ภาคผนวก ง แสดงสัญญาณที่วัดได้จากตัวอย่างน้ำเสียที่ 2	59
ภาคผนวก จ วิธีการใช้และการบำรุงรักษาเครื่อง VA Trace Analyzer	68
ภาคผนวก ช สูตรสำหรับการคำนวณ	71

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงสถานะต่างๆ ของเหล็ก	5
3.1 สภาวะเบื้องต้นที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยวิธีดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์ ร่วมกับเทคนิคการเติมสารมาตรฐาน	24
4.1 แสดงค่าศักย์พีกของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ โดยทำการวัดดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์ โพลารแกรม ตั้งแต่ $-0.050V$ ถึง $-1.300V$	27
4.2 แสดงค่าศักย์พีกของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โดยเทคนิคการเติมมาตรฐานโดยการเติมกรดไนตริกและกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (แบบที่1)	30
4.3 แสดงค่าศักย์พีกของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โดยเทคนิคการเติมมาตรฐานโดยการเติมกรดไนตริกและกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (แบบที่2)	30
4.4 ตารางแสดงปริมาณของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ในตัวอย่างน้ำเสียที่ 1 ซึ่งผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้น และให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วตรวจวัดด้วยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โดยเทคนิคการเติมสารมาตรฐาน	32
4.4 ตารางแสดงปริมาณของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ในตัวอย่างน้ำเสียที่ 1 ซึ่งผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้น และให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วตรวจวัดด้วยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โดยเทคนิคการเติมสารมาตรฐาน	33
ก.1 แสดงค่าขีดจำกัดของการตรวจพบ ( Limit of detection ) และขีดจำกัดของการตรวจวัดเชิง ปริมาณ ( Limit of quantitation ) ของวิธีการวิเคราะห์ ที่คำนวณได้จากกราฟมาตรฐาน	36
ข.1 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากสารละลายมาตรฐานผสม ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_b$ ) ครั้งที่ 1	39
ข.3 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากสารละลายมาตรฐานผสม ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_b$ ) ครั้งที่ 3	41
ข.7 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากสารละลายมาตรฐานผสม ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_b$ ) ครั้งที่ 7	45
ข.8 แสดงปริมาณความเข้มข้นของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ในสารละลายมาตรฐานผสมพร้อมค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	46

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ข.9 แสดงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ได้จากการคำนวณของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ในสารละลายมาตรฐานผสม (สำหรับบ่งชี้ค่า Reproducibility)	47
ค.1 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากตัวอย่าง ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 1	50
ค.2 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากตัวอย่าง ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 2	51
ค.3 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากตัวอย่าง ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 3	52
ค.4 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากตัวอย่าง ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 4	53
ค.5 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากตัวอย่าง ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 5	54
ค.6 แสดงปริมาณความเข้มข้นของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ในตัวอย่างน้ำเสียพร้อมค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้จากการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	55
ค.7 แสดงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ได้จากการทดลองและจากการคำนวณของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ในตัวอย่างน้ำเสีย (สำหรับบ่งชี้ค่า Reproducibility)	56
ง.1 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากตัวอย่าง ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 1	59
ง.2 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากตัวอย่าง ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 2	60

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ง.3 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากตัวอย่าง ( $I_g$ ) และแบลงค์ ( $I_b$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 3	61
ง.4 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากตัวอย่าง ( $I_g$ ) และแบลงค์ ( $I_b$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 4	62
ง.5 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากตัวอย่าง ( $I_g$ ) และแบลงค์ ( $I_b$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 5	63
ง.6 แสดงปริมาณความเข้มข้นของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ในตัวอย่างน้ำเสียพร้อมค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้จากการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	64
ง.7 แสดงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ได้จากการทดลองและจากการคำนวณของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ในตัวอย่างน้ำเสีย ( สำหรับบ่งชี้ค่า Reproducibility )	65

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 แผนภาพระบบของเครื่องมือโวลแทมเมทรีชนิดสามอิเล็กโทรด	10
2.2 ผังแสดงวงจรการต่อขั้วไฟฟ้าแบบ (ก) 2 ขั้ว (ข) 3 ขั้ว	12
2.3 แสดงลักษณะสัญญาณกระตุ้นและเทคนิคต่างๆ ในโวลแทมเมทรี	13
2.4 แสดงรูปแบบสัญญาณของพัลส์ปกติ	15
2.5 แสดงรูปแบบสัญญาณของดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์	15
2.6 แสดงรูปแบบสัญญาณของสแควร์-เวฟ	17
2.7 แสดงโวลแทมโมแกรมจากพัลส์ปกติ	18
2.8 แสดงโวลแทมโมแกรมจากดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์	18
2.9 แสดงแสดงโวลแทมโมแกรมจากและสแควร์เวฟ	18
4.1 แสดงค่าศักย์พิกของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ โดยทำการวัดดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์ โพลาริแกรมตั้งแต่ $-0.050V$ ถึง $-1.300V$	28
4.2 แสดงโวลแทมโมแกรมของตัวอย่างที่วัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โดยเทคนิคการเติมสารมาตรฐานโดยการเติมกรดไนตริกและกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (แบบที่ 1)	29
4.3 แสดงโวลแทมโมแกรมของตัวอย่างที่วัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โดยเทคนิคการเติมสารมาตรฐานโดยการเติมกรดซัลฟูริกและสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (แบบที่ 2)	30
4.4 แสดงกราฟมาตรฐานของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็ก ผสม 0.1 mL ลงในสารละลายตัวอย่างน้ำเสียที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกและสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (แบบที่ 2)	31
ก.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสเฉลี่ย(ppm) กับ ความเข้มข้น( $\mu A$ )	37
ข.1 แสดงกราฟมาตรฐานของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็ก ผสม 0.1 mL ลงในสารละลายแบบล่งค์	39
ข.2 แสดงกราฟมาตรฐานของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็ก ผสม 0.1 mL ลงในสารละลายแบบล่งค์	40

## สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
<p>ข.3 แสดงกราฟมาตรฐานของ <math>Fe^{2+}</math> และ <math>Fe^{3+}</math> ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานหลัก ผสม 0.1 mL ลงในสารละลายแบลนด์</p>	41
<p>ข.4 แสดงกราฟมาตรฐานของ <math>Fe^{2+}</math> และ <math>Fe^{3+}</math> ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานหลัก ผสม 0.1 mL ลงในสารละลายแบลนด์</p>	42
<p>ข.5 แสดงกราฟมาตรฐานของ <math>Fe^{2+}</math> และ <math>Fe^{3+}</math> ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานหลัก ผสม 0.1 mL ลงในสารละลายแบลนด์</p>	43
<p>ข.6 แสดงกราฟมาตรฐานของ <math>Fe^{2+}</math> และ <math>Fe^{3+}</math> ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานหลัก ผสม 0.1 mL ลงในสารละลายแบลนด์</p>	44
<p>ข.7 แสดงกราฟมาตรฐานของ <math>Fe^{2+}</math> และ <math>Fe^{3+}</math> ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานหลัก ผสม 0.1 mL ลงในสารละลายแบลนด์</p>	45
<p>ข.8 กราฟแสดงค่า error ของ <math>Fe^{2+}</math> และ <math>Fe^{3+}</math> ที่ได้จากการทดลอง</p>	48
<p>ค.1 แสดงกราฟมาตรฐานของ <math>Fe^{2+}</math> และ <math>Fe^{3+}</math> ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานหลัก ผสม 0.1 mL ลงในสารละลายตัวอย่างน้ำเสียที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 1</p>	50
<p>ค.2 แสดงกราฟมาตรฐานของ <math>Fe^{2+}</math> และ <math>Fe^{3+}</math> ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานหลัก ผสม 0.1 mL ลงในสารละลายตัวอย่างน้ำเสียที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 2</p>	51
<p>ค.3 แสดงกราฟมาตรฐานของ <math>Fe^{2+}</math> และ <math>Fe^{3+}</math> ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานหลัก ผสม 0.1 mL ลงในสารละลายตัวอย่างน้ำเสียที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 3</p>	52

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
ค.4 แสดงกราฟมาตรฐานของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานหลัก ผสม 0.1 mL ลงในสารละลายตัวอย่างน้ำเสียที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 4	53
ค.5 แสดงกราฟมาตรฐานของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานหลัก ผสม 0.1 mL ลงในสารละลายตัวอย่างน้ำเสียที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 5	54
ง.1 แสดงกราฟมาตรฐานของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานหลัก ผสม 0.1 mL ลงในสารละลายน้ำเสียที่ผ่านด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	59
ง.2 แสดงกราฟมาตรฐานของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานหลัก ผสม 0.1 mL ลงในสารละลายน้ำเสียที่ผ่านด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	60
ง.3 แสดงกราฟมาตรฐานของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานหลัก ผสม 0.1 mL ลงในสารละลายน้ำเสียที่ผ่านด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	61
ง.4 แสดงกราฟมาตรฐานของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานหลัก ผสม 0.1 mL ลงในสารละลายน้ำเสียที่ผ่านด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	62
ง.5 แสดงกราฟมาตรฐานของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานหลัก ผสมอย่างละ 0.1 mL ลงในสารละลายน้ำเสียที่ผ่านด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	63
จ.1 แสดงเครื่อง METHROHM 746 Trace Analyzer	68

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการพิเศษ

ในปัจจุบันนี้เป็นที่ทราบกันอยู่แล้วว่า เหล็กเป็นโลหะที่พบได้ทั่วไปในน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ ซึ่งจัดว่าเป็นอันตรายต่อมนุษย์และสภาพแวดล้อม โรงงานอุตสาหกรรมจึงต้องมีการกำจัดเหล็กออกจากระบบน้ำทิ้งของโรงงาน เพื่อไม่ให้เป็นอันตรายต่อมนุษย์และสภาพแวดล้อมบริเวณนั้นๆ จึงมีการตรวจสอบความเข้มข้นของเหล็กที่ปนเปื้อนมากับน้ำทิ้งว่ามีมากน้อยเพียงไรเกินกว่าค่าที่มาตรฐานกำหนดและสมควรที่จะปล่อยทิ้งได้หรือไม่ ดังนั้นทางคณะผู้วิจัยจึงได้ศึกษาพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ปริมาณเหล็กโดยใช้เทคนิคดีพีเฟอเรนเชียลพัลส์ (DP) วิธีนี้เป็นเทคนิคที่สามารถทำการตรวจวัดเหล็กเฟอร์รัส และเหล็กเฟอร์ริกได้พร้อมกันทั้งหมดในครั้งเดียวกัน และเป็นเทคนิคที่มีความสะดวก ประหยัด และง่ายต่อการวิเคราะห์ นั้นสามารถนำผลการวิเคราะห์หาปริมาณเหล็กจากทั้งสองวิธีมาตรวจสอบความถูกต้องของวิธี (Validation method) เพื่อให้ได้เทคนิคที่ดีที่สุด

### 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการพิเศษ

1.2.1 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวอย่าง

1.2.2 เพื่อพัฒนาวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณเหล็กเฟอร์รัสและเหล็กเฟอร์ริกในน้ำเสียได้พร้อมกันทั้งหมดในครั้งเดียวกัน โดยเทคนิคดีพีเฟอเรนเชียลพัลส์

### 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาคุณสมบัติและวิธีการวิเคราะห์เหล็กเฟอร์รัสและเหล็กเฟอร์ริก

1.3.2 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ เช่น ช่วงความเข้มข้น (Concentration range) ของเหล็กเฟอร์รัสและเหล็กเฟอร์ริกที่เหมาะสมในการวิเคราะห์เพื่อให้ได้กราฟเส้นตรง (linear range) ของแต่ละเทคนิค

1.3.3 วิเคราะห์หาปริมาณเหล็กเฟอร์รัสและเหล็กเฟอร์ริก ในน้ำเสียด้วยเทคนิคดีพีเฟอเรนเชียลพัลส์

## 1.4 ขั้นตอนการวิจัยและดำเนินงาน

1.4.1 สืบค้นข้อมูลที่เกี่ยวข้อง

1.4.2 ออกแบบการทดลอง จัดหาอุปกรณ์และสารเคมี

1.4.3 ดำเนินการทดลองโดยแบ่งการทดลองออกเป็นขั้นตอนดังนี้

1.4.3.1 การเตรียมสารละลายต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลอง

1.4.3.3 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลพัลส์ เช่น pH ชนิดของอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์และค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม

1.4.3.4 ทำกราฟมาตรฐานและการตรวจสอบการใช้ได้ของทั้งสองวิธี

1.4.3.5 การวิเคราะห์หาปริมาณเหล็กเฟอร์รัสและเหล็กเฟอร์ริกในน้ำเสีย

1.4.3.6 นำผลการวิเคราะห์มาปรับปรุงเพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณเหล็กในน้ำเสีย

## 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 เพื่อเป็นแหล่งข้อมูลในการประยุกต์ใช้เทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลพัลส์ในการวิเคราะห์หาปริมาณเหล็กในน้ำเสีย

1.5.2 เพื่อให้เกิดความตระหนักถึงผลกระทบของเหล็กที่มีอยู่ในน้ำเสีย รวมถึงใช้เป็นแนวทางในการควบคุมคุณภาพน้ำที่ปล่อยจากโรงงานอุตสาหกรรมและแหล่งชุมชน

1.5.3 เพื่อนำผลและวิธีการทดลองที่ได้จากการวิจัยไปพัฒนาหาปริมาณเหล็กในผลิตภัณฑ์อื่นๆ

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและหลักการ

#### 2.1 เหล็ก (Iron) [1]

เหล็กมีสัญลักษณ์เป็น Fe มาจาก ferrum ในภาษาละตินแปลว่า "เหล็ก" หมายเลขอะตอมเท่ากับ 26 มวลอะตอมเท่ากับ 55.845 g/mol เป็นโลหะทรานซิชันอยู่หมู่ 8 คาบ 4 มีความแวววาวและมีสีเทา

##### 2.1.1 คุณสมบัติทางกายภาพ

เป็นของแข็งความหนาแน่น 7.86 g/cm<sup>3</sup> จุดหลอมเหลวเท่ากับ 1538 องศาเซลเซียส จุดเดือดเท่ากับ 2861 องศาเซลเซียส ความร้อนของการหลอมเหลวเท่ากับ 13.81 kJ/mol ความร้อนของการกลายเป็นไอเท่ากับ 340 kJ/mol ความร้อนจำเพาะ (ที่ 25 องศาเซลเซียส) 25.10 J/(mol.K)

เหล็ก : พบมากในรูปของแร่ hematite , magnetite , taconite และ pyrite ปริมาณที่พบในดินอยู่ในช่วง 0.5-4.3 % ค่าเฉลี่ยที่พบในแม่น้ำ ลำธาร คือ 0.7 มิลลิกรัมต่อลิตร และในน้ำบาดาล 0.1-10 มิลลิกรัมต่อลิตร เหล็กก่อให้เกิดปัญหาในน้ำประปาที่เป็นน้ำบาดาลเพราะน้ำมักจะมีสีสนิมเหล็กอยู่ในดินในรูปที่ไม่ละลายน้ำ แต่ในดินมีแบคทีเรียซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ CO<sub>2</sub> ซึ่งเมื่อละลายน้ำจะได้กรดคาร์บอนิก (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ซึ่งเป็นกรดอ่อน เมื่อน้ำมีการไหลผ่านชั้นดินที่มีแร่เหล็ก ก็จะทำให้เกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนเหล็กให้ไปอยู่ในรูปที่ละลายน้ำ ปฏิกิริยาเหล่านี้จะไม่เกิดขึ้นถ้าในดินยังมีออกซิเจนอยู่ แต่เมื่อใดที่เปลี่ยนไปเป็นสภาวะที่ขาดออกซิเจน (anoxic) เหล็กซึ่งอยู่ในรูป Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ไม่ละลายน้ำ) และ FeCO<sub>3</sub> (ละลายน้ำได้น้อย) ก็จะถูกเปลี่ยนให้ไปอยู่ในรูป Fe<sup>2+</sup> ซึ่งละลายน้ำดังสมการ



ปริมาณของเหล็กในบ่อน้ำบาดาลอาจเปลี่ยนแปลงไปได้ ถ้าสภาพแวดล้อมเปลี่ยน เช่น มีการทิ้งขยะในดินใกล้บ่อซึ่งทำให้เกิดสภาวะขาดออกซิเจน เหล็กในดินเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่ละลายได้ ทำให้คุณภาพของน้ำในบ่อเลวลง ในอ่างเก็บน้ำที่ลึกจะมีการแบ่งชั้นจากการแตกต่างของอุณหภูมิ น้ำในชั้นล่างสุดจะมีเหล็กอยู่ในปริมาณสูงเพราะมีสภาวะเป็น anaerobic แต่ในชั้นบนจะมีเหล็กอยู่น้อยมาก เพราะเป็น aerobic ดังนั้นโดยทั่วไปคุณภาพน้ำในอ่างเก็บน้ำจะดีใต้น้ำประปาได้โดยไม่ต้องผ่านการบำบัด แต่เมื่อมีการผสมของน้ำเกิดขึ้น น้ำจากชั้นล่างจะถูกปล่อยมาผสมกับชั้นบนจึงเกิดปัญหาที่พบเหล็กในน้ำสูงเกินกว่าจะนำมาทำน้ำประปาได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การละลาย (solubility) ของ  $\text{Fe}^{2+}$  ถูกควบคุมโดยความเข้มข้นของคาร์บอเนต เพราะว่าน้ำบาดาลมักอยู่ในสภาพที่ไม่มีออกซิเจน ดังนั้นเหล็กที่ละลายในน้ำบาดาลจึงมักอยู่ในรูป  $\text{Fe}^{2+}$  เมื่อสัมผัสอากาศหรือ เมื่อเติมสารออกซิแดนท์  $\text{Fe}^{2+}$  จะถูกออกซิไดส์ไปเป็น  $\text{Fe}^{3+}$  และอาจจะถูกไฮโดรไลส์ได้  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ซึ่งมีสีแดงและไม่ละลายน้ำ ในกรณีที่ไม่มีไอออนที่จะรวมเป็นสารเชิงซ้อน  $\text{Fe}^{3+}$  จะไม่ละลายนอกเสียจากว่าพีเอชจะต่ำมาก

การเพิ่มขึ้นของระดับเหล็กในน้ำทำให้เกิดรอยเปื้อนกับสุขภัณฑ์ในห้องน้ำ เสื้อผ้า ภาชนะในการประกอบอาหาร การเจริญเติบโตของ iron bacteria ในท่อประปา รส และสีของน้ำดื่มและอาหาร (ในความเข้มข้น 1-2 มิลลิกรัมต่อลิตร) ดังนั้น The US Public Health Service (USPHS) จึงกำหนดให้มาตรฐานน้ำดื่มมีเหล็กไม่เกิน 0.3 มิลลิกรัมต่อลิตร และองค์การอาหารและเกษตรของสหประชาชาติแนะนำให้ใช้ในการชลประทานไม่ควรมีเหล็กทั้งหมดเกิน 5 มิลลิกรัมต่อลิตร



เพอร์ริกอาจพบในรูปสารประกอบเชิงซ้อน โดยการเกิดคีเลชันระหว่างเหล็กกับสารอินทรีย์ (กรดฮิวมิก , กรดฟัลวิก) หรือสารอนินทรีย์ เช่น ฟอสเฟต , ซิลิเกต

### ความสามารถในการละลายน้ำตามธรรมชาติของเหล็ก

น้ำบาดาลส่วนใหญ่มีพีเอชเป็นกลางหรือต่ำปริมาณเหล็กละลายน้ำขึ้นอยู่กับความสามารถในการละลายน้ำของเฟร์สคาร์บอเนต ( $\text{FeCO}_3$ ) และจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการละลายน้ำของเฟร์สไฮดรอกไซด์ ( $\text{Fe(OH)}_2$ ) เมื่อน้ำมีพีเอชสูง



เหล็กเฟร์ส ( $\text{Fe}^{2+}$ ) สามารถรวมกับ  $\text{OH}^-$  สร้างเหล็กเชิงซ้อนรูปต่างๆ ได้ ดังนี้



เหล็กเฟร์สที่ละลายน้ำได้มี 3 ชนิด คือ รูปอิสระ  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{FeOH}^+$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$

เหล็ก Fe(II) หมายถึงเหล็กที่มีประจุ +2 ทุกชนิด

### การละลายของเหล็กภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจน

เหล็กที่ละลายในน้ำเกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาชีวเคมีภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจนน้ำบาดาลที่มีพีเอชต่ำ ( เนื่องจากมีคาร์บอนไดออกไซด์ละลายอยู่) อาจทำให้แร่เหล็กละลายได้บ้าง แต่ไม่ค่อยมีนัยสำคัญการละลายของเหล็กภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจนมีดังนี้ น้ำบาดาลที่มีเหล็กละลายน้ำในปริมาณสูงเป็นน้ำที่ไม่มีออกซิเจนละลาย แต่มีคาร์บอนไดออกไซด์ละลายอยู่มากเหล็กละลายในน้ำในรูปไอออน  $\text{Fe}^{2+}$  น้ำบาดาลที่มีคาร์บอนไดออกไซด์ละลายอยู่มากแสดงว่ามีการย่อยสลายทางชีวภาพของสารอินทรีย์เกิดขึ้นอยู่กว้างขวาง และน้ำบาดาลที่ปราศจากออกซิเจนละลายแสดงว่าอยู่ในสภาวะไร้ออกซิเจนในการที่บ่อบาดาลที่เคยปราศจากเหล็ก แล้วกลับกลายเป็นแหล่งที่มีเหล็กเนื่องจากมีการปล่อยน้ำเสียที่มีบีโอดีลงไปดินและสร้างสภาวะไร้ออกซิเจนเกิดขึ้นกับบ่อบาดาล จึงมีการละลายของเหล็กเกิดขึ้นภายในบ่อบาดาลโดยปกติน้ำผิวดินจะไม่มีปัญหาเหล็ก แต่จะพบได้บริเวณอ่างเก็บน้ำที่มีการแบ่งชั้นน้ำ และมีสภาวะไร้ออกซิเจนเกิดขึ้น และมีการปล่อย  $\text{Fe}^{2+}$  และเมื่อมีการพลิกตัวของชั้นน้ำในช่วงเปลี่ยนฤดูกาล (จากอากาศร้อนกลายเป็นอากาศเย็น) ทำให้  $\text{Fe}^{2+}$  ถูกพลิกขึ้นมาอยู่ชั้นบนและถูกสูบไปใช้เป็นน้ำดิบในการผลิตน้ำประปา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำให้น้ำประปาที่ผลิตได้มีกลิ่นเหม็นและมีสีแดง ปัญหานี้จะหมดไปเมื่อเกิดออกซิเดชันของเหล็กในชั้นน้ำในบางครั้งพบว่าเมื่อฉีดน้ำที่มีออกซิเจนละลายลงไปใต้ดินเพื่อเพิ่มปริมาณน้ำใต้ดิน จะมีการละลายเหล็กเกิดขึ้น อธิบายได้ว่า พื้นดินมีไพไรต์ ( $\text{FeS}_2$ ) ซึ่งใช้ออกซิเจนในปฏิกิริยาออกซิเดชัน

## 2.1.2 ความสำคัญของเหล็ก

### 1. บทบาทในระบบประปา

น้ำประปาหรือน้ำดื่มมีเหล็กอยู่ในระดับไม่เกิน 0.30 มก./ล. เนื่องจากเหตุผลหลักดังนี้

- ก่อให้เกิดปัญหาอุดตันท่อน้ำต่างๆ เครื่องทำน้ำร้อนและเครื่องกำจัดความกระด้างของน้ำ
- ทำให้น้ำมีลักษณะไม่น่าดูและไม่ชวนให้หรือชวนดื่ม (ทำให้น้ำขุ่นมีสีและกลิ่น)
- ทำให้เกิดปัญหาในการซักผ้าและทำให้เครื่องสุขภัณฑ์ต่างๆ มีคราบสนิมสกปรก เหล็กทำให้เกิดคราบสีน้ำตาลแดง ซึ่งไม่สามารถล้างออกได้ด้วยสบู่หรือสารซักฟอก
- ก่อปัญหาให้กับการใช้งานในโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น โรงงานกระดาษ โรงงานอุตสาหกรรมนม และโรงงานสิ่งทอ เป็นต้น ที่มีเหล็กจะเกิดตะกอนขุ่นเมื่อทิ้งให้สัมผัสกับอากาศ เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กเกิดขึ้นทำให้น้ำมีลักษณะไม่น่าดื่มปฏิกิริยาของเหล็กจะเกิดขึ้นซ้ำที่พีเอชของน้ำต่ำกว่า 6

การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กกระทำได้โดยการใช้โลหะบางตัวเป็นคะตะลิสต์ (Catalyst) หรืออาศัยปฏิกิริยาทางชีวเคมีของจุลินทรีย์ เหล็กทำให้เกิดคราบสนิมสกปรกกับเครื่องสุขภัณฑ์ต่างๆ หรือเสื้อผ้าที่ซัก สร้างปัญหาให้กับระบบท่อจ่ายน้ำ เนื่องจากเหล็กเป็นอาหารของแบคทีเรียที่อาศัยอยู่ในจุดตันของระบบท่อ ผลที่เกิดขึ้นคือ น้ำประปามีกลิ่นเหม็นหรือมีสีแดง (เรียกว่าเกิดปัญหาน้ำแดงในประปา) น้ำที่มีเหล็ก 1 mg/L เมื่อสัมผัสกับอากาศจะทำให้เกิดสนิมเหล็กเปราะเปรี๊นสุขภัณฑ์ต่างๆ ใช้ซักเสื้อผ้าชาวก็จะมีจุดสนิมหากความเข้มข้นสูงถึง 2 mg/L จะทำให้น้ำมีรสไม่น่าดื่ม หุงข้าวก็บูดเร็ว นอกจากนี้เหล็กที่อยู่ในน้ำยังเป็นตัวการให้เกิดแบคทีเรียเหล็ก เช่น crenothrix ซึ่งทำให้เกิดกลิ่นและรสที่ไม่พึงประสงค์ และเมื่อออกของจุลินทรีย์ในท่อจะทำให้เกิดการอุดตันท่อ น้ำที่มีเหล็กจะมีฤทธิ์กัดกร่อนด้วยดังนั้นจึงมีการกำหนดมาตรฐานเหล็กในน้ำประปาได้ไม่เกิน 0.3 mg/L

### 2. บทบาทในกระบวนการชีวภาพ

แบคทีเรียประเภทคีโมออโตโทรฟ (Chemoautotroph) 2 ชนิด คือ Thiobacillus ferrooxidans และ Ferrobacillus ferrooxidans สามารถออกซิไดส์เหล็กเฟอร์รัส โดยมีสารอินทรีย์คาร์บอน เช่น  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  เป็นแหล่งคาร์บอน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระบวนการนี้ถือเป็นวิธีชีวภาพในการกำจัดเหล็กออกจากน้ำบาดาลที่มีประสิทธิภาพ แบคทีเรียใช้พลังงานที่ได้โดยไม่มีประสิทธิภาพ จึงพบว่ามีกรตกผลึกของ  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  เกิดขึ้นมากกว่าการสร้างเซลล์ถึง 500 เท่า

แบคทีเรียไม่ใช้อากาศหลายชนิดสามารถใช้เหล็กเฟอร์ริกในการหายใจแทนออกซิเจน ยกตัวอย่าง เช่น ในดินที่ปราศจากออกซิเจน แบคทีเรียสามารถใช้เหล็กเฟอร์ริกเป็นสารรับอิเล็กตรอน และกลายเป็นเหล็กเฟอร์รัส

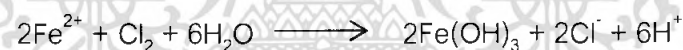
### 2.1.3 ปฏิริยาออกซิเดชันของเหล็ก

วิธีกำจัดเหล็ก ส่วนใหญ่ในปัจจุบันมักอาศัยปฏิริยาออกซิเดชันการเปลี่ยน  $\text{Fe}(\text{II})$  ซึ่งละลายในน้ำให้เป็น  $\text{Fe}(\text{III})$  ซึ่งตกผลึกได้ง่ายกว่า สารออกซิไดซิงเอเจนต์ (Oxidizing Agent) ที่นิยมใช้ได้แก่ ออกซิเจน คลอรีน ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยปกติควรเลือกออกซิเจนก่อนสารอื่น เนื่องจากเป็นก๊าซที่อยู่ในอากาศทั่วไป จึงไม่ต้องซื้อ แต่บางครั้ง ออกซิเจนมีอำนาจไม่พอเพียง จำเป็นต้องใช้  $\text{Cl}_2$  หรือ  $\text{ClO}_2$  หรือ  $\text{KMnO}_4$  แทน

ปฏิริยาออกซิเดชันระหว่างเหล็กกับออกซิเจนในน้ำ มีดังนี้



ปฏิริยาออกซิเดชันที่เกิดจากคลอรีน มีดังนี้



ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถออกซิไดส์เหล็กได้ ดังนี้



ในทางปฏิริยา  $\text{MnO}_2$  ที่เกิดขึ้นเป็นตัวเร่งปฏิริยาออกซิเดชันให้เกิดเพิ่มขึ้นดังนี้



## 2.2 โวลแทมเมทรี [3]

โวลแทมเมทรีเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าเทคนิคหนึ่ง โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแส ณ จุดต่างๆ เทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับวงจร ภายใต้สภาวะการทดลองที่เกิดปรากฏการณ์โพลาไรเซชัน (polarization) ขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าซึ่งบอกหรือขั้วไฟฟ้าใช้งาน (indicating or working electrode) เพื่อให้เกิดโพลาไรเซชันที่ขั้วไฟฟ้าใช้ได้ดี ขั้วไฟฟ้าใช้งานต้องมีขนาดเล็กมีพื้นที่ผิวน้อยมากไม่เพียงตารางมิลลิเมตร (พื้นที่ผิวอยู่ระหว่าง  $10^{-6}$  -  $10^{-3}$   $m^2$ ) ดังนั้นขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ใช้เทคนิคโวลแทมเมทรีจึงเรียกขั้วไฟฟ้าจุลภาคหรือไมโครอิเล็กโทรด (microelectrode)

### 2.2.1 ประเภทของไมโครอิเล็กโทรด

ไมโครอิเล็กโทรดที่ใช้ในโวลแทมเมทรีมีหลายรูปแบบ และหลายรูปร่าง บ่อยครั้งมีลักษณะเป็นจานแบนขนาดเล็กของตัวนำไฟฟ้าที่อัดติดอยู่กับแท่งของวัสดุเฉื่อย เช่น เทฟลอน (Teflon) หรือ เคล-เอฟ (Kel-F) ภายในมีส่วนต่อติดกับขดลวด ตัวนำไฟฟ้าอาจเป็นโลหะเฉื่อย (เช่น แพลทินัม หรือทอง) คาร์บอนใสเหมือนกระจกหรือกลาสซีคาร์บอน (glassy carbon) กราไฟต์ที่ไม่มีความร้อน (pyrolytic graphite) สารกึ่งตัวนำ (เช่น ตะกั่ว หรือ อินเดียมออกไซด์) หรือแผ่นฟิล์มปรอทที่เคลือบอยู่บนแผ่นโลหะหรือคาร์บอน

ไมโครอิเล็กโทรดปรอทมีหลายรูปแบบ รูปแบบที่นิยมกว้างขวางมี 3 ชนิด คือ อิเล็กโทรดปรอทแบบหยด (dropping mercury electrode คำย่อเป็น DME) , อิเล็กโทรดหยดปรอทแขวนตัว (hanging mercury drop electrode คำย่อเป็น HMDE) หรืออิเล็กโทรดหยดปรอทสถิต (static mercury drop electrode คำย่อเป็น SMDE) และอิเล็กโทรดแบบแผ่นฟิล์มปรอท (mercury film electrode คำย่อเป็น MFE)

ยังมีไมโครอิเล็กโทรดอีกกลุ่มที่ใช้ในโวลแทมเมทรี คือ อิเล็กโทรดของแข็ง (solid electrode) อิเล็กโทรดกลุ่มนี้ได้แก่ อิเล็กโทรดจานหมุน (rotating-disk electrode คำย่อเป็น RED) , อิเล็กโทรดแบบจาน (disk electrode) ซึ่งได้แก่ อิเล็กโทรดคาร์บอน (carbon electrode) และอิเล็กโทรดโลหะ (metal electrode)

### 2.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือการทำโวลแทมเมทรี

การวิเคราะห์ด้วยโวลแทมเมทรี ประกอบด้วยส่วนสำคัญ 2 ส่วนคือ ส่วนของเซลล์เคมีไฟฟ้าและส่วนของเครื่องมือในการควบคุมสัญญาณไฟฟ้า เซลล์ไฟฟ้าในการทำโวลแทมเมทรีมักเรียกว่าเป็น เซลล์โวลแทมเมทรี เพราะมีความแตกต่างไปจากเซลล์เคมีไฟฟ้าธรรมดาอยู่บ้าง สำหรับเครื่องมือในการควบคุมสัญญาณไฟฟ้า ประกอบด้วยอุปกรณ์ในการควบคุมศักย์ที่ให้แก่ขั้วไฟฟ้า เรียกว่า โพอเทนชิออสเตต (potentiostat) และอุปกรณ์ในการอ่านค่ากระแสของวงจร

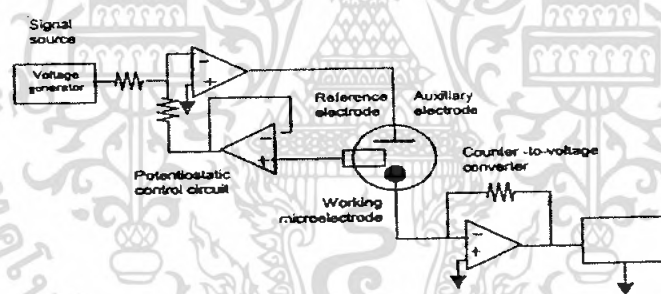
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อาจเรียกส่วนของการควบคุมสัญญาณไฟฟ้านี้ว่า โวลแทมเมตริก อะนาไลเซอร์ (voltammetric analyzer) ในเครื่องมือของการทำโวลแทมเมตรีที่ใช้ในงานวิเคราะห์ต่างๆ ยังมักประกอบด้วย อุปกรณ์บันทึกแปลงผลข้อมูล และอาจสร้างกราฟได้ด้วย

ลักษณะของเครื่องมือทางโวลแทมเมตรีสมัยใหม่ต้องมีวงจรควบคุมศักย์ไฟฟ้าคงที่ (potentiostatic control circuit) เพื่อลดความผิดพลาดที่เกิดจากความต้านทานของเซลล์ เช่น โวลแทมโทแกรมที่มีรูปร่างไม่ดี มีการตอบสนองในรูปกระแสไฟฟ้า เกิดการเลื่อนไปหรือการขยายกว้างของยอดแหลม การบิดเสียรูปมีสาเหตุจากการตกลงของศักย์ไฟฟ้าไอห์มิก (IR) ดังสมการ

$$E_{app} = E_w - E_{ref} - IR$$

เมื่อ  $E_{app}$  เป็นศักย์ไฟฟ้าที่ให้  $E_w$  เป็นศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรด และ เป็น  $E_{ref}$  ศักย์ไฟฟ้าที่อิเล็กโทรดอ้างอิง วัดคุณสมบัติของวงจรควบคุมศักย์ไฟฟ้าเพื่อทดแทนส่วนที่เกิดจากความต้านทานของเซลล์ ซึ่งทำโดยการใช้เซลล์ชนิดสามอิเล็กโทรด (three-electrode cell) ต่อกับตัวทำหน้าที่ขยาย (operational amplifier) และวงจรรย้อนกลับ (feed-back loop) ดังรูป



รูปที่ 2.1 แผนภาพระบบของเครื่องมือโวลแทมเมตรีชนิดสามอิเล็กโทรด

### 2.2.2.1 เซลล์โวลแทมเมตรี

เซลล์โวลแทมเมตรี มักเรียกเซลล์ไฟฟ้าเคมีไฟฟ้าในกลุ่มการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่แตกต่างไปจากการทำโพเทนชิอเมตรี ตรงที่ว่าขั้วไฟฟ้าในการทำโวลแทมเมตรี มักประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าใช้งาน และขั้วไฟฟ้าร่วมจุ่มอยู่ในสารละลายที่มีสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ และสารอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา มักเรียกเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย หรือเกลือหนุน (supporting electrolyte) โดยสารอิเล็กโทรไลต์ช่วยมักใช้ในการปริมาณที่มากพอ

### ชีวไฟฟ้าอ้างอิง

ชีวไฟฟ้าคาโบลเมล ยังคงถูกจัดเป็นชีวไฟฟ้าอ้างอิงที่ใช้ได้ทั่วไป แต่ถ้าสารละลายที่วิเคราะห์ใช้ตัวทำละลายที่ไม่ใช้น้ำ (nonaqueous) ควรเปลี่ยนใช้ไฟฟ้าอ้างอิงอื่นๆ แทน ชีวไฟฟ้าอ้างอิงนี้มีค่าศักย์ชีวไฟฟ้าที่คงที่ตลอดการทดลอง และควบคุมค่าศักย์ของชีวไฟฟ้าใช้งานด้วย

### ชีวไฟฟ้าร่วม หรือชีวไฟฟ้าช่วย

จัดเป็นชีวไฟฟ้าชีวที่สามของวงจรโวลแทมเมตรีที่มีคุณลักษณะเฉพาะ คือ ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี เป็นชีวที่รับพลังงานไฟฟ้าอ้างอิง ส่งผลผ่านสารละลายไปยังชีวไฟฟ้าใช้งาน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างที่ชีวไฟฟ้าร่วมอยู่โดยชีวไฟฟ้าร่วมนี้ไม่มีส่วนเกี่ยวข้องหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ เกิดขึ้น ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างระหว่างการวิเคราะห์

### ชีวไฟฟ้าใช้งาน

ในกลุ่มการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี ชีวไฟฟ้าใช้งานจะแตกต่างจากการวิเคราะห์อื่นๆ ที่ว่าขนาดของชีวไฟฟ้าต้องเล็ก ซึ่งมักเรียกว่าชีวไฟฟ้าจุลภาค ทั้งนี้เพื่อให้พื้นที่ของชีวไฟฟ้าในการสัมผัสกับสารตัวอย่างมีน้อย เกิดสภาวะของโพลาริเซชันตลอดการวิเคราะห์

#### 2.2.2.2 อิเล็กโทรไลต์เกือหนุน

คือ สารประกอบอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เติมลงไปในการวิเคราะห์ทางโวลแทมเมตรี โดยเติมในปริมาณที่มากกว่าสารตัวอย่างประมาณ 50-100 เท่า ทั้งนี้สารอิเล็กโทรไลต์เกือหนุนนี้ต้องไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง แต่ทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการทำให้ไอออนของสารตัวอย่างมีการเคลื่อนที่ในสารละลายแบบแพร่ ไม่ใช่แบบไมเกรชัน และยังช่วยลดผลของความต้านทานของเซลล์ด้วย นอกจากนี้การเลือกชนิดของอิเล็กโทรไลต์เกือหนุนที่เหมาะสม ยังช่วยทำหน้าที่เป็นบัฟเฟอร์ หรือช่วยขจัดโลหะแทรกซ้อนที่ปนมาในสารตัวอย่าง โดยการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน

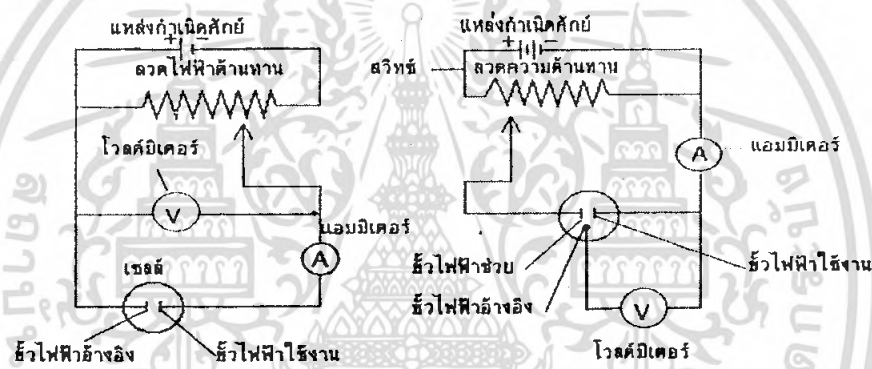
สารประกอบอิเล็กโทรไลต์ทั่วไปที่มีคุณสมบัติเป็นกรดแก่ (เช่น กรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟูริก) ต่างแก่ (เช่น โซเดียม หรือ ลิเทียม ไฮดรอกไซด์) หรือ เกลือ (เช่น คลอไรด์ เปอร์คลอเรท หรือ ซัลเฟตของโลหะอัลคาไล หรือ ไอออนเตตราอัลคิลแอมโมเนียม) หรือสารก่อสารเชิงซ้อน (เช่น ทาร์เทรต , ซิเตรต , โซยาไนต์ , ฟลูออไรด์ หรือเอมีน รวมทั้งแอมโมเนีย และ EDTA) ล้วนแต่นำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์เกือหนุนได้ทั้งสิ้น

การเลือกใช้สารอิเล็กโทรไลต์เกือหนุนหนึ่งๆ มักต้องคำนึงถึงการทำให้เกิดสภาวะที่เหมาะสม สำหรับวิเคราะห์นั้นๆ ด้วย เพราะการทำหน้าที่ของอิเล็กโทรไลต์เกือหนุนอยู่ที่การใช้สารอิเล็กโทรไลต์นั้นในปริมาณมากๆ ขณะเดียวกันคุณสมบัติของสารอิเล็กโทรไลต์ในปริมาณที่มากย่อมมีผลต่อสภาวะของการทำการวิเคราะห์ด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## โวลแทมเมตริก อะนาไลเซอร์

โวลแทมเมตริก อะนาไลเซอร์ เป็นส่วนของเครื่องมือการวิเคราะห์ทางโวลแทมเมตรี ที่ต่อเข้ากับเซลล์โวลแทมเมตรีเดิมมีเพียงการทำโพลาริกราฟีเครื่องมือนี้ถูกเรียกเป็นโพลาริกราฟี ซึ่งอาจเขียนแทนเป็นวงจรไฟฟ้าง่ายๆ ที่มีการควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าด้วยการปรับเลื่อนเข็มไปบน ลวดความต้านทานของวงจรที่มีขั้วไฟฟ้า 2 หรือ 3 ขั้ว ต่อเชื่อมอยู่ ดังผังวงจรในรูป ปัจจุบัน โวลแทมเมตรี อะนาไลเซอร์ มีวิวัฒนาการที่แตกต่างไปจากเดิมมาก โดยมีการทำเอาโอเพอร์เรชันแนล แอมป์ไฟเฟอร์ (Op amp) มาใช้ในการควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้า เช่นเดียวกับในเครื่อง โพลโทนิอิมิเตอร์เพียงแต่ในวงจรการทำโวลแทมเมตรีต้องใช้ Op amp ถึง 3 วงจรต่อเชื่อมกัน และใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว



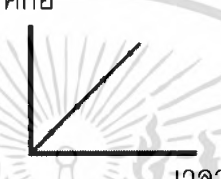
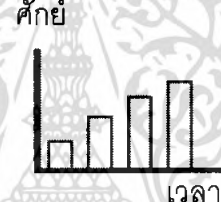
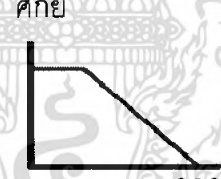
รูปที่ 2.2 ผังแสดงวงจรการต่อขั้วไฟฟ้าแบบ (ก) 2 ขั้ว (ข) 3 ขั้ว

### 2.2.3 เทคนิควิธีวิเคราะห์ในกลุ่มโวลแทมเมตรี

ลักษณะสำคัญของการวิเคราะห์ด้วยหลักการโวลแทมเมตรี คือต้องจัดเซลล์แบบ อิเล็กโทรไลต์ ขั้วไฟฟ้าใช้งานต้องเป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาค และต้องมีการบันทึกกระแสตามศักย์ที่ให้กับวงจรหรือขั้วไฟฟ้า ดังกล่าวแล้วว่า พัฒนาการของเทคนิคการวิเคราะห์จากโพลาริกราฟี ซึ่งเป็นแบบคลาสสิกเกิดจากการพัฒนาดัดแปลงวิธีการในการบันทึกศักย์และกระแสที่ต่างๆ กันไป ถ้าถือว่าศักย์ที่ให้กับวงจรในช่วงระยะเวลาหนึ่งเป็นเสมือนสัญญาณกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเคมี และเกิดการไหลของกระแส สัญญาณกระตุ้นที่แตกต่างกันไปย่อมทำให้เกิดการตอบสนองของ กระแสที่ต่างกันเกิดเป็นเทคนิควิธีวิเคราะห์แบบต่างๆ ขึ้น

รูปแบบของสัญญาณกระตุ้นที่ใช้ในโวลแทมเมตรีแบ่งได้เป็น 3 รูปแบบในแต่ละรูปแบบนี้ เกิดเป็นเทคนิควิธีการวิเคราะห์

แบบแรกของสัญญาณกระตุ้นแบบตั้งเดิมหรือแบบคลาสสิกซึ่งพลังงานในรูปศักย์ถูกให้กับวงจร ในอัตราความเร็วคงที่ประมาณ 1-5 mv/s สัญญาณเช่นนี้เป็นลิเนียร์-สแกน โวลแทมเมทรี สำหรับสัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์ และสทริปปิง ใช้ในเทคนิควิเคราะห์ที่จะกล่าวถึงต่อไปจะเรียงตามลำดับรูปแบบของสัญญาณกระตุ้น โดยเริ่มต้นที่วิธีโพลารोगราฟีซึ่งถือเป็นวิธีเริ่มแรกของการทำโวลแทมเมทรี

ชื่อ	รูปแบบสัญญาณ	เทคนิควิเคราะห์
ก. ลิเนียร์-สแกน		โพลารोगราฟี ไฮโดรไดนามิก โวลแทมเมทรี
ข. พัลส์		พัลส์โวลแทมเมทรี
ค. สทริปปิง		สทริปปิง-โวลแทมเมทรี

รูปที่ 2.3 แสดงลักษณะสัญญาณกระตุ้นและเทคนิคต่างๆ ในโวลแทมเมทรี

#### 2.2.4 วิธีการวิเคราะห์ทางโวลแทมเมทรีประเภทต่างๆ

วิธีโวลแทมเมทรีได้ถูกพัฒนามาโดยตลอดเวลาจนสามารถประยุกต์ใช้ได้ทั้งทางคุณภาพวิเคราะห์ (qualitative analysis) และทางปริมาณวิเคราะห์ (quantitative analysis) ได้ทั้งสารประกอบอินทรีย์ซึ่งสรุปเทคนิค และวิธีการวิเคราะห์ต่างๆ ได้ดังนี้คือ

1. โพลารोगราฟี (polarography)
2. โวลแทมเมทรีโดยใช้ขั้วของแข็ง (voltammetry at solid electrode)

แบ่งเป็น 2 ประเภทคือ

- ขั้วของแข็งที่อยู่นิ่ง (stationary electrode)
- ขั้วของแข็งที่หมุนได้ (rotating electrode)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารกราฟี ( differential pulse polarography )
4. เอซีโพลารกราฟี ( AC polarography )
5. ลิเนียร์สวีปโพลารกราฟี ( linear sweep polarography )
6. ไชควิกโวลแทมเมตรี ( anodic stripping voltammetry )
7. แอนโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ( anodic stripping voltammetry )
8. โครโนโพเทนทิอเมตรี ( chronopotentiometry )

เนื่องจากในการทดลองวิเคราะห์หาปริมาณเหล็ก ใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารกราฟี จึงยกตัวอย่างวิธีวิธีการวิเคราะห์ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารกราฟีเท่านั้น ดังนี้

### 2.2.5 พัลส์โวลแทมเมตรี ( Pulse voltammetry )

พัลส์โวลแทมเมตรีเป็นกลุ่มเทคนิควิธีวิเคราะห์โวลแทมเมตรี ที่ถูกพัฒนาขึ้นในช่วงปี ค.ศ. 1960 โดยการปรับปรุงด้านสัญญาณกระตุ้น จากเดิมเป็นลิเนียร์-สแกน ในเทคนิคโพลารกราฟี ซึ่งประสบปัญหาด้านการใช้เวลาต่อการวิเคราะห์ค่อนข้างนาน การจัดตั้งเครื่องมือไม่มีความคล่องตัว โดยเฉพาะส่วนของขั้วไฟฟ้าจุลภาค ( ขั้วไฟฟ้าหยดปรอท ) และที่สำคัญ คือ มีขีดความสามารถในการวิเคราะห์ต่ำ เมื่อเทียบกับเทคนิควิธีวิเคราะห์ทางสเปกโทรสโกปีที่เริ่มเป็นที่นิยมในช่วงเวลาขณะนั้น การพัฒนาสัญญาณกระตุ้นจากเดิม ซึ่งเป็นการเพิ่มศักย์กับวงจรไปเรื่อยจนเสร็จสิ้นของการวิเคราะห์ ( ลิเนียร์-สแกน ) เป็นการให้สัญญาณกระตุ้นเป็นพัลๆ เรียกว่า พัลส์ ร่วมกับการพัฒนาขั้วไฟฟ้าจุลภาค โดยใช้อุปกรณ์และเทคนิคที่ทันสมัยมากขึ้นในการควบคุมหยดปรอท เป็นแนวทางเริ่มแรกของการพัฒนาเทคนิคโพลารกราฟีแบบคลาสสิกเป็นพัลส์โพลารกราฟี ซึ่งต่อมาการใช้ขั้วไฟฟ้าอื่นๆ แทนขั้วไฟฟ้าหยดปรอท เกิดเป็นเทคนิควิธีต่างๆ ในพัลส์โวลแทมเมตรี

#### 2.2.5.1 สัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์

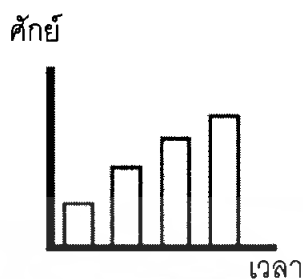
การให้ศักย์กับวงจรขั้วไฟฟ้าหยดปรอทเป็นช่วงสั้นๆ เป็นพัลๆ ( พัลส์ ) ทำได้ 3 ลักษณะดังต่อไปนี้

##### 1. พัลส์ปกติ ( normal pulse )

เป็นการให้ศักย์กับขั้วไฟฟ้าในช่วงเวลาสั้นๆ ประมาณ 40 – 60 ms ต่อทุก 1 หยดของปรอท ( 2 s/drop ) โดยศักย์ที่ให้นี้ มีขนาดเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงกับเวลา ( ทัวไปประมาณ 5 mV/s ) ใน current sample polarography จะวัดค่ากระแสของแต่ละหยดปรอทที่ครึ่งหลังของทุกช่วงศักย์ที่ให้ ( ประมาณ 5 – 20 ms ของหยดปรอท ) ซึ่งเป็นช่วงที่หยดปรอทใกล้จะหยดออกจากปลายหลอดแก้ว ในขณะที่การเพิ่มของกระแส อันเนื่องมาจากการเพิ่มพื้นที่ผิวขั้วอิเล็กโทรดลดลง ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงของกระแสอย่างมากของโพลาโรแกรมคลาสสิกจะถูกทำให้ลดลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

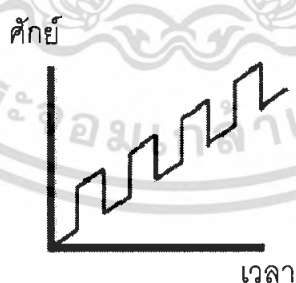
และได้เคอร์ฟเหมือนกับวิธี normal current – sample polarography นอกจากนี้เทคนิคนี้ยังเพิ่มสภาพไวอีกด้วย ด้วย รูปแบบสัญญาณของพัลส์ปกติได้ แสดงไว้ดังรูป



รูปที่ 2.4 แสดงรูปแบบสัญญาณของพัลส์ปกติ

## 2. ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (differential pulse)

สัญญาณกระตุ้นในลักษณะของดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ เป็นการเพิ่มศักย์ที่คงที่ในลักษณะของพัลส์ให้กับขั้วไฟฟ้าที่รับศักย์ปกติในรูปลิเนียร์-สแกนอยู่แล้ว ฐานของแต่ละพัลส์เป็นเส้นศักย์ปกติของวงจร ซึ่งค่อยๆ เพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรงในอัตรา 5 mV/s ส่วนศักย์ที่สูงพื้นฐาน คือพัลส์แต่ละพัลส์ ซึ่งเกิดจากการเพิ่มศักย์ขนาดคงที่ระหว่าง 20-100 mV แก่วงจรในช่วงเวลาสั้นๆ ประมาณ 60 ms ก่อนหยุดปรอทหยุดหลอดจากปลายหลอดรูเล็ก (1-2 s/drop) กระแสถูกวัดค่า 2 ครั้งต่อ 1 หยดปรอท ครั้งแรก ( $i_1$ ) ที่ประมาณ 20 ms ก่อนสิ้นสุดแต่ละพัลส์นั้น ค่าผลต่างของกระแสที่วัดได้ ( $\Delta i = i_2 - i_1$ ) ถูกบันทึกตามการเพิ่มศักย์ของวงจรแบบเส้นตรง ดิฟเฟอเรนเชียลเคอร์ฟที่วัดได้ จะปรากฏพีก ซึ่งความสูงแปรผันตามความเข้มข้นของสาร ตัวอย่าง รูปแบบสัญญาณของดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ได้แสดงไว้ดังรูป



รูปที่ 2.5 แสดงรูปแบบสัญญาณของดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์

ข้อได้เปรียบประการหนึ่งของเทคนิคนี้ คือ จะสามารถสังเกตเห็น พักสูงสุดของโพลาริแกรมของสารตัวอย่างซึ่งมีศักย์ครึ่งคลื่นแตกต่างกันเล็กน้อยประมาณ 0.04 V ได้ ซึ่งต่างจากวิธีโพลาริกราฟีคลาสสิก และพัลส์ปกติ ซึ่งต้องใช้ความแตกต่างของศักย์ครึ่งคลื่นอย่างน้อย 0.2 V สำหรับการแยกของคลื่น 2 คลื่น ข้อได้เปรียบอีกข้อ คือ มีสภาพไวที่เพิ่มขึ้น

สัญญาณกระตุ้นในลักษณะของพัลส์ ไม่ว่าจะเป็นพัลส์ปกติ หรือดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์ เทียบกับเทคนิคการวิเคราะห์โพลาริกราฟี คลาสสิก ซึ่งวิเคราะห์สารตัวอย่างได้ความเข้มข้นต่ำสุดเพียง  $10 \times 10^{-6}$  M ขณะที่เทคนิควิธีวิเคราะห์โพลาริกราฟี พัลส์ปกติ หรือดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ วิเคราะห์สารในความเข้มข้นต่ำสุดถึง  $1 \times 10^{-7}$  M การเพิ่มขึ้นของขีดความสามารถในการวิเคราะห์สาร เป็นเพราะเมื่อศักย์ถูกให้กับวงจรในช่วงสั้นๆ เป็นการเริ่มการเกิดกระแสฟาราเดิกในรูปกระแสจำกัด ขณะเดียวกันเป็นการลดกระแสตกค้างซึ่งเป็นกระแสนอนฟาราเดอิก ซึ่งอธิบายได้ดังนี้ คือ การเพิ่มศักย์กับวงจรในช่วงเวลาสั้นๆ ระหว่างอายุแต่ละหยดปรอท เป็นเหมือนการกระตุ้นให้ชั้นของสารละลายที่ถูกควบคุมด้วยการแพร่ ซึ่งเป็นชั้นระหว่างผิวหน้าหยดปรอทกับสารตัวอย่างมีความหนาน้อยมากๆ ส่งผลให้การแพร่ของสารตัวอย่างสู่ผิวหน้าหยดปรอทเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเป็นไปอย่างรวดเร็ว การเกิดของกระแสจำกัดอันเป็นผลของปฏิกิริยาเกิดได้รวดเร็วเช่นกัน ประกอบกับการวัดค่าของกระแสจำกัดอันเป็นผลของปฏิกิริยาเกิดได้รวดเร็วเช่นกัน ประกอบกับการวัดค่าของกระแสก่อนปรอทหยดจากปลายหลอดรูเล็ก ซึ่งเป็นช่วงที่หยดปรอทมีพื้นที่ผิวมากที่สุด กระแสขณะนั้นย่อมมีค่าสูงสุด ผนวกผลของการเกิดกระแสอย่างรวดเร็ว และวัดกระแสสูงสูง ย่อมทำให้ผลลัพธ์กระแสจากสัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์มีค่าสูงกว่ากระแสจากสัญญาณกระตุ้นแบบลิเนียร์-สแกน หลายเท่าตัว

เมื่อให้ศักย์ในรูปของพัลส์กับวงจร หรือขั้วไฟฟ้า ส่งผลให้กระแสตกค้างซึ่งเป็นกระแสนอน-ฟาราเดอิก เพิ่มมากขึ้นเช่นกัน อย่างไรก็ตาม กระแสนี้ลดลงอย่างเอ็กซ์โพเนนเชียลตามเวลา จนมีค่าเกือบเป็นศูนย์ เมื่อหยดปรอทใกล้หยุดหลุดจากปลายหลอด ดังนั้นการวัดกระแสในช่วงเวลานี้ของแต่ละหยดปรอท ย่อมได้รับผลกระทบจากกระแสตกค้างที่น้อยที่สุด ผลลัพธ์กระแสแทบเป็นผลจากสารตัวอย่างเท่านั้น

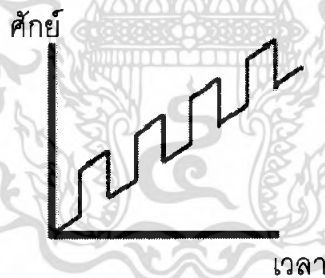
นั่นคือ ผลลัพธ์สุดท้ายของการใช้สัญญาณในลักษณะของพัลส์ เพิ่มขีดความสามารถของการวิเคราะห์ได้มากกว่าการทำโพลาริกราฟีแบบคลาสสิกมากๆ

### 3. สแควร์-เวฟ ( Square-wave)

สแควร์-เวฟ (Square-wave) เป็นสัญญาณกระตุ้นที่ให้กับวงจรเป็นช่วงสั้นๆ (พัลส์) ที่แตกต่างไปจากพัลส์ปกติ หรือดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์ ตรงที่ว่า การวิเคราะห์การตัวอย่างทำได้

เสร็จสิ้นภายในเวลาของการหยุดปรอท 1 หยุด ในการทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า นั่นคือ เวลาที่ใช้ต่อการวิเคราะห์ 1 ตัวอย่างเป็นเพียงไม่กี่วินาทีเท่านั้น รูปแบบสัญญาณและโวลแทมโมแกรมของสแควร์-เวฟ (Square-wave)

โดยทั่วไป เวลาต่อการหยุด 1 หยุดของปรอทถูกปรับให้ยาวนานขึ้น (ประมาณ 5 s หรือมากกว่า) สัญญาณกระตุ้นของรูปแบบถูกให้กับวงจรพร้อมๆกันในช่วงเวลาระหว่างครึ่งหลังของอายุปรอท ศักย์ถูกเพิ่มให้กับวงจรครั้งละ 10 mV ( $\Delta E_s$ ) ทุก 5 ms ( $\tau$ ) ในช่วงศักย์ 1 V ซึ่งกินเวลาประมาณ 0.50 s ศักย์ที่ให้มีลักษณะเป็นขั้นบันได ซะเดียวกันศักย์ในลักษณะของสแควร์-เวฟ ( $E_{sw}$ ) ถูกให้กลับวงจรในความถี่ประมาณ 200 Hz (โดยทั่วไปอาจใช้ความถี่ได้ระหว่าง 100-1000 Hz) ด้วยขนาดศักย์ประมาณ 50/n mV ในเวลา 5 ms ( $\tau$ ) เท่ากับ 1 ขั้นบันได ศักย์ในรูปสแควร์-เวฟนี้ซ้อนอยู่บนศักย์ขั้นบันได ทำให้ผลลัพธ์ของพัลส์เป็นสแควร์-เวฟที่ขึ้นขึ้นตามแต่ละขั้นของบันไดศักย์นั้น ขนาดของศักย์ที่ให้กับวงจรนี้เพียงพอที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างที่ผิวหน้าหยุดปรอทได้ และสแควร์-เวฟค่า 2 ครั้งต่อ 1 สแควร์-เวฟ คือ ที่จุดสิ้นสุดของเวฟพัลส์ เป็น  $i_{1,1}$  และที่จุดก่อนเกิดเวฟพัลส์ใหม่เป็น  $i_{1,2}$  ผลต่างของกระแส ( $\Delta i = i_{2,1} - i_{1,1}$ ) ถูกบันทึกพร้อมกับค่าศักย์เฉลี่ยที่ให้กับแต่ละพัลส์ที่วัดค่า ข้อมูลทั้งหมดได้จากเดี่ยวอายุของหยุดปรอทเท่านั้น รูปแบบสัญญาณของสแควร์-เวฟ ได้แสดงไว้ดังรูป



รูปที่ 2.6 แสดงรูปแบบสัญญาณของสแควร์-เวฟ

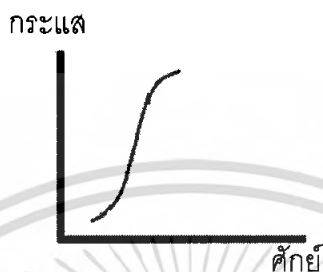
พัลส์ทั้งสามลักษณะที่กล่าวมานี้ ใช้ได้ดีกับขั้วไฟฟ้าหยุดปรอท ซึ่งอาจเป็นแบบดั้งเดิมที่เรียกเป็น DME หรือแบบใช้อุปกรณ์ควบคุมหยุด (SMDE) และเรียกเทคนิควิธีวิเคราะห์เป็นพัลส์โพลาริกราฟี การประยุกต์ใช้กับขั้วไฟฟ้าแบบอื่นๆ เช่น ขั้วไฟฟ้าจุลภาคที่เป็นโลหะ หรือของแข็งอื่นๆ เรียกเป็น พัลส์โวลแทมเมตรี

107892

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

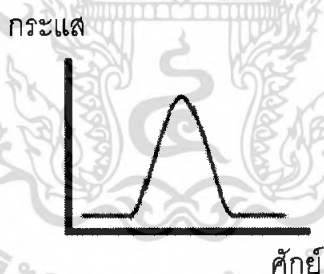
### 2.2.5.2 โวลแทมโมแกรม

พัลส์แต่ละลักษณะให้รูปร่างโวลแทมโมแกรมแตกต่างกัน กล่าวคือ โวลแทมโมแกรมจากพัลส์ปกติ คล้ายกับโพลารแกรมจากวิธีแทสท์ แต่ขีดความสามารถในการวิเคราะห์สารเพิ่มขึ้นมากกว่า (วิเคราะห์สารได้เจือจางถึง  $5 \times 10^{-7}$  M)

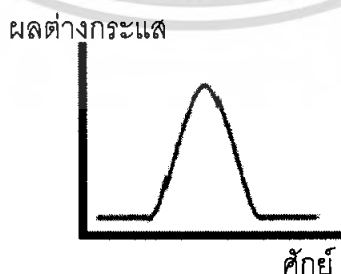


รูปที่ 2.7 แสดงโวลแทมโมแกรมจากพัลส์ปกติ

โวลแทมโมแกรมจากดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ และสแควร์-เวฟ มีความคล้ายคลึงกัน และแตกต่างไปจากโวลแทมโมแกรมอื่นๆ ที่กล่าวมาแล้ว ตรงที่โวลแทมโมแกรมมีลักษณะเป็นพีกโดยความสูงของพีก เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้น สำหรับปฏิกิริยาผันกลับทั่วไป ค่าศักย์ที่ตรงจุดยอดของพีกมีค่าประมาณศักย์มาตรฐานของการเกิดปฏิกิริยาครึ่งเซลล์นั้น ด้วยรูปร่างเฉพาะของโวลแทมโมแกรมที่เป็นพีกนี้ ทำให้ทั้งวิธีดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ และสแควร์-เวฟเหมาะกับการใช้พิสูจน์เอกลักษณ์สาร หรือส่วนผสมของสารที่ให้พีกที่ศักย์ต่างกัน



รูป 2.8 แสดงโวลแทมโมแกรมจากดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์



รูป 2.9 แสดงโวลแทมโมแกรมจากสแควร์-เวฟ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.2.5.3 การประยุกต์ใช้เทคนิคพัลส์โวลแทมเมตรี

ด้วยขีดความสามารถที่เพิ่มขึ้นในการวิเคราะห์สาร อุปกรณ์การวิเคราะห์ที่ทำให้สะดวกขึ้นและความจำเพาะเจาะจงของการวิเคราะห์ที่เพิ่มมากขึ้น ทำให้เทคนิคพัลส์ โวลแทมเมตรีแทนที่เทคนิคโพลารोगราฟอย่างสิ้นเชิง ทั้งในด้านการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ และการวิเคราะห์เชิงปริมาณ

การวิเคราะห์เชิงคุณภาพโดยเทียบค่าศักย์ครึ่งคลื่น ( $E_{1/2}$ ) ทำได้ง่ายและสะดวกขึ้นในดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ และสแควร์-เวฟ โวลแทมเมตรี ดังกล่าวไปแล้ว สำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณ ทำโดยการสร้างเส้นกราฟเทียบมาตรฐาน หรือการเติมสารมาตรฐาน เช่นเดียวกับการวิเคราะห์ในโพลารोगราฟคลาสสิก โดยถ้าสารมาตรฐานและสารตัวอย่างในการวิเคราะห์ มีความใกล้เคียงหรือเหมือนกันมากที่สุดทั้งด้าน pH และความเข้มข้นอิเล็กโทรไลต์ ความถูกต้องแม่นยำของการวิเคราะห์จะอยู่ในช่วง 1-3% สำหรับความเข้มข้น  $1 \times 10^{-7}$  M หรือน้อยกว่านี้

#### การวิเคราะห์สารอินทรีย์

แคตไอออนของโลหะต่างๆ โลหะอัลคาไลน์ และอัลคาไลน์-เอิร์ท ที่เกิดปฏิกิริยาได้ในช่วงศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ โดยเลือกใช้อิเล็กโทรไลต์เกลือที่เหมาะสม ( ไม่เกิดปฏิกิริยาในช่วงศักย์ของสารตัวอย่าง ) แอนไอออนต่างๆ เช่น โบรเมต ไอโอเดต ไตโครเมต วานาเดต ไนโตรท์ ที่อยู่ในสภาวะสารละลายตัวอย่างที่บัฟเฟอร์ไว้ที่ pH เหมาะสมแก่การเกิดปฏิกิริยาได้ สามารถวิเคราะห์หาปริมาณได้เช่นกัน

#### การวิเคราะห์สารอินทรีย์

สารประกอบอินทรีย์ที่ประกอบด้วยกลุ่มฟังก์ชันคาร์บอนิล กรดคาร์บอกซิลิก เปอร์ออกไซด์ และอีไซต์ส่วนมาก กลุ่มไนโตร ไนโตรโซเอมีน ออกไซด์และอไซ กลุ่มเฮโลเจน ไฮโดรควิโนนและเมอร์แคปแทน เกิดปฏิกิริยา ได้ที่ขั้วไฟฟ้าและสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ อย่างใดก็ตาม โดยทั่วไปแล้วสารประกอบอินทรีย์ ทั้งการแปลผลการวิเคราะห์มักจะยุ่งยากกว่ากันมาก การวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เป็นสารอินทรีย์ ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี จึงขึ้นต่อบุคลิกของ และวัตถุประสงค์ของการวิเคราะห์ มากกว่าความเป็นไปได้ หรือไม่ได้ของวิธีวิเคราะห์

### 2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

M.H. Pournaghi-Azar และ B.M. Fatemi [5] ได้ทำการศึกษา voltammetric ของ Fe(II) oxinate ที่ละลายอยู่ในคลอโรฟอร์ม โดยมี 0.2 M tri-BAP และ 0.2 M tri-BA เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ พบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะให้ 2 อิเล็กตรอนแก่ Fe (II) oxinate เกิดเป็นปฏิกิริยา reduction ที่ขั้วปรอท ในวิธีนี้ขั้นแรกจะทำการสกัด Fe (II) oxinate ด้วยตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม จากนั้นจึงนำมาวิเคราะห์หาปริมาณเหล็กต่อด้วยเทคนิค DP กราฟมาตรฐานที่ได้มีความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 0.5-50  $\mu\text{M}$  และมีขีดจำกัดการตรวจวัดเท่ากับ 1.5  $\mu\text{M}$  วิธี DP สามารถนำมาใช้สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ ferric, ferrous และเหล็กทั้งหมดในสารละลายผสม

Zeriet O. Tesfaldet และ Jacobus F. van Staden [6] ตรวจหาปริมาณของ Fe(II) ทำการศึกษาด้วย Sequential injection analysis (SIA) จะเกิดปฏิกิริยาระหว่าง 1,10-phenanthroline และ Fe(II) เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีส้มแดง ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 512 nm มีส่วนซึ่งตัวอย่าง/สารมาตรฐาน และส่วนของรีเอเจนต์ (1,10-phenanthroline) ทำการฉีดตัวอย่างและสารมาตรฐานเข้าไปใน holding coil โดยใช้ 1,10-phenanthroline เป็นรีเอเจนต์ สารจะไหลผ่านเส้นลวดผ่านเข้าสู่ดีเทคเตอร์ ได้กราฟมาตรฐานมีความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 0.25-5.0 mg/L มีขีดจำกัดในการวิเคราะห์เท่ากับ 18  $\mu\text{g/L}$

Mohammad Hossein Mashhadizadeh, Iran Sheikh Shoaie และ Niaz Monadi [7] ตัวรับสัญญาณที่เป็นเยื่อเลือกผ่าน PVC ที่สามารถเฉพาะเจาะจงกับ  $\text{Fe}^{3+}$  ได้สูง เตรียมโดยใช้ 2-[(2-hydroxyl-1-propenyl-butyl-1,3-dienylimino)-methyl-4-p-tolylazo-phenol [HPTDP] ซึ่งเป็นสารซึ่งทำหน้าที่เป็นสื่อหน้าที่เหมาะสม ขั้วไฟฟ้าอิเล็กโทรดแสดงการตอบสนองของไอออนของ  $\text{Fe}^{3+}$  เป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น  $3.5 \times 10^{-6}$  ถึง  $4.0 \times 10^{-2}$  M กับความชันแบบ super Nernstian ที่ได้คือ 28.5 ( $\pm 0.5$ ) ในระยะเวลา 10 ปี ขั้วไฟฟ้าอิเล็กโทรดสามารถใช้ในช่วง pH 4.5-6.5 ตัวรับสัญญาณนี้ได้แสดงให้เห็นว่ามีความสามารถในการแยกไอออน  $\text{Fe}^{3+}$  ได้เมื่อเปรียบเทียบกับความแข็งและความเปราะของโลหะ เช่น  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  และ  $\text{Ca}^{2+}$  response time ที่ได้น้อยกว่า 15s และสามารถใช้ได้ต่ำสุดเป็นเวลา 2 เดือน โดยไม่สามารถตรวจวัดการแยกใน response characteristics ขั้วไฟฟ้าอิเล็กโทรดที่ใช้ในการหาปริมาณ  $\text{Fe}^{3+}$  โดยตรงในสารละลายตัวอย่างและใช้เป็น indicator electrode ในเทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน ของ  $\text{Fe}^{3+}$

D.G. Karamanev, L.N. Nikolov และ V. Mamatarkova [8] วิธีการวิเคราะห์ที่ได้พร้อมกันทั้งหมดในครั้งเดียวซึ่งให้ความรวดเร็วและเที่ยงตรงมากใช้เพื่อหาความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัส

และเหล็กเฟอร์ริก ในน้ำเสียและน้ำชนิดอื่นๆ การวิเคราะห์หาความเข้มข้นของเฟอร์ริก และเหล็กทั้งหมดนั้นจะทำในตัวอย่างสารละลายเดียวกัน แต่ใช้ความยาวคลื่นแสงต่างกัน ซึ่งมีผลต่อการลดความผิดพลาดที่เกิดขึ้นจากขั้นตอนในการวิเคราะห์ วิธีนี้จะอาศัยการวัดสีที่เกิดขึ้นจากการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน โดยสีแดงที่เกิดขึ้นมาจากสารประกอบเชิงซ้อนของเฟอร์ริกกับ 5-sulfosalicylic acid ที่ pH ต่ำ เมื่อทำการเติมแอมโมเนียลงไปจะทำให้สารละลายมีค่า pH สูงขึ้น ซึ่งไอออนเหล็กทั้งหมดจะรวมกับ 5-sulfosalicylic acid เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ให้สีเหลือง ในการวิเคราะห์นี้จะใช้ความยาวคลื่นที่สารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองสามารถดูดกลืนแสงได้มากที่สุด ซึ่งมีค่าเท่ากับ 500 และ 425 nm ตามลำดับ ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเฟอร์ริก และเหล็กทั้งหมดเป็นไปตามกฎการดูดกลืนแสงของเบียร์ภายใต้สภาวะที่ศึกษา ซึ่งได้มีการใช้อัตราส่วนและปริมาณของรีเอเจนต์ที่เหมาะสม ผลกระทบอันเนื่องมาจากไอออนอื่นที่มีอยู่ทั่วไปในน้ำเสีย พบว่าในสภาวะที่เป็นกลางแบคทีเรีย *Thiobacillus ferrooxidans* จะทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดส์เหล็ก และไอออนอื่นๆ จะมีการรวมตัวกันเกิดเป็นแบคทีเรียขึ้น ซึ่งเหล่านี้ไม่มีผลกระทบต่อวิเคราะห์เหล็ก สีที่ได้จากการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนนั้นมีความเสถียรนาน (น้อยสุด 48 ชั่วโมง)

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินการวิจัย

#### 3.1 สารเคมี

1. เฟอริกคลอไรด์ ( Ferric chloride ) , A.R. grade 99% , บริษัท CARLO ERBA
2. เฟอรัสซัลเฟต ( Ferrous Sulphate ) , A.R. grade 100.22% , บริษัท CARLO ERBA
3. สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( Hydrogen peroxide ) , A.R. grade 100% ,  
บริษัท Fisher Scientific
4. กรดไนตริกเข้มข้น ( Conc.Nitric ) , ความบริสุทธิ์ 65.0%±1.0% , บริษัท CARLO ERBA
5. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น ( Conc.sulfuric ) , AR 95-98% , บริษัท Mallinckrodt CHEMICALS
6. โซเดียมไพโรฟอสเฟต ( Sodium pyrophosphate ) , A.R. grade 99+% , บริษัท CARLO ERBA
7. น้ำปราศจากไอออน

#### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่อง VA 746 Trace Analyzer
2. อุปกรณ์เครื่องแก้ว
3. กระดาษกรอง
4. กระจกฉีดยาน้ำกลั่น
5. ช้อนตักสาร
6. กระดาษทิชชู
7. ขวดเจลดาร์ล
8. เตาหลุม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3 วิธีการดำเนินการทดลอง

#### 3.3.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมทรี

##### 3.3.1.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน

##### 1. การเตรียมสารละลายมาตรฐาน Fe(III) 600.51 mg/L

1.1 ชั่งเฟอร์ริกคลอไรด์ 0.29063 กรัม ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  MW.270.3 g/mol) อย่างละเอียด และให้ได้น้ำหนักที่แน่นอน

1.2 นำมาละลายด้วยน้ำกลั่นที่ปราศจากไอออนในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วถ่ายสารละลายผ่านกรวยกรองลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ล้างกรวยกรองและบีกเกอร์ด้วยน้ำกลั่นลงในขวดวัดปริมาตรแล้วเจือจางให้ถึงขีดบอกรวมปริมาตรด้วยน้ำกลั่น จะได้สารละลายมาตรฐาน Fe(III) ที่มีความเข้มข้น 600.51 g/L

##### 2. การเตรียมสารละลายมาตรฐาน Fe(II) 387.45 mg/L

ทำการเตรียมสารละลายมาตรฐานสต็อก Fe(II) ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  MW.392.14 g/mol) เช่นเดียวกับการเตรียมสารละลายมาตรฐาน Fe(II) โดยชั่งเฟอร์รัสซัลเฟต มา 0.27204 กรัม

##### 3.3.1.2 การเตรียมสารละลายมาตรฐานเหล็กผสม

ปิเปตสารมาตรฐานสต็อกของ  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  อย่างละ 25 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร

##### 3.3.1.3 การเตรียมสารละลายตัวอย่าง(น้ำตัวอย่างจากห้องปฏิบัติการตีกรุงเทพฯ)

##### 1. การเตรียมสารละลายตัวอย่างด้วยวิธี wet digestion แบบที่ 1

1.1 ปิเปตน้ำตัวอย่างมา 100 มิลลิลิตร ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร

1.2 เติมกรดไนตริก เข้มข้น จำนวน 0.5 มิลลิลิตร

1.3 เติมกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้นปริมาตร 5 มิลลิลิตร ลงในตัวอย่างแต่ละตัว

1.4 นำไปให้ความร้อนภายในตู้ดูดควันจนปริมาตรลดลงเหลือ 15-20 มิลลิลิตร อย่าให้ตัวอย่างหกออกนอกบีกเกอร์

1.5 ทำให้เย็นลงและกรองผ่านกระดาษกรอง ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร ล้างกระดาษกรอง 2-3 ครั้ง ด้วยน้ำปราศจากไอออนแล้วปรับปริมาตรให้ได้ 50 มิลลิลิตร ด้วยน้ำปราศจากไอออน

##### 2. การเตรียมสารละลายตัวอย่างด้วยวิธี wet digestion แบบที่ 2

2.1 ปิเปตน้ำตัวอย่างมา 20 มิลลิลิตร ใส่ในขวดเจลดาร์ขนาด 1000 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 เติมกรดซัลฟูริกเข้มข้น จำนวน 12 มิลลิลิตร

2.3 นำไปให้ความร้อนภายในตู้ดูดควันจนกระทั่งเป็นสีน้ำตาล

2.4 เติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีใส (เวลาที่ใช้ประมาณ 1 ชั่วโมง อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส)

2.5 ทำให้เย็นลงและเทผ่านกรวยกรองลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร ล้างกรวยกรองและขวดเจลดาร์ลด้วยน้ำปราศจากไอออนแล้วปรับปริมาตรให้ได้ 50 มิลลิลิตร ด้วยน้ำปราศจากไอออน

### 3.3.2 การศึกษาสภาวะในการวิเคราะห์

เนื่องจากการมีการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในหลายสภาวะ ดังนั้นจึงได้กำหนดขอบเขตของสภาวะการใช้งานในเบื้องต้นขึ้นมาเพื่อยึดเป็นหลักในการศึกษาสภาวะต่างๆ ดังตาราง

ตารางที่ 3.1 สภาวะเบื้องต้นที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ ร่วมกับเทคนิคการเติมสารมาตรฐาน

Working electrode	DME
Stirrer speed	2000 rpm
Mode	DP
Purge time	0.040 s
Pulse amplitude	0.050 V
Addition purge time	20 s
Initial purge time	300 s
Equilibration time	10 s
Start potential	-0.050 V
End potential	-1.300 V
Voltage step	0.006 V
Voltage step time	0.600 s
Sweep rate	0.010 V/s
Peak potential ( Fe(II) )	-0.320 V $\pm$ 0.050 V
Peak potential ( Fe(III) )	-0.850 V $\pm$ 0.050 V

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3.2.1 การศึกษาศักย์พิก (peak potential) ที่ให้ค่ากระแสสูงสุด

เติมสารละลายไซเดียมโพรฟอสเฟต 10 มิลลิลิตร ลงในถ้วยโพลารोगราฟิเซลล์ เริ่มวัดกระแสครั้งที่ 1 เมื่อการวัดเสร็จสิ้นให้เติมตัวอย่าง 0.1 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เดิมแล้ววัดกระแสไฟฟ้าครั้งที่ 2 เมื่อเสร็จสิ้นให้เติมสารมาตรฐานเหล็กผสม จำนวน 0.1 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เดิมอีกครั้งแล้ววัดกระแสไฟฟ้าเป็นครั้งที่ 3 เมื่อเสร็จสิ้นให้เติมสารมาตรฐานเหล็กผสม จำนวน 0.1 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เดิมอีกครั้งแล้ววัดกระแสไฟฟ้าเป็นครั้งที่ 4 เมื่อวัดกระแสไฟฟ้าจนครบ 4 ครั้ง แล้วนำผลของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้เทียบกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน ในการวัดกระแสไฟฟ้าจะวัดศักย์พิกของ  $Fe^{2+}$  ตั้งแต่  $-0.050$  V ถึง  $-1.300$  V และวัดศักย์พิกของ  $Fe^{3+}$  ตั้งแต่  $-0.050$  ถึง  $-1.300$  V

### 3.3.2.2 การศึกษาวิธีและสภาวะที่เหมาะสมในการย่อยตัวอย่าง

นำตัวอย่างที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.3.3 มาทำการตรวจวัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าแล้วนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบเพื่อหาวิธีและสภาวะในการย่อยที่มีความเหมาะสมมากที่สุด โดยเทียบจากปริมาณของโลหะหนักทั้ง 2 ชนิดที่วัดได้ และมีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ ( $R^2$ ) ที่ดีที่สุด

### 3.3.3 การตรวจวัดปริมาณ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ในตัวอย่างด้วยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารोगราฟิ (DDP) โดยเทคนิคการเติมสารมาตรฐาน

ย่อยตัวอย่างด้วยวิธีและสภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากข้อ 3.3.4 แล้วนำตัวอย่างที่ผ่านการย่อยแล้วมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์โพลารोगราฟิ โดยใช้วิธีการเติมสารมาตรฐานตัวอย่าง

#### 3.3.3.1 เทคนิคการเติมสารมาตรฐาน (Standard addition)

เติมสารละลายไซเดียมโพรฟอสเฟต 10 มิลลิลิตร ลงในถ้วยโพลารोगราฟิเซลล์ เริ่มวัดกระแสครั้งที่ 1 เมื่อการวัดเสร็จสิ้นให้เติมตัวอย่าง 0.1 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เดิมแล้ววัดกระแสไฟฟ้าครั้งที่ 2 เมื่อเสร็จสิ้นให้เติมสารมาตรฐานเหล็กผสม จำนวน 0.1 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เดิมอีกครั้งแล้ววัดกระแสไฟฟ้าเป็นครั้งที่ 3 เมื่อเสร็จสิ้นให้เติมสารมาตรฐานเหล็กผสม จำนวน 0.1 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เดิมอีกครั้งแล้ววัดกระแสไฟฟ้าเป็นครั้งที่ 4 เมื่อวัดกระแสไฟฟ้าจนครบ 4 ครั้ง แล้วนำผลของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้เทียบกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน

### 3.3.3.2 การศึกษาขีดจำกัดของการวัด (Detection limit) และขีดจำกัดเชิงปริมาณ (Detection quantitation)

การศึกษาขีดจำกัดของการวัด (Detection limit) เป็นการศึกษาปริมาณที่ต่ำที่สุดของ  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  ที่ตรวจวัดได้ และขีดจำกัดเชิงปริมาณ (Detection quantitation) คือปริมาณต่ำสุดของ  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  ที่สามารถวิเคราะห์ได้โดยอาศัยข้อมูลในกราฟมาตรฐาน

### 3.3.3.3 การทดสอบความเที่ยง (Precision)

การทดสอบความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์โดยคำนวณจากค่า HORRAT ทำการวิเคราะห์ปริมาณ  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  โดยทำซ้ำ 7 ซ้ำ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผล

#### 4.1 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์

##### 4.1.1 ศักยภาพพีค (Peak potential) ที่ให้ค่ากระแสสูงสุด

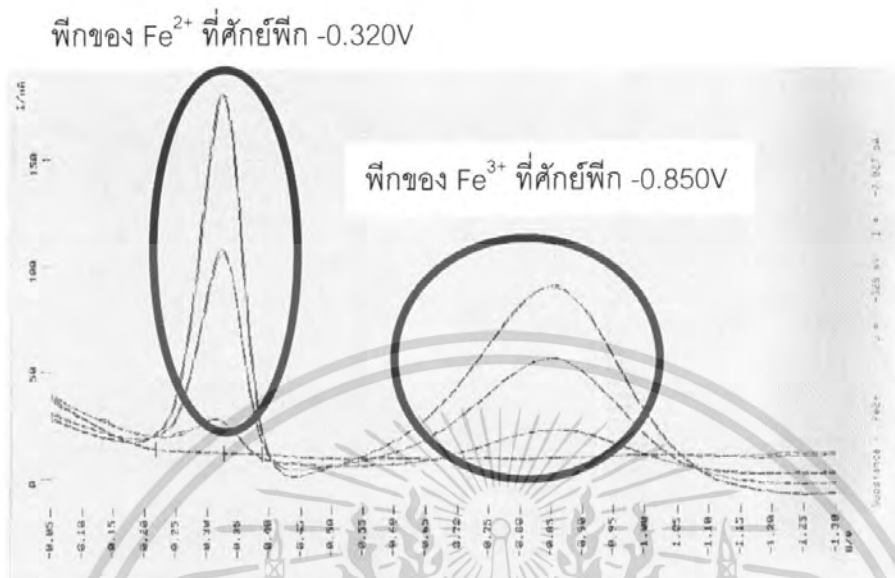
จากการศึกษาศักย์พีคของ  $\text{Fe}^{2+}$  โดยทำการวัดดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์ โพลาริแกรมตั้งแต่  $-0.050\text{V}$  ถึง  $-1.300\text{V}$  พบว่าค่าศักย์พีคที่เหมาะสมคือ  $-0.320\text{V}$  ซึ่งให้กระแสที่อ่านได้สูงขึ้น แต่ถ้าใช้ศักย์พีค ช่วงอื่นจะทำให้อ่านค่าของ  $\text{Fe}^{2+}$  ได้น้อยลง

สำหรับ  $\text{Fe}^{3+}$  ได้ทำการวัดดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์ โพลาริแกรม ตั้งแต่  $-0.050\text{V}$  ถึง  $-1.300\text{V}$  พบว่าค่าศักย์พีคที่เหมาะสมคือ  $-0.850\text{V}$  จะให้กระแสที่อ่านได้สูงขึ้น แต่ถ้าใช้ศักย์พีค ช่วงอื่นจะทำให้อ่านค่าของ  $\text{Fe}^{3+}$  ได้น้อยลง

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าศักย์พีคของ  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  โดยทำการวัดดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์ โพลาริแกรม ตั้งแต่  $-0.050\text{V}$  ถึง  $-1.300\text{V}$

ความเข้มข้นของ $\text{Fe}^{2+}$ (ppm)	$I/\mu\text{A}$ ของ $\text{Fe}^{2+}$ ที่ศักย์พีค - $0.320\text{V}$	$I.\text{mean}$ ( $\mu\text{A}$ ) ของ $\text{Fe}^{2+}$	ความเข้มข้นของ $\text{Fe}^{3+}$ (ppm)	$I/\mu\text{A}$ ของ $\text{Fe}^{3+}$ ที่ศักย์พีค - $0.850\text{V}$	$I.\text{mean}$ ( $\mu\text{A}$ ) ของ $\text{Fe}^{3+}$
Blank	0.1144	0.0935	Blank	0.0886	0.0885
	0.0727			0.0885	
2.97	14.4900	14.5700	1.92	15.7900	16.5300
	14.6600			17.2700	
5.89	91.7400	91.5700	3.80	51.5200	50.9300
	91.4100			50.3400	
8.75	161.3000	160.2000	5.64	83.4800	84.1100
	159.1000			84.7400	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.1 แสดงค่าศักย์พีคของ  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  โดยทำการวัดดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ โพลาริแกรมตั้งแต่ -0.050V ถึง -1.300V

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2 การศึกษาวิธีและสภาวะที่เหมาะสมในการย่อยตัวอย่าง

จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการย่อยน้ำเสียโดยเลือกใช้วิธีการย่อยแบบเปียก (wet digestion) 2 วิธี คือ วิธีที่ 1 นำตัวอย่างน้ำเสียมา 100 มิลลิลิตร เติมกรดไนตริกและกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น ให้ความร้อนในบีกเกอร์จนปริมาตรเหลือ 10 – 15 มิลลิลิตร จากนั้นนำมากรองด้วยกระดาษกรอง ปรับปริมาตรเป็น 50 มิลลิลิตร จะได้โวลแทรมโมแกรม ดังรูป ซึ่งสัญญาณที่ตรวจวัดได้ไม่ดี เพราะทำการย่อยตัวทำละลายอินทรีย์ไม่หมดจึงทำให้รบกวนสัญญาณการวัดและค่า  $R^2$  ที่ได้นั้นต่ำมาก



รูปที่ 4.2 แสดงโวลแทรมโมแกรมของตัวอย่างที่วัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โดยเทคนิคการเติมสารมาตรฐานโดยการเติมกรดไนตริกและกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (แบบที่ 1)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าศักย์พีคของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โดยเทคนิคการเติมสารมาตรฐานโดยการเติมกรดไนตริกและกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (แบบที่ 1)

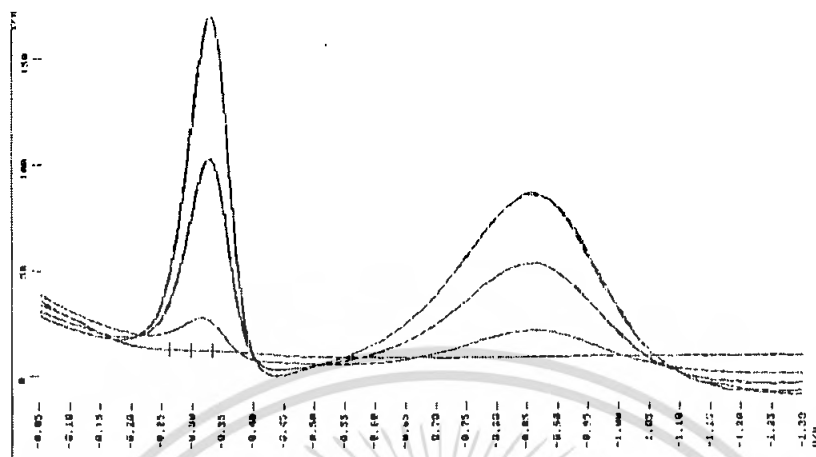
ความเข้มข้นของ $Fe^{2+}$ (ppm)	I/ $\mu A$ ของ $Fe^{2+}$ ที่ศักย์พีค -0.320V	I.mean ( $\mu A$ ) ของ $Fe^{2+}$	ความเข้มข้นของ $Fe^{3+}$ (ppm)	I/ $\mu A$ ของ $Fe^{3+}$ ที่ศักย์พีค -0.850V	I.mean ( $\mu A$ ) ของ $Fe^{3+}$
Blank	0.6167 0.2058	0.2905	Blank	952.2000 901.7000	927.0000
2.97	1.0480 0.5242	0.3705	1.92	- 400.8000	400.8000
5.89	1.8030 1.6240	0.1268	3.80	498.4000 870.5000	684.5000
8.75	2.9130 1.9650	0.6699	5.64	520.3000 217.4000	368.9000

ส่วนการย่อยตัวอย่างวิธีที่ 2 คือนำตัวอย่างน้ำเสียมา 20 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟูริกเข้มข้นลงในขวดเจลาตาร์ล ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จนสารละลายใสปริมาตรเป็น 50 มิลลิลิตร จะได้ค่าศักย์พีคของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ดังรูปที่ 4.3 และได้โวลแทมโมแกรม ดังรูปที่ 4.3 ซึ่งสัญญาณที่ตรวจวัดได้สูงขึ้น และค่า  $R^2$  ที่ได้ก็จะมีค่าสูงด้วยดังรูปที่ 4.4

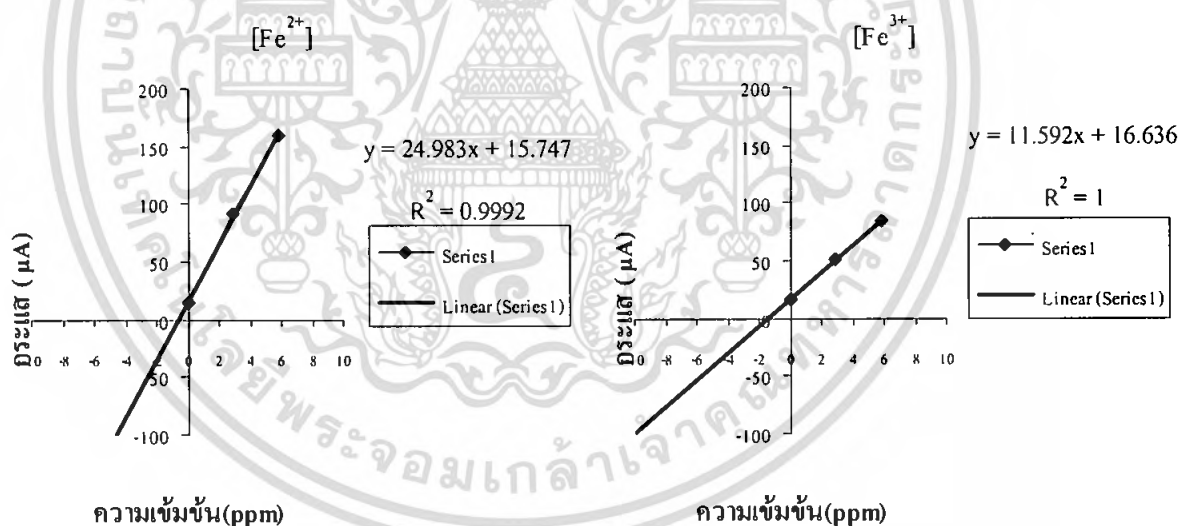
ตารางที่ 4.3 แสดงค่าศักย์พีคของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โดยเทคนิคการเติมสารมาตรฐานโดยการเติมกรดไนตริกและกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (แบบที่ 2)

ความเข้มข้นของ $Fe^{2+}$ (ppm)	I/ $\mu A$ ของ $Fe^{2+}$ ที่ศักย์พีค -0.320V	I.mean ( $\mu A$ ) ของ $Fe^{2+}$	ความเข้มข้นของ $Fe^{3+}$ (ppm)	I/ $\mu A$ ของ $Fe^{3+}$ ที่ศักย์พีค -0.850V	I.mean ( $\mu A$ ) ของ $Fe^{3+}$
Blank	0.1144 0.0727	0.0935	Blank	0.0886 0.0885	0.0886
0.00	14.4900 14.6600	14.5700	0.00	15.7900 17.2700	16.5300
2.94	91.7400 91.4100	91.5700	1.94	51.5200 50.3400	50.9300
5.83	161.3000 159.1000	160.2000	3.84	83.4800 84.7400	84.1100

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 แสดงโวลแทมโมแกรมของตัวอย่างที่วัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าของ  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โดยเทคนิคการเติมสารมาตรฐานโดยการเติมกรดซัลฟูริกและสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (แบบที่ 2)



รูปที่ 4.4 แสดงกราฟมาตรฐานของ  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็กผสม 0.1 mL ลงในสารละลายตัวอย่างน้ำเสียที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกและสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (แบบที่ 2)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.3 การศึกษาความสามารถในการวิเคราะห์

4.3.1 ขีดจำกัดของการตรวจพบ ( Limit of detection ) และขีดจำกัดของการตรวจวัดเชิงปริมาณ ( Limit of quantitation ) ของตัวอย่างน้ำเสียให้ผลดังนี้ ค่าขีดจำกัดการตรวจพบ  $Fe^{2+}$  อยู่ที่ 0.0254 ppm และขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณ 0.0838 ppm ส่วนค่าขีดจำกัดการตรวจพบ  $Fe^{3+}$  อยู่ที่ 0.0546 ppm และขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณ 0.1803 ppm

#### 4.3.2 ปริมาณของ $Fe^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ ในตัวอย่างน้ำเสียที่วิเคราะห์ด้วยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารกราฟี

จากการตรวจวัดตัวอย่างน้ำเสียด้วยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารกราฟีโดยเทคนิคการเติมสารมาตรฐานโดยตัวอย่างน้ำเสียที่ 1 ปริมาณความเข้มข้นของ  $Fe^{2+}$  มีค่าเท่ากับ 252.616 ppm ปริมาณความเข้มข้นของ  $Fe^{3+}$  มีค่าเท่ากับ 593.203 ppm ตัวอย่างน้ำเสียที่ 2 ปริมาณความเข้มข้นของ  $Fe^{2+}$  มีค่าเท่ากับ 241.542 ppm ปริมาณความเข้มข้นของ  $Fe^{3+}$  มีค่าเท่ากับ 591.430 ppm และผลการวิเคราะห์มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ (โดยใช้ Horwitz equation ค่า Horrat < 2)

ตารางที่ 4.4 ตารางแสดงปริมาณของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ในตัวอย่างน้ำเสียที่ 1 ซึ่งผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้น และให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วตรวจวัดด้วยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารกราฟีโดยเทคนิคการเติมสารมาตรฐาน

โลหะหนัก	ปริมาณความเข้มข้นของโลหะหนักทั้ง 2 ชนิด (ppm)						HORRAT
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	ครั้งที่ 5	เฉลี่ย	
$Fe^{2+}$	150.389	142.839	140.339	164.782	152.914	150.253±9.636	0.8894
$Fe^{3+}$	217.756	229.522	235.052	255.2775	249.268	237.375±15.116	1.3738

ตารางที่ 4.5 ตารางแสดงปริมาณของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ในตัวอย่างน้ำเสียที่ 1 ซึ่งผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้น และให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วตรวจวัดด้วยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ โดยเทคนิคการเติมสารมาตรฐาน

โลหะหนัก	ปริมาณความเข้มข้นของโลหะหนักทั้ง 2 ชนิด (ppm)						HORRAT
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	ครั้งที่ 5	เฉลี่ย	
$Fe^{2+}$	158.191	141.905	150.111	145.370	139.557	147.026±7.398	1.0100
$Fe^{3+}$	237.123	260.984	234.800	245.682	220.710	239.859±14.832	1.3362

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

การศึกษาวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะหนัก 2 ชนิด คือ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ในตัวอย่างน้ำเสียอย่างต่อเนื่องโดยทำการย่อยสลายน้ำเสียตัวอย่างด้วยวิธี wet digestion ใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นเป็นตัวย่อยสลาย และสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ ให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วตรวจวัดด้วยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารोगราฟีโดยเทคนิคการเติมสารมาตรฐานที่ความเข้มข้น 3 ระดับ ผสมกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมไนโตรเพอเตต pH 10.3 วัดกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ฟิกของ  $Fe^{2+}$  (-0.320 V) และของ  $Fe^{3+}$  (-0.850 V) ผลการวิเคราะห์  $Fe^{2+}$  มีค่าขีดจำกัดของการตรวจพบ (LOD) เท่ากับ 0.0254 ppm ขีดจำกัดที่ตรวจวัดปริมาณได้ (LOQ) เท่ากับ 0.0838 ppm สำหรับ  $Fe^{3+}$  มีค่าขีดจำกัดของการตรวจพบ (LOD) เท่ากับ 0.0546 ppm ขีดจำกัดที่ตรวจวัดปริมาณได้ (LOQ) เท่ากับ 0.1803 ppm การวิเคราะห์  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ในตัวอย่างน้ำเสียจากตึกพระเทพฯ พบว่าตัวอย่างที่ 1 มีค่า Horrat เท่ากับ 0.8894 , 1.3738 ตามลำดับ ตัวอย่างที่ 2 มีค่าเท่ากับ 1.0100 , 1.3362 ตามลำดับ ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ (โดยใช้ Horwitz equation ค่า Horrat < 2) ซึ่งถือว่าวิธีการวิเคราะห์นี้เป็นวิธีที่มีความเที่ยงสูง เหมาะสมกับงานควบคุมคุณภาพน้ำเสียในโรงงานอุตสาหกรรม สำหรับตัวอย่างน้ำเสียที่ 1 มีปริมาณ  $Fe^{2+}$  150.25 ppm ,  $Fe^{3+}$  237.02 ppm สำหรับตัวอย่างน้ำเสียที่ 2 มีปริมาณ  $Fe^{2+}$  147.02 ppm,  $Fe^{3+}$  239.85 ppm

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

สำหรับสถานะที่ใช้ในการย่อยตัวอย่างควรลองใช้การย่อยแบบ UV-digestion เนื่องจากสามารถไล่ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ปนเปื้อนมากับน้ำเสียได้ดีกว่า wet digestion เนื่องจากสามารถไล่ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ปนเปื้อนมากับน้ำเสียได้ดีกว่า wet digestion ที่ใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้น

## เอกสารอ้างอิง

- [1] อรทัย ขวาลภาฤทธิ์. 2545. **คู่มือวิเคราะห์น้ำและน้ำเสีย** : วิศวกรรมสถานแห่งประเทศไทย ในพระบรมราชูปถัมภ์ กรุงเทพฯ.
- [2] เหล็ก (Iron) ค้นจาก  
<http://www2.csc.ku.ac.th/~samonporn/Chemistry%20of%20water%20and%20wastewater/Iron.pdf>
- [3] อรุณี คงศักดิ์ไพศาล รองศาสตราจารย์ **เคมีวิเคราะห์ 1** ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [4] M.H.Pournaghi-Azar, B.M. Fatemi, "Simultaneous determination of ferric, ferrous and total iron by extraction differential pulse polarography: application to the speciation of iron in rocks", **Microchemical Journal** 65 (2000) 199 -207
- [5] Zeriet O. Tesfaldet, Jacobus F. van Staden, Raluca I. Stefan, "Sequential injection spectrophotometric determination of iron as Fe(II) in multi-vitamin preparations using 1,10-phenanthroline as complexing agent", **Talanta** 64 (2004) 1189-1195
- [6] Mohammad Hossein Mashhadizadeh, Iran Sheikh Shoaie, Niaz Monadi, "A novel ion selective membrane potentiometric sensor for direct determination of Fe(III) in the presence of Fe(II)", **Talanta** 64 (2004) 1048-1052
- [7] Zeriet O. Tesfaldet, Jacobus F. van Staden, Raluca I. Stefan, "Sequential injection spectrophotometric determination of iron as Fe(II) in multi-vitamin preparations using 1,10-phenanthroline as complexing agent", **Talanta** 64 (2004) 1189-1195



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.1 แสดงค่าขีดจำกัดของการตรวจพบ (Limit of detection) และขีดจำกัดของการตรวจวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantitation) ของวิธีการวิเคราะห์ ที่คำนวณได้จากกราฟมาตรฐาน

โลหะหนัก	LOD (ppm)	LOQ (ppm)
Fe <sup>2+</sup>	0.0254	0.0838
Fe <sup>3+</sup>	0.0546	0.1803

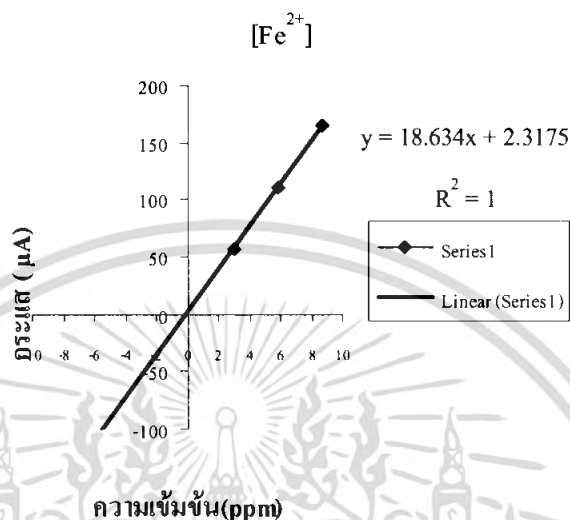
### ตัวอย่างการคำนวณ

แสดงการคำนวณค่า  $S_{y/x}$  ของ Fe<sup>2+</sup> ในตัวอย่างน้ำเสียที่ได้จากการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้น และให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

x(ppm)	y <sub>i</sub> (μA)	y <sub>iเฉลี่ย</sub> (μA)	$\hat{y}_i$ (μA)	(y <sub>i</sub> - $\hat{y}_i$ ) <sup>2</sup>	$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2$	S <sub>y/x</sub>
2.97	60.7935	57.5951	57.6605	0.0043	0.0043	0.1072
	55.7892					
	62.7955					
	56.9370					
	59.5106					
	54.9450					
	52.3952					
5.87	115.0935	111.8249	111.6990	0.0158	0.0248	0.1072
	111.3492					
	117.1555					
	112.397					
	115.2106					
	107.5537					
	103.9152					
8.75	165.9935	165.2966	165.3650	0.0047	0.0047	0.1072
	166.8490					
	169.4555					
	166.8970					
	170.5106					
	158.5557					
	158.8152					

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แสดงการคำนวณค่า  $S_{y/x}$  ของ  $\text{Fe}^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำเสียที่ได้จากการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้น และให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ ก.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสเฉลี่ย (µA) กับ ความเข้มข้น (ppm)

โดยคิดจากระดับความเข้มข้นของสารมาตรฐาน 2.97 ppm

ค่า  $\hat{y} = mx + c$  จากกราฟมาตรฐานรูปที่ ก.1 มีสมการเส้นตรง  $y = 18.634x + 2.3175$  แทน  $x$  ด้วย  $x_1 = 2.97$  จะได้  $\hat{y} = 18.634(2.97) + 2.3175 = 57.5523$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{0.0248}{1}} = 0.1575$$

$$\text{LOD} = \frac{3S_{y/x}}{\text{slope}} = \frac{(3)0.1575}{18.634} = 0.0254 \text{ mg/L}$$

$$\text{LOQ} = 3.3\text{LOD} = 3.3 \times 0.0254 = 0.0838 \text{ mg/L}$$

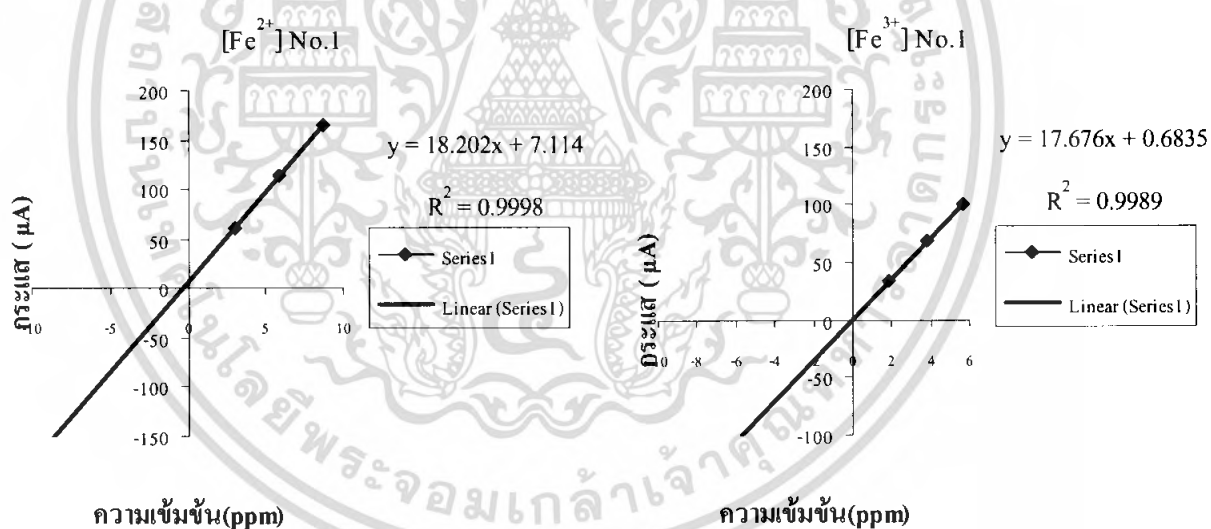
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ข.1 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากสารละลายมาตรฐานผสม ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_B$ ) ครั้งที่ 1

โลหะหนัก	สารมาตรฐานผสมที่เติม ( ppm )	$I$ ( $\mu A$ )		
		$I_s$	$I_B$	$I_s - I_B$
$Fe^{2+}$	2.97	61.2000	0.4065	60.7935
	5.89	115.5000	0.4065	115.0935
	8.75	166.4000	0.4065	165.9935
$Fe^{3+}$	1.92	34.5600	0.5580	34.0020
	3.80	69.6600	0.5580	69.1020
	5.64	100.3000	0.5580	99.7420

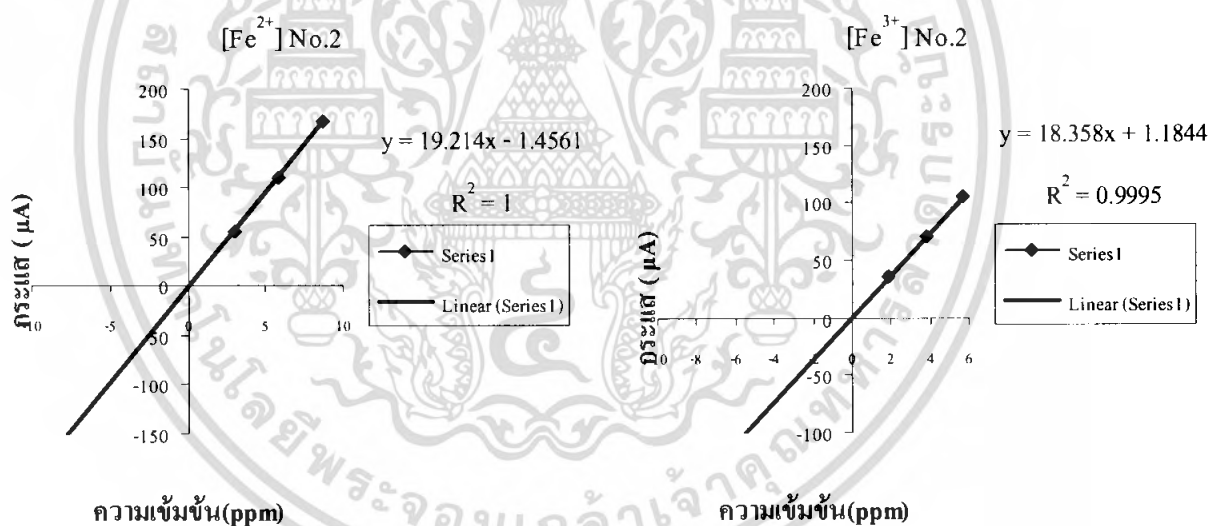


รูปที่ ข.1 แสดงกราฟมาตรฐานของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็กผสม 0.1 mL ลงในสารละลายแบลนด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ข.2 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากสารละลายมาตรฐานผสม ( $I_s$ ) และแบลงค์ ( $I_B$ ) ครั้งที่ 2

โลหะหนัก	สารมาตรฐานผสมที่เติม ( ppm )	$I$ ( $\mu A$ )		
		$I_s$	$I_B$	$I_s - I_B$
$Fe^{2+}$	2.97	56.0400	0.2508	55.7892
	5.89	111.6000	0.2508	111.3492
	8.75	167.1000	0.2508	166.8490
$Fe^{3+}$	1.92	37.1000	0.2345	36.8655
	3.80	70.3000	0.2345	70.0655
	5.64	105.4000	0.2345	105.1655

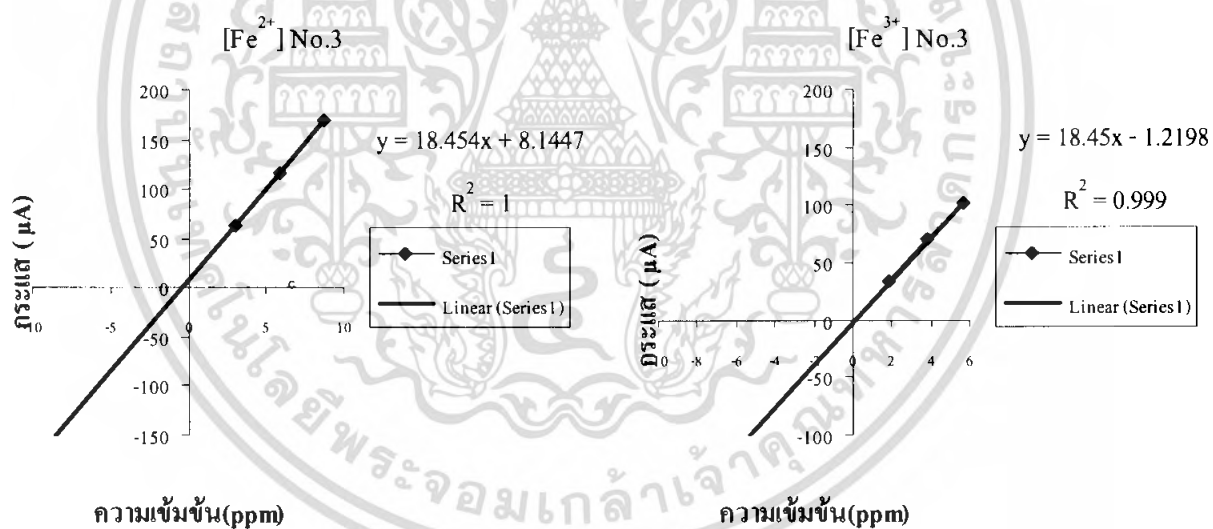


รูปที่ ข.2 แสดงกราฟมาตรฐานของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็กผสม 0.1 mL ลงในสารละลายแบลงค์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ข.3 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากสารละลายมาตรฐานผสม ( $I_s$ ) และแบลงค์ ( $I_B$ ) ครั้งที่ 3

โลหะหนัก	สารมาตรฐานผสมที่เติม ( ppm )	I ( $\mu$ A )		
		$I_s$	$I_B$	$I_s - I_B$
$Fe^{2+}$	2.97	63.0400	0.2445	62.7955
	5.89	117.4000	0.2445	117.1555
	8.75	169.7000	0.2445	169.4555
$Fe^{3+}$	1.92	33.8200	0.2396	33.5804
	3.80	70.3900	0.2396	70.1504
	5.64	102.5000	0.2396	102.2004

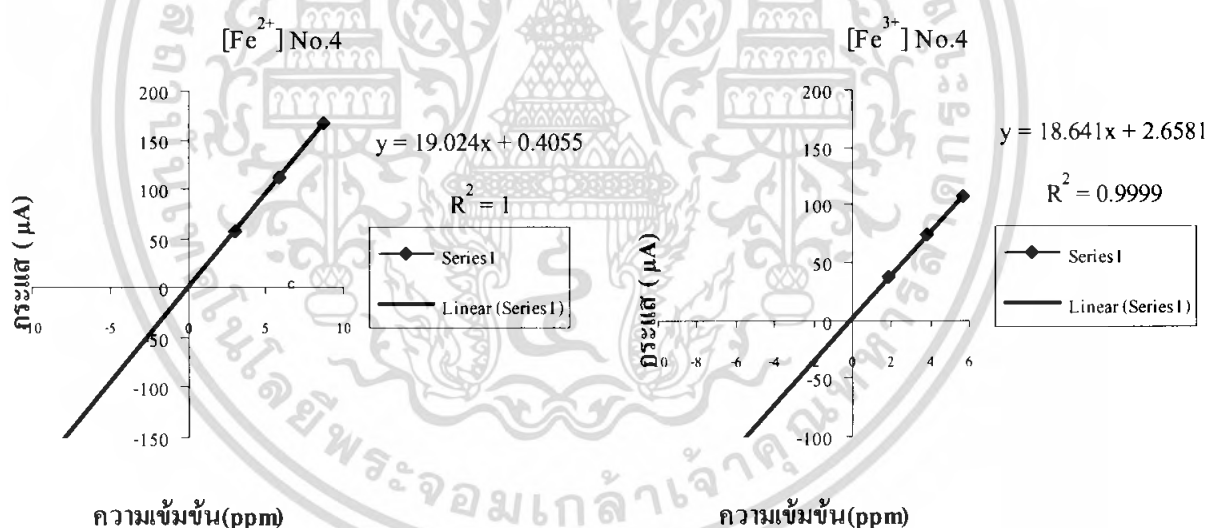


รูปที่ ข.3 แสดงกราฟมาตรฐานของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็กผสม 0.1 mL ลงในสารละลายแบลงค์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ข.4 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากสารละลายมาตรฐานผสม ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_B$ ) ครั้งที่ 4

โลหะหนัก	สารมาตรฐานผสมที่เติม ( ppm )	I ( $\mu$ A )		
		$I_s$	$I_B$	$I_s - I_B$
Fe <sup>2+</sup>	2.97	57.2400	0.3030	56.9370
	5.89	112.7000	0.3030	112.3970
	8.75	167.2000	0.3030	166.8970
Fe <sup>3+</sup>	1.92	38.4600	0.1371	38.2876
	3.80	73.9900	0.1371	73.8176
	5.64	107.8000	0.1371	107.6276

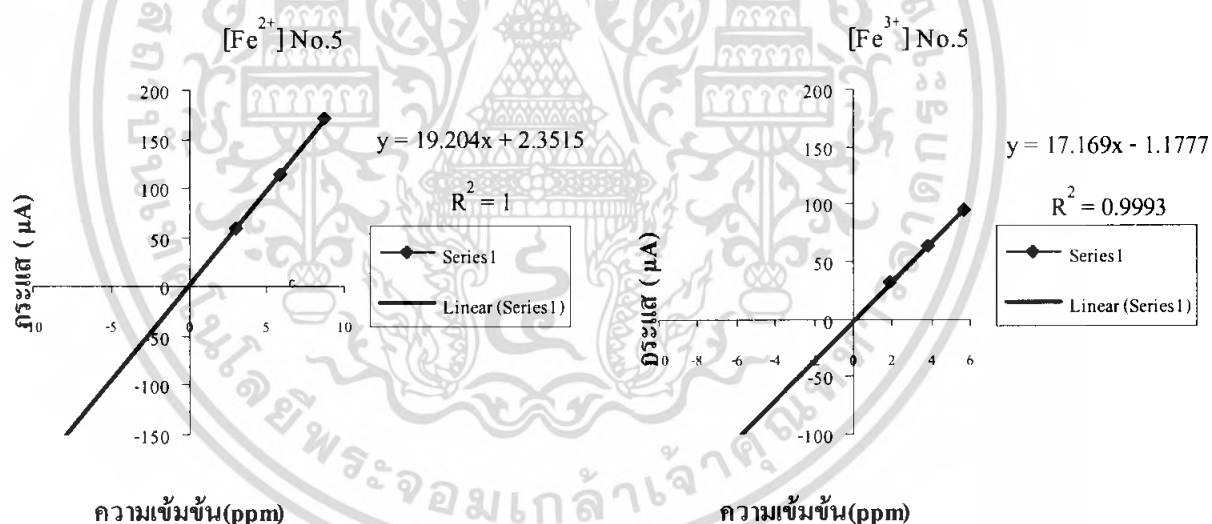


รูปที่ ข.4 แสดงกราฟมาตรฐานของ Fe<sup>2+</sup> และ Fe<sup>3+</sup> ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็กผสม 0.1 mL ลงในสารละลายแบลนด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ข.5 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากสารละลายมาตรฐานผสม ( $I_s$ ) และแบลงค์ ( $I_B$ ) ครั้งที่ 5

โลหะหนัก	สารมาตรฐานผสมที่เติม ( ppm )	$I$ ( $\mu A$ )		
		$I_s$	$I_B$	$I_s - I_B$
$Fe^{2+}$	2.97	59.9000	0.3894	59.5106
	5.89	115.6000	0.3894	115.2106
	8.75	170.9000	0.3894	170.5106
$Fe^{3+}$	1.92	32.6500	0.3965	32.2535
	3.80	63.5200	0.3965	63.1235
	5.64	96.5300	0.3965	96.1335

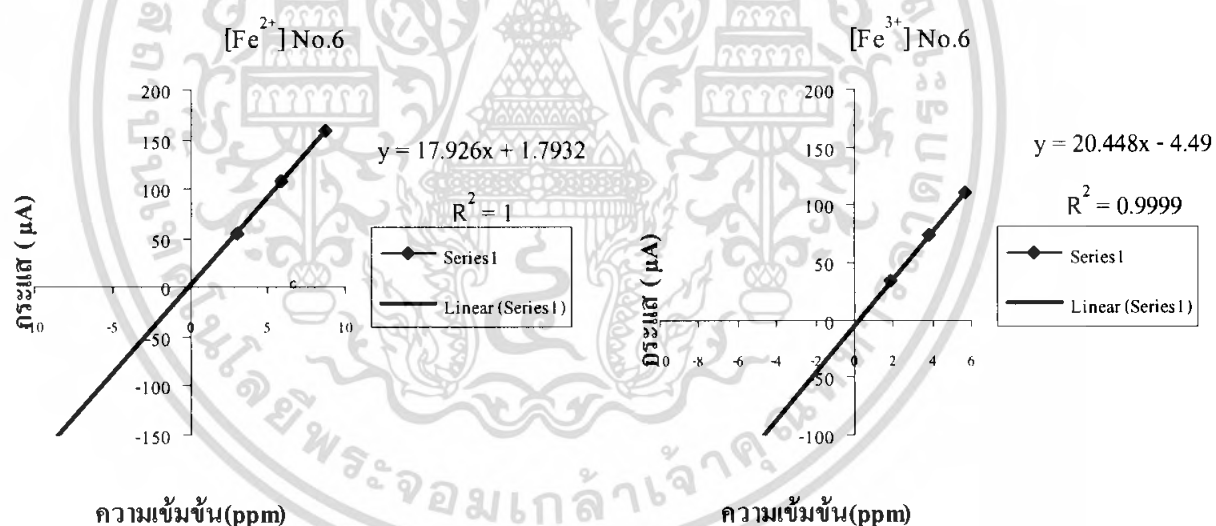


รูปที่ ข.5 แสดงกราฟมาตรฐานของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็กผสม 0.1 mL ลงในสารละลายแบลงค์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ข.6 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากสารละลายมาตรฐานผสม ( $I_s$ ) และแบลจค์ ( $I_B$ ) ครั้งที่ 6

โลหะหนัก	สารมาตรฐานผสมที่เติม ( ppm )	I ( $\mu$ A )		
		$I_s$	$I_B$	$I_s - I_B$
$Fe^{2+}$	2.97	55.0900	0.1443	54.9457
	5.89	107.7000	0.1443	107.5537
	8.75	158.7000	0.1443	158.5557
$Fe^{3+}$	1.92	34.4400	0.9273	34.5123
	3.80	74.6600	0.9273	73.7327
	5.64	111.5000	0.9273	110.5727

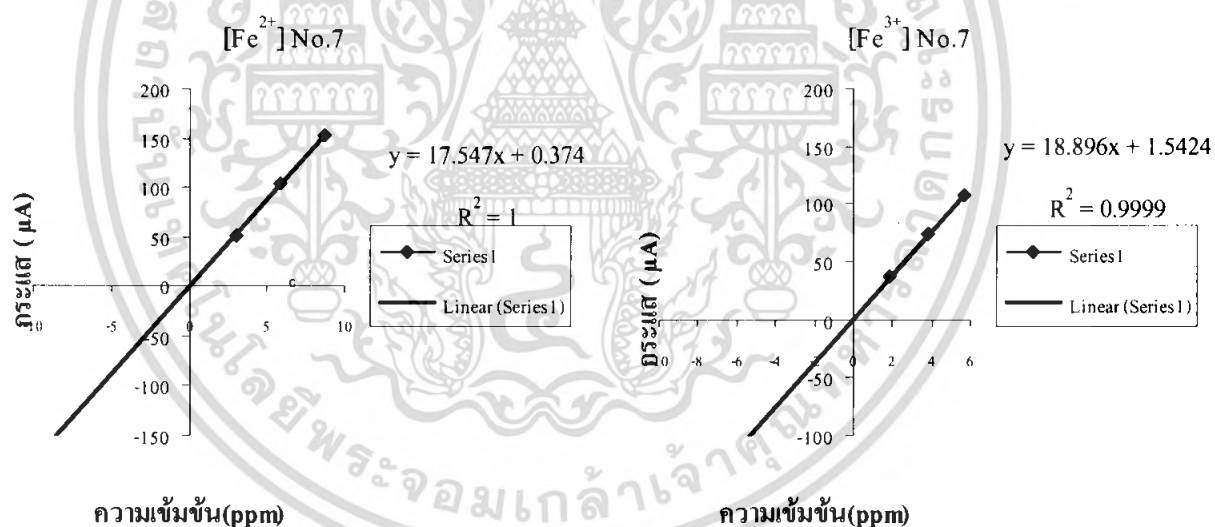


รูปที่ ข.6 แสดงกราฟมาตรฐานของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็กผสม 0.1 mL ลงในสารละลายแบลจค์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ข.7 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากสารละลายมาตรฐานผสม ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_B$ ) ครั้งที่ 7

โลหะหนัก	สารมาตรฐานผสมที่เติม ( ppm )	I ( $\mu$ A )		
		$I_s$	$I_B$	$I_s - I_B$
Fe <sup>2+</sup>	2.97	52.7800	0.3848	52.3952
	5.89	104.3000	0.3848	103.9152
	8.75	154.2000	0.3848	153.8152
Fe <sup>3+</sup>	1.92	38.7100	1.0770	37.6330
	3.80	74.8100	1.0770	73.7330
	5.64	109.0000	1.0770	107.9230



รูปที่ ข.7 แสดงกราฟมาตรฐานของ Fe<sup>2+</sup> และ Fe<sup>3+</sup> ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็กผสม 0.1 mL ลงในสารละลายแบลนด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ข.8 แสดงปริมาณความเข้มข้นของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ในสารละลายมาตรฐานผสมพร้อมค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

โลหะหนัก	ความเข้มข้น (ppm)	ปริมาณกระแสของโลหะหนักทั้ง 2 ชนิด ( $\mu A$ )								SD
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	ครั้งที่ 5	ครั้งที่ 6	ครั้งที่ 7	เฉลี่ย	
$Fe^{2+}$	2.97	60.7935	55.7892	62.7955	56.9370	59.5106	54.9457	52.3952	57.5952	3.6216
	5.89	115.0935	111.3492	117.1555	112.3970	115.2106	107.5537	103.9152	111.8107	4.6890
	8.75	165.9935	166.8490	169.4555	166.8970	170.5106	158.5557	153.8152	164.5824	6.1051
$Fe^{3+}$	1.92	34.0020	36.8655	33.5804	38.2876	32.2535	34.5123	37.6330	35.3049	2.2863
	3.80	69.1020	70.0655	70.1504	73.8176	63.1235	73.7327	73.7330	70.5321	3.8423
	5.64	99.7420	105.1655	102.2004	107.6276	96.1335	110.5727	107.9230	104.1949	5.1005

1. ตัวอย่างการคำนวณค่าเฉลี่ยกระแสสัญญาณของ  $Fe^{2+}$  ที่ความเข้มข้น 2.97 ppm

- หาค่า  $\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6 + X_7}{7}$  จากตารางที่ ก.8 แทน

$$X_1 = 60.7935 \mu A$$

$$X_2 = 55.7892 \mu A$$

$$X_3 = 62.7955 \mu A$$

$$X_4 = 56.9370 \mu A$$

$$X_5 = 59.5106 \mu A$$

$$X_6 = 54.9457 \mu A$$

$$X_7 = 52.3952 \mu A$$

เพราะฉะนั้นจะได้  $\bar{X} = 57.5952$

สำหรับที่ความเข้มข้นอื่นๆ ก็สามารถคำนวณได้เช่นเดียวกับตัวอย่างในข้างต้น

## 2. ตัวอย่างค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของ $\text{Fe}^{2+}$ ที่ความเข้มข้น 9.90 ppm

$$\text{SD} = \sqrt{\frac{(60.7935 - 57.5952)^2 + (55.7892 - 57.5952)^2 + (62.7955 - 57.5952)^2 + (56.9370 - 57.5952)^2 + (59.5106 - 57.5952)^2 + (54.9457 - 57.5952)^2 + (52.3952 - 57.5952)^2}{6}}$$

$$= 3.6216$$

สำหรับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของความเข้มข้นอื่นๆ ก็สามารถคำนวณได้เช่นเดียวกับตัวอย่างในข้างต้น

ตาราง ข.9 แสดงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ได้จากการคำนวณของ  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  ในสารละลายมาตรฐานผสม ( สำหรับบ่งชี้ค่า Reproducibility )

โลหะหนัก	ความเข้มข้น (ppm)	%RSD <sub>experimented</sub>	%RSD <sub>r</sub>	HORRAT
8.75	2.97	6.29	8.96	0.70
	5.89	4.19	8.08	0.52
	8.75	3.71	7.62	0.49
$\text{Fe}^{3+}$	1.92	6.48	9.57	0.68
	3.80	5.45	8.64	0.63
	5.64	4.90	8.14	0.60

### ตัวอย่างการคำนวณ

การคำนวณ % RSD ของ  $\text{Fe}^{2+}$  จากสารละลายมาตรฐานผสม

- หาค่า  $\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6 + X_7}{7}$  จากตารางที่ ก.8 แทน

$$X_1 = 60.7935 \mu\text{A}$$

$$X_2 = 55.7892 \mu\text{A}$$

$$X_3 = 62.7955 \mu\text{A}$$

$$X_4 = 56.9370 \mu\text{A}$$

$$X_5 = 59.5106 \mu\text{A}$$

$$X_6 = 54.9457 \mu\text{A}$$

$$X_7 = 52.3952 \mu\text{A}$$

เพราะฉะนั้นจะได้  $\bar{X} = 57.5952$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- หาค่า SD

$$SD = \sqrt{\frac{(60.7935 - 57.5952)^2 + (55.7892 - 57.5952)^2 + (62.7955 - 57.5952)^2 + (56.9370 - 57.5952)^2 + (59.5106 - 57.5952)^2 + (54.9457 - 57.5952)^2 + (52.3952 - 57.5952)^2}{6}}$$

$$= 3.6216$$

- %RSD<sub>experimented</sub> ที่ระดับความเข้มข้น 2.97 ppm

$$\%RSD_{\text{experimented}} = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100$$

$$= \frac{3.6216}{57.5952} \times 100$$

$$= 6.2880$$

- %RSD<sub>r</sub> จาก Horwitz's Equation ที่ระดับความเข้มข้น 2.97 ppm

$$\%RSD_r = 0.66 \times 2 \times C^{-0.1505} \quad (C = 4.89 \times 10^{-6})$$

$$= 8.9624$$

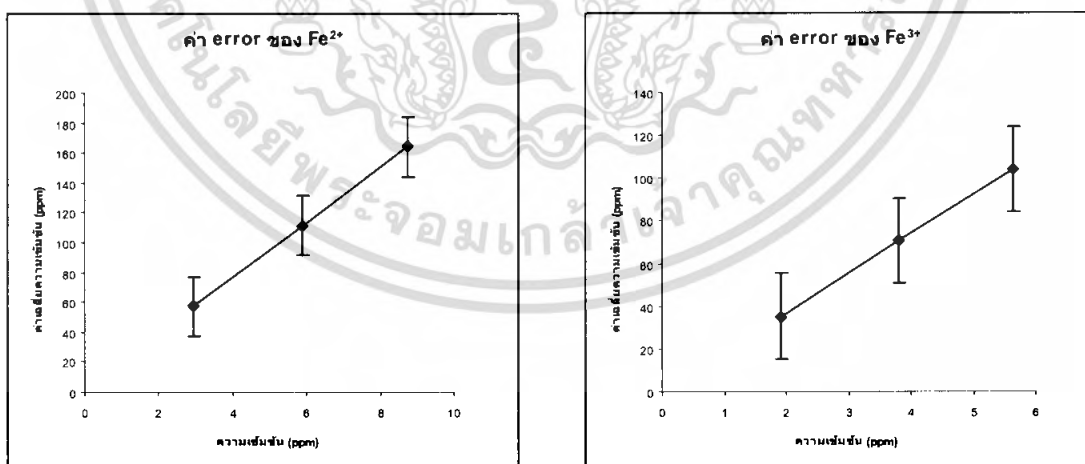
- คำนวณค่า HORRAT

$$\text{HORRAT} = \frac{\%RSD_{\text{experimented}}}{\%RSD_r}$$

$$= \frac{6.2880}{8.9624}$$

$$= 0.7016$$

สำหรับที่ความเข้มข้นอื่นๆ ก็สามารถคำนวณได้เช่นเดียวกับตัวอย่างในข้างต้น



รูปที่ ข.8 กราฟแสดงค่า error ของ Fe<sup>2+</sup> และ Fe<sup>3+</sup> ที่ได้จากการทดลอง

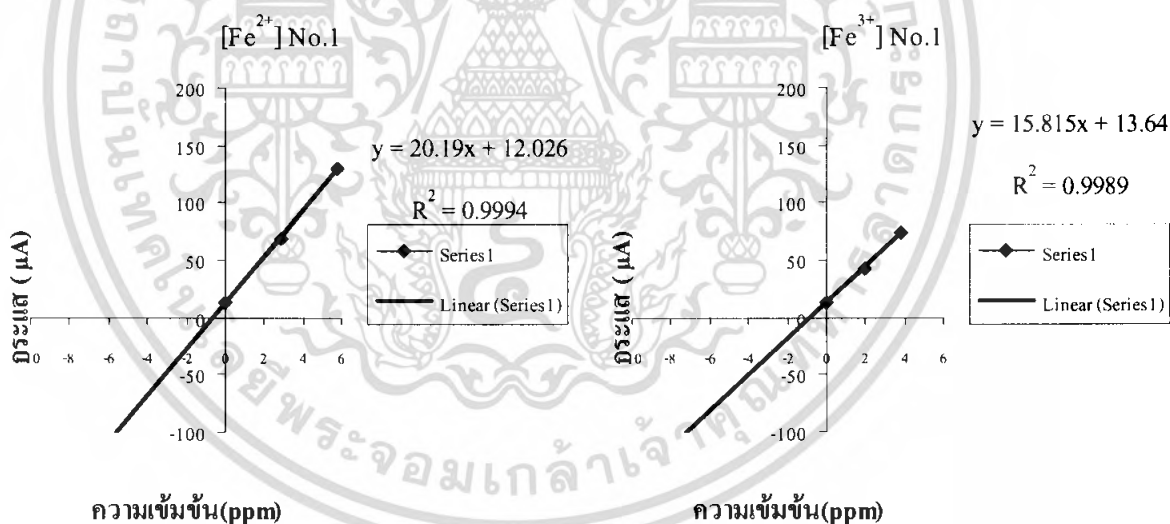
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ค.1 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากตัวอย่าง ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 1

โลหะหนัก	สารมาตรฐานผสมที่เติม ( ppm )	$I$ ( $\mu A$ )		
		$I_s$	$I_B$	$I_s - I_B$
$Fe^{2+}$	0.00	13.0800	0.2000	12.8800
	2.94	69.8600	0.2000	69.6600
	5.83	130.800	0.2000	130.6000
$Fe^{3+}$	0.00	16.5300	0.1809	14.2254
	1.94	40.2600	0.1809	43.1386
	3.84	64.6300	0.1809	74.9656

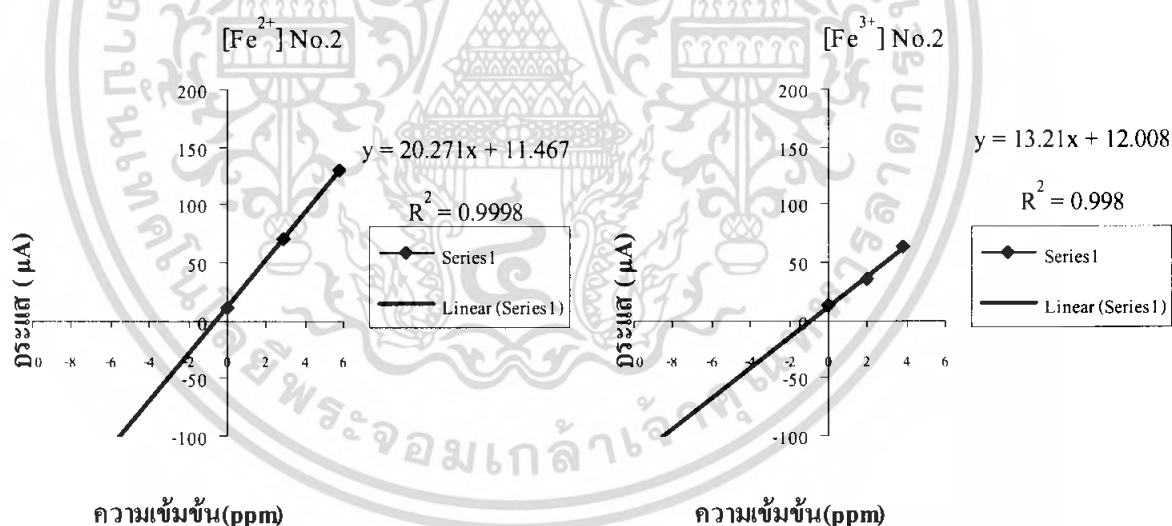


รูปที่ ค.1 แสดงกราฟมาตรฐานของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็กผสม 0.1 mL ลงในสารละลายตัวอย่างน้ำเสียที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ค.2 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากตัวอย่าง ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 2

โลหะหนัก	สารมาตรฐานผสมที่เติม ( ppm )	$I$ ( $\mu\text{A}$ )		
		$I_s$	$I_B$	$I_s - I_B$
$\text{Fe}^{2+}$	0.00	12.3100	0.4197	11.8903
	2.94	70.6300	0.4197	70.2103
	5.83	130.500	0.4197	130.0803
$\text{Fe}^{3+}$	0.00	12.8500	0.1879	12.6621
	1.94	36.5000	0.1879	36.3121
	3.84	63.5900	0.1879	63.4021

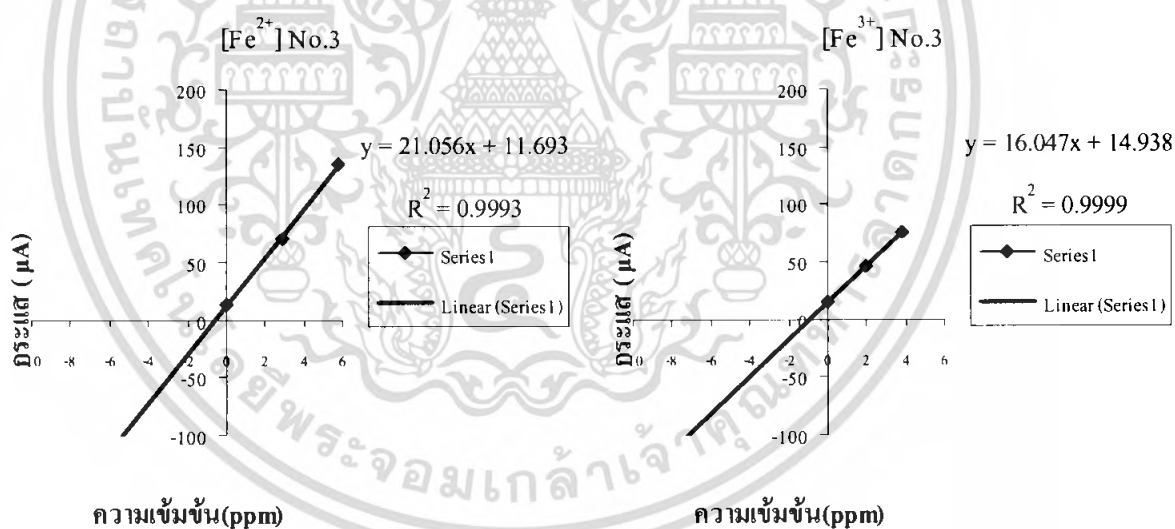


รูปที่ ค.2 แสดงกราฟมาตรฐานของ  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็กผสม 0.1 mL ลงในสารละลายตัวอย่างน้ำเสียที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ค.3 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากตัวอย่าง ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 3

โลหะหนัก	สารมาตรฐานผสมที่เดิม ( ppm )	$I$ ( $\mu A$ )		
		$I_s$	$I_B$	$I_s - I_B$
$Fe^{2+}$	0.00	13.0300	0.4414	12.5886
	2.94	72.2300	0.4414	71.7886
	5.83	135.8000	0.4414	135.3586
$Fe^{3+}$	0.00	11.1100	0.6013	15.1350
	1.94	37.9600	0.6013	45.6700
	3.84	63.8000	0.6013	76.7600

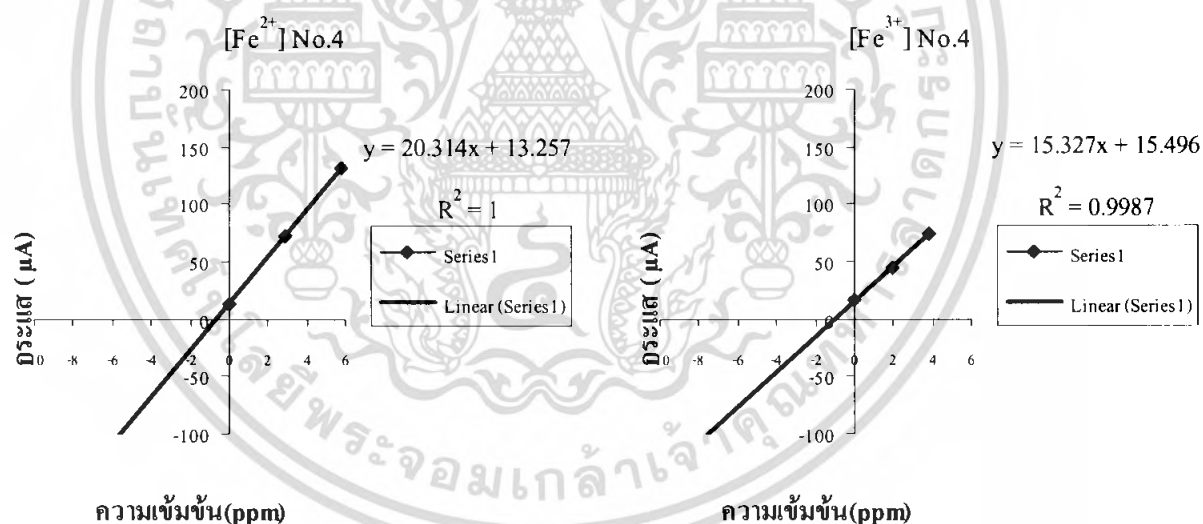


รูปที่ ค.3 แสดงกราฟมาตรฐานของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็กผสม 0.1 mL ลงในสารละลายตัวอย่างน้ำเสียที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ค.4 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากตัวอย่าง ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 4

โลหะหนัก	สารมาตรฐานผสมที่เดิม ( ppm )	I ( $\mu$ A )		
		$I_s$	$I_B$	$I_s - I_B$
$Fe^{2+}$	0.00	13.5700	0.2591	13.3109
	2.94	73.1300	0.2591	72.8709
	5.83	132.0000	0.2591	131.7409
$Fe^{3+}$	0.00	16.2100	0.1000	16.1100
	1.94	44.0900	0.1000	43.9900
	3.84	75.0800	0.1000	74.9800

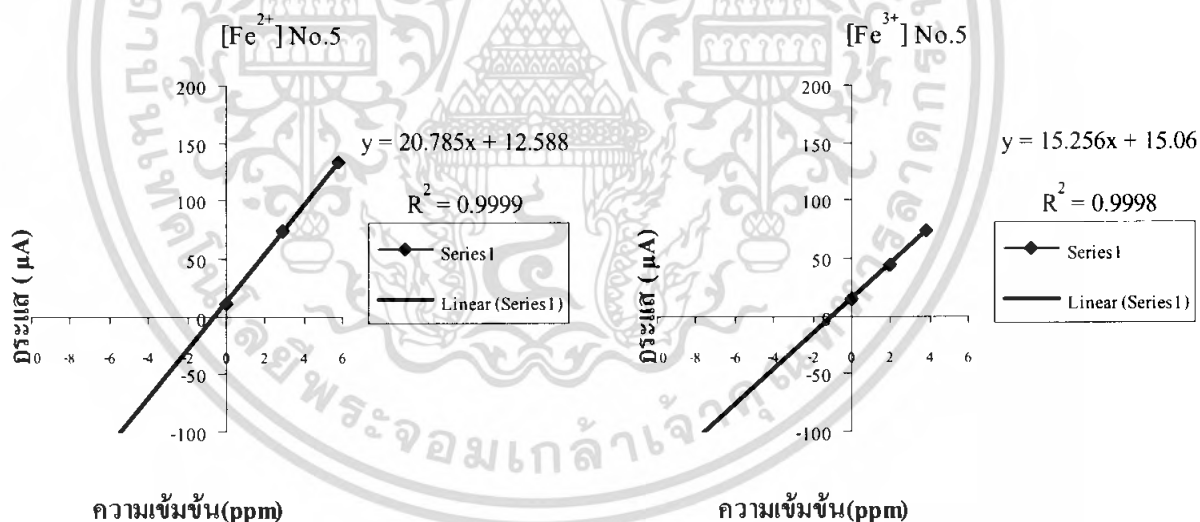


รูปที่ ค.4 แสดงกราฟมาตรฐานของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็กผสม 0.1 mL ลงในสารละลายตัวอย่างน้ำเสียที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ค.5 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากตัวอย่าง ( $I_s$ ) และแบล็ก ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 5

โลหะหนัก	สารมาตรฐานผสมที่เติม ( ppm )	I ( $\mu$ A )		
		$I_s$	$I_B$	$I_s - I_B$
$Fe^{2+}$	0.00	12.6300	0.3743	12.2557
	2.94	74.7400	0.3743	74.3657
	5.83	133.8000	0.3743	133.4257
$Fe^{3+}$	0.00	15.3400	0.0224	15.3176
	1.94	44.1600	0.0224	44.1376
	3.84	73.9300	0.0224	73.9076



รูปที่ ค.5 แสดงกราฟมาตรฐานของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็กผสม 0.1 mL ลงในสารละลายตัวอย่างน้ำเสียที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ค.6 แสดงปริมาณความเข้มข้นของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ในตัวอย่างน้ำเสียพร้อมค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้จากการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

โลหะหนัก	ปริมาณความเข้มข้นของโลหะหนักทั้ง 2 ชนิด (ppm)					
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	ครั้งที่ 5	เฉลี่ย
$Fe^{2+}$	150.389	142.839	140.339	164.782	152.914	150.253±9.636
$Fe^{3+}$	217.756	229.522	235.052	255.2775	249.268	237.375±15.116

### 1. ตัวอย่างการคำนวณความเข้มข้นของ $Fe^{2+}$

ครั้งที่ 1 เมื่อพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสที่วัดได้ (I) กับความเข้มข้นของสารมาตรฐานผสม (ppm) จะได้กราฟความเข้มข้นของ  $Fe^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำเสีย เท่ากับ  $y=20.19x+12.026$  ซึ่งเมื่อลากกราฟตัดแกน x จะได้ความเข้มข้น เท่ากับ 0.5956 ppm

สำหรับที่ความเข้มข้นของ  $Fe^{3+}$  ก็สามารถคำนวณได้เช่นเดียวกับตัวอย่างในข้างต้น

### 2. ตัวอย่างค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของ $Fe^{2+}$

$$SD = \sqrt{\frac{(150.389-150.253)^2 + (142.839-150.253)^2 + (140.339-150.253)^2 + (164.782-150.253)^2 + (152.914-150.253)^2}{4}}$$

$$= 9.6364$$

สำหรับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของ  $Fe^{3+}$  ก็สามารถคำนวณได้เช่นเดียวกับตัวอย่างใน

ข้างต้น

ตาราง ค.7 แสดงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ได้จากการทดลองและจากการคำนวณของ  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  ในตัวอย่างน้ำเสีย ( สำหรับบ่งชี้ค่า Reproducibility )

โลหะหนัก	%RSD <sub>experimented</sub>	%RSD <sub>r</sub>	HORRAT
$\text{Fe}^{2+}$	4.4165	4.9654	0.8894
$\text{Fe}^{3+}$	6.3679	4.6352	1.3738

### ตัวอย่างการคำนวณ

การคำนวณ % RSD ของ  $\text{Fe}^{2+}$  จากการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกชั้น ให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

การคำนวณ %RSD

- หาค่า  $\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5}{5}$  จากตารางที่ ข.6 แทน

$$X_1 = 150.389 \text{ ppm}$$

$$X_2 = 144.839 \text{ ppm}$$

$$X_3 = 140.339 \text{ ppm}$$

$$X_4 = 164.782 \text{ ppm}$$

$$X_5 = 152.914 \text{ ppm}$$

เพราะฉะนั้นจะได้  $\bar{X} = 150.253$

- หาค่า SD

$$SD = \sqrt{\frac{(150.389 - 150.253)^2 + (144.839 - 150.253)^2 + (140.339 - 150.253)^2 + (164.782 - 150.253)^2 + (152.914 - 150.253)^2}{4}}$$

$$= 9.636$$

- %RSD<sub>experimented</sub> ที่ระดับความเข้มข้น 150.253 ppm

$$\begin{aligned} \%RSD_{\text{experimented}} &= \frac{SD}{\bar{X}} \times 100 \\ &= \frac{9.636}{150.253} \times 100 \\ &= 4.4165 \end{aligned}$$

- %RSD<sub>r</sub> จาก Horwitz's Equation ที่ระดับความเข้มข้น 150.253 ppm

$$\begin{aligned} \%RSD_r &= 0.66 \times 2 \times C^{-0.1505} \quad (C = 150.253 \times 10^{-6}) \\ &= 4.9654 \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- คำนวณค่า HORRAT

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \frac{\%RSD_{\text{experimented}}}{\%RSD_r} \\ &= \frac{4.4165}{4.9654} \\ &= 0.8894 \end{aligned}$$

สำหรับที่ความเข้มข้นอื่นๆ ก็สามารถคำนวณได้เช่นเดียวกับตัวอย่างในข้างต้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

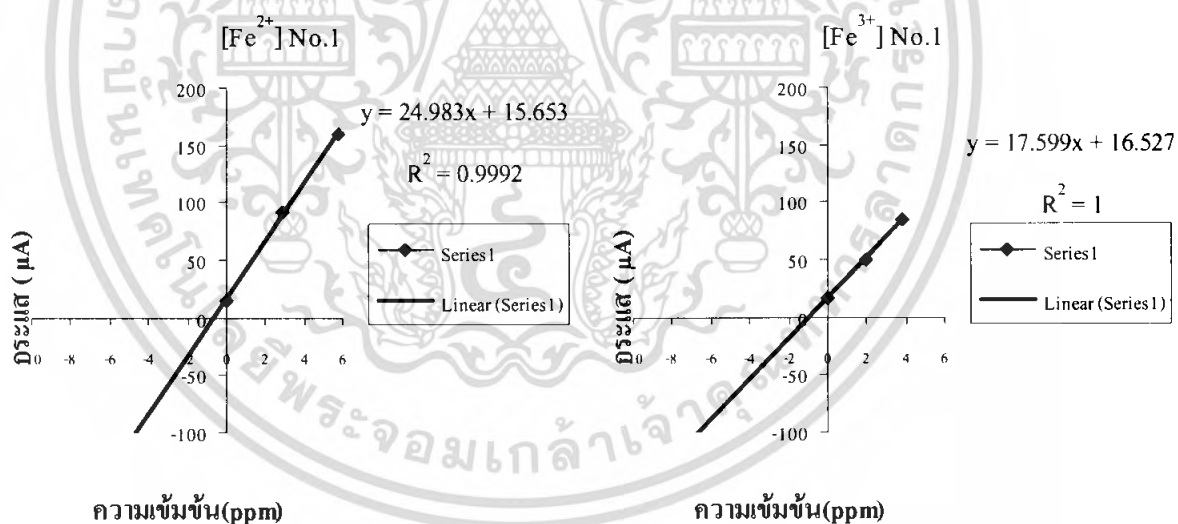


ภาคผนวก ง  
แสดงสัญญาณที่วัดได้จากตัวอย่างน้ำเสียที่ 2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ง.1 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากตัวอย่าง ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 1

โลหะหนัก	สารมาตรฐานผสมที่เติม ( ppm )	I ( $\mu$ A )		
		$I_s$	$I_B$	$I_s - I_B$
$Fe^{2+}$	0.00	14.5700	0.0935	14.4765
	2.94	91.5700	0.0935	91.4765
	5.83	160.2000	0.0935	160.1065
$Fe^{3+}$	0.00	16.5300	0.0886	16.4414
	1.94	50.9300	0.0886	50.8414
	3.84	84.1100	0.0886	84.0214

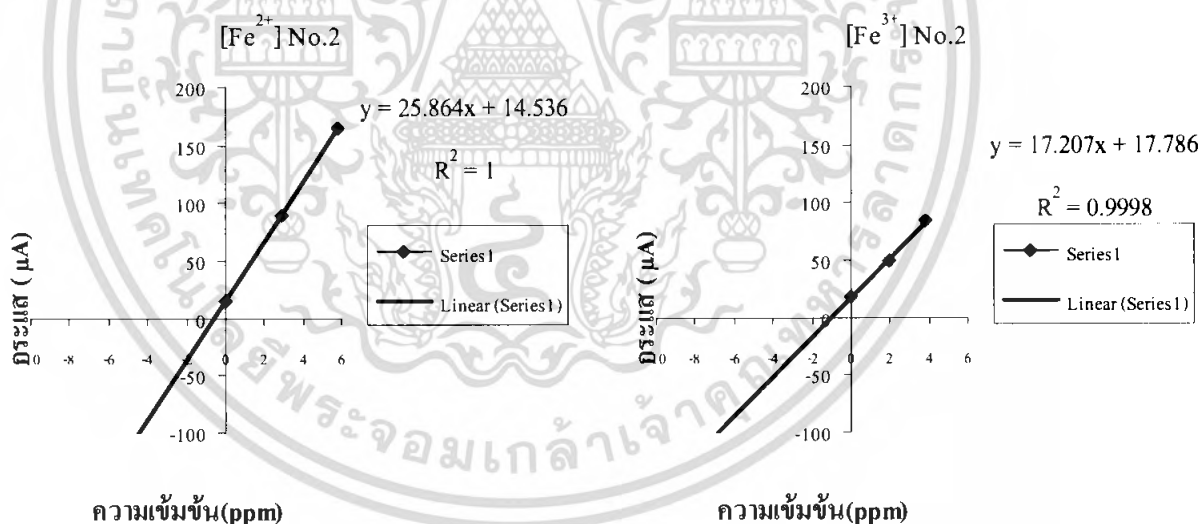


รูปที่ ง.1 แสดงกราฟมาตรฐานของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็กผสม 0.1 mL ลงในสารละลายน้ำเสียที่ผ่านด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ง.2 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากตัวอย่าง ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 2

โลหะหนัก	สารมาตรฐานผสมที่เติม ( ppm )	I ( $\mu$ A )		
		$I_s$	$I_B$	$I_s - I_B$
$Fe^{2+}$	0.00	15.0100	0.1957	14.8143
	2.94	90.2100	0.1957	90.0143
	5.83	165.8000	0.1957	165.6043
$Fe^{3+}$	0.00	18.1500	0.0857	18.0643
	1.94	50.6900	0.0857	50.6043
	3.84	84.2300	0.0857	84.1443

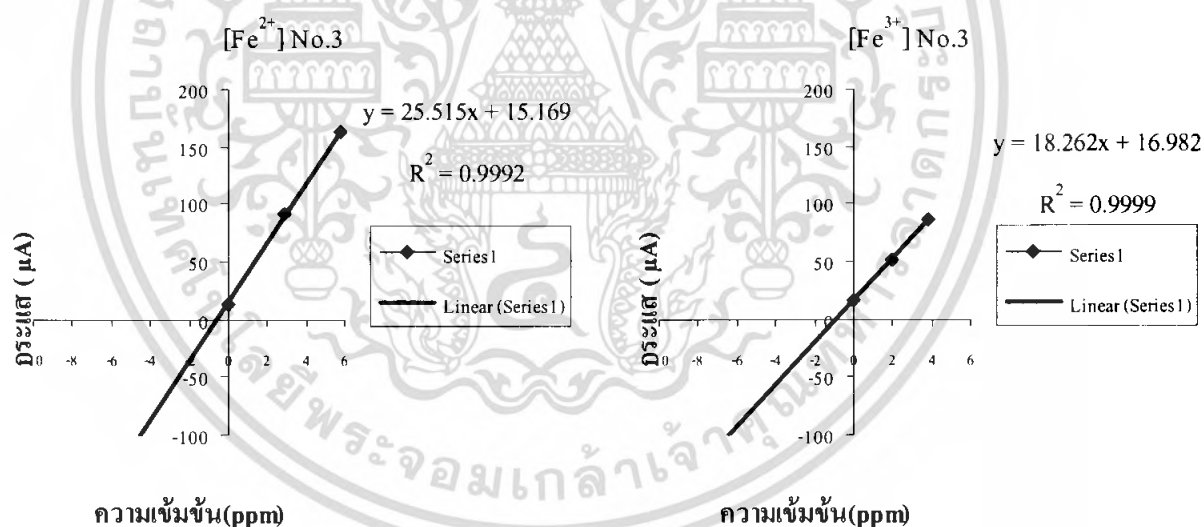


รูปที่ ง.2 แสดงกราฟมาตรฐานของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็กผสม 0.1 mL ลงในสารละลายน้ำเสียที่ผ่านด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ง.3 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากตัวอย่าง ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 3

โลหะหนัก	สารมาตรฐานผสมที่เติม ( ppm )	I ( $\mu$ A )		
		$I_s$	$I_B$	$I_s - I_B$
$Fe^{2+}$	0.00	14.8700	0.8967	13.9733
	2.94	93.4900	0.8967	92.5933
	5.83	163.6000	0.8967	162.7033
$Fe^{3+}$	0.00	17.3400	0.1801	17.1599
	1.94	52.2300	0.1801	52.0499
	3.84	87.4700	0.1801	87.2899

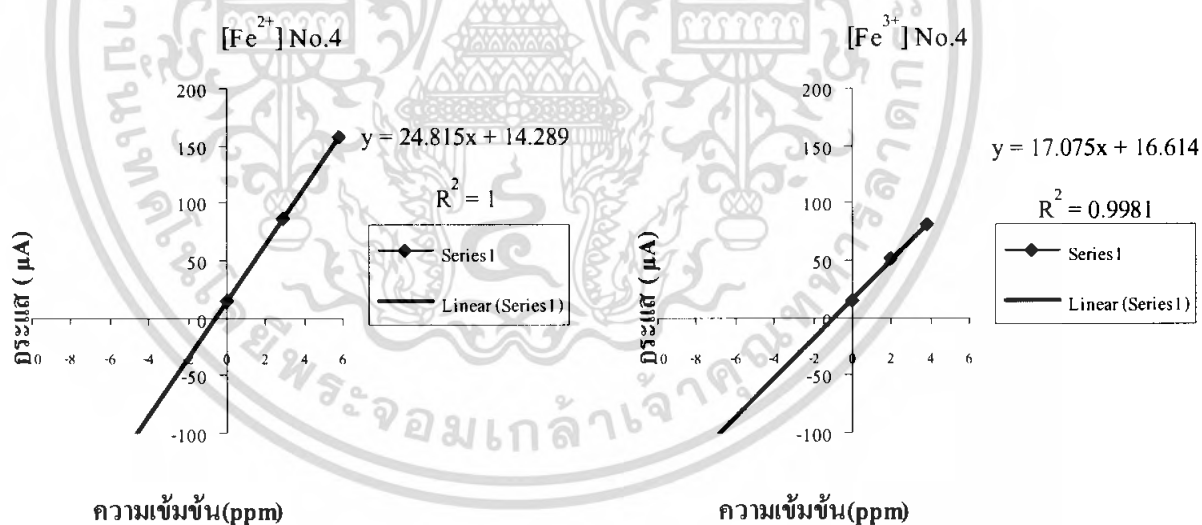


รูปที่ ง.3 แสดงกราฟมาตรฐานของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็กผสม 0.1 mL ลงในสารละลายน้ำเสียที่ผ่านด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ง.4 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากตัวอย่าง ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 4

โลหะหนัก	สารมาตรฐานผสมที่เติม ( ppm )	$I$ ( $\mu A$ )		
		$I_s$	$I_B$	$I_s - I_B$
$Fe^{2+}$	0.00	14.8300	0.5295	14.3005
	2.94	87.7500	0.5295	87.2205
	5.83	159.5000	0.5295	158.9705
$Fe^{3+}$	0.00	17.0300	1.2390	15.7910
	1.94	52.6400	1.2390	51.4010
	3.84	82.5800	1.2390	81.3410

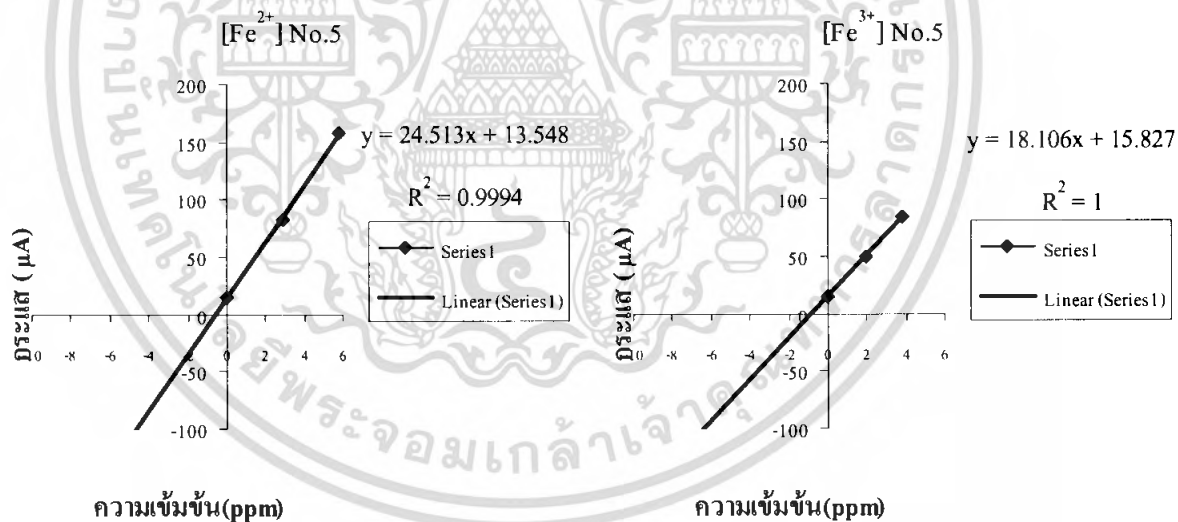


รูปที่ ง.4 แสดงกราฟมาตรฐานของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็กผสม 0.1 mL ลงในสารละลายน้ำเสียที่ผ่านด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ง.5 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของเหล็กที่วัดได้จากตัวอย่าง ( $I_s$ ) และแบลนด์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ครั้งที่ 5

โลหะหนัก	สารมาตรฐานผสมที่เติม ( ppm )	I ( $\mu$ A )		
		$I_s$	$I_B$	$I_s - I_B$
$Fe^{2+}$	0.00	14.7700	0.2383	14.5317
	2.94	83.8700	0.2383	83.6317
	5.83	157.7000	0.2383	157.4617
$Fe^{3+}$	0.00	17.0300	0.4783	15.9317
	1.94	52.6400	0.4783	50.7417
	3.84	82.5800	0.4783	85.4617



รูปที่ ง.5 แสดงกราฟมาตรฐานของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ที่ได้จากเทคนิคการเติมสารมาตรฐานเหล็กผสม 0.1 mL ลงในสารละลายน้ำเสียที่ผ่านด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ง.6 แสดงปริมาณความเข้มข้นของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ในตัวอย่างน้ำเสียพร้อมค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้จากการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

โลหะหนัก	ปริมาณความเข้มข้นของโลหะหนักทั้ง 2 ชนิด (ppm)					
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	ครั้งที่ 5	เฉลี่ย
$Fe^{2+}$	158.191	141.905	150.111	145.370	139.557	147.026±7.398
$Fe^{3+}$	237.123	260.984	234.800	245.682	220.710	239.859±14.832

#### 1. ตัวอย่างการคำนวณความเข้มข้นของ $Fe^{2+}$

ครั้งที่ 1 เมื่อพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสที่วัดได้ (I) กับความเข้มข้นของสารมาตรฐานผสม (ppm) จะได้กราฟความเข้มข้นของ  $Fe^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำเสีย เท่ากับ  $y=24.983x + 15.653$  ซึ่งเมื่อลากกราฟตัดแกน x จะได้ความเข้มข้น เท่ากับ 0.6265 ppm

สำหรับที่ความเข้มข้นของ  $Fe^{3+}$  ก็สามารถคำนวณได้เช่นเดียวกับตัวอย่างในข้างต้น

#### 2. ตัวอย่างค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของ $Fe^{2+}$

$$SD = \sqrt{\frac{(158.191-147.026)^2 + (141.905-147.026)^2 + (150.111-147.026)^2 + (145.370-147.026)^2 + (139.557-147.026)^2}{4}}$$

$$= 7.3980$$

สำหรับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของ  $Fe^{3+}$  ก็สามารถคำนวณได้เช่นเดียวกับตัวอย่างใน

ข้างต้น

ตาราง ง.7 แสดงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ได้จากการทดลองและจากการคำนวณของ  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ในตัวอย่างน้ำเสีย ( สำหรับบ่งชี้ค่า Reproducibility )

โลหะหนัก	%RSD <sub>experimented</sub>	%RSD <sub>r</sub>	HORRAT
$Fe^{2+}$	5.0317	4.6231	1.0100
$Fe^{3+}$	6.1836	4.6279	1.3362

### ตัวอย่างการคำนวณ

การคำนวณ % RSD ของ  $Fe^{2+}$  จากการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้กรดซัลฟูริกชั้นให้ความร้อนที่ระดับสเกล 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

การคำนวณ %RSD

- หาค่า  $\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5}{5}$  จากตารางที่ ค.6 แทน

$$X_1 = 158.191 \text{ ppm}$$

$$X_2 = 141.905 \text{ ppm}$$

$$X_3 = 150.111 \text{ ppm}$$

$$X_4 = 145.370 \text{ ppm}$$

$$X_5 = 139.557 \text{ ppm}$$

เพราะฉะนั้นจะได้  $\bar{X} = 147.026$

- หาค่า SD

$$SD = \sqrt{\frac{(158.191 - 147.026)^2 + (141.905 - 147.026)^2 + (150.111 - 147.026)^2 + (145.370 - 147.026)^2 + (139.557 - 147.026)^2}{4}}$$

$$= 7.3980$$

- %RSD<sub>experimented</sub> ที่ระดับความเข้มข้น 147.026 ppm

$$\begin{aligned} \%RSD_{\text{experimented}} &= \frac{SD}{\bar{X}} \times 100 \\ &= \frac{7.3980}{147.026} \times 100 \\ &= 5.0317 \end{aligned}$$

- %RSD<sub>r</sub> จาก Horwitz's Equation ที่ระดับความเข้มข้น 147.026 ppm

$$\begin{aligned} \%RSD_r &= 0.66 \times 2 \times C^{-0.1505} \quad (C = 147.026 \times 10^{-6}) \\ &= 4.9817 \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- คำนวณค่า HORRAT

$$\begin{aligned} \text{HORRAT} &= \frac{\%RSD_{\text{experimented}}}{\%RSD_r} \\ &= \frac{5.0317}{4.9817} \\ &= 1.0100 \end{aligned}$$

สำหรับที่ความเข้มข้นอื่นๆ ก็สามารถคำนวณได้เช่นเดียวกับตัวอย่างในข้างต้น

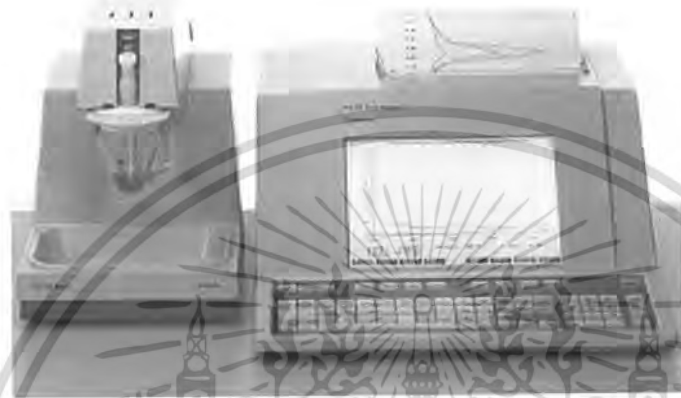


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## วิธีใช้ และบำรุงรักษาเครื่อง



รูปที่ ๑.1 แสดงเครื่อง METHROHM 746 Trace Analyzer

เครื่อง VA Trace Analyzer ยี่ห้อต่างๆมีวิธีการใช้งานคล้ายคลึงกัน ตั้งแต่การเตรียมเซลล์ ส่วนประกอบของเซลล์ การใส่สารตัวอย่าง การใส่สารมาตรฐาน การคำนวณและการบันทึกผล ซึ่งผู้ใช้ควรศึกษาคู่มือการใช้งานให้ละเอียดก่อนลงมือใช้งาน

1. ล้างถ้วยที่ใช้บรรจุสารละลายด้วยน้ำปราศจากไอออนให้สะอาด
2. กวาดถ้วยด้วยสารละลายที่ต้องการวัด 2 ครั้ง แล้วใส่สารละลายลงไป
3. กดคีย์ Monitoring ตรวจสอบ Run Mode ว่าถูกต้องหรือไม่ ถ้าเป็นสารละลายมาตรฐานต้องบันทึกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐานเรียงลำดับจากความเข้มข้นน้อยไปหามากให้ตรงตามที่กำหนดไว้ในหน้า Substance และถ้ามีคำว่า Ready ที่มุมขวาบน ให้กดคีย์ Start
4. เครื่องจะบอกให้ใส่สารละลายตัวอย่างลงไป ถ้าใส่สารละลายแล้วให้กด Enter เพื่อให้เครื่องทำงานต่อไป
5. เมื่อบันทึกโวลแทมโมแกรมเรียบร้อยแล้ว ให้เก็บสารละลายไว้ในบีกเกอร์ขนาด 400 mL ห้ามทิ้งลงในอ่างเด็ดขาด ล้างถ้วยอิเล็กโทรดให้สะอาด น้ำล้างอิเล็กโทรดและถ้วยนี้ให้แยกเก็บไว้ในบีกเกอร์ขนาด 400 mL อีกใบหนึ่ง ใช้กระดาษทิชชูซับน้ำที่อิเล็กโทรดให้แห้ง
6. ใส่สารละลายที่ต้องการวัดต่อไปแล้วกดคีย์ Enter
7. เมื่อวัดสารละลายจนครบแล้ว ให้ล้างถ้วยและอิเล็กโทรดให้สะอาดแล้วแช่อิเล็กโทรดไว้ในน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ข้อควรปฏิบัติในการใช้งาน

สิ่งที่ควรระมัดระวังอย่างยิ่งในการใช้เครื่อง VA Trace Analyzer คือ การดูแลรักษา ส่วนประกอบต่างๆ ของเซลล์ การใช้งานที่ผิดหรือขาดการดูแลจะทำให้เกิดการเสียหาย

1. สารที่ใช้ทดสอบอิเล็กโทรดอาจมี oxide มาเกาะ ควรนำกระดาษทรายมาขัด
2. การถอดที่บรรจุปรอท จะต้องปิด N<sub>2</sub> เพื่อป้องกันการไหลของปรอท
3. needle ที่ใช้ในการบรรจุปรอทต้องปราศจากสนิม
4. Capillary ที่เสียบอยู่ตรงที่บรรจุปรอทห้ามใช้มือสัมผัส และเสียบให้ตรงตำแหน่งศูนย์กลาง หมุนจุกให้แน่น
5. ขั้วที่ใช้ต้องแช่น้ำที่ปราศจากไอออนตลอดเวลาเพื่อป้องกันการอุดตันของขั้ว
6. ปรอทที่เหลือจากการทดลองให้ล้างปรอทด้วยน้ำกลั่นให้สะอาดแล้วเก็บไว้ในขวดให้มิดชิด เนื่องจากไอปรอทเป็นพิษจึงควรระมัดระวัง
7. ถ้าทำปรอทหกบนพื้นโต๊ะให้ใช้กัมมะถันกลบแล้วผสมให้เข้ากันแล้วเก็บในภาชนะมิดชิด
8. ล้างถ้วย และอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่นให้สะอาดทุกครั้งหลังใช้งาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ข.1 แสดงสูตรต่างๆ ที่ใช้ในการคำนวณ

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} \quad \text{สมการ 1.1}$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad \text{สมการ 1.2}$$

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100 \quad \text{สมการ 1.3}$$

$$HORROT = \frac{\%RSD_{\text{experimented}}}{\%RSD_r} \quad \text{สมการ 1.4}$$

$$\%RSD_r = 0.66 \times 2 \times C^{-0.1505} \quad \text{สมการ 1.5}$$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad \text{สมการ 1.6}$$

$$LOD = \frac{3S_{y/x}}{\text{slope}} \quad \text{สมการ 1.7}$$

$$LOQ = 3.3LOQ \quad \text{สมการ 1.8}$$

หมายเหตุ 1. สมการ 1.5 ใช้สำหรับคำนวณ repeatability

2.  $\hat{y} = mx + c$  (จากสมการเส้นตรง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้