

การตรวจวัดอาร์เอ็นเอในน้ำเสียจากการขุดเจาะแก๊สธรรมชาติด้วยโวลแทมเมตรี

นางสาวนริศรา เปรี้ยวน้อย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

DETERMINATION OF ARSENITE IN NATURAL-GAS PRODUCTION-DRILLING
WASTEWATER BY VOLTAMMETRY

Ms. Narissara Prewnoi

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2013
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การตรวจวัดอาร์เซนไนด์ในน้ำเสียจากการชุบเจาะ แก๊สธรรมชาติด้วยโวลแทมเมตรี
โดย	นางสาวนริศรา เป็รียน้อย
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	อาจารย์ ดร.เจริญขวัญ ไกรยา
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	อาจารย์ ดร.ภัสสรพล งามอุโฆษ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรันท ษวศิริ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร. เจริญขวัญ ไกรยา)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(อาจารย์ ดร. ภัสสรพล งามอุโฆษ)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. วิมลรัตน์ ตระการพฤษ)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เกียรติทวี ชูวงศ์โกมล)

นริศรา เบ็ญน้อย : การตรวจวัดอาร์เซนิตในน้ำเสียจากการขุดเจาะแก๊สธรรมชาติด้วย
โวลแทมเมตรี (DETERMINATION OF ARSENITE IN NATURAL-GAS
PRODUCTION-DRILLING WASTEWATER BY VOLTAMMETRY) อ. ที่ปรึกษา
วิทยานิพนธ์หลัก : อ.ดร.เจริญขวัญ ไกรยา, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : อ. ดร.ภัศรพล
งามอุโฆษ, 99 หน้า.

อาร์เซนิตเป็นสปีชีส์ที่มีความเป็นพิษมากที่สุดในกลุ่มของสารอนินทรีย์อาร์เซนิกที่พบใน
ธรรมชาติ การสัมผัสกับอาร์เซนิตสามารถก่อให้เกิดผลกระทบหลากหลายที่ไม่พึงประสงค์ต่อ
สุขภาพ ดังนั้นวิธีการที่รวดเร็วที่ใช้ในการตรวจวัดอาร์เซนิตในธรรมชาติจึงมีความจำเป็นอย่าง
มาก งานวิจัยนี้ได้ตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนิตในน้ำเสียจากการขุดเจาะแก๊สธรรมชาติในอุตสาหกรรม
ปิโตรเคมี โดยทำการเปรียบเทียบเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าระหว่างระบบกะกับระบบการไหล
ต่อเนื่องแบบเอสไอเอ พร้อมทั้งเปรียบเทียบสัญญาณการกระตุ้นระหว่างสแควร์เวฟแอนโอดิก
สทริปปิงโวลแทมเมตรี สแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แคโท-
ดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี และ สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง ขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงิน
และขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมาทเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าทอง จากผลการทดลองที่ได้พบว่าขั้วไฟฟ้าฟิล์ม
บิสมาทและสัญญาณการกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีเหมาะสมที่ใช้ในการตรวจวัด
สัญญาณอาร์เซนิตในน้ำเสียที่พีเอชปกติได้ โดยไม่ต้องมีการปรับสภาพน้ำเสียตัวอย่าง
พารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนิตด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีคือ
ศักย์ไฟฟ้าในแต่ละขั้น 20 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 65 มิลลิโวลต์ ความถี่ในการสแกน 15 เฮิรตซ์
ศักย์ไฟฟ้าในการทำควมสะอาดขั้วไฟฟ้า 0.45 โวลต์ ที่เวลา 6 วินาที และยังพบว่าออกซิเจนและ
ความขุ่นของสารละลายไม่มีผลต่อกระแสสัญญาณอาร์เซนิต กราฟมาตรฐานแสดงช่วงความเป็น
เส้นตรงที่ 0.02 ถึง 300 มิลลิกรัมต่อลิตร ชีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (LOD) 11
ไมโครกรัมต่อลิตร และชีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ (LOQ) 36 ไมโครกรัมต่อลิตร
เปอร์เซ็นต์การคืนกลับที่ดีอยู่ในช่วง 101.10 - 111.20 และ เปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์
ต่ำกว่า 3.55

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....ลายมือชื่อนิสิต.....
ปีการศึกษา 2556.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

5372268423 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS : BISMUTH / ARSENITE / CONDENSATE / VOLTAMMETRY

NARISSARA PREWNOI : DETERMINATION OF ARSENITE IN NATURAL-GAS PRODUCTION DRILLING WASTEWATER BY VOLTAMMETRY. ADVISOR : CHAROENKWAN KRAIYA, Ph.D., CO-ADVISOR : PASSAPOL NGAMUKOT., 99 pp.

Arsenite is the most toxic species, among many forms of inorganic arsenic species presents in environment. Exposure to arsenite can cause a variety of adverse health effects. Short-time arsenite measurement in environmental sample is highly recommended. The arsenite measurement in condensate wastewater from petrochemical industry was investigated in this study. The electrochemical techniques between batch and flow system (SIA) were compared. Signals obtained from square-wave anodic stripping voltammetric square-wave cathodic stripping voltammeteries, Differential-pulse cathodic stripping voltammetric and square-wave voltammetric techniques were demonstrated. Bismuth-film, gold-film and silver-film electrodes were employed in comparison with the gold electrode. The result revealed that bismuth-film electrode and square-wave voltammetric are suitable for monitoring arsenite level in the condensate wastewater at its original pH without the pretreatment step. square-wave voltammetric was performed under the optimized conditions, 20 mV step potential, 65 mV pulse amplitude, 15 Hz frequency and 0.45 V cleaning step for 6 s. An interfering signal from dissolved oxygen and turbidity of water had no effect to the obtained signal. The calibration curve exhibited a linear range between 0.02 and 300 mg/L. Limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) were found to be 11 $\mu\text{g/L}$ and 36 $\mu\text{g/L}$, respectively. An excellent recovery was found in the range of 101.10 - 111.20 % and RSD was lower than 3.55 %.

Field of Study : Petrochemistry and Polymer Science Student's Signature

Academic Year : 2013.....Advisor's Signature

Co-advisor's Signature.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยความอนุเคราะห์ช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน ผู้วิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณต่อผู้ให้ความอนุเคราะห์ดังต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณ อาจารย์ ดร. เจริญขวัญ ไกรยา และอาจารย์ ดร. ภัศร์พล งามอุโฆษ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ให้คำปรึกษา แนะนำทาง หลักการในการดำเนินงานวิจัยและการศึกษาค้นคว้า พร้อมทั้งเพิ่มเติมเสนอแนะการแก้ไขข้อบกพร่องของงานวิจัยตลอดระยะเวลาการทำวิจัย ซึ่งมีส่วนสำคัญมากในการทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรินทร์ ชวศิริ รองศาสตราจารย์ ดร. วิมลรัตน์ ตระการพุกฤษ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เกียรติทวี ชูวงศ์โกมล ที่ให้ความกรุณาเป็นคณะกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ รวมถึงคณาจารย์ทุกท่านภายในสาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้อบรมสั่งสอนและให้ความรู้ตลอดหลักสูตรการศึกษา

ขอขอบพระคุณ นายศิริะ นิธิยานนทกิจ ในการจัดทำเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย รวมทั้งให้คำปรึกษาระหว่างการทำวิจัยมาโดยตลอด

อีกทั้ง ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับการสนับสนุนเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

นอกจากนี้ ผู้ทำวิจัยขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ครอบครัว ญาติๆ เพื่อนๆ และพี่ๆ น้องๆ ทุกคน ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา และดูแลกันและกันในระหว่างการทำวิจัยมาโดยตลอด

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูป.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	4
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	5
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
บทที่ 2 เอกสาร ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 แก๊สธรรมชาติ.....	6
2.2. อันตรายและความเป็นพิษของอาร์เซนไนด์.....	7
2.2.1 อาร์เซนิกในน้ำที่ได้จากการขุดเจาะแก๊สธรรมชาติ.....	7
2.2.2 แหล่งที่เกิดในธรรมชาติ.....	7
2.2.3 รูปแบบทางเคมีของอาร์เซนิกในน้ำเสีย.....	8
2.2.4 ความเป็นพิษ.....	9
2.2.5 หลักการพื้นฐานของเทคนิคและเครื่องมือวิเคราะห์อาร์เซนิกในน้ำเสีย.....	10
2.3 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า.....	11
2.3.1 การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า.....	11
2.3.2 เทคนิคในเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า.....	12
2.3.3 โวลแทมเมตรี.....	13
2.3.2 ชนิดของเซลล์เคมีไฟฟ้า.....	13

2.4	ระบบไหล (flow system).....	26
2.4.1	โฟลว์อินเจกชันอะนาลิซิส (flow injection analysis, FIA).....	26
2.4.2	ซีควีนเชียลอินเจกชันอะนาลิซิส (sequential injection analysis, SIA).....	29
2.4.3	โฟลว์เซลล์ (flow cell).....	31
2.5	เอกสารที่เกี่ยวข้อง.....	32
บทที่ 3 เครื่องมือ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง.....		35
3.1	เครื่องมือ และอุปกรณ์.....	35
3.2	สารเคมี.....	36
3.3	การเตรียมสารละลาย.....	36
3.3.1	การเตรียมสารละลายก้อนหนูน.....	36
3.3.2	การเตรียมสารละลายมาตรฐานอาร์เซไนต์ความเข้มข้น 1000 มิลลิลิตร.....	36
3.3.3	การเตรียมสารละลายอาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	37
3.3.4	การเตรียมสารละลายทอง 50 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	37
3.3.5	การเตรียมสารละลายเงิน 50 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	37
3.3.6	การเตรียมสารละลายบิสมัท 50 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	38
3.4	ขั้วไฟฟ้าและเซลล์เคมีไฟฟ้า.....	38
3.4.1	การเตรียมขั้วไฟฟ้าและเซลล์เคมีไฟฟ้าในระบบกะ.....	38
3.4.2	การเตรียมขั้วไฟฟ้าและเซลล์เคมีไฟฟ้าในระบบไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอ	40
3.5	ขั้นตอนการทดลอง.....	44
3.5.1	เปรียบเทียบสัญญาณอาร์เซไนต์ที่ตรวจวัดด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าระบบ กะ และระบบไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอ.....	44
3.5.2	เปรียบเทียบรูปแบบของสัญญาณการกระตุ้นที่ใช้ในการตรวจวัดอาร์เซไนต์ ในระบบกะ.....	44

3.5.3	ชนิดของขั้วไฟฟ้าที่มีผลต่อสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ตรวจวัดในระบบกะ.....	45
3.5.4	ศักย์ไฟฟ้าและระยะเวลาที่ใช้ในการทำความสะอาดขั้วไฟฟ้า.....	46
3.5.5	พีเอชของน้ำที่มีผลต่อการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ในระบบกะ.....	46
3.5.6	ผลต่อการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ในสภาวะที่มีและไม่มีแก๊สออกซิเจน ในสารละลาย.....	46
3.5.7	ความขุ่นของสารละลายที่มีผลต่อการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ในน้ำเสีย....	46
3.5.8	ศักย์ไฟฟ้าในแต่ละชั้นที่มีผลต่อการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ในระบบกะ....	47
3.5.9	ค่าแอมพลิจูดที่มีผลต่อการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ในระบบกะ.....	47
3.5.10	ความถี่ในการสแกนที่มีผลต่อการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ในระบบกะ.....	47
3.6	การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวัด (Method validation).....	47
3.6.1	ค่าความไว (Sensitivity).....	47
3.6.2	การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวัดน้ำเสียตัวอย่างด้วยวิธีสแตนดาร์ด- แอดดิชัน (standard addition).....	50
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....		53
4.1	ศึกษาเปรียบเทียบสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ตรวจวัดด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าระบบกะ และระบบไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอ.....	53
4.2	ศึกษาผลของรูปแบบสัญญาณการกระตุ้นที่ใช้ในการตรวจวัดอาร์เซนไนต์ในระบบกะ.....	55
4.2.1	เปรียบเทียบรูปแบบสัญญาณอาร์เซนไนต์ระหว่างสแควร์เวฟแอนดิทริกซ์ทริปปิง โวลแทมเมตรีและ สแควร์เวฟแคโทดิกทริกซ์ทริปปิงโวลแทมเมตรี.....	56
4.2.2	เปรียบเทียบรูปแบบสัญญาณอาร์เซนไนต์ระหว่างสแควร์เวฟแคโทดิกทริกซ์ทริปปิง โวลแทมเมตรีและดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แคโทดิกทริกซ์ทริปปิงโวลแทมเมตรี.....	56
4.2.3	เปรียบเทียบรูปแบบสัญญาณอาร์เซนไนต์ระหว่างสแควร์เวฟแคโทดิกทริกซ์ทริปปิง โวลแทมเมตรีและสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี.....	57
4.3	พารามิเตอร์ที่มีผลต่อสัญญาณอาร์เซนไนต์.....	59
4.3.1	ชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน.....	58

4.3.2	ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทำความสะอาดและระยะเวลาในการทำความสะอาด ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัท.....	60
4.3.3	ผลของค่าพีเอชของน้ำที่มีต่อการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์.....	62
4.3.4	ผลของแก๊สออกซิเจนในสารละลาย.....	63
4.3.5	ผลของความขุ่นของสารละลาย.....	64
4.3.6	ผลของค่าพารามิเตอร์ในเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี.....	65
4.4	การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการตรวจวัดอาร์เซนไนต์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟ โวลแทมเมตรี (method validation).....	68
4.4.1	ค่าความไว (Sensitivity).....	69
4.4.2	ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของ การทดสอบเชิงปริมาณ (LOQ).....	71
4.5	การวัดอาร์เซนไนต์ในน้ำเสียตัวอย่างด้วยวิธีสแตนดาร์ดแอดดิชัน (standard addition method).....	75
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....		78
5.1	สรุปผลการวิจัย.....	78
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	79
รายการอ้างอิง.....		80
ภาคผนวก.....		86
	ภาคผนวก ก. ข้อมูลแสดงกระแสสัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซนไนต์.....	87
	ภาคผนวก ข. ข้อมูลแสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของอาร์เซนไนต์.....	94
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....		99

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	8
3.1	37
3.2	39
3.3	43
3.4	45
3.5	46
3.6	48
4.1	68
4.2	72
4.3	73
4.4	74
4.5	75
4.6	76
4.7	77
ก.1	87
ก.2	88

ตารางที่	หน้า
ก.3	กระแสนัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซไนต์กับศักย์ไฟฟ้าในแต่ละ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.10).....88
ก.4	กระแสนัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซไนต์กับแอมพลิจูด ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.11).....89
ก.5	กระแสนัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซไนต์กับความถี่ในการสแกน ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.12).....89
ก.6	กระแสนัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซไนต์กับความเข้มข้นช่วง 0.02 ถึง 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.14).....90
ก.7	กระแสนัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซไนต์กับความเข้มข้นช่วง 5 ถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.15).....90
ก.8	กระแสนัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซไนต์กับความเข้มข้นช่วง 120 ถึง 300 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.16)91
ก.9	กระแสนัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซไนต์กับความเข้มข้นของอาร์เซไนต์ที่เติมในน้ำเสีย ตัวอย่าง (ก) ด้วยวิธีสแตนด์ตาร์ดแอดดิชัน ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.17)91
ก.10	กระแสนัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซไนต์กับความเข้มข้นของอาร์เซไนต์ที่เติมในน้ำเสีย ตัวอย่าง (ข) ด้วยวิธีสแตนด์ตาร์ดแอดดิชัน ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.17).....92
ก.11	กระแสนัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซไนต์กับความเข้มข้นของอาร์เซไนต์ที่เติมในน้ำเสีย ตัวอย่าง (ค) ด้วยวิธีสแตนด์ตาร์ดแอดดิชัน ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.17).....92
ก.12	ค่าในน้ำเสียตัวอย่างที่วิเคราะห์ได้จากการทำสแตนด์ตาร์ดแอดดิชัน เปอร์เซ็นต์การคืนกลับ (%Recovery) และ เปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD).....93

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	อาร์เซนิกสปีชีส์ต่างๆที่พบได้บ่อยในน้ำ.....9
2.2	เทคนิคสำหรับตรวจวัดอาร์เซนิกในน้ำ.....10
2.3	แสดงอุปกรณ์และเครื่องมือในการทำโวลแทมเมตรี.....14
2.4	ผังแสดงวงจรโวลแทมเมตริกอะนาไลเซอร์.....15
2.5	แสดงส่วนประกอบของเซลล์ไฟฟ้าเคมี.....16
2.6	ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว.....18
2.7	ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าที่ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้แทนขั้วไฟฟ้าปรอท.....20
2.8	ช่วงศักย์ไฟฟ้าการทำงาน (Potential window) ของขั้วไฟฟ้าต่างๆ.....21
2.9	รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบลิเนียร์สแกนโวลแทมเมตรี.....22
2.10	รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์ปกติ.....23
2.11	รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์.....23
2.12	รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟ.....24
2.13	รูปแบบสัญญาณที่ใช้ในวิธีสทริปปิงโวลแทมเมตรี.....25
2.14	ระบบโพลิวินเจกชันอะนาไลซิส (flow injection analysis, FIA).....27
2.15	ระบบซีควินเชียลอินเจกชันอะนาไลซิส (sequential injection analysis, SIA) ใช้ร่วมกับเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า.....30
2.16	ส่วนประกอบของโพลีเซลล์แบบแอสไอเอ (cross flow cell :SIA).....31
3.1	ส่วนประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้า.....40
3.2	ส่วนประกอบของโพลีเซลล์ (cross flow cell).....41
3.3	ส่วนประกอบของระบบไหลต่อเนื่องแบบแอสไอเอ.....41
3.4	การติดตั้งเครื่องในระบบไหลต่อเนื่องแบบแอสไอเอ.....42
4.1	โวลแทมโมแกรมเปรียบเทียบสัญญาณอาร์เซนิต์ที่ตรวจวัดด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ระบบกะ และระบบไหลต่อเนื่องแบบแอสไอเอ
(ก)	สแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมของอาร์เซนิต์ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตรในระบบกะ และระบบไหลต่อเนื่องแบบแอสไอเอ.....53
(ข)	สแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมของอาร์เซนิต์ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ในระบบกะ และระบบไหลต่อเนื่องแบบแอสไอเอ.....53

รูปที่	หน้า
4.2	โวลแทมโมแกรมสัญญาณการกระตุ้นรูปแบบต่างๆที่มีต่อสัญญาณอาร์เซไนต์ที่ตรวจวัดในระบบบกะ
(ก)	สแควร์เวฟแอนโอดิกสทริบ์อิงโวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ในกรดไฮโดรคลอริก 0.2 โมลาร์ ในระบบบกะ.....56
(ข)	สแควร์เวฟแคโทดิกสทริบ์อิงโวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ในระบบบกะ และ ในระบบไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอ.....56
4.3	โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ในระบบบกะ โดยให้สัญญาณการกระตุ้นแบบสแควร์เวฟแคโทดิกสทริบ์อิงโวลแทมเมตรี และดิฟเฟอร์เรนเชียลพัลส์แคโทดิกสทริบ์อิงโวลแทมเมตรี.....57
4.4	โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ในระบบบกะ โดยให้สัญญาณการกระตุ้นแบบสแควร์เวฟแคโทดิกสทริบ์อิงโวลแทมเมตรี และสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี.....58
4.5	โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ ในระบบบกะ ให้สัญญาณการกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ
(ก)	ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มทอง.....60
(ข)	ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มเงิน.....60
(ค)	ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัท.....60
(ง)	ขั้วไฟฟ้าทอง.....60
(จ)	ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์.....60
4.6	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัท ที่ 1 ถึง 10 วินาที กับสัญญาณอาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ค่าศักย์ที่ใช้ในการทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัท 0.25, 0.30, 0.35, 0.40 และ 0.45 โวลต์.....61
4.7	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพีเอชของน้ำ และสัญญาณของอาร์เซไนต์ที่
(ก)	ความเข้มข้นสารละลายอาร์เซไนต์ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร.....62
4.8	การตรวจวัดสัญญาณอาร์เซไนต์ในระบบบกะเปรียบเทียบกับสถานะที่มีและไม่มีแก๊สออกซิเจนในสารละลาย

รูปที่	หน้า
(ก) สแควร์เวฟโวลแทมโม่แกรมของอาร์เซไนต์ ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจวัดในสภาวะที่ไม่มีการกำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย.....	63
(ข) สแควร์เวฟโวลแทมโม่แกรมของอาร์เซไนต์ ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจวัดในสภาวะที่มีการกำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย.....	63
4.9 การตรวจวัดสัญญาณอาร์เซไนต์ในน้ำตัวอย่างด้วยระบบกะ เปรียบเทียบสภาวะ ที่มีการกรองและไม่มีการกรองน้ำเสียตัวอย่าง	
(ก) สแควร์เวฟโวลแทมโม่แกรมของอาร์เซไนต์ในน้ำตัวอย่าง ในสภาวะที่ไม่มีการกรอง น้ำตัวอย่าง ซึ่งน้ำตัวอย่างมีค่าพีเอช 3.....	64
(ข) สแควร์เวฟโวลแทมโม่แกรมของอาร์เซไนต์ในน้ำตัวอย่าง ในสภาวะที่มีการกรอง น้ำตัวอย่าง ซึ่งน้ำตัวอย่างมีค่าพีเอช 3.....	64
(ค) สแควร์เวฟโวลแทมโม่แกรมของอาร์เซไนต์ในน้ำตัวอย่าง ในสภาวะที่ไม่มีการกรอง น้ำตัวอย่าง ซึ่งน้ำตัวอย่างมีค่าพีเอช 7.....	64
(ง) สแควร์เวฟโวลแทมโม่แกรมของอาร์เซไนต์ในน้ำตัวอย่าง ในสภาวะที่มีการกรอง น้ำตัวอย่าง ซึ่งน้ำตัวอย่างมีค่าพีเอช 7.....	64
4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าในแต่ละชั้น และสัญญาณของ อาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้นสารละลายอาร์เซไนต์ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	65
4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแอมพลิจูดกับสัญญาณของอาร์เซไนต์ที่ ความเข้มข้นสารละลายอาร์เซไนต์ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	66
4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความถี่ในการสแกนและสัญญาณของ อาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้นสารละลายอาร์เซไนต์ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	67
4.13 กราฟมาตรฐานอาร์เซไนต์ในช่วงความเข้มข้น 0.02 ถึง 300 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	69
4.14 กราฟมาตรฐานอาร์เซไนต์ในช่วงความเข้มข้น 0.02 ถึง 0.10 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	70
4.15 กราฟมาตรฐานอาร์เซไนต์ในช่วงความเข้มข้น 0.50 ถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	70
4.16 กราฟมาตรฐานอาร์เซไนต์ในช่วงความเข้มข้น 120 ถึง 300 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	71
4.17 แสดงกราฟมาตรฐานของการวิเคราะห์หาความเข้มข้นอาร์เซไนต์ในน้ำเสีย จำนวน 3 ตัวอย่าง ที่มีค่าพีเอช 3, 5 และ 7 ด้วยวิธีสแตนด์การ์ดแอดดิชัน.....	75

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบัน โลกของเราประสบปัญหาหาลภาวะทางน้ำที่ทวีความรุนแรงมากขึ้นในทุกขณะ อันมีสาเหตุหลักๆ เนื่องมาจาก การปล่อยน้ำเสียทั้งจากบ้านเรือนและแหล่งอุตสาหกรรมลงสู่แหล่งน้ำต่างๆ ซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ภาวะความเป็นอยู่ของทั้งมนุษย์และสัตว์น้ำต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการปนเปื้อนของโลหะหนักที่มีความเป็นพิษสูงในน้ำ ซึ่งส่งผลกระทบต่อระบบชีวนิเวศน์ และเป็นปัญหาที่พบมากขึ้นตามการพัฒนาของโลกสู่ยุคอุตสาหกรรมเพื่อผลิตสิ่งอุปโภคและบริโภค ซึ่งน้ำทั้งจากโรงงานอุตสาหกรรมส่งผลต่อการเพิ่มอัตราเสี่ยงต่อสุขภาพอนามัยของมนุษย์เป็นอย่างมาก ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องควบคุมปริมาณการปนเปื้อนของโลหะหนักในน้ำทิ้งอุตสาหกรรมให้มีปริมาณไม่เกินที่มาตรฐานกำหนด ในอุตสาหกรรมที่กำลังเติบโต เช่น อุตสาหกรรมกระดาษปิโตรเลียม และ การกระดาษแก้วธรรมชาติ ซึ่งกำลังมีบทบาทอย่างมากในปัจจุบันและเป็นอุตสาหกรรมที่ส่งผลกระทบต่อแหล่งน้ำอย่างมาก หากไม่มีการควบคุมปริมาณโลหะหนักที่มากับน้ำทิ้งอุตสาหกรรมเหล่านี้อย่างชัดเจน จะส่งผลกระทบต่อตัวผู้บริโภคโดยตรง เป็นสาเหตุให้เราต้องหันมาใส่ใจและตระหนักในคุณภาพชีวิต รวมทั้งความจำเป็นที่รัฐบาลต้องออกกฎหมายระบุงบข้อบังคับเกี่ยวกับการควบคุมปริมาณหรือความเข้มข้นของโลหะหนักให้เข้มงวดมากยิ่งขึ้นเพื่อช่วยลดอัตราเสี่ยงของผู้บริโภค

ในอุตสาหกรรมกระดาษแก้วกระดาษธรรมชาตินั้น องค์ประกอบของแก้วธรรมชาติมีสารไฮโดรคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก และสารประกอบอื่นๆ เช่น ไนโตรเจน ฮีเลียม และไอน้ำ เป็นองค์ประกอบย่อย แก้วธรรมชาติสามารถนำมาใช้ได้ 2 ลักษณะใหญ่ๆ คือ ลักษณะแรกนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงเพื่อทดแทนการใช้ น้ำมันปิโตรเลียม และลักษณะที่สองนำไปผ่านกระบวนการแยกในโรงงานแยกแก๊ส ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น แก๊สมีเทน (C_1) แก๊สอีเทน (C_2) แก๊สโพรเพน (C_3) แก๊สบิวเทน (C_4) และในแก้วธรรมชาติอาจมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหลว ได้แก่ เพนเทน (C_5) เฮกเซน (C_6) เฮปเทน (C_7) และ อ็อกเทน (C_8) รวมเรียกว่าแก้วธรรมชาติเหลว หรือคอนเดนเสต (condensate) สาเหตุที่เรียกว่าแก้วธรรมชาติเหลวเนื่องจาก แก้วธรรมชาติจะมีสถานะแก๊สเมื่ออยู่ใต้ดินภายใต้ความดัน และจะเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวเมื่อถูกนำขึ้นมาอยู่ระดับผิวดิน ปัจจุบัน แก้วธรรมชาติเหลวใช้เป็นวัตถุดิบป้อนโรงงานกลั่นน้ำมันเพื่อผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมต่างๆ

โดยแก๊สธรรมชาติเหลวจะถูกส่งทางท่อไปสู่ถังเก็บ ก่อนที่จะเข้าสู่กระบวนการแยกแก๊สธรรมชาติเหลวต่อไป ซึ่งในส่วนของขั้นตอนการเก็บแก๊สธรรมชาติเหลวในถังเก็บจะมีการแยกชั้นของน้ำเกิดขึ้น น้ำที่สัมผัสกับแก๊สธรรมชาติเหลวนี้มีสารปรอท (mercury, Hg) และอาร์เซนิก (arsenic, As) เจือปนอยู่ น้ำเสียที่แยกชั้นออกมาจะถูกส่งไปเก็บในบ่อพัก (sump) และส่งต่อไปยังถังปรับสภาพกรด (acid buffer tank) จากนั้นผ่านเข้าหอด่านกัมมันต์ดูดซับ (activated carbon) ซึ่งมีจำนวน 3 หอดต่อกันเป็นแบบต่อเนื่อง สุดท้ายจะถูกส่งต่อไปยังถังปรับสภาพด่าง (base buffer tank) เพื่อปรับให้น้ำมีสภาพเป็นกลาง จากนั้นน้ำเสียจะผ่านการบำบัดเพื่อกำจัดปรอทก่อนส่งไปที่ระบบบำบัดน้ำเสียรวมของโรงงาน แต่ในส่วนของอาร์เซนิกนั้น ยังไม่สามารถนำไปกำจัดได้ เนื่องจากยังไม่ทราบสปีชีส์ของสารอาร์เซนิกที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสียจากถังเก็บแก๊สธรรมชาติเหลว โดยอาร์เซนิกสามารถพบได้ ทั้งในรูปของสารอนินทรีย์ (inorganic form) และสารอินทรีย์ (organic form) อาร์เซนิกในสปีชีส์ของสารอนินทรีย์ จะมีอยู่สามัญรูปคือ โลหะอาร์เซนิก (elemental arsenic, As^0) อาร์เซไนต์ (arsenite, As^{3+}) และ อาร์เซเนต (arsenate, As^{5+}) โดยอาร์เซนิกทั้ง 3 สปีชีส์ มีความเป็นพิษต่อร่างกายสูง โดยอาร์เซไนต์นั้นมีความเป็นพิษสูงกว่า อาร์เซเนต 5 ถึง 10 เท่า [1] เนื่องจากอาร์เซไนต์สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับเอนไซม์ในระบบทางเดินหายใจของมนุษย์ได้ [2] และส่วนใหญ่มักพบอาร์เซไนต์ในสถานะที่ไม่มีออกซิเจน อาร์เซไนต์นั้นสามารถละลายน้ำได้ดีกว่าและกระจายตัวได้ดีกว่า ซึ่งรูปแบบของอาร์เซไนต์ที่พบในธรรมชาติ ได้แก่ ออร์โธ-อาร์เซไนต์ (AsO_3^{3-}) และ เมธา-อาร์เซไนต์ (AsO_2^-) โดยอาร์เซไนต์ทุกรูปแบบที่พบในธรรมชาติมีความเป็นพิษต่อร่างกายสูง พิษสามารถสะสมในสัตว์น้ำซึ่งถ้าเราบริโภคสัตว์น้ำที่มีอาร์เซไนต์ปนเปื้อนอยู่จะก่อให้เกิดอันตรายต่อร่างกาย อาร์เซไนต์เข้าสู่ร่างกายคนเราได้โดยการสัมผัสทางผิวหนัง การหายใจและการรับประทานและการดื่มน้ำที่มีการปนเปื้อนของอาร์เซไนต์ โดยส่วนใหญ่แล้วอาร์เซไนต์เข้าสู่ร่างกาย จากการบริโภคอาหารแล้วจะดูดซึมผ่านทางเดินอาหารมากกว่าวิธีอื่น [3] มีงานศึกษาวิจัยพบว่า ประมาณ 80 ถึง 90 % ของอาร์เซไนต์ที่เข้าสู่ร่างกายนั้นจะถูกขจัดออกจากร่างกายทางปัสสาวะภายใน 2 วัน [4] แต่ถ้าหากได้รับอาร์เซไนต์ในปริมาณเพียง 130 มิลลิกรัม จะทำให้ล่าช้าและดับถูกทำลาย อาเจียนมีสีเขียวและเหลือง ท้องเสีย มีนเมา เพื่อและถึงแก่ชีวิต

อันตรายจากอาร์เซไนต์ [5] มีทั้งแบบเฉียบพลัน (acute toxicity) และแบบเรื้อรัง (chronic toxicity) ซึ่งอาการพิษเฉียบพลันทำให้เกิดการระคายเคืองต่อเนื้อเยื่ออวัยวะที่สัมผัสกับอาร์เซไนต์ และอาจเกิดอาการคลื่นไส้อาเจียน กล้ามเนื้อเกร็ง เกิดการแทรกซ้อนเกี่ยวกับการทำงานของหัวใจ และเสียชีวิตจากการทำงานล้มเหลวของหัวใจ ส่วนอาการพิษเรื้อรังเกิดจากการได้รับอาร์เซนิกติดต่อกันเป็นเวลานานเป็นเวลาหลายปีจะทำให้เกิดโรคอาร์เซนิกโคซิส (Arsenicosis) จะทำให้เกิด

ผลเป็น ผิวหนังหนาขึ้น มีรอยดำที่ผิวหนัง ฝ่ามือและฝ่าเท้าเป็นจุดสีดำใหญ่ จนกระทั่งกลายเป็น มะเร็งผิวหนัง มะเร็งปอด มะเร็งไต มะเร็งกระเพาะปัสสาวะ รวมทั้งมีผลต่อระบบหลอดเลือดและ หัวใจและระบบประสาทจนเสียชีวิตในที่สุด [6] ส่วนปริมาณอาร์เซนิกที่รับแล้วถึงขั้นเสียชีวิตอยู่ใน ช่วง 1.5 มิลลิกรัม ถึง 500 มิลลิกรัมต่อน้ำหนักตัว 1 กิโลกรัม

จากปัญหาดังกล่าวหน่วยงานในประเทศไทยให้ความสนใจกันมากขึ้น โดยมีงานวิจัยที่สำคัญ เช่น การศึกษาผลการได้รับอาร์เซนิกในหญิงตั้งครรภ์ต่อการแสดงออกของยีนส์ต่างๆของทารกที่อาจมีผลต่อการเกิดโรคต่างๆ รวมถึงโรคมะเร็งในภายหลังของสถาบันวิจัยจุฬาภรณ์ [7] การพัฒนาชุดตรวจวิเคราะห์อาร์เซนิกพกพาของมหาวิทยาลัยมหิดล เพื่อให้มีความรวดเร็วในการวิเคราะห์และประหยัดค่าใช้จ่าย [8] หรือการตกตะกอนอาร์เซนิกด้วยการเติมคลอรีนและสารประกอบเหล็กคลอไรด์ ($FeCl_3$) [9] ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการป้องกันอันตรายจากอาร์เซนิกในน้ำดื่มได้มากขึ้น อย่างไรก็ตามมาตรการในการควบคุมพื้นที่ที่มีการปนเปื้อน และมาตรการเฝ้าระวังพื้นที่เสี่ยงที่อาจมีการปนเปื้อนอาร์เซนิกยังคงต้องมีการศึกษาวิจัย และพัฒนาให้ทันสมัยและเหมาะสมอย่างสม่ำเสมอ

ตามพระราชบัญญัติโรงงาน พ.ศ. 2535 และ ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 2 พ.ศ. 2539 ๕๓๓ กำหนดคุณลักษณะของน้ำทิ้งที่ระบายออกจากโรงงาน ให้มีปริมาณอาร์เซนไนต์ ปนเปื้อนได้ไม่เกิน 0.25 มิลลิกรัมต่อลิตร และในปัจจุบันมีการคิดค้นการตรวจสอบอาร์เซนิกในแต่ละอัญรูปให้ใช้วิธีดังนี้ อะตอมมิคแอบซอร์ปชันสเปกโทรสโกปี (atomic absorption spectroscopy, AAS) ชนิดไฮโดรเจนเนอเรชัน (hydride generation, HG-AAS) [10] หรือ อะตอมมิคอีมิสชันสเปกโทรสโกปี (atomic emission spectroscopy, AES) ชนิดอินดักทีฟพลาสมา (inductively coupled plasma, ICP-AES) [11] ซึ่งทั้ง 2 วิธีสามารถตรวจวัดได้เฉพาะในรูปของอาร์เซนเนต แต่ไม่สามารถตรวจวัดอาร์เซนไนต์ได้ โดยดังที่กล่าวมาแล้วว่าอาร์เซนไนต์มีความเป็นพิษเฉียบพลันมากกว่าอาร์เซนเนต ถึง 5-10 เท่า [1] อีกทั้งเทคนิคที่กล่าวมาข้างต้นใช้เวลานานในการตรวจวิเคราะห์ และมีค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ค่อนข้างสูง นอกจากนี้การใช้ชุดตรวจวัดภาคสนามก็มีราคาสูงและหาซื้อได้ยาก ทำให้การเฝ้าระวังการปนเปื้อนอาร์เซนไนต์ในน้ำเป็นไปได้ด้วยความยากลำบาก [12] ดังนั้นจึงมีแนวคิดที่จะตรวจวิเคราะห์ อาร์เซนไนต์ด้วยเทคนิคอื่นที่สะดวก รวดเร็ว สามารถควบคุมการวัดได้ดีกว่าและมีค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ที่ต่ำกว่า เพื่อให้ทราบระดับการปนเปื้อนในน้ำเสียต่อไป

ที่ผ่านมามีการตรวจวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนไนต์ที่ปนเปื้อนในน้ำด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าในระบบกะ (batch system) โดยใช้เทคนิคแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี [13] เทคนิคแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี [14] และไซคลิกโวลแทมเมตรี [15] ซึ่งข้อไฟฟ้าถือว่าเป็นส่วนสำคัญต่อการ

วิเคราะห์ เนื่องจากผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าจะเป็นบริเวณที่สารตัวอย่างเข้าเกิดปฏิกิริยารีดักชันหรือออกซิเดชัน ขั้วไฟฟ้าที่นิยมใช้เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว (hanging mercury drop electrode, HMDE) [16] และขั้วไฟฟ้าหยดปรอท (dropping mercury electrode, DME) [17] ซึ่งขั้วไฟฟ้างดกล้วนนี้มีความเป็นพิษสูงและอาจทำให้เกิดอันตรายต่อผู้ใช้งานได้ จึงมีการนำขั้วไฟฟ้าชนิดอื่นมาใช้ทดแทน เช่น ขั้วไฟฟ้าเคลือบฟิล์มทอง (gold-film electrode) [18] ขั้วไฟฟ้าเคลือบฟิล์มเงิน (silver-film electrode) [19] ขั้วไฟฟ้าทองคำเคลือบเพชร [20] และขั้วทองคำ (gold electrode) [21]

จากข้อมูลข้างต้นทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจศึกษาการตรวจสอบปริมาณอาร์เซไนต์ด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า โดยเปรียบเทียบการตรวจวัดในระบบกะ (batch system) กับระบบการไหล (flow system) แบบซีควินเชียลอินเจกชันอะนาไลซิส (sequential injection analysis, SIA) [22] เพื่อเพิ่มความสามารถในการควบคุมการวัดสัญญาณ และหาเทคนิคที่ดีที่สุดในการตรวจวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซไนต์ในน้ำเสียที่เกิดจากการเก็บแก๊สธรรมชาติเหลว โดยจะเปรียบเทียบสัญญาณที่ได้เมื่อให้สัญญาณกระตุ้นในรูปแบบต่างๆ โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรีนั้น การให้สัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์ มีความเหมาะสมสำหรับใช้วิเคราะห์สารที่มีปริมาณต่ำ (trace analysis) ได้เป็นอย่างดี ซึ่งแบบที่นิยมใช้ได้แก่ สัญญาณการกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี (differential pulse voltammetry) และแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (square wave voltammetry) นอกจากนี้จะทำการศึกษาขั้วไฟฟ้าที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมพร้อมทั้งสภาวะที่สามารถตรวจวัดอาร์เซไนต์ในปริมาณต่ำได้ เพื่อให้สอดคล้องกับมาตรฐานพระราชบัญญัติโรงงาน พ.ศ. 2535 และ ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 2 พ.ศ. 2539 เรื่อง กำหนดคุณลักษณะของน้ำทิ้งที่ระบายออกจากโรงงาน ที่อนุญาตให้มีปริมาณอาร์เซไนต์ปนเปื้อนในน้ำทิ้งได้ไม่เกิน 0.25 มิลลิกรัมต่อลิตร

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.2 พัฒนาขั้วไฟฟ้าที่มีคุณสมบัติเหมาะสมและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เพื่อใช้ในการตรวจปริมาณอาร์เซไนต์

1.2.1 เพื่อตรวจวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซไนต์ในน้ำเสียจากการขุดเจาะแก๊สธรรมชาติด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี

1.2.3 ศึกษาอิทธิพลของพารามิเตอร์ต่างๆ ที่มีผลต่อสัญญาณอาร์เซไนต์

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งที่จะนำเสนอทางเลือกในการตรวจวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนไนด์ในน้ำเสียจากการขุดเจาะแก๊สธรรมชาติด้วยระบบกะ เปรียบเทียบกับระบบการไหลแบบเอสไอเอ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ร่วมกับสัญญาณกระตุ้นในรูปแบบพัลส์โวลแทมเมตรีในการตรวจวัดเพื่อวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนไนด์ในน้ำเสียที่เกิดจากการเก็บแก๊สธรรมชาติเหลว และสามารถตรวจวัดอาร์เซนไนด์ปริมาณต่ำได้ สอดคล้องกับมาตรฐานกำหนดคุณลักษณะของน้ำทิ้งที่ระบายออกจากโรงงาน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้ขั้วไฟฟ้าที่คุณสมบัติเหมาะสม และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เพื่อใช้ในการตรวจวัดปริมาณอาร์เซนไนด์

1.4.2 สามารถตรวจวัดปริมาณอาร์เซนไนด์ในน้ำเสียจากการขุดเจาะแก๊สธรรมชาติด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

บทที่ 2

เอกสาร ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แก๊สธรรมชาติ

ปัจจุบันแก๊สธรรมชาติเข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวันของมนุษย์มากขึ้น เนื่องจากประโยชน์ที่มีความหลากหลายและสามารถนำไปใช้ได้ทุกส่วน จึงมีโรงงานอุตสาหกรรมมากมายที่ขุดเจาะแก๊สธรรมชาติ เพื่อนำมาประโยชน์

แก๊สธรรมชาติ [23] คือ ส่วนผสมของแก๊สไฮโดรคาร์บอน และสิ่งเจือปนต่างๆ ในสถานะแก๊ส โดยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มักพบในธรรมชาติ ได้แก่ แก๊สมีเทน (C_1) แก๊สอีเทน (C_2) แก๊สโพรเพน (C_3) แก๊สบิวเทน (C_4) และแก๊สเพนเทน (C_5) เป็นต้น และสิ่งเจือปนอื่นๆ ที่พบในแก๊สธรรมชาติ ได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ไฮโดรเจนไดซัลไฟด์ (H_2S) ฮีเลียม (He) ไนโตรเจน (N_2) และไอน้ำ เป็นต้น

แก๊สธรรมชาติ ที่ได้จากแต่ละแหล่งอาจประกอบด้วยแก๊สมีเทนล้วนๆ หรืออาจจะมีแก๊สไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นๆ ปนอยู่บ้าง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาพแวดล้อมของแต่ละแห่งเป็นสิ่งสำคัญ แต่โดยทั่วไปแล้ว แก๊สธรรมชาติจะประกอบด้วยแก๊สมีเทนตั้งแต่ 70 % ขึ้นไป และมีแก๊สไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นปนอยู่บ้าง แก๊สธรรมชาติที่ประกอบด้วยมีเทนและอีเทนเกือบทั้งหมดเรียกว่า “แก๊สแห้ง (dry gas)” แต่ถ้าแก๊สธรรมชาติใดมีพวก โพรเพน บิวเทน และพวกไฮโดรคาร์บอนเหลว หรือแก๊สโซลีนธรรมชาติ เช่น เพนเทน เฮกเซน ฯลฯ ปนอยู่ในอัตราที่ค่อนข้างสูง เรียกแก๊สธรรมชาตินี้ว่า “แก๊สชื้น (wet gas)” ส่วนแก๊สธรรมชาติเหลวหรือแก๊สโซลีนธรรมชาติ ซึ่งเรียกกันว่า “คอนเดนเสต” (Condensate) คือ พวกไฮโดรคาร์บอนเหลว ได้แก่ เพนเทน (C_5) เฮกเซน (C_6) เฮปเทน (C_7) และ อ็อกเทน (C_8) ซึ่งเป็นแก๊สธรรมชาติที่อยู่ในสถานะแก๊สเมื่ออยู่ใต้ความดัน แต่จะเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลว เมื่อถูกนำขึ้นมาอยู่ระดับผิวดินหรือเมื่อขุดขึ้นมาถึงปากบ่อขุด บนแท่นผลิต สามารถแยกแก๊สธรรมชาติ ได้ถือว่าเป็นผลพลอยได้จากการขุดเจาะแก๊สธรรมชาติ การขนส่งอาจลำเลียงทางเรือหรือส่งไปตามท่อได้ เพื่อนำไปกลั่นเป็นน้ำมันสำเร็จรูปต่อไป

2.2 อันตรายและความเป็นพิษของอาร์เซนิก

2.2.1 อาร์เซนิกในน้ำที่ได้จากการขุดเจาะแก๊สธรรมชาติ

จะเห็นว่าแก๊สธรรมชาตินั้นมีประโยชน์ค่อนข้างหลากหลาย ซึ่งแก๊สธรรมชาติเหลวเป็นผลพลอยได้จากการขุดเจาะแก๊สธรรมชาติ แก๊สธรรมชาติเหลวจะมีโลหะหนักปนอยู่ในปริมาณมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับแหล่งแก๊สธรรมชาติแต่ละแหล่ง [24] เมื่อมีการเก็บแก๊สธรรมชาติเหลวในถังเก็บจะมีการแยกตัวของชั้นน้ำเกิดขึ้น น้ำที่เคยรวมตัวอยู่กับแก๊สธรรมชาติเหลวก็จะมี การปนเปื้อนของโลหะหนักอยู่ด้วย เช่น ปรอท (mercury, Hg) และอาร์เซนิก (arsenic, As) ดังนั้นน้ำส่วนนี้จึงจัดเป็นน้ำเสียที่ต้องนำไปผ่านการบำบัดเพื่อให้ผ่านเกณฑ์มาตรฐานน้ำทิ้งของโรงงานก่อนปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม แต่การกำจัดอาร์เซนิกนั้น ต้องทราบัญรูปของสารอาร์เซนิกที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสียจากถังเก็บแก๊สธรรมชาติเหลวก่อน ดังนั้นจึงต้องศึกษาและเลือกใช้เทคนิคต่างๆ เพื่อใช้ในการตรวจวิเคราะห์ปริมาณการปนเปื้อนของอาร์เซนิกในรูปแบบต่างๆ ต่อไป

2.2.2 แหล่งที่เกิดในธรรมชาติ

อาร์เซนิกเป็นธาตุกึ่งโลหะ เป็นสารที่มีลักษณะเป็นผงโลหะสีเทา มีมากเป็นอันดับที่ 20 ของธาตุที่พบมากบนโลก โดยจะพบในสิ่งที่มีชีวิตพืชและสัตว์ ตลอดจนพบธรรมชาติ ได้แก่ ในพื้นดิน ทะเล มหาสมุทรและแหล่งน้ำต่างๆ อาร์เซนิกในแหล่งน้ำธรรมชาติมาจากการระเบิดของภูเขาไฟ, การเผาถ่านหิน, การถลุงแร่ การใช้สารปราบศัตรูพืช อาร์เซนิกพบได้ทั่วไปในสารปราบศัตรูพืชในรูปของสารประกอบ เช่น ตะกั่วอาร์เซเนต (lead arsenate), แคลเซียมอาร์เซเนต (calcium arsenate), ทองแดงอาร์เซเนต (copper arsenate, หรือ paris green), ทองแดงอาร์เซนไนต์ (copper arsenite) และไดโซเดียมเมทิลอาร์เซเนต (disodium methyl arsenate) ดังนั้นในพืชผักผลไม้ที่ปนสารฆ่าแมลงที่มีองค์ประกอบของอาร์เซนิก จึงมีอาร์เซนิกเป็นพิษตกค้างอยู่ได้ ในปลาน้ำจืดและปลาทะเลก็สามารถสะสมอาร์เซนิกได้เช่นเดียวกัน นอกจากนี้ยาฆ่าพยาธิและยารักษาโรคซิฟิลิส (syphilis) บางชนิดยังมีอาร์เซนิกเป็นส่วนประกอบด้วย อาร์เซนิกที่เป็นเกลืออนินทรีย์ จะมีพิษร้ายแรงกว่าโลหะอาร์เซนิก (element arsenic, As⁰) เพราะโลหะอาร์เซนิกไม่สามารถแตกตัวเป็นไอออนได้ แต่อาร์เซนิกบางชนิดสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นเกลืออนินทรีย์ได้เมื่อเข้าไปในร่างกาย ดังนั้นการใช้ยาที่มีอาร์เซนิกเป็นส่วนประกอบจึงมีพิษแทรกซ้อนได้ง่าย สารประกอบอีกชนิดหนึ่งของ อาร์เซนิกที่เป็นพิษร้ายแรงมากและระเหยได้ง่ายคือ อาร์ซีน (arsine, AsH₃) เป็นก๊าซไม่มีสี แต่กลิ่นฉุนคล้ายกลิ่นกระเทียม หนักกว่าอากาศ 2.7 เท่า ติดไฟง่ายหากถูกความร้อน อาร์ซีนเกิดจากโลหะอาร์เซนิกรวมตัวกับไฮโดรเจน เช่น ชั่วแต่เตอรีที่มีโลหะ อาร์เซนิก เจือปนและแช่อยู่ในกรดซัลฟิวริก (sulfuric acid, H₂SO₄) อาร์ซีนมี ความเป็นพิษสูงมาก ถ้าใน

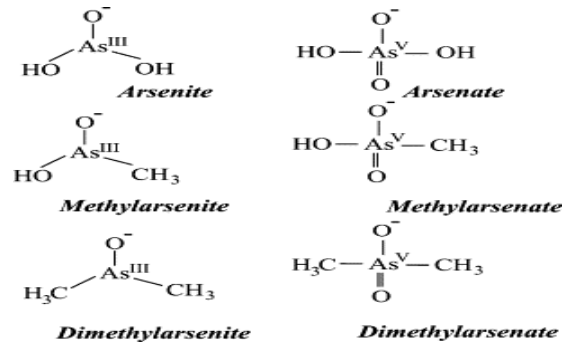
อากาศมีปริมาณอาร์ซีนีความเข้มข้น 30 มิลลิกรัมต่อลิตร จะทำให้เกิดอาการพิษของอาร์ซีนิกในคนได้

2.2.3 รูปแบบทางเคมีของอาร์ซีนิกในน้ำเสีย

การวิเคราะห์รูปแบบทางเคมีของสารประกอบอาร์ซีนิกในน้ำต้องอาศัยความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับรูปแบบทางเคมีของอาร์ซีนิกที่พบในน้ำหรือสิ่งแวดล้อมและการกระจายตัวของสปีชีส์ต่างๆ ตามค่าพีเอช (pH) เพื่อให้สามารถแยกอาร์ซีนิกแต่ละรูปแบบก่อนทำการตรวจวัด สารประกอบอาร์ซีนิกที่พบทั่วไปในน้ำ ดิน สิ่งแวดล้อม และในร่างกายสิ่งมีชีวิต แสดงดังตารางที่ 2.1 อย่างไรก็ตามในน้ำมักพบสารประกอบของอาร์ซีนิก 6 ชนิด แสดงสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สารประกอบอาร์ซีนิกในน้ำ ดิน สิ่งแวดล้อม และในร่างกายสิ่งมีชีวิต [25]

ชื่อ	คำย่อ	สูตรเคมี
Arsenite (arsenous acid)	As ³⁺	As(OH) ₃
Arsenate (arsenic acid)	As ⁵⁺	AsO(OH) ₃
Monomethyarsonic acid	MMA ⁵⁺	CH ₃ AsO(OH) ₂
Monomethyarsonous acid	MMA ³⁺	CH ₃ As(OH) ₂
Dimethylarsinic acid	DMA ⁵⁺	(CH ₃) ₂ AsO(OH)
Dimethylarsinous acid	DMA ³⁺	(CH ₃) ₂ AsOH
Dimethylarsinoyl ethanol	DMAE	(CH ₃) ₂ AsOCH ₂ CH ₂ OH
Trimethylarsine oxide	TMAO	(CH ₃) ₃ AsO
Tetramethylarsonium ion	Me ₄ As ⁺	(CH ₃) ₄ As ⁺

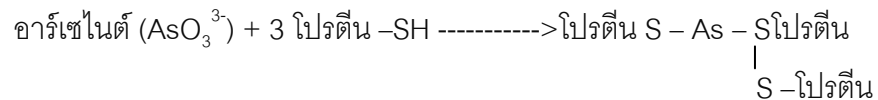


รูปที่ 2.1 อาร์เซนิกสปีชีส์ต่างๆที่พบได้บ่อยในน้ำ [26]

2.2.4 ความเป็นพิษ

กลไกความเป็นพิษ

อาร์เซนไนต์ (AsO_3^{3-}) สามารถรวมตัวกับหมู่ไทออล (Thiol group, $-\text{SH}$) ของโปรตีน หรือเอนไซม์ รวมทั้งกลูตาไธโอน (Glutathione), ซีสเตอีน (Cysteine) โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



โปรตีนที่เสียสภาพธรรมชาติ [27]

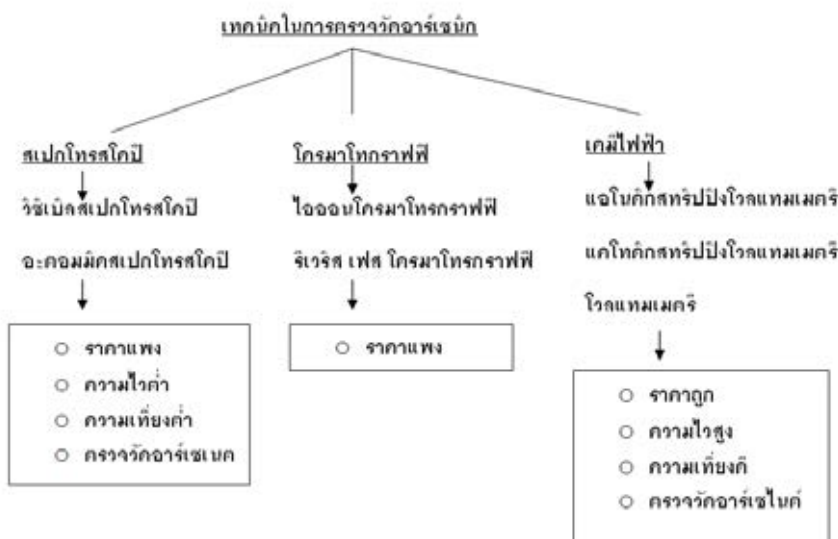
ในเซลล์ได้ดีทำให้ปฏิกิริยารีดอกซ์ และเมแทบอลิซึมของเซลล์เปลี่ยนแปลงจน เซลล์ไม่สามารถทำหน้าที่ได้ตามปกติ ในทำนองเดียวกันอาร์ซีน (arsine, AsH_3) สามารถรวมตัวกับ หมู่ไทออลของเอนไซม์สำคัญ ซึ่งเอนไซม์เหล่านี้จำเป็นต่อวิถีไกลโคไลซิส (glycolysis) ในเมแทบอลิซึมของคาร์โบไฮเดรต (carbohydrate metabolism) และไอออนของอาร์เซนไนต์สามารถ ขัดขวางการทำงานของเอนไซม์ไพรูเวตดีไฮโดรจีเนส (pyruvate dehydrogenase), ซักซิเนตไฮโดรจีเนส (succinate hydrogenase), เฮกโซไคเนส (hexokinase) นอกจากนี้อาร์ซีนยังสามารถ รวมตัวกับฮีโมโกลบิน (hemoglobin) และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นโทษต่อ เม็ดเลือดแดงทำให้เม็ดเลือดแดงแตก (hemolysis) และยังมีผลตามมาคือการทำลายเซลล์ต่างๆ ในร่างกาย

ผลต่อระบบพันธุกรรม

ในทางกรรมพันธุ์ไอออนของอาร์เซนไนต์สามารถรบกวนการทำงานทางชีวเคมีของดีเอ็นเอ(DNA) และอาร์เอ็นเอ (RNA) โดยไอออนของอาร์เซนไนต์สามารถจับหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl, -OH) ของฟอสเฟตในกรดนิวคลีอิก (Nucleic acid) ได้อย่างแน่นหนา การจับกันนี้ทำให้อิเล็กทรอนิกส์มาถูกดึงเข้าใกล้อะตอมออกซิเจนและอะตอมของฟอสฟอรัส ทำให้โมเลกุลมีประจุเป็นบวกมากขึ้น ทำให้พันธะเอสเทอร์ (Ester bond) ระหว่างหมู่ฟอสเฟตกับหมู่ไฮดรอกซิลของน้ำตาลเพนโตส (Pentose) สลายได้ง่ายด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ซึ่งส่งผลให้เกิดการตัดโมเลกุลของทรานเฟอร์-อาร์เอ็นเอ (t-RNA) และเปลี่ยนรูปร่างจนไม่สามารถพากรดอะมิโนไปรวมกันที่ไรโบโซม (Ribosome) ได้ ด้วยเหตุนี้อาร์เซนไนต์จึงเป็นสารก่อการกลายพันธุ์ (Mutagen) และสารก่อมะเร็ง (Carcinogen) ชนิดหนึ่ง

2.2.5 หลักการพื้นฐานของเทคนิคและเครื่องมือวิเคราะห์อาร์เซนิกในน้ำเสีย

เทคนิคสำหรับตรวจวัดอาร์เซนิกสปีชีส์ต่างๆในน้ำโดยทั่วไปมักนิยมใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี (spectroscopy) เทคนิคโครมาโทกราฟี (chromatography) ในการวัดอาร์เซนิกโดยรวม (As^{3+} รวมกับ As^{5+}) และ อาร์เซนเตได้ (As^{5+}) ส่วนเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าสามารถตรวจวัดได้เฉพาะ อาร์เซนไนต์ (As^{3+}) (electrochemistry) ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 เทคนิคสำหรับตรวจวัดอาร์เซนิกในน้ำ [28]

2.3 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า

เคมีไฟฟ้า (electrochemistry) เป็นศาสตร์แขนงหนึ่งของวิชาเคมี โดยศึกษาการเคลื่อนย้ายประจุ (charge transfer) ระหว่างสารละลายกับผิวขั้วไฟฟ้า ซึ่งอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงทางเคมี หลักการของเคมีไฟฟ้าสามารถนำมาประยุกต์ในทางเคมี เช่น การศึกษาปรากฏการณ์กัดกร่อน การศึกษากลไกและจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ และยังสามารถใช้ในการควบคุมทิศทางการเกิดปฏิกิริยาเคมีได้อีกด้วย ที่สำคัญคือการใช้เคมีไฟฟ้าในทางวิเคราะห์นั้นเป็นการวิเคราะห์ที่เกิดจากสมบัติทางไฟฟ้าภายในเซลล์เคมีไฟฟ้า (electrochemical cell) โดยค่าทางไฟฟ้าที่วัดได้นั้นจะแปรผันโดยตรงกับปริมาณของสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ได้แก่ กระแส (current) ศักย์ไฟฟ้า (voltage) การนำไฟฟ้า (conductance) และความต้านทาน (resistance) เป็นต้น เมื่อมีวิธีการสร้างเซลล์เคมีไฟฟ้าที่สามารถวัดค่าทางไฟฟ้าต่างๆ นี้ได้จะสามารถวิเคราะห์หาปริมาณสารตัวอย่างได้

2.3.1 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า (electro analytical chemistry) หรือ การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า (electrochemical analysis)

พื้นฐานของเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า คือ ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox) หรือ ออกซิเดชัน (oxidation) รีดักชัน (reduction) ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นโดยมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากสารสปีชีส์ (species) หนึ่งไปยังอีกสปีชีส์หนึ่ง สามารถนำมาใช้ในเชิงปริมาณวิเคราะห์ได้ โดยวัดสมบัติทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดอกซ์ภายในเซลล์เคมีไฟฟ้า ค่าทางไฟฟ้าที่วัดได้นั้นมีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณของสารที่ต้องการวิเคราะห์ [29]

เซลล์เคมีไฟฟ้าประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า (electrode) อย่างน้อยสองขั้ว จุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกือบทั้งหมด ขั้วไฟฟ้าขั้วหนึ่งทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน เรียกว่าขั้วแอโนด (anode) หรือ ครึ่งเซลล์แอโนดิก (anodic half-cell) และอีกขั้วหนึ่งทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน เรียกว่าขั้วแคโทด (cathode) หรือ ครึ่งเซลล์แคโทดิก (cathodic half-cell) ส่วนประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้าทั่วไปประกอบด้วย

- สารละลายตัวอย่าง หรือ สารละลายที่ต้องการวิเคราะห์หรือศึกษา สารตัวอย่างจะต้องอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (supporting electrolyte) ซึ่งสามารถนำไฟฟ้าได้
- ขั้วไฟฟ้าทำหน้าที่เป็นขั้วที่ให้กระแสไฟฟ้าผ่านเข้าออกจากเซลล์เคมีไฟฟ้า

- อุปกรณ์ตรวจวัดสัญญาณไฟฟ้า (เครื่องโพเทนชิโอสแตท)

2.3.2 เทคนิคในเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า [30]

แบ่งเป็น 4 เทคนิคหลักคือ

1. โพเทนชิโอเมตรี (potentiometry) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าวิธีหนึ่งที่ถูกนำมาประยุกต์ใช้สำหรับการทำปริมาณวิเคราะห์ ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับ การวัดค่าศักย์ของสารละลายตัวอย่างภายใต้เงื่อนไขที่ไม่มีกระแสไฟฟ้าไหล ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในเซลล์เคมีไฟฟ้าเป็นผลที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากการปรับตัวเข้าสู่สภาวะสมดุลของปฏิกิริยาเคมี และมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารตัวอย่าง
2. โวลแทมเมตรี (voltammetry) เป็นเทคนิคที่ให้พลังงานไฟฟ้าในรูปศักย์ไฟฟ้าที่คงที่เข้าไปในวงจรและวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น สำหรับขั้วไฟฟ้าที่ใช้สำหรับ เทคนิคนี้จะแตกต่างจากเทคนิคโพเทนชิโอสแตท คือ มีขั้วไฟฟ้าช่วย (auxiliary electrode) ส่วนมากมักเป็นขั้วไฟฟ้าช่วยแพลตินัม (platinum wire auxiliary electrode) นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้าใช้งานสำหรับเทคนิคนี้มักเป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาค (microelectrode) ทั้งนี้เพื่อให้เกิดโพลาไรเซชันที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยข้อมูลของการวิเคราะห์ได้จากการวัดกระแส ณ ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ ที่ให้กับวงจร
3. อิเล็กโทรกราวิเมตรี (electrogravimetry) จัดเป็นเทคนิคการวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าวิธีหนึ่งโดยให้ศักย์ไฟฟ้าที่ผ่านเข้าไปในเซลล์มีค่าเท่ากับค่าศักย์การแตกตัวของสารที่ต้องการวิเคราะห์ในที่สุดก็จะทำให้เกิดการแยกสลายสารตัวอย่างด้วยไฟฟ้า ในการวิเคราะห์จำเป็นต้องมีการกวนสารละลายตลอดเวลา เพื่อช่วยเร่งและพาไอออนของสารตัวอย่างเข้าไปอยู่ใกล้ๆ กับผิวของขั้วไฟฟ้าและเกิดปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า ผลที่ได้จากปฏิกิริยานั้นจะทำให้เกิดของแข็งของสารตัวอย่างเกาะอยู่บนขั้วไฟฟ้าที่เรียกว่า ขั้วไฟฟ้าใช้งาน และเมื่อสารตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์แล้ว น้ำหนักของของแข็งที่เพิ่มขึ้นบนขั้วไฟฟ้า ก็จะถูกนำไปคำนวณหาปริมาณของสารตัวอย่างที่อยู่ในสารละลาย ดังนั้นเทคนิคนี้จึงเกี่ยวข้องกับการคำนวณน้ำหนักของสารตัวอย่างจากผลต่างของน้ำหนักขั้วไฟฟ้าก่อนและหลังการวิเคราะห์
4. คูลอมบ์เมตรี (coulombmetry) เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการวัดปริมาณประจุไฟฟ้า ที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของสารตัวอย่าง การ

วิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของประจุไฟฟ้าที่ใช้กับจำนวนกรัมสมมูลของสารตัวอย่างตามกฎของฟาราเดย์ ดังนั้นปริมาณของสารตัวอย่างจึงสัมพันธ์กับปริมาณประจุไฟฟ้าทั้งหมดที่ให้กับเซลล์

2.3.3 โวลแทมเมตรี (voltammetry) [30]

โวลแทมเมตรี เป็นชื่อรวมของกลุ่มวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่ข้อมูลวิเคราะห์ได้จากการวัดกระแส ณ ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ ที่ให้กับวงจร ภายใต้สภาวะการทดลองที่เกิดโพลาริเซชันที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าใช้งานมีขนาดเล็กมีพื้นที่ผิวน้อยมากเพียงไม่กี่ตารางมิลลิเมตร ดังนั้นขั้วไฟฟ้าใช้งานในเทคนิคโวลแทมเมตรีจึงเรียกเป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาค (microelectrode)

2.3.3.1 ความเป็นมาของกลุ่มวิธีการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี

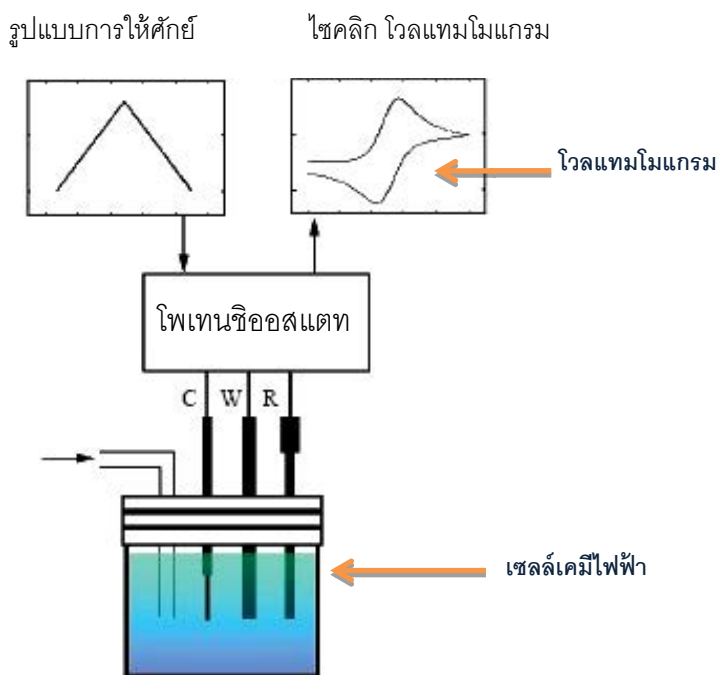
ในบันทึกทางเคมีวิเคราะห์ โพลาริกราฟี (polarography) เป็นวิธีการวิเคราะห์วิธีแรกในกลุ่มโวลแทมเมตรี โดยนักเคมีชาวเชโกสโลวาเกีย ชื่อ Jaroslav Heyrovsky เป็นผู้คิดค้นพัฒนาขึ้นในปี ค.ศ. 1920 Heyrovsky ได้บันทึกผลของกระแสเมื่อมีการให้พลังงานศักย์ไปในสารละลายตัวอย่างโดยใช้หยดปรอทเป็นขั้วไฟฟ้างาน ขั้วไฟฟ้าหยดปรอท (dropping mercury electrode, DME) จึงถูกกำหนดให้เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานสำหรับวิธีการวิเคราะห์โพลาริกราฟี

การดัดแปลงเทคนิควิธีการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี เริ่มขึ้นราวกลางปี ค.ศ.1960 โดยพัฒนาวิธีการบันทึกศักย์และกระแสที่ต่างไปจากแบบเดิม ทั้งนี้ยังมีการพัฒนาด้านอุปกรณ์ในการวิเคราะห์เกิดขึ้นด้วย ทำให้เกิดเทคนิควิธีการวิเคราะห์ในกลุ่มโวลแทมเมตรีขึ้นอีกหลายวิธี อุปกรณ์วิเคราะห์ที่ทันสมัยรวมเข้ากับเทคนิควิธีการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นมาใหม่ เน้นในด้านความจำเพาะเจาะจง และความสามารถในการตรวจสอบสารในปริมาณต่ำๆ ทำให้กลุ่มวิธีการวิเคราะห์ของเทคนิคโวลแทมเมตรีกลายเป็นจุดสนใจที่กลับมาเป็นที่นิยมอีกจนถึงปัจจุบัน

2.3.3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือในการทำโวลแทมเมตรี

ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรีนั้น ประกอบด้วยส่วนสำคัญ 2 ส่วน คือ ส่วนของเซลล์เคมีไฟฟ้า และส่วนของเครื่องมือในการควบคุมสัญญาณไฟฟ้า เซลล์เคมีไฟฟ้าในการทำโวลแทมเมตรี มักเรียกเป็นเซลล์โวลแทมเมตรี สำหรับเครื่องมือในการควบคุม

สัญญาณไฟฟ้า มักประกอบด้วยอุปกรณ์ในการควบคุมศักย์ที่ให้แก่วัสดุไฟฟ้า เรียกว่าโพเทนชิโอสแตท (potentiostat) และอุปกรณ์ในการอ่านค่ากระแสของวงจร อาจเรียกส่วนของการควบคุมสัญญาณไฟฟ้านี้ว่าโวลแทมเมตริกอะนาไลเซอร์ (voltammetric analyzer) และยังประกอบด้วยอุปกรณ์บันทึกแปลงผลข้อมูลด้วย



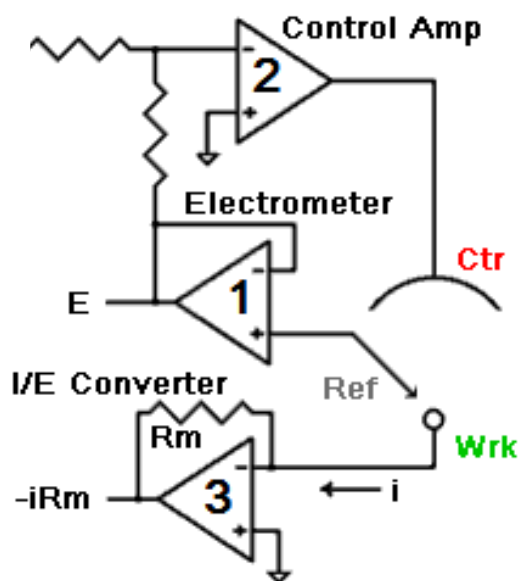
รูปที่ 2.3 แสดงอุปกรณ์และเครื่องมือในการทำโวลแทมเมตรี [31]

2.3.3.2.1 โวลแทมเมตริกอะนาไลเซอร์ [30]

โวลแทมเมตริกอะนาไลเซอร์ เป็นส่วนหนึ่งของเครื่องมือการวิเคราะห์ทางโวลแทมเมตรีที่ต่อเข้ากับเซลล์โวลแทมเมตรี ทำหน้าที่หน้าที่ให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์ และอ่านค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากเซลล์ โวลแทมเมตริกอะนาไลเซอร์มีการนำเอาโอเพอร์เรชันแนลแอมป์ไฟเออร์ (Op amp) มาใช้ในการควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าเช่นเดียวกับเช่นเดียวกับในกับเครื่องโพเทนชิโอสแตท เพียงแต่ในวงจรการทำโวลแทมเมตรีต้องใช้ Op amp ถึง 3 วงจรต่อเชื่อมกัน และใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว ดังรูปที่ 2.4

การทำงานของผังวงจร Op amp อธิบายได้ดังนี้ เมื่อมีการให้พลังงานไฟฟ้าในรูปของศักย์แก่วงจร ศักย์ถูกส่งไปยัง Op amp (1) ซึ่งควบคุมศักย์ของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Ref) มิให้เกิดการไหลของกระแสผ่านส่วนนี้ ผลลัพธ์คือ Op amp(1) ถูกส่งไปยัง Op amp(2) เพื่อให้ครบวงจรไฟฟ้า โดยที่ Op amp(2) มีกระแสไหลระหว่างขั้วไฟฟ้าช่วย (Ctr) กับ

ขั้วไฟฟ้าใช้งานคุณภาพ (Wrk) ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารที่ต้องการวิเคราะห์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ขณะเดียวกันส่วนของ Op amp (2) ก็ช่วยรักษาระดับความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิงกับขั้วไฟฟ้าใช้งาน กระแสที่เกิดขึ้นจากการดำเนินไปของปฏิกิริยาของสารที่ต้องการวิเคราะห์ถูกส่งไปยัง Op amp (3) ซึ่งต่อกับเครื่องบันทึกผลในการบันทึก หรือสร้างกราฟของค่าศักย์ที่ให้กับวงจรกับกระแสที่เปลี่ยนแปลงไป



รูปที่ 2.4 ผังแสดงวงจรโวลแทมเมตริกอะนาไลเซอร์ 1,2 และ 3 แทน Op-amp [30]

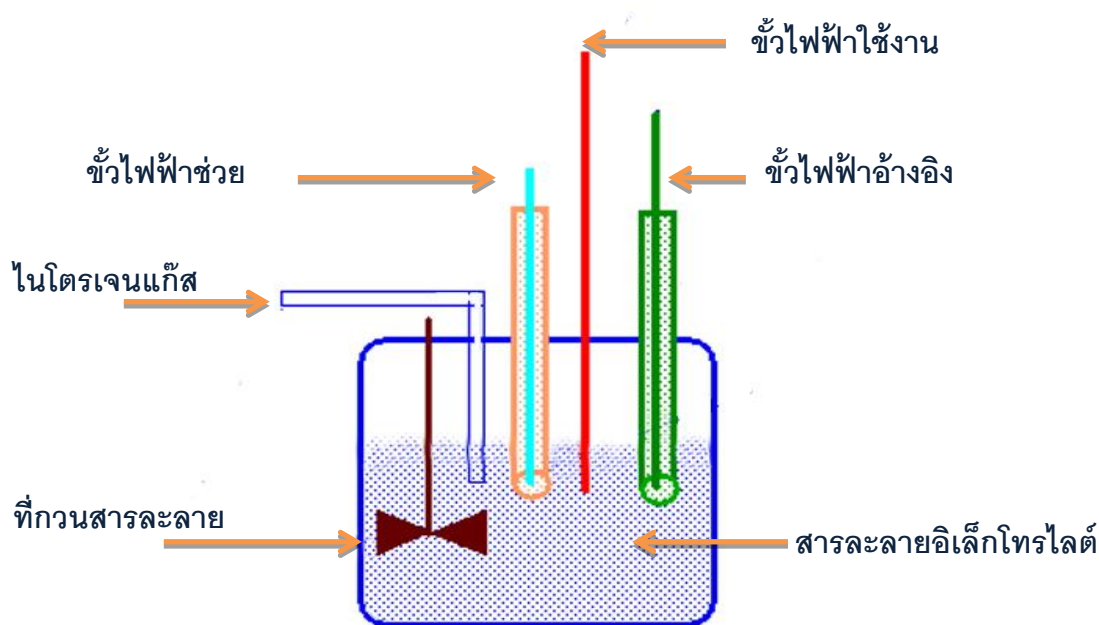
2.3.3.2.2 เซลล์สำหรับเทคนิคโวลแทมเมตรี

เซลล์เคมีไฟฟ้าสำหรับเทคนิคโวลแทมเมตรีประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า ซึ่งทำหน้าที่เชื่อมต่อระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกลือหนืดและอุปกรณ์ตรวจวัดสัญญาณไฟฟ้า โดยทั่วไปเซลล์เคมีไฟฟ้าจำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าแอโนด และขั้วไฟฟ้าแคโทด ขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะมีหน้าที่แตกต่างกันคือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) จะมีสมบัติเฉพาะตัวคือ มีค่าศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอน ไม่แปรผันตามการเปลี่ยนแปลง ของกระแสไฟฟ้าในวงจร ไม่ขึ้นกับส่วนประกอบของสารตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต้องมีส่วนประกอบคงตัวไม่เปลี่ยนแปลงง่ายและไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ การเปลี่ยนแปลงใดๆ ในสารละลายอันเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างจะไม่มีผลต่อศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง สำหรับอีกขั้วไฟฟ้าหนึ่ง เรียกว่า ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working

electrode) ลักษณะเฉพาะของขั้วไฟฟ้าใช้งานคือ ต้องสามารถตอบสนองอย่างรวดเร็วและสม่ำเสมอต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนหรือกลุ่มไอออนของสารที่วิเคราะห์

สำหรับการวิเคราะห์ในเทคนิคโวลแทมเมตรีจำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าต่อเข้ากับวงจร 3 ขั้ว โดยเรียกขั้วไฟฟ้าที่เพิ่มมานี้ว่า ขั้วไฟฟ้าช่วย (auxiliary electrode) หรือขั้วไฟฟ้าวร่วม (counter electrode) ขั้วไฟฟ้าช่วยนี้มีหน้าที่ช่วยในการส่งผ่านอิเล็กตรอนหรือกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใช้งานโดยไม่ต้องผ่านขั้วไฟฟ้าอ้างอิงของวงจร เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่ ขั้วไฟฟ้าช่วยมักจะมีพื้นผิวมาก ๆ เพื่อให้นำไฟฟ้าได้ดี

ขั้วไฟฟ้าทั้งสามคือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าใช้งาน และขั้วไฟฟ้าช่วย ดังแสดงในรูปที่ 2.5 แต่ละขั้วไฟฟ้าจะทำหน้าที่ในเซลล์ไฟฟ้าเคมีต่างกัน ดังนั้นส่วนประกอบที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าจึงไม่เหมือนกัน ซึ่งขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งาน



รูปที่ 2.5 แสดงส่วนประกอบของเซลล์ไฟฟ้าเคมี [32]

2.3.3.2.3 ขั้วไฟฟ้า (Electrode)

ขั้วไฟฟ้าเป็นองค์ประกอบหนึ่งในเครื่องเซลล์เคมีไฟฟ้า ทำหน้าที่ต่อเชื่อมระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกือบหนุนและอุปกรณ์วัดสัญญาณไฟฟ้า โดยทั่วไปวงจรจำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าแอโนดกับขั้วไฟฟ้าแคโทด หรือขั้วไฟฟ้าอ้างอิงกับขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยที่ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต้องมีสมบัติเฉพาะตัวคือ มีค่าไฟฟ้าที่แน่นอนไม่แปร

ผันตามการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในวงจร ไม่ขึ้นกับส่วนประกอบของสารตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต้องมีส่วนประกอบคงตัวไม่เปลี่ยนแปลงง่ายเมื่อเก็บไว้และไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ การเปลี่ยนแปลงใดๆ ในสารละลายอันเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างจะไม่มีผลต่อศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง อีกขั้วไฟฟ้าหนึ่งเรียกว่าขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) หรือขั้วไฟฟ้าชี้บอก (indicating electrode) ลักษณะเฉพาะของขั้วไฟฟ้าใช้งาน คือ ต้องสามารถตอบสนองอย่างรวดเร็วและสม่ำเสมอต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนหรือกลุ่มไอออนของสารที่วิเคราะห์

ในกรณีของเซลล์อิเล็กโทรไลต์ต้องมีขั้วไฟฟ้าต่อเข้ากับวงจร 3 ขั้วเช่น ในเทคนิควิเคราะห์โวลแทมเมตรี เรียกขั้วไฟฟ้าที่เพิ่มมานี้มีหน้าที่ช่วยให้ระบบครบวงจรไฟฟ้า โดยการส่งผ่านอิเล็กตรอนหรือกระแสไฟฟ้าใช้งานโดยไม่ต้องผ่านขั้วไฟฟ้าช่วยไม่มีส่วนเกี่ยวข้องหรือไม่มี การเปลี่ยนแปลงใดๆ เกิดขึ้นในขณะที่เกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างระหว่างขั้วไฟฟ้าช่วยจึงมักมีพื้นผิวมาก ๆ เพื่อให้รับไฟฟ้าได้ดี

ขั้วไฟฟ้าทั้งสามคือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าช่วยทำหน้าที่ในวงจรเซลล์เคมีไฟฟ้าต่างกันทั้งนี้ เพราะส่วนประกอบที่ใช้ในการทำขั้วไฟฟ้าไม่เหมือนกัน ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการทำงาน

ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) [33] ในกลุ่มวิเคราะห์โวลแทมเมตรีนั้น ขั้วไฟฟ้าใช้งานมีหน้าที่ติดตามกระแสไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงภายในเซลล์เคมีไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าใช้งานส่วนใหญ่มักเป็นพวกโลหะเฉื่อย เช่น แพลตินัม ทอง ไพลโรไลต์กราไฟต์- คาร์บอนไมโครไฟเบอร์ หรือกลาสคาร์บอน และปรอท รูปแบบของขั้วไฟฟ้าใช้งานมีหลากหลายและแตกต่างกันไปตามการใช้งานวิเคราะห์ทั่วไป หรือนำไปประยุกต์กับการวิเคราะห์อื่นๆ เช่น ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่อัดประกอบเป็นส่วนๆ เรียกดิสก์อิเล็กโทรด (disk electrode) โดยแผ่นที่ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้านี้ ถูกฝังอยู่ในแท่งวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้า เช่น เทพลอน และมีลวดตะกั่วเป็นตัวนำไฟฟ้าเสียบติดไว้เพื่อต่อกับวงจรของเซลล์เคมีไฟฟ้า ปรอทสามารถนำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นได้ โดยการทำเป็นแผ่นฟิล์มเคลือบบนแผ่นโลหะ

การเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าใช้งานในกลุ่มการวิเคราะห์โวลแทมเมตรีมักนิยมใช้ ทอง (gold) แพลตินัม (Pt) หรือคาร์บอน (C) หรือปรอท (Hg) ทำการต่อขั้วไฟฟ้าใช้งานเข้ากับวงจรเซลล์เคมีไฟฟ้า จะให้ช่วงศักย์ที่สัมพันธ์กับกระแสไม่เหมือนกัน ดังนั้นในการวิเคราะห์สารตัวอย่างจึงต้องเลือกขั้วไฟฟ้าใช้งานให้เหมาะสม โดยสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ต้อง

สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ในช่วงศักย์ของขั้วไฟฟ้าใช้งานที่เลือกใช้นั้น จึงจะสามารถวิเคราะห์สารนั้นได้

ขั้วไฟฟ้าที่นิยมใช้คือ ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว (hanging mercury drop electrode, HMDE) ดังรูปที่ 2.6 โดยปรอทจะถูกเก็บในกระเปาะเล็กๆ ที่อยู่ระหว่างหัวปรับกับหลอดรูเล็ก ปรอทจะหยดออกจากหลอดรูเล็กจากการควบคุมโดยหมุนหัวปรับซึ่งมีสเกลบอก เพื่อกำหนดขนาดหยดปรอทตามต้องการ ซึ่งหยดปรอทจะคาติคกับหลอดรูเล็กนั้น



รูปที่ 2.6 ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว [34]

ขั้วไฟฟ้าหยดปรอท (dropping mercury electrode, DME) เป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาคชนิดแรกที่ใช้ในเทคนิคโวลแทมเมตรี ซึ่งการควบคุมขนาดของหยดปรอทและอัตราการเร็วของการหยดทำได้โดย การปรับระยะห่างระหว่างอ่างเก็บปรอทกับปลายหลอดรูเล็กซึ่งมีท่อให้ปรอทไหลมาจากอ่างเก็บ ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทนี้จะปล่อยหยดปรอทที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางระหว่าง 0.5 ถึง 1 มิลลิเมตร ทุก 2 ถึง 6 วินาที หรือประมาณ 10 ถึง 30 หยดต่อนาที ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทนี้ไม่ต้องอาศัยอุปกรณ์ช่วยในการควบคุมหยดปรอทเหมือนขั้วไฟฟ้าปรอทแบบแขวนตัวที่กล่าวแล้ว

ข้อดี ของขั้วไฟฟ้าหยดปรอท มีดังนี้

- การที่ปรอทมีศักย์ไฟฟ้าเกินตัว (overvoltage) ของการเกิดรีดักชันของไฮโดรเจนไอออนค่อนข้างสูง ทำให้สามารถวิเคราะห์สารต่าง ๆ ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานต่างจากศักย์ไฟฟ้าของไฮโดรเจนได้ โดยไม่ถูกรบกวนด้วยการเกิดแก๊สไฮโดรเจน เช่น

โลหะสังกะสี โลหะแคดเมียม เป็นต้น นอกจากนี้ขีดจำกัดศักย์ไฟฟ้าด้านลบของปรอทยังเพิ่มมากขึ้นได้อีก ตามสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกือบหนุ่นที่ใช้ ยิ่งทำให้การวิเคราะห์สาร ต่าง ๆ ได้ทั้งโลหะ สารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์ เป็นไปได้กว้างมากขึ้น

- การใช้แต่ละหยดของปรอททำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า ทำให้ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าใหม่อยู่ตลอดเวลา และมีผิวหน้าที่เรียบสะอาดทำให้ปราศจากการรบกวน ไม่ต้องระวังเกิดการสะสมหรือเกาะติดของสารบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า นอกจากนี้แต่ละหยดปรอทที่เกิดขึ้นใหม่ส่งผลทำให้เกิดกระแสโดยไม่มีผลจากหยดเดิม

- หยดปรอทแต่ละหยดมีขนาดเล็ก ทำให้สามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างปริมาณน้อยได้

ข้อจำกัด ของขั้วไฟฟ้าหยดปรอท มีดังนี้

ปรอทเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายที่ศักย์ไฟฟ้ามากกว่า +0.4 โวลต์ ทำให้ไม่เหมาะสมสำหรับสารที่เกิดปฏิกิริยาที่ศักย์ไฟฟ้าบวกมากกว่า +0.4 โวลต์ เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลแมล (saturated calomel electrode, SCE) ทำให้ไม่เหมาะแก่การใช้เทคนิคโพลาโรกราฟี ในการวิเคราะห์สารที่ปฏิกิริยาที่ศักย์บวกมากกว่า +0.4 โวลต์ ซึ่งเกินขีดจำกัดศักย์ด้านบวกของขั้วไฟฟ้าหยดปรอท ข้อจำกัดสำคัญของการใช้งานขั้วไฟฟ้าหยดปรอท คือการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในช่วงศักย์ไฟฟ้านลบซึ่งเป็นช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใช้วิเคราะห์สารโดยทั่วไป ออกซิเจนในสารละลายจะกลายเป็นสารรบกวนการวิเคราะห์ เนื่องจากออกซิเจนสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ที่ศักย์ไฟฟ้าเพียง -0.1 โวลต์ (เทียบกับ SCE) เกิดเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งผลลัพธ์ของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ทำให้เกิดกระแสแคโทดิกไม่น้อยกว่า 5 μA ทั้งออกซิเจนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยากับสารอื่น ๆ ในสารตัวอย่างได้ด้วย เช่น การเกิดออกไซด์ของสารบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า เป็นผลทำให้การวิเคราะห์ไม่มีความเที่ยงเท่าที่ควร ดังนั้นในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพลาโรกราฟี หรือโวลแทมเมตรีอื่น ๆ ที่ต้องใช้ขั้วไฟฟ้าหยดปรอท จึงจำเป็นต้องไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายตัวอย่างก่อนเริ่มทำการวิเคราะห์ [35]

เทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรีในปัจจุบัน นับว่าเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการตรวจวิเคราะห์โลหะปริมาณน้อยได้ ขั้วไฟฟ้านิยมใช้กันมาตั้งแต่เดิมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าเคลือบฟิล์มปรอท (mercury film electrode) และขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว เนื่องจากปรอทมีสมบัติที่มีศักย์เกิดตัวของไฮโดรเจนสูงมาก ทำให้ปรอทมีขีดจำกัดศักย์ด้านลบได้ถึง -2.0 โวลต์ อย่างไรก็ตามปรอทมีพิษอันตรายสูง

ผู้ใช้จึงควรหลีกเลี่ยงเพราะอาจได้รับพิษของปรอทได้ ในปัจจุบันจึงมีการคิดค้นขั้วไฟฟ้าทางเลือกที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและให้ผลในการวิเคราะห์ที่ถูกต้องแม่นยำ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าทังสเตนคาร์บอน ขั้วไฟฟ้าดัดแปลงทางเคมี (chemically modified electrode) ขั้วไฟฟ้าฟิล์มโบรอนโดปไดมอนด์ (boron-doped diamond electrode, BDD) ขั้วไฟฟ้าทอง (gold electrode) และขั้วไฟฟ้าบิสมัท (bismuth electrode) เป็นต้น เพื่อนำมาใช้แทนขั้วไฟฟ้าปรอท ในเทคนิควิเคราะห์แบบสทริปปิง ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมที่ใช้ทดแทนขั้วไฟฟ้าปรอท ดังรูปที่ 2.7



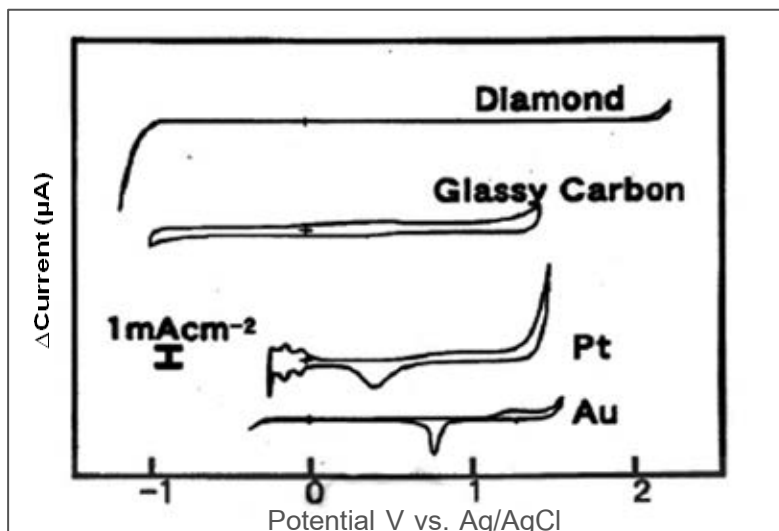
รูปที่ 2.7 ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าที่ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้แทนขั้วไฟฟ้าปรอท (ขั้วไฟฟ้าทอง, ขั้วไฟฟ้าทังสเตนคาร์บอน และขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์)

2.3.3.2.4 สารละลายอิเล็กโทรไลต์เกือหนุน (supporting electrolyte)

[35]

ในกระบวนการทำโวลแทมเมตรีจำเป็นต้องควบคุมสถานะของสารละลายให้เกิดกระแสจากการแพร่เพียงอย่างเดียว ซึ่งสามารถทำได้โดยเติมอิเล็กโทรไลต์เกือหนุนให้มีความเข้มข้นสูงๆ เพราะ อิเล็กโทรไลต์เกือหนุนสามารถทำให้แรงที่เกิดจากการ ดึงดูดกัน และผลักดันระหว่างขั้วกับไอออนในสารละลายลดลง ทำให้ไม่เกิดกระแสไมเกรชัน ได้นั้นความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์เกือหนุนควรสูงกว่า ความเข้มข้นของไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ 50 ถึง 100 เท่า ทั้งนี้สารละลายอิเล็กโทรไลต์เกือหนุนนี้ทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการ ทำให้ไอออนของสารตัวอย่างมีการเคลื่อนที่ในสารละลายแบบการแพร่ ไม่ใช่แบบไมเกรชัน โดยต้องไม่มี

ผลต่อการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างและขั้วไฟฟ้า และยังช่วยลดผลของความต้านทานของสารละลายด้วย



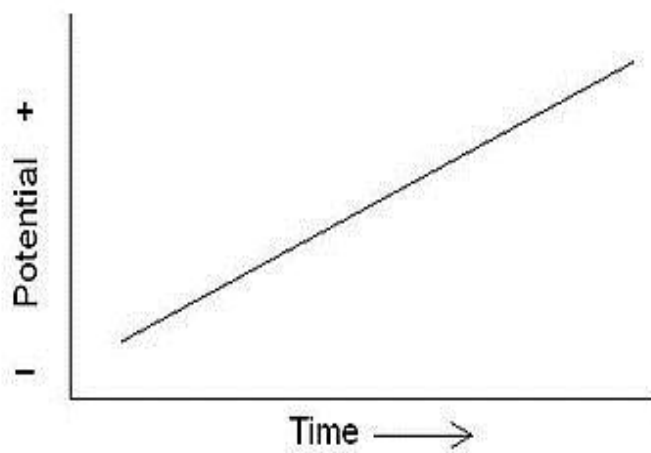
รูปที่ 2.8 ช่วงศักย์ไฟฟ้าการใช้งาน (Potential window) ของขั้วไฟฟ้าต่างๆ [36]

2.3.3.3 เทคนิควิธีวิเคราะห์ในกลุ่มโวลแทมเมตรี

ดังได้กล่าวมาแล้วว่า ข้อมูลของการวิเคราะห์ทางโวลแทมเมตรีได้จากความสัมพันธ์ของการเกิดกระแสกับการให้พลังงานศักย์แก่วงจร ดังนั้น ถ้ากำหนดว่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับวงจรในช่วงระยะเวลาหนึ่งเป็นเสมือนสัญญาณกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเคมีและเกิดการไหลของกระแสไฟฟ้า ดังนั้นสัญญาณกระตุ้นที่มีลักษณะแตกต่างกันไป ก็จะทำให้เกิดการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าที่ต่างกัน จึงเกิดเป็นเทคนิควิธีการวิเคราะห์แบบต่าง ๆ รูปแบบของสัญญาณกระตุ้นที่ใช้ในเทคนิคโวลแทมเมตรีแบ่งได้เป็น 3 รูปแบบ ดังนี้

2.3.3.3.1 ลิเนียร์สแกนโวลแทมเมตรี (linear-scan voltammetry)

ลิเนียร์สแกนโวลแทมเมตรีเป็นการกระตุ้นสัญญาณแบบดั้งเดิม ซึ่งพลังงานในรูปศักย์ไฟฟ้าถูกให้แก่วงจรในอัตราความเร็วคงที่ คือศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรงตามเวลา ดังแสดงในรูปที่ 2.9



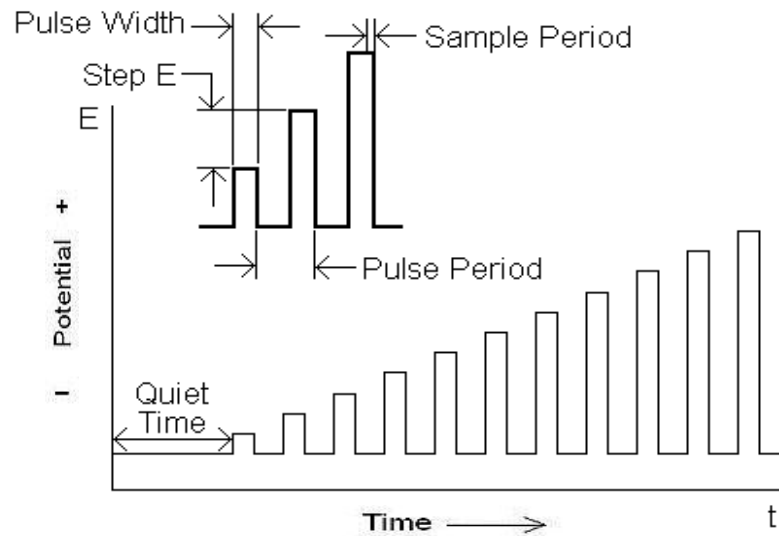
รูปที่ 2.9 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบลิเนียร์สแกนโวลแทมเมตรี [37]

2.3.3.3.2 พัลส์โวลแทมเมตรี (pulse voltammetry)

พัลส์โวลแทมเมตรีเป็นวิธีการในกลุ่มเทคนิควิเคราะห์โวลแทมเม-
 ตรี ที่ถูกพัฒนาขึ้นในช่วงปี ค.ศ. 1960 โดยปรับปรุงด้านสัญญาณกระตุ้น จากเดิมเป็นลิเนียร์สแกน
 ในเทคนิคโพลารोगราฟี ซึ่งประสบปัญหาเพราะใช้เวลาในการวิเคราะห์ค่อนข้างนาน พัลส์
 โวลแทมเมตรีเป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นช่วงสั้นๆ (พัลส์) การให้ศักย์กับวงจรกับขั้วไฟฟ้า สามารถทำ
 ได้ 3 ลักษณะ ดังนี้

- พัลส์ปกติ (normal pulse)

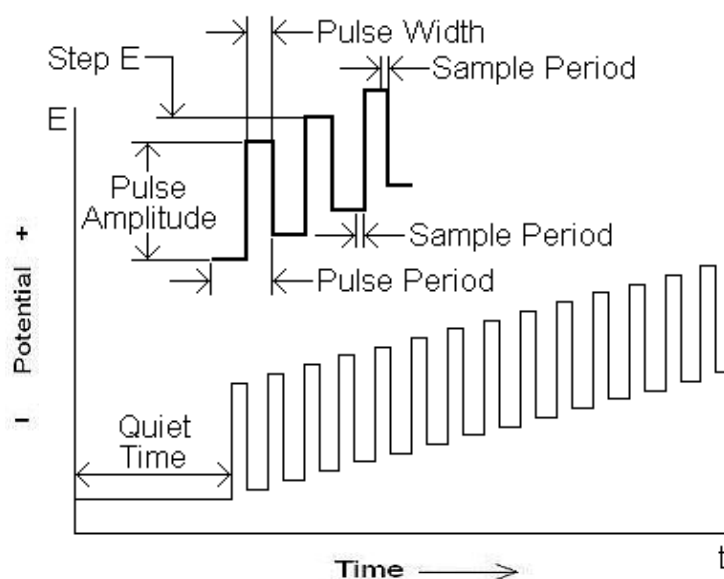
สัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์ปกติ เป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วงเวลา
 สั้นๆ โดยขนาดศักย์ไฟฟ้าที่ให้มีขนาดเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงเทียบกับเวลา และวัดค่ากระแสของทุก
 ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ให้งดรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์ปกติ [38]

- ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (differential pulse)

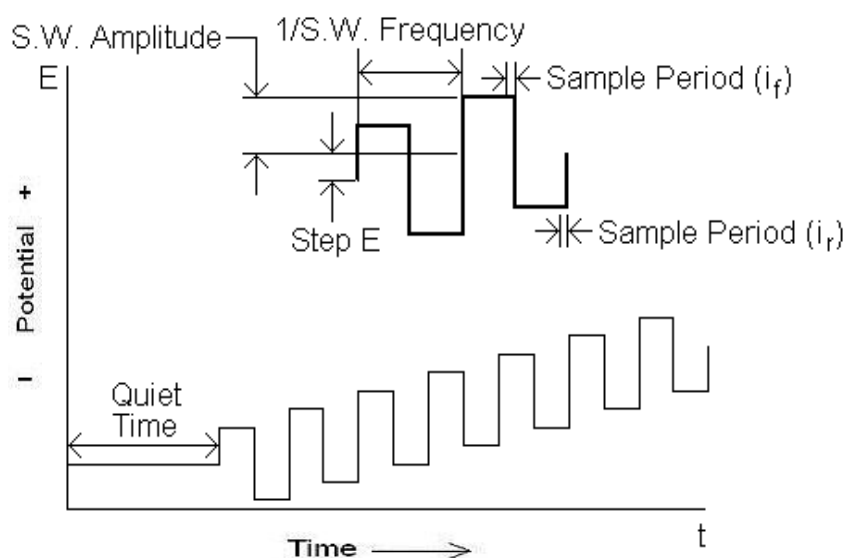
สัญญาณกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์เป็นการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าคงที่ในลักษณะพัลส์ให้กับขั้วไฟฟ้าที่รับศักย์ไฟฟ้าปกติในแบบลิเนียร์สแกน โดยฐานของแต่ละพัลส์เป็นเส้นศักย์ไฟฟ้าปกติของวงจรซึ่งค่อย ๆ เพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรง ส่วนของศักย์ที่สูงพื้นฐานคือพัลส์ กระแสไฟฟ้าจะถูกวัด 2 ครั้ง โดยวัดครั้งแรก (i_1) ก่อนการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าแต่ละพัลส์ และวัดครั้งที่สอง (i_2) ก่อนสิ้นสุดแต่ละพัลส์ ดังรูปที่ 2.11 ค่าผลต่างของกระแสที่วัดได้ ($\Delta i = i_2 - i_1$) ถูกบันทึกตามการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าของวงจร



รูปที่ 2.11 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ [39]

- สแควร์เวฟ (square wave)

สแควร์เวฟ เป็นสัญญาณกระตุ้นที่ให้กับวงจรแบบพัลส์ช่วงสั้น ๆ ที่แตกต่างไปจากพัลส์ปกติหรือดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ ศักย์ไฟฟ้ารูปสแควร์เวฟนี้ซ้อนอยู่บนศักย์ไฟฟ้าขั้นบันไดทำให้ผลลัพธ์ของพัลส์เป็นสแควร์เวฟที่ขึ้นขึ้นตามแต่ละขั้นของบันไดศักย์ไฟฟ้านั้น กระแสถูกวัดค่า 2 ครั้งต่อ 1 สแควร์เวฟ คือ ที่จุดสิ้นสุดของเวฟพัลส์ และที่จุดก่อนเกิดเวฟพัลส์ใหม่ ดังรูปที่ 2.12 ผลต่างของกระแสจะถูกบันทึกพร้อมกับศักย์ไฟฟ้าเฉลี่ยที่ให้กับแต่ละพัลส์ที่วัดค่า



รูปที่ 2.12 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟ [40]

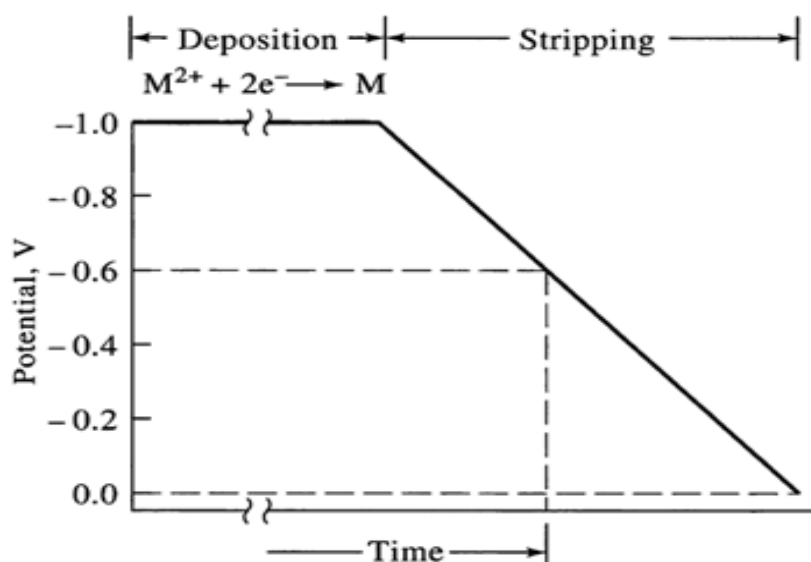
2.3.3.3.3 สหรีปึงโวลแทมเมตรี (stripping voltammetry)

สหรีปึงโวลแทมเมตรีเป็นเทคนิควิเคราะห์ที่มีขีดความสามารถในการวิเคราะห์สารในปริมาณต่ำมากที่สุดในกลุ่มการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี สามารถวิเคราะห์สารในปริมาณน้อยมาก ทั้งนี้ในการวิเคราะห์จะเพิ่มขึ้นขั้นตอนของการทำให้สารตัวอย่างมีความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้น ก่อนวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น โพลารोगราฟิหรือพัลส์โวลแทมเมตรี

สัญญาณกระตุ้นในการทำสหรีปึง สัญญาณกระตุ้น มีลักษณะเป็น 2 แบบต่อกัน ดังรูปที่ 2.13 ช่วงแรกเป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าแก่วงจรในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใกล้เคียงกับค่าศักย์มาตรฐานของการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างเพื่อให้ถึงจุดศักย์ไฟฟ้าแตกตัว และเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสของสารตัวอย่าง ในขณะที่สารละลายตัวอย่างถูกรบกวนตลอดเวลาเกิดการเกาะตัวของสารตัวอย่างบนขั้วไฟฟ้าใช้งาน เรียกขั้นตอนนี้ว่าขั้นตอนการเกาะติดสาร (deposition step) สารตัวอย่างที่แยกตัวจากสารละลายไปเกาะติดกับขั้วไฟฟ้านับเป็นการเพิ่ม

ความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้านั้นเอง ช่วงสัญญาณต่อจากสัญญาณกระตุ้นในช่วงแรก เป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าแก่วงจรเพื่อให้เกิดการละลายของสารตัวอย่างที่เกาะติดบนผิวของขั้วไฟฟ้า เรียกว่าขั้นตอนนี้ว่าขั้นตอน stripping (stripping step) ของสารตัวอย่างที่เกาะติดบนผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งานนั้น เรียกว่าขั้นตอนของการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี โดยสามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิควิธีโวลแทมเมตรีต่าง ๆ ที่กล่าวไปแล้ว ในรูปที่ 2.13 สัญญาณกระตุ้นช่วงหลังเป็นลิเนียร์สแกน ทั้งนี้สัญญาณกระตุ้นในช่วงนี้อาจเป็นลักษณะพัลส์ในการวิเคราะห์แบบพัลส์โวลแทมเมตรีก็ได้

ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เป็นไอออนบวกจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันเกาะติดที่ขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าทำหน้าที่เป็นแคโทดในช่วงแรก และเป็นแอโนดในขั้นตอนการเกิด stripping ดังนั้นจึงเรียกรูปนี้ว่า เทคนิคแอโนดิก stripping โวลแทมเมตรี ในทางกลับกันถ้าสารตัวอย่างเป็นไอออนลบในสารละลาย จะเรียกรูปวิเคราะห์ว่า เทคนิคแคโทดิก stripping โวลแทมเมตรี



รูปที่ 2.13 รูปแบบสัญญาณที่ใช้ในวิธี stripping โวลแทมเมตรี [41]

ขั้นตอนการเกาะติดสาร เป็นขั้นตอนที่ทำให้ไอออนของสารตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาและเกาะติดที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ไม่จำเป็นต้องให้เกิดการเกาะติดของสารตัวอย่างทั้งหมดในสารละลาย ปริมาณการเกาะติดขึ้นกับการควบคุมปัจจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง โดยต้องควบคุมปริมาตรและขนาดของขั้วไฟฟ้า อัตราเร็วของการคนสารละลาย ความลึกของขั้วไฟฟ้าที่จุ่มอยู่ในสารละลาย และระยะห่างระหว่างแท่งแม่เหล็กสำหรับคนสารละลายและขั้วไฟฟ้า เพื่อ

เป็นการควบคุมระยะเวลาหรือความหนาของชั้นที่เกิดการแพร่ กับชั้นที่เกิดการคน ตลอดจนการควบคุมขนาดศักย์ไฟฟ้าและเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า

ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ใช้ในวิธีสทริปปิงอาจเป็น พรอท แพลทินัม ทองหรือบิสมาท์ ที่มีรูปร่างต่างๆ กัน ขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี เป็นขั้นตอนที่ทำให้ไอออนของสารตัวอย่างที่เกาะติดบนขั้วไฟฟ้า ถูกตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี แบบต่าง ๆ ทั้งแบบสัญญาณกระตุ้นเป็นลิเนียร์สแกน หรือเป็นพัลส์ประเภทต่าง ๆ ซึ่งทำให้ขีดความสามารถของเทคนิค โวลแทมเมตรีที่ใช้วิเคราะห์สารตัวอย่างมีมากขึ้น

2.4 ระบบไหล (flow system)

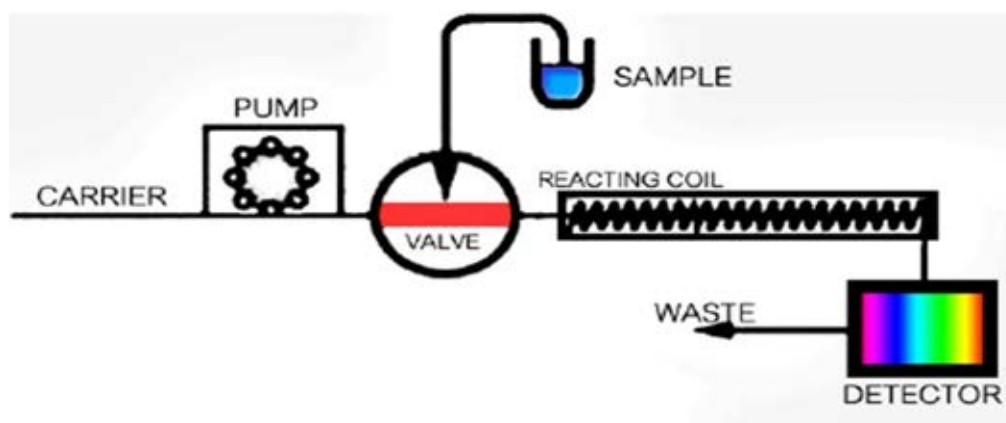
2.4.1 โพลว์อินเจกชันอะนาลิซิส (flow injection analysis, FIA) [42]

การพัฒนาระบบการวิเคราะห์แบบโพลว์อินเจกชันนั้น เริ่มต้นจากการฉีดสารตัวอย่างเข้าไปในกระแสไหลของเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography) โดยนักวิทยาศาสตร์รางวัลโนเบล James และ Martin และจึงพัฒนามาเป็นการวิเคราะห์แบบการไหลที่มีฟองอากาศคั่น ซึ่งเป็นการประยุกต์จากวิธีการวิเคราะห์แบบกะ โดยฟองอากาศที่คั่นนั้นเปรียบได้กับผนังปีกเกอร์ ดังนั้นจึงเปรียบเสมือนมีปีกเกอร์หลายๆใบที่บรรจุสารต่างๆ อยู่ในท่อ ปฏิกิริยาเคมีต่างๆ จะต้องเกิดได้อย่างสมบูรณ์ในปีกเกอร์แล้วจึงทำการตรวจวัด เมื่อทำการแยกฟองอากาศออกจึงกลายเป็นระบบวิเคราะห์แบบโพลว์อินเจกชัน การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพลว์อินเจกชันนั้น ได้เริ่มต้นในปี ค.ศ. 1974 โดย Ruzicka และ Hansen ซึ่งเป็นผู้ให้ชื่อเทคนิคนี้ว่า โพลว์อินเจกชันอะนาลิซิส (flow injection analysis, FIA) ทั้งนี้ Ruzicka ซึ่งเป็นนักวิทยาศาสตร์ชาวเดนมาร์ก มีความเห็นว่าเทคนิคโพลว์อินเจกชันนั้นมีความคล้ายคลึงกับเทคนิค โครมาโทกราฟีของเหลว (Liquid chromatography) มากกว่าแก๊สโครมาโทกราฟี

โพลว์อินเจกชันอะนาลิซิส เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีแบบง่ายๆ ซึ่งอาศัยหลักการฉีดสารละลายตัวอย่างปริมาตรน้อยๆ ในระดับไมโครลิตรเข้าสู่กระแสตัวพาซึ่งอาจเป็นรีเอเจนต์ (สารที่เข้าทำปฏิกิริยา) ตัวทำละลาย หรือสารละลายบัฟเฟอร์ซึ่งไหลอย่างต่อเนื่องภายในระบบท่อ (ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็ก) ด้วยอัตราการไหลที่เหมาะสมและคงที่ การพาสารเหล่านี้เข้าสู่ระบบจะอาศัยปั๊ม (pump) เป็นตัวพา สารตัวอย่างกับรีเอเจนต์จะทำปฏิกิริยาเคมีกันที่ Mixing reactor แล้วไหลเข้าสู่ flow cell ของเครื่องตรวจวัดชนิดใดๆ ซึ่งเป็นเครื่องมือพื้นฐานที่มีอยู่ในห้องปฏิบัติการ เทคนิคนี้เป็นที่นิยมมากในการวิเคราะห์ในสาขาวิชาต่างๆ เนื่องจากเทคนิคให้ความแม่นยำและให้ความถูกต้องสูง ให้ข้อมูลที่เชื่อถือได้ ประหยัด

ต้นทุน ใช้สารเคมีในปริมาณน้อย สามารถทำให้เป็นวิธีอัตโนมัติได้ง่าย สะดวกในการวิเคราะห์ ตัวอย่างจำนวนมากแบบต่อเนื่อง สามารถปรับปรุงและพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ได้ด้วยตัวเอง โดยสามารถสร้างระบบโฟลว์อินเจกชันอะนาลิซิสได้เอง ด้วยวัสดุที่หาได้ง่ายและราคาถูก

นับตั้งแต่ Ruzicka และ Hansen ได้เสนอเทคนิคโฟลว์อินเจกชัน [43] ก็ได้มีรายงานวิจัยที่ใช้เทคนิคนี้เป็นจำนวนมากในวารสารวิชาการทางเคมีวิเคราะห์ หลังจากนั้น Ruzicka และ Marshall [44] ได้เสนอเทคนิควิเคราะห์โฟลว์อินเจกชันรุ่นที่ 2 และ 3 ซึ่งรู้จักกันในชื่อของเทคนิคซีควนเชียลอินเจกชันอะนาลิซิส (sequential injection analysis, SIA) และ แลปออนวาล์ว (Lab-on-valve, LOV) ในระหว่างนี้งานวิจัยของ Cerda [45] ได้เสนอเทคนิคมัลติไซริงจ์โฟลว์อินเจกชันอะนาลิซิส (multisyringe flow injection analysis) นอกจากนี้นักเคมีจากประเทศทางตะวันออกไกล เช่น ญี่ปุ่นและไทย ก็ได้พัฒนาและนำเสนอเทคนิคอื่นๆ ที่อาศัยการไหล เช่นเดียวกันในปี ค.ศ. 2001 Itabashi ได้เสนอเทคนิคอลอินเจกชันอะนาลิซิส (all injection analysis) และในปี ค.ศ. 2004 Grudpan และคนอื่นๆ จากมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ได้เสนอเทคนิคแลปแอทวาล์ว (Lab-at-valve) ซึ่งเทคนิคดังกล่าวล้วนแต่ใช้อินเจกชันวาล์ว (injection valve) หรือซีเล็กชันวาล์ว (selection valve) เพื่อการนำส่งของเหลวเข้าสู่ระบบวิเคราะห์ ถึงแม้ว่าท่อนของของเหลวเข้าสู่ระบบวิเคราะห์แบบการไหล ด้วยวิธีไฮโดรไดนามิกมีการรายงานมาบ้างแล้วก็ตาม แต่วิธีนี้ก็ไม่ได้ได้รับความนิยมมากนัก แต่กลับนิยมใช้อินเจกชันวาล์วหรือซีเล็กชันวาล์วมากกว่า เนื่องจากการใช้วาล์วมีความแม่นยำมากกว่า



รูปที่ 2.14 ระบบโฟลว์อินเจกชันอะนาลิซิส (flow injection analysis, FIA) [45]

2.4.2 ซีเควินเซียลอินเจกชันอะนาลิซิส (sequential injection analysis, SIA) [46]

เทคนิคซีเควินเซียลอินเจกชันอะนาลิซิส หรือเอสไอเอ เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับ กระแสการไหล (flow-based analysis) [47] โดยเอสไอเอจะมีลักษณะเด่นที่พัฒนาเพิ่มเติมจาก เทคนิคเอฟไอเอ เพื่อปรับปรุงระบบให้ดีขึ้นและสามารถใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น กล่าวคือ เทคนิคซีเควินเซียลอินเจกชันอะนาลิซิสจะเป็นการไหลของกระแสในสองทิศทางที่ไม่ ต่อเนื่องกัน (Bi-direction discontinuous flow) หลักการสำคัญของเทคนิคนี้ คือ มีการแทรกก่อน โชนหรือฉีดสารตัวอย่างหรือสารละลายมาตรฐานลงในท่อเล็กๆ ด้วยอัตราการไหลคงที่และ สม่ำเสมอ แล้วมีการตรวจวัดสัญญาณอย่างต่อเนื่องหลังจุดฉีดสาร โดยระยะเวลาตั้งแต่ฉีดสารจน สารไหลมาถึงจุดตรวจวัดต้องคงที่ทุกครั้งที่ฉีด การใช้เทคนิคเอสไอเอช่วยให้การปฏิบัติงานง่ายขึ้น เพราะทำงานเป็นระบบอัตโนมัติ ควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ในทุกขั้นตอน จึงเหมาะสำหรับการขน ถ่ายตัวอย่างที่ต้องทำหลายขั้นตอน [48] ระบบเอสไอเอ ใช้คอมพิวเตอร์ควบคุมโซลินอยด์ปั๊ม ให้ดูด สารละลายผ่านวาล์ว (selector valve) ตามปริมาตรของสารละลายต่างๆ ที่กำหนดและผลึก สารละลายเข้าสู่ holding coil เพื่อช่วยให้เกิดการผสมกันได้ดี และคอมพิวเตอร์จะควบคุมโซลินอยด์ ปั๊มให้ผลึกสารละลายเข้าสู่ โฟลว์เซลล์ (flow cell) จากนั้นจะวัดค่าการวิเคราะห์ด้วยเครื่องตรวจวัด ต่อไป ค่าที่ต้องควบคุมคือ อัตราเร็วในการเคลื่อนที่และระยะเวลาในการดูดสารละลาย เป็นต้น ข้อดีของเอสไอเอคือมีความแม่นยำ เครื่องมือขนาดเล็ก ทำงานได้สะดวก รวดเร็วและลดค่าใช้จ่าย ประหยัดการใช้สารเคมีไม่ต้องใช้แรงงานในการเตรียมตัวอย่าง เหมาะสมกับการใช้แยกสาร และ การทำให้สารละลายมีความเข้มข้นสูงขึ้น อีกทั้งยังสามารถกำหนดการทำงานของตัวอย่างได้ หลากหลาย

องค์ประกอบพื้นฐานในระบบเอสไอเอประกอบด้วยส่วนประกอบที่สำคัญอย่างน้อย 4 ส่วนด้วยกันคือ

- 1) ระบบในการขับเคลื่อนสารละลาย (propelling system) ทำให้เกิดการไหลของกระแสตัวพาไปยังส่วนต่างๆ ของระบบ ระบบที่ใช้ในการขับเคลื่อนที่ดีจะต้องไม่ทำให้เกิดพัลส์ (pulse-free) และต้องมีความแม่นยำในการไหลโดยขับเคลื่อนให้สารละลายไหลด้วย อัตราเร็วคงที่
- 2) ระบบการฉีด (injection system) เป็นระบบสำหรับนำสารตัวอย่างที่มีปริมาตรต่างๆ เข้าไปในกระแสตัวพา โดยปริมาตรสารตัวอย่างที่นำเข้าไปจะต้องมีความถูกต้อง และแม่นยำสูง

3) ระบบในการขนส่ง (transport system) ทำหน้าที่เชื่อมต่อองค์ประกอบต่างๆ ที่ประกอบขึ้นเป็นระบบเอพไอเอ และทำให้สารตัวอย่างเกิดการกระจาย หรือเกิดการผสมเมื่อเคลื่อนที่ผ่านระบบขนส่งที่เหมาะสม หากในการทดลองที่ขนาดของการกระจายของสารตัวอย่างไม่เหมาะสม และในกรณีที่ต้องทำให้เกิดปฏิกิริยาเกิดได้มากขึ้น หรือระบบที่ต้องการทำให้เกิดการแยกของกระแสแล้วอาจต้องใช้ส่วนประกอบย่อย (accessory) ต่างๆ เช่น ภาชนะผสม (mixing chamber) ไมโครรีแอกเตอร์ และจุดบรรจบของการไหล (merging point) ติดตั้งเข้าไปในระบบ

4) ระบบในการตรวจวัด (detection system) ทำหน้าที่ตรวจวัดคุณสมบัติ เช่น ค่าแอมป์หรือค่าไฟฟ้า ของสารตัวอย่างหรือสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องและให้ข้อมูลคุณสมบัติดังกล่าวทั้งในด้านคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์

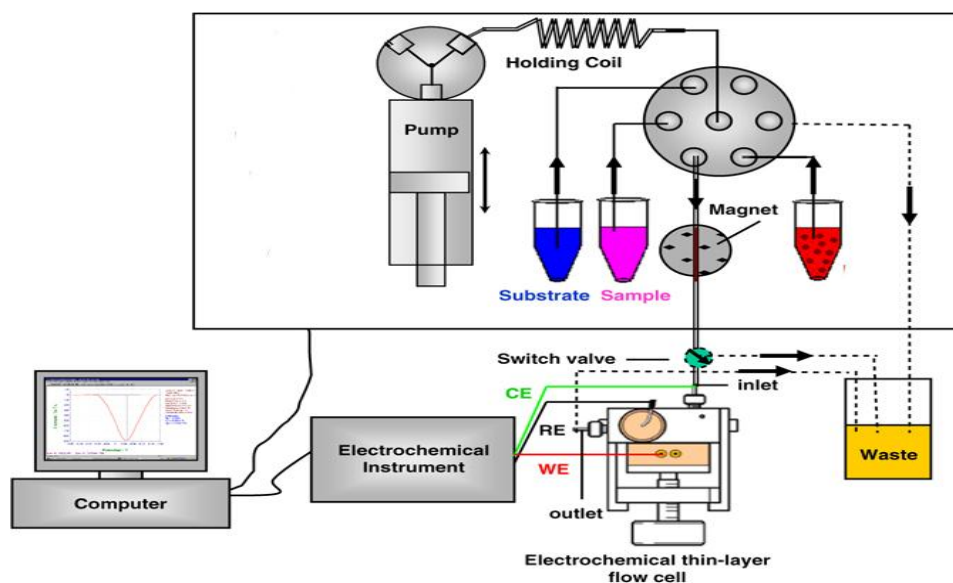
- การกระจายในเทคนิคเอสไอเอ

เมื่อแทรกท่อนโซนของสารตัวอย่างลงในกระแสตัวพาที่มีการไหล ผิวหน้าบริเวณรอยต่อ (interface) ของสารตัวอย่างและตัวพาจะทำให้เกิดการแพร่กระจายบางส่วน (partial spreading) หรือเกิดการเจือจางของโซนสารตัวอย่างขณะที่เคลื่อนที่ผ่านระบบเอสไอเอ ปรัชญาการณีนี้นี้เรียกว่าการกระจายทางกายภาพ (physical dispersion) ของสารตัวอย่าง

ซึ่งการกระจายตัวของสารตัวอย่างเกิดขึ้นไม่เท่ากันตลอดโซนของสารตัวอย่าง โดยในส่วนของหัวและท้ายของท่อนโซนสารตัวอย่างการกระจายเป็นผลมาจากการแพร่ของโมเลกุล และการพาของโมเลกุล ขณะที่ในส่วนกลางของท่อนโซนซึ่งไม่เกิดผิวหน้าบริเวณรอยต่อ ของสารตัวอย่างละตัวพานั้น การกระจายเป็นผลมาจากการพาของโมเลกุลของสารเพียงอย่างเดียว ในกรณีนี้การกระจายสามารถเกิดขึ้นได้มากหรือน้อยพิจารณาจากพารามิเตอร์ต่างๆ ของระบบเอสไอเอ เช่น ปริมาตรสารตัวอย่างที่ใช้ ความเร็วในการไหล ความยาวและขนาดของท่อเครื่องวัด และอุปกรณ์ในการแยกกระแสตัวพา เป็นต้น และอาจพิจารณาได้จากคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของสารละลายที่ไหล เช่น ความหนืด สัมประสิทธิ์การกระจายของโมเลกุล เป็นต้น การเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์เหล่านี้ทำให้การกระจายตัวมีการเปลี่ยนแปลง ตัวอย่างเช่น การพาจะมีอิทธิพลสูงเมื่อใช้ความเร็วของการไหลสูงๆ และใช้ท่อที่มีความยาวสั้นๆ ในทางตรงกันข้ามการแพร่จะมีอิทธิพลสูงถ้าใช้ท่อยาวๆ และใช้ความเร็วของการไหลต่ำๆ การกระจายตัวจะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางภายในท่อเพิ่มขึ้น

- ระบบในการตรวจวัด

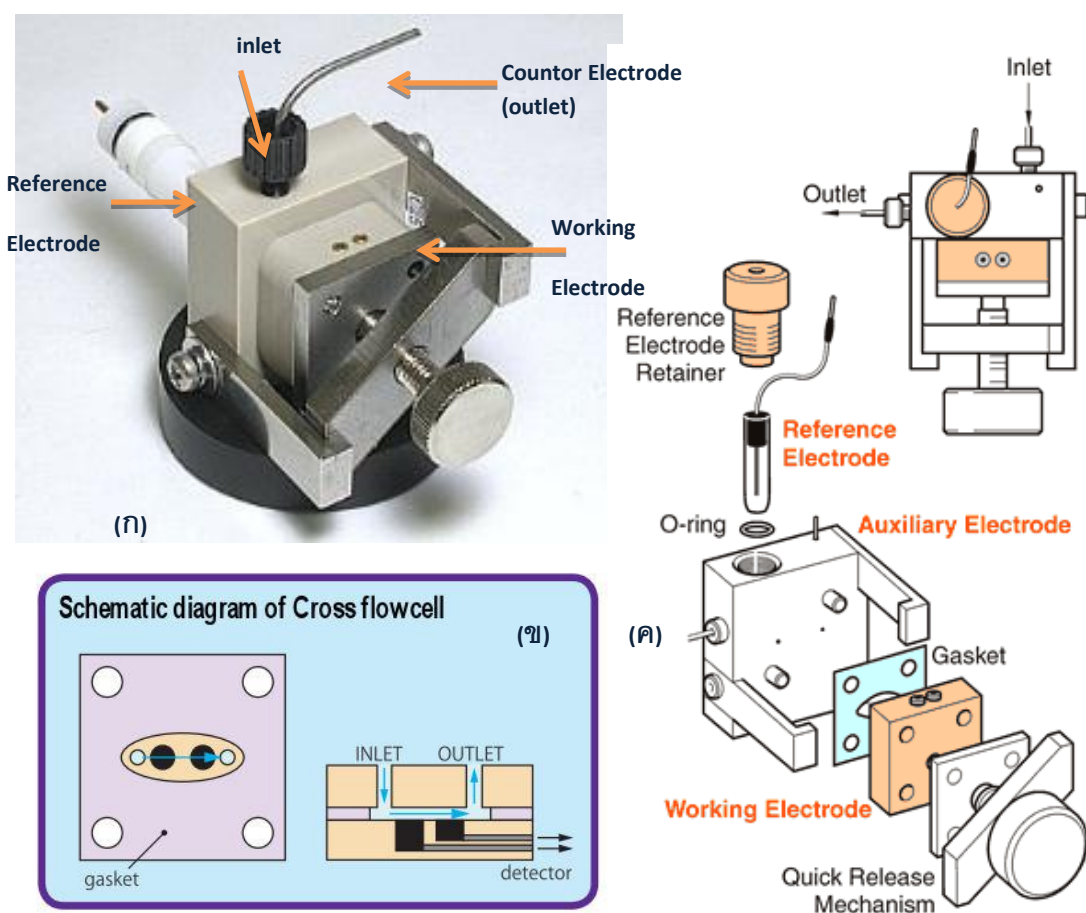
ระบบตรวจวัด ในเทคนิคเอสไอเออาจใช้เครื่องตรวจวัดชนิดต่างๆ โดยจะต้องออกแบบระบบการไหล flow cell ที่เหมาะสมกับเครื่องตรวจวัดชนิดนั้นๆ เพราะต้องตรวจวัดสารละลายที่ไหลอย่างต่อเนื่อง รวมทั้งต้องการระบบบันทึกสัญญาณที่เหมาะสม เช่น เรคอร์ดเดอร์ หรือคอมพิวเตอร์ อย่างไรก็ตามบางกรณีอาจใช้อุปกรณ์ง่ายๆ การเลือกใช้ระบบตรวจวัดให้เหมาะสมกับคุณสมบัติของสารตัวที่เราสนใจจะทำให้เทคนิคเอสไอเอมีความไว (sensitivity) และความจำเพาะเจาะจง (selectivity) ต่อสารที่กำลังศึกษาสูง เครื่องตรวจวัดที่นิยมใช้ เช่น เครื่องตรวจวัดเชิงแสง นิยมมากให้สัญญาณตอบสนองเป็นค่าเฉลี่ยที่อยู่ในกระแสการไหลที่ผ่านเข้าเครื่องตรวจวัด เครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้า มีข้อดีในการวิเคราะห์ต่าง ๆ เช่น การวิเคราะห์แบบมีสภาพความไวและความจำเพาะเจาะจงสูง อุปกรณ์ไม่ซับซ้อน ราคาถูก และสามารถตรวจวัดปริมาณของสารต่างๆ ได้หลากหลายชนิด เป็นต้น



รูปที่ 2.15 ระบบซีเควินเซี่ยลอินเจกชันอะนาลิซิส (sequential injection analysis, SIA) .ใช้รวมกับเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า [47]

2.4.3 โฟลว์เซลล์ (flow cell)

คอมพิวเตอร์จะควบคุมไซริงค์ปั๊มให้ผลึกสารละลายที่ต้องการตรวจวัดที่อยู่ใน holding coil เข้าสู่โฟลว์เซลล์ (flow cell) รูป 2.16 (ก) ทางช่องทางเข้า (inlet) สารละลายจะเคลื่อนที่ตามอัตราไหลและเวลาที่เหมาะสม ผ่านผิวหน้าขั้วไฟฟ้าใช้งานดังรูป 2.16 (ค) อย่างต่อเนื่องและออกทางช่องทางออก (outlet) ระหว่างนั้นจะมีการวัดค่าการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าต่อไปส่วนประกอบของ โฟลว์เซลล์ ดังแสดงในรูปที่ 2.16 (ข)



รูป 2.16 ส่วนประกอบของโฟลว์เซลล์แบบแอสไอเอ (cross flow cell :SIA) [49]

2.5 เอกสารที่เกี่ยวข้อง

ในปี 1997 Yuh-Chang และคณะ [50] ศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าทองสำหรับการตรวจวัดปริมาณอาร์เซนิกที่ปนเปื้อนในน้ำทะเลในรูปอาร์เซนเต (AsO_4^{3-}) และอาร์เซไนต์ (AsO_3^{3-}) ด้วยเทคนิคแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ซึ่งพบว่าปัจจัยที่มีผลต่อการวัดปริมาณอาร์เซนิกคือ พีเอช (pH), เวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์, ค่าศักย์ไฟฟ้า (Potential), อัตราเร็วที่ใช้ในการสแกน (Scan rate) และขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working Electrode) ในการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิกทั้งหมดในสารตัวอย่างจะเปลี่ยนอาร์เซนิกในรูปอาร์เซนเตไอออนเป็นอาร์เซไนต์ไอออนด้วยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และวัดปริมาณอาร์เซนิกทั้งหมดด้วยเทคนิคแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ซึ่งจะใช้เวลาในการวิเคราะห์ 4 นาที ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวัดได้คือ 0.2 มิลลิกรัมต่อลิตร

ในปี 2002 Ferreira และคณะ [51] ได้ศึกษาการวัดปริมาณอาร์เซไนต์ และปริมาณอาร์เซนิกโดยรวม ในน้ำแร่ธรรมชาติ โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (square wave cathodic stripping voltammetry) และใช้ขั้วปรอทแบบหยดเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน การวัดปริมาณอาร์เซไนต์ ใช้กรดไฮโดรคลอริก 1 โมลาร์ กับคอปเปอร์คลอไรด์ 45 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นสารละลายเกลือหนุน (supporting electrolyte) โดยให้ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดของสาร -0.39 โวลต์เทียบศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ศักย์ไฟฟ้าในการตรวจวัดสัญญาณ 0.39 ถึง -1.00 โวลต์ ที่ความถี่ 300 เฮิร์ตซ์ แอมพิจูด 40 มิลลิโวลต์ สามารถตรวจวัดสัญญาณอาร์เซไนต์ได้ ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ (limit of quantification, LOQ) 0.2 ไมโครกรัมต่อลิตร ส่วนปริมาณอาร์เซนิกโดยรวม ใช้กรดไฮโดรคลอริก 1 โมลาร์ กับคอปเปอร์คลอไรด์ 400 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นสารละลายเกลือหนุน ให้ศักย์ไฟฟ้าการเกาะติดของสาร -0.40 โวลต์เทียบศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ที่พารามิเตอร์อื่นๆ เท่ากันกับที่ใช้ตรวจวัดปริมาณอาร์เซไนต์ ได้ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ 2 ไมโครกรัมต่อลิตร ซึ่งนำค่าที่ได้มาเปรียบเทียบกับเทคนิคมาตรฐาน อินดักทีฟคัพเพิลพลาสมา พบว่ามีความใกล้เคียงกัน

ในปี 2004 Dai และคณะ [52] ได้ทำการปรับปรุงอนุภาคทองที่เคลือบบนขั้วกลาสซีคาร์บอน เพื่อตรวจหาสัญญาณอาร์เซไนต์ ค่าศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นของออริกคลอไรด์ (AuCl_4^-) ที่เหมาะสมที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคทองคือ -0.045 โวลต์ เป็นเวลา 15 วินาที ใน ออริกคลอไรด์ 0.1 นาโนโมลาร์ และ กรดซัลฟูริก 0.5 โมลาร์ เมื่อทำการปรับผิวขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคอะตอมมิกฟอร์ซไมโครสโคป (atomic force microscope, AFM) และ -0.045 โวลต์ เป็นเวลา 15 วินาที ในออริกคลอไรด์ 0.1 นาโนโมลาร์ และ กรดซัลฟูริก 0.05 โมลาร์ เมื่อทำการปรับผิวขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี พบว่าเมื่อปรับปรุงขนาดอนุภาคที่เหมาะสมแล้ว นำไป

ตรวจวัดหาสัญญาณอาร์เซนไนต์ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ในกรดไฮโดรคลอริก 1 โมลาร์ ได้ความไวของสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ดีที่สุด ชีตจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (limit of detection, LOD) 0.042 ไมโครกรัมต่อลิตร นำมาเปรียบเทียบกับเทคนิคสแควร์เวฟสทริปปิงโวลแทมเมตรี และลิเนียร์สวீปโวลแทมเมตรี ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ เท่ากับ 0.014 ไมโครกรัมต่อลิตร และ 0.0096 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และเพื่อให้ได้สัญญาณที่ดีจึงต้องมีการทำความสะอาดผิวขั้วทุกครั้งก่อนใช้งาน จากนั้นทำการวัดในน้ำตัวอย่าง (River Cherwell, Oxford) พบว่าสามารถวัดหาความเข้มข้นของอาร์เซนไนต์ในแม่น้ำได้ 0.035 ไมโครโมลาร์ และยังพบว่า Cu^{2+} รบกวนสัญญาณอาร์เซนไนต์ในการตรวจวัด

ในปี 2007 Pascal และคณะ [53] ตรวจสอบหาปริมาณอาร์เซนิกในน้ำทะเลและน้ำจืด ด้วยเทคนิคแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี แต่พบว่ากราฟที่ได้จากการทดลองนี้ไม่เสถียรและวิธีการตรวจสอบทำได้ยาก เพราะจากงานวิจัยระบุว่าต้องทำการทดลองที่ความเป็นกรดสูงมาก ในทางตรงกันข้ามในงานวิจัยกล่าวว่างานวิจัยก่อนหน้านี้สามารถวัดปริมาณอาร์เซนิกที่อยู่ในรูปอาร์เซนไนต์ที่พีเอชใดๆ โดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นขั้วไฟฟ้าทอง ส่วนอาร์เซนิกในรูปอาร์เซนเนต สามารถวัดได้เมื่อทำให้ความเป็นกรดอยู่ที่พีเอช เท่ากับ 1 แต่การวัดอาร์เซนิกในรูปอาร์เซนเนตทำได้ยาก งานวิจัยนี้จึงเสนอวิธีการวัดอาร์เซนิกทั้งในรูปอาร์เซนเนตและอาร์เซนไนต์ ในน้ำด้วยวิธีพื้นฐานคือ ตรวจสอบอาร์เซนิกในรูปอาร์เซนไนต์ที่พีเอชเท่ากับ 8 และวัดปริมาณอาร์เซนิกทั้งหมดที่พีเอชเท่ากับ 1 โดยความเข้มข้นของอาร์เซนิกต่ำสุดที่สามารถวัดได้คือ 0.2 นาโนโมลาร์ และ 0.3 นาโนโมลาร์ ตามลำดับ โดยใช้เวลาในการวิเคราะห์ 30 วินาที

ในปี 2007 Fabiola และคณะ [54] ศึกษาปริมาณอาร์เซนิกในสารละลายกรดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry) โดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นแพลทินัม จากการทดลองพบว่าเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้ามากกว่า 0.5 โวลต์เทียบศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ในการทำให้เกิดการเกาะติด จะให้พีคของอาร์เซนิกที่ตำแหน่ง 1 โวลต์ ซึ่งพบว่าที่ขั้วแพลทินัมเกิดแก๊สไฮโดรเจนเมื่อศักย์ไฟฟ้าไปทางลบเพิ่มขึ้นและได้ผลิตภัณฑ์เป็นอาร์ซีน (Arsine, AsH_3)

ในปี 2007 Yang และคณะ [55] และคณะ ศึกษาการหาปริมาณอาร์เซนิกในน้ำตัวอย่าง ด้วยเทคนิคแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี และใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นคาร์บอนเคลือบเพชรผสมทอง จากการทดลองพบว่า อาร์เซนิกในรูปอาร์เซนไนต์จะถูกตรวจวัดก่อนอาร์เซนิกที่อยู่ในรูปอาร์เซนเนตซึ่งจะต้องถูกเปลี่ยนเป็นอาร์เซนไนต์ไอออนด้วยโซเดียมซัลไฟต์ (Na_2SO_3) จึงสามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (differential pulse anodic stripping

voltammetry (DPASV)) ซึ่งเทคนิคนี้จะถูกรบกวนด้วยโลหะทองแดง (Cu(II)) โดยโลหะทองแดงจะทำให้การตรวจวัดอาร์เซนิกทำได้แยกลง

ในปี 2008 Lei และคณะ [56] ศึกษาการดัดแปลงขั้วไฟฟ้าคาร์บอนนาโนทิวป์ ตรึงทองไว้บนพื้นผิวจากนั้นนำไปใช้วัดปริมาณอาร์เซนิกในน้ำตัวอย่างด้วยเทคนิคแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี พบว่าขั้วไฟฟ้าอิเล็กโทรดที่ได้รับการพัฒนานี้สามารถวัดอาร์เซนิกได้ต่ำสุด 0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้เวลาในการวิเคราะห์ 120 วินาที

ในปี 2011 Giacomino และคณะ [57] ศึกษาสภาวะในการตรวจวัดปริมาณอาร์เซนิกในน้ำดื่มด้วยขั้วไฟฟ้าทอง โดยใช้เทคนิคแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีพบว่าสามารถวัดปริมาณอาร์เซนิกได้ต่ำสุดถึง 0.060 ไมโครกรัมต่อลิตร และศึกษาวิธีการตรวจสอบผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทองด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีร่วมกับการตรวจสอบจากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ผลที่ได้จากการเลือกใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี พบว่าขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพที่วัดได้ 0.1 ไมโครกรัมต่อลิตร ส่วนเทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีไม่นำมาทดสอบเพราะเมื่อทำการตรวจวัดสัญญาณไปเรื่อยๆ พบว่าสัญญาณอาร์เซนิกที่ได้ต่ำลง และยังพบว่า Cu^{2+} และ Hg^{2+} มีผลทำให้ความสูงของพีคอาร์เซนิกในต่ำลง

บทที่ 3

เครื่องมือ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

3.1 เครื่องมือ และอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาวิจัย มีดังต่อไปนี้

- 3.1.1 เครื่องโวลแทมเมตรี (PGSTAT 101, Metrohm Netherlands)
- 3.1.2 ขั้วไฟฟ้าทอง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร
- 3.1.3 ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 33 ไมโครเมตร
- 3.1.4 ขั้วไฟฟ้าทอง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร
- 3.1.5 ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl)
- 3.1.6 ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม
- 3.1.7 โพลเซลล์ (Cross Flow Cell, BAS Inc. Japan)
- 3.1.8 เครื่องปั๊ม (syringe pump)
- 3.1.9 ตัวควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ (Computer interface)
- 3.1.10 สายยางขนาด 2 มิลลิลิตร
- 3.1.11 เข็มฉีดยาขนาด 5 มิลลิลิตร
- 3.1.12 กระดาษกรองขนาด 11 ไมโครเมตร (Whatman number 1)
- 3.1.9 พีเอชมิเตอร์ (Mettler Toledo)
- 3.1.10 ผ้าสักหลาด
- 3.1.11 ขวดกำหนดปริมาตร ขนาด 10.00, 50.00 และ 100.00 มิลลิลิตร
- 3.1.12 บีกเกอร์ ขนาด 10, 100, 500 และ 1000 มิลลิลิตร
- 3.1.13 ไมโครปิเปต (Eppendorf) ขนาด 10-100 และ 100-1000 มิลลิลิตร
- 3.1.14 เครื่องชั่งน้ำหนัก 4 ตำแหน่ง (Mettler Toledo)
- 3.1.15 เครื่องสั่นความถี่สูง

เครื่องแก้วทุกชนิดผ่านการทำความสะอาดด้วยน้ำยาล้างจาน และกลั้วด้วยน้ำกลั่น แขนในน้ำที่ผสมด้วยกรดไนตริกเจือจาง 1 วัน นำขึ้นมาล้างด้วยน้ำเปล่าและกลั้วด้วยน้ำกลั่น ตามด้วยอะซิโตน ตามลำดับ ทิ้งไว้ให้แห้งก่อนนำมาใช้งาน

3.2 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ทั้งหมดเป็นเกรดสำหรับการวิเคราะห์ (analytical grade) ซึ่งสารเคมีที่ใช้มีดังนี้

3.2.1 กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (Conc Hydrochloric acid, Merck Germany)

3.2.2 กรดไนตริกเข้มข้น (Conc Nitric acid, QRec New Zealand)

3.2.2 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, QRec New Zealand)

3.2.3 โพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium Chloride, QRec New Zealand)

3.2.4 สารละลายมาตรฐานทอง (Gold solution, Accustandars USA)

1000 มิลลิกรัมต่อลิตร

3.2.5 สารละลายมาตรฐานบิสมัท (Bismuth solution, MERCA KGaA)

1000 มิลลิกรัมต่อลิตร

3.2.6 สารละลายมาตรฐานเงิน (Silver solution, Fluka chemika)

1000 มิลลิกรัมต่อลิตร

3.2.7 อาร์เซนิกไตรออกไซด์ (Arsenic trioxide, SIGMA ALDRICH)

3.2.9 อะซิโตน (Acetone, QRec New Zealand)

3.2.10 ผงอลูมินา (Alumina, Pnce Technologies) ขนาด 1.0 และ 0.3 μm

3.2.11 น้ำตัวเสียตัวอย่างจากการขุดเจาะแก๊สธรรมชาติที่ได้โรงงานอุตสาหกรรม

ปิโตรเลียม ช่วงเดือน กรกฎาคม 2555

3.3 การเตรียมสารละลาย

สารมาตรฐานและสารละลายที่ใช้ สามารถเตรียมได้ดังนี้

3.3.1 การเตรียมสารละลายเกือหนุน (Supporting electrolyte)

สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) 0.2 โมลาร์ ปริมาตร 100.00 มิลลิลิตร

เจือจางสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 12.16 โมลาร์ ปริมาตร 1.75 มิลลิลิตร

ด้วยน้ำกลั่น (DI) แล้วปรับในขนาดกำหนดปริมาตร 100.00 มิลลิลิตร

3.3.2 การเตรียมสารละลายมาตรฐานอาร์เซไนต์ ความเข้มข้น 1000 มิลลิลิตร

ซึ่งอาร์เซนิกไตรออกไซด์น้ำหนักแน่นอน 0.13XX กรัม ละลายและปรับปริมาตร

ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ ในขนาดกำหนดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร แล้วปรับจนถึงขีดที่กำหนด

การคำนวณความเข้มข้นของอาร์เซไนต์ที่เตรียมจากของแข็งอาร์เซนิกไตรออกไซด์ (As_2O_3)

ความเข้มข้นอาร์เซไนต์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

$$= \frac{0.1322 \text{ กรัม } \text{As}_2\text{O}_3 \times (74.92 \times 2) \text{ กรัม } \text{As(III)} \times 1000 \text{ มิลลิกรัม} \times 1000 \text{ มิลลิลิตร}}{100.00 \text{ มิลลิลิตร} \times 197.84 \text{ As}_2\text{O}_3 \times 1 \text{ กรัม} \times 1 \text{ ลิตร}}$$

$$= 1001 \text{ มิลลิกรัมต่อลิตร}$$

3.3.3 การเตรียมสารละลายอาร์เซนไนต์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

เจือจางสารละลายมาตรฐานอาร์เซนไนต์ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยไฮโดรคลอริก 0.2 โมลาร์ ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 เตรียมสารละลายมาตรฐานอาร์เซนไนต์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ในไฮโดรคลอริก 0.2 โมลาร์ ปริมาตรสารละลายรวม 30.00 มิลลิลิตร

ความเข้มข้นสารละลายอาร์เซนไนต์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ปริมาตรที่ปีเปตจากสารละลายมาตรฐาน อาร์เซนไนต์ 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร (ไมโครลิตร)
10	300.00
20	600.00
30	900.00
40	1200.00
50	1500.00
60	1800.00
70	2100.00
80	2400.00
90	2700.00
100	3000.00

3.3.4 การเตรียมสารละลายทอง 50 มิลลิกรัมต่อลิตร [56]

ปีเปตสารละลายทอง 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร มา 500 ไมโครลิตร เจือจางด้วย 0.2 โมลาร์ HCl ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร และปรับระดับจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

3.3.5 การเตรียมสารละลายเงิน 50 มิลลิกรัมต่อลิตร [58]

ปีเปตสารละลายเงิน 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร มา 500 ไมโครลิตร เจือจางด้วย 0.2 โมลาร์ HCl ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร และปรับระดับจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

3.3.6 การเตรียมสารละลายบิสมีท 50 มิลลิกรัมต่อลิตร [59]

ปีเปตสารละลายบิสมีท 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร มา 500 ไมโครลิตร เจือจางด้วย 0.2 โมลาร์ HCl ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร และปรับระดับจนถึงขีดกำหนด ปริมาตร

3.4 ขั้วไฟฟ้าและเซลล์เคมีไฟฟ้า

3.4.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าและเซลล์เคมีไฟฟ้าในระบบกะ (batch system)

3.4.1.1 ขั้วไฟฟ้าในระบบกะ

3.4.1.1.1 การทำความสะอาดขั้วไฟฟ้า

- การทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าทอง

1) เช็ดขั้วไฟฟ้าทองในกรดไนตริกเข้มข้น เป็นเวลา 5 นาที แล้วล้างขั้วไฟฟ้าทองด้วยน้ำกลั่น

2) นำขั้วไฟฟ้าทองมาขัดด้วยสารละลายอลูมินาแบบขี้ (alumina slurry) ที่ผสมจากผงอลูมินาขนาด 1.0 ไมโครเมตร บนผ้าสักหลาดแล้วล้างด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำไปเข้าเครื่องสั่นความถี่สูง (sonicator) เป็นเวลา 10 นาที แล้วล้างขั้วไฟฟ้าทองด้วยน้ำกลั่น

3) ทำซ้ำอีกครั้งในขั้นตอนที่ 2) แต่ขัดด้วยสารละลายอลูมินาแบบเข้มข้นที่ผสมจากผงอลูมินาขนาด 0.3 ไมโครเมตร

- การทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์

1) นำขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์มาขัดด้วยสารละลายอลูมินาแบบเข้มข้น (alumina slurry) ที่ผสมจากผงอลูมินาขนาด 1.0 ไมโครเมตร บนผ้าสักหลาด แล้วล้างด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำไปเข้าเครื่องสั่นความถี่สูง (sonicator) เป็นเวลา 10 นาที แล้วล้างขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์ด้วยน้ำกลั่น

2) ทำซ้ำอีกครั้งในขั้นตอนที่ 2) แต่ขัดด้วยสารละลายอลูมินาแบบเข้มข้นที่ผสมจากผงอลูมินาขนาด 0.3 ไมโครเมตร

3.4.1.1.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ

1) นำขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์ที่ได้จากหัวข้อ

3.4.1.1.1

2) จุ่มลงในสารละลายมาตรฐานชนิดต่างๆ

3) ให้ศักย์ไฟฟ้าและเวลาที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าชนิด

ต่างๆ ดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ศักย์ไฟฟ้าและเวลาที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ

ขั้ว	ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกาะติด (โวลต์)	เวลาที่ใช้ในการเกาะติด (วินาที)
ฟิล์มทอง [56]	-0.4	60
ฟิล์มเงิน [58]	-1.8	180
ฟิล์มบิสเมท [59]	-1.2	60

3.4.1.2 เซลล์เคมีไฟฟ้า

เซลล์เคมีไฟฟ้ามีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 3.1 ประกอบด้วย ทำหน้าที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) เช่น ขั้วไฟฟ้าทอง ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงิน และขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสเมท เป็นต้น ส่วนซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์และลวดแพลตินัมทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) และขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) ตามลำดับ ขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ชนิดจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (supporting electrolyte) และสารละลายมาตรฐานอาร์เซนไนต์ ตามความเข้มข้นที่ต้องการ

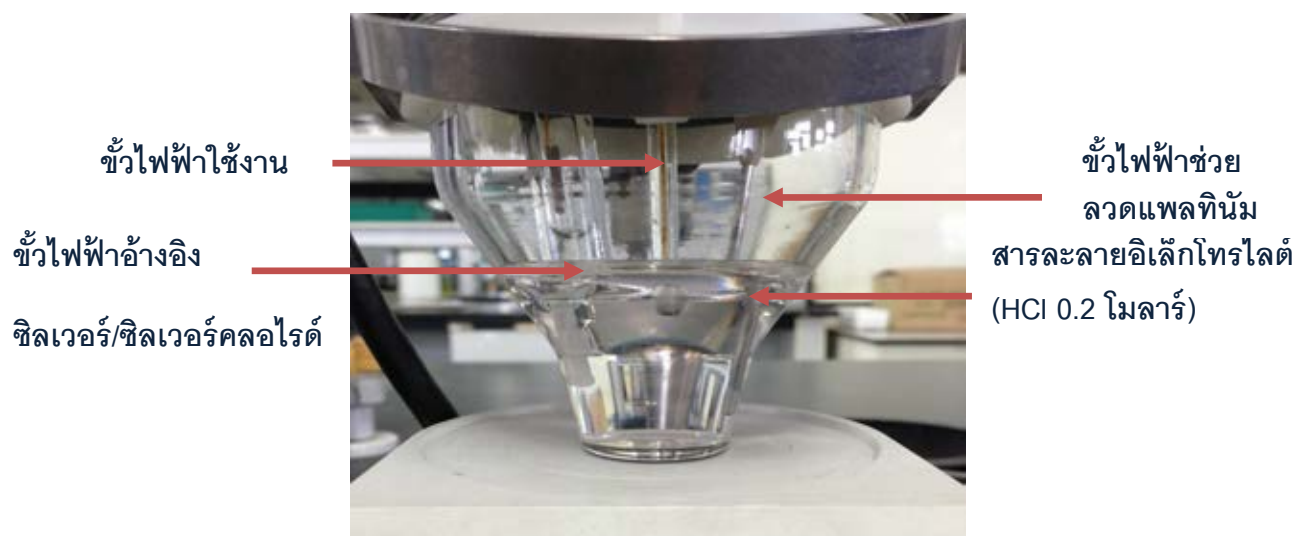
- การเตรียมเซลล์และการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ในระบบกะด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี

1) บรรจุน้ำสารละลายเกลือหนูน 0.2 โมลาร์ ปริมาตร HCL 27000.00 ไมโครลิตร และ ปิเปตสารละลายมาตรฐานอาร์เซนไนต์ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 3000.00 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าทองที่ผ่านการทำความสะอาดจากข้อ 3.4.1.1.1 ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า และทำการเชื่อมต่อขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟ้าช่วย ดังรูปที่ 3.1

3) ทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ผ่านโปรแกรม NOVA 1.7 โดยพารามิเตอร์ของเทคนิคต่างๆ ดังแสดงตามตารางที่ 3.4

4) ทำการทดลองและบันทึกผล



รูปที่ 3.1 ส่วนประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้า

3.4.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้าและเซลล์เคมีไฟฟ้าในระบบไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอ (flow system, sequential injection analysis: SIA)

3.4.2.1 ขั้วไฟฟ้าในระบบไหลแบบเอสไอเอ

3.4.2.1.1 การทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าในระบบไหลแบบเอสไอเอ

- การทำความสะอาดขั้วทอง

- 1) แชะขั้วไฟฟ้าทองด้วยกรดไนตริกเข้มข้น เป็นเวลา 5 นาที

แล้วล้างขั้วไฟฟ้าทองด้วยน้ำกลั่น

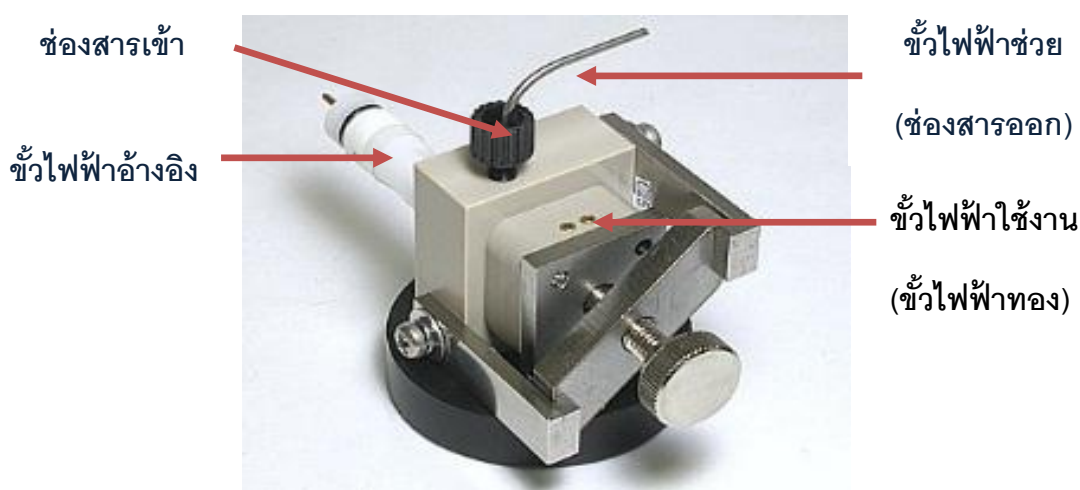
- 2) นำขั้วไฟฟ้าทองมาขัดด้วยสารละลายอลูมินาแบบ

เข้มข้น (alumina slurry) ที่ผสมจากผงอลูมินาขนาด 1.0 ไมโครเมตร บนผ้าสักหลาดแล้วล้างด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำไปเข้าเครื่องสั่นความถี่สูง (sonicator) เป็นเวลา 10 นาที แล้วล้างขั้วไฟฟ้าทองด้วยน้ำกลั่น

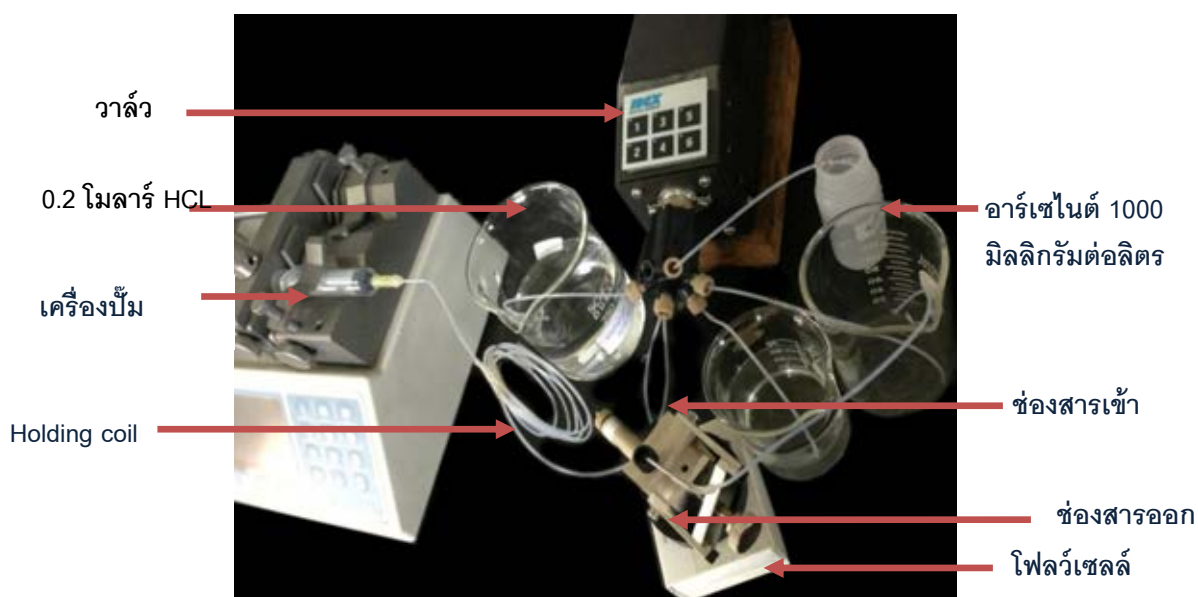
- 3) ทำซ้ำอีกครั้งในขั้นตอนที่ 2) แต่ขัดด้วยสารละลายอลูมินาแบบเข้มข้นที่ผสมจากผงอลูมินาขนาด 0.3 ไมโครเมตร

3.4.2.2 โพลว์เซลล์ (cross flow cell)

โพลว์เซลล์ (cross flow cell) ในระบบไหลต่อเนื่อง มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 3.2 ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าทอง ขนาด 3 มิลลิเมตร ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode), ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ และลวดแพลตินัมทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) และขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) ตามลำดับ มีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (supporting electrolyte) HCl 0.2 โมลาร์ และสารละลายมาตรฐานอาร์เซนไนต์ ตามความเข้มข้นที่ต้องการไหลผ่านโพลว์เซลล์



รูปที่ 3.2 ส่วนประกอบของโพลว์เซลล์ (cross flow cell)



รูปที่ 3.3 ส่วนประกอบของระบบไหลต่อเนื่องแบบเอไอเอ

- การเตรียมระบบไหลต่อเนื่องแบบเอไอเอ และการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนิตด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี

1) บรรจุสารมาตรฐานอาร์เซนิตเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ลงในขวดพลาสติกและบรรจุสารละลายเกลือหนูน 0.2 โมลาร์ HCl 10 มิลลิลิตร ลงในขวดพลาสติกอีกใบ ต่อเชื่อมท่อนำสารเข้ากับ port 6 และ port 2 ตามลำดับ ดังรูป 3.3

2) การติดตั้งเครื่องในระบบไหลต่อเนื่องแบบเอไอเอ เข้ากับโฟลว์-เซลล์ โดยมีตัวควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ที่ดังรูปที่ 3.4 ตัวควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ ประกอบด้วย 6 port แต่ละ port มีการต่อเข้ากับสารละลายดังนี้

Port 1; อากาศ

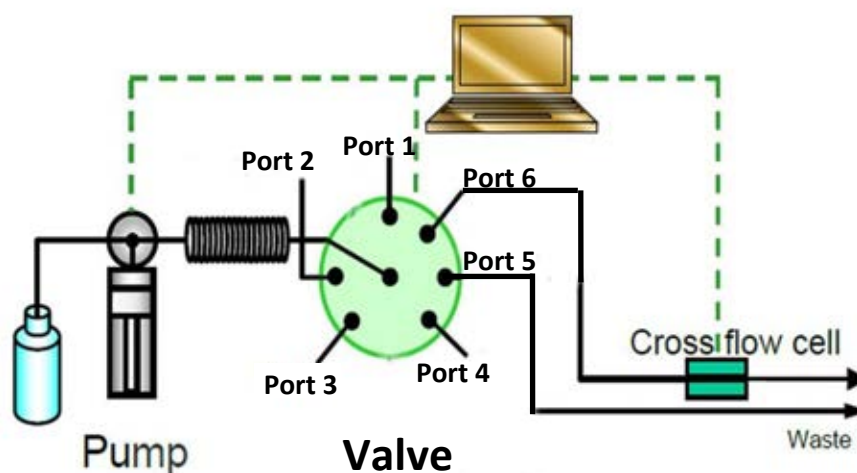
Port 2; สารละลายเกลือหนูน 2 โมลาร์ HCl

Port 3; ช่องขาเข้าต่อกับโฟลว์เซลล์ (cross flow cell)

Port 4; น้ำกลั่น

Port 5; ท่อน้ำทิ้ง

Port 6; สารละลายมาตรฐานอาร์เซนิตเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร



รูปที่ 3.4 การติดตั้งเครื่องในระบบไหลต่อเนื่องแบบเอไอเอ (sequential injection analysis, SIA)

3) ควบคุมระบบการทำงานขณะวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมแลปวิว (lapview) ที่เขียนขึ้นเอง เพื่อสั่งการระบบไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอ ตามลำดับขั้นตอนดังนี้

1. ดูดอากาศจาก Port 1 ปริมาตร 500 ไมโครลิตร ด้วยอัตราเร็ว 100 ไมโครลิตรต่อวินาที มาเก็บไว้ที่ holding coil เป็น ขั้นตอนที่ 1 ดังแสดงในตารางที่ 3.3

2. ดูดสารละลาย 0.2 โมลาร์ HCl จาก port 2 และ port 6 ปริมาตร 1080 ไมโครลิตร และ 120 ไมโครลิตร ตามลำดับ ด้วยอัตราเร็ว 100 ไมโครลิตรต่อวินาที มาเก็บไว้ที่ holding coil (ขั้นตอนที่ 2 ในตารางที่ 3.3)

3. ผลักสารละลายใน holding coil ไปยัง Port 3 เข้าสู่โฟลว์เซลล์ ด้วยอัตราเร็ว 50 ไมโครลิตรต่อวินาที ขณะผลักสารละลาย ให้ศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าใช้งานด้วยเทคนิคแควร์เวฟแอนโอดิกสทิปปิงโวลแทมเมตรีดังตารางที่ 3.4

4) การทำความสะอาดขั้วด้วยศักย์ไฟฟ้า

1. ดูดสารละลายที่ Port 2 ปริมาตร 1500 ไมโครลิตร ด้วยอัตราเร็ว 100 ไมโครลิตรต่อวินาที มาเก็บไว้ที่ holding coil เป็น ขั้นตอนที่ 6

2. ผลักสารละลายใน holding coil ไปยัง Port 3 เข้าสู่โฟลว์เซลล์ ด้วยอัตราเร็ว 25 ไมโครลิตรต่อวินาที ขณะผลักสารละลายให้ศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าใช้งาน 0.35 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที (ขั้นตอนที่ 7 ในตารางที่ 3.3)

ตารางที่ 3.3 แสดงลำดับการสั่งงานระบบการไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอในการวิเคราะห์อาร์เซนิต์

ขั้นตอน	Port	ปริมาตร (ไมโครลิตร)	อัตราไหล (ไมโครลิตร ต่อวินาที)	เวลา (วินาที)	ศักย์ไฟฟ้า (โวลต์)
1. ดูด	1 (Air)	500	100	5	-
2. ดูด	2 (HCl)	1080	100	12	-
	6 (As ³⁺)	120	100		
3. ผลักสารใน holding coil ไปยัง flow cell	3	1500	50	30	-0.3, 0.5
4. Equilibration	3	0	0	5	
5. วัดกระแสไฟฟ้าที่ เกิดขึ้นโดยใช้โปรแกรม Nova	3	0	0	10	สแกนจาก -0.3 ถึง 0.5 0.5 ถึง -1.5

3.3 แสดงลำดับการสั่งงานระบบการไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอในการวิเคราะห์อาร์เซไนต์

ขั้นตอน	Port	ปริมาตร (ไมโครลิตร)	อัตราการไหล (ไมโครลิตร ต่อวินาที)	เวลา (วินาที)	ศักย์ไฟฟ้า (โวลต์)
6.ดูด	2 (HCI)	1500	100	15	-
7.ผลึก	3	1500	25	60	0.35

3.5 ขั้นตอนการทดลอง

3.5.1 เปรียบเทียบสัญญาณอาร์เซไนต์ที่ตรวจวัดด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าระบบกะ และระบบไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอ

3.5.1.1 การตรวจวัดสัญญาณอาร์เซไนต์ในระบบกะ

ศึกษาเปรียบเทียบสัญญาณการกระตุ้นระหว่างสแควร์เวฟแอนอติก-สทิบปีงโวลแทมเมตรีและสแควร์เวฟแคโทดิกสทิบปีงโวลแทมเมตรี

- 1) ทำการเตรียมเซลล์เคมีไฟฟ้าในระบบกะตามหัวข้อ 3.4.1.2
- 2) ใช้ขั้วไฟฟ้าทองขนาด 3 มิลลิเมตร จากหัวข้อ 3.4.1.1.1
- 3) พารามิเตอร์ของแต่ละเทคนิค ตามตารางที่ 3.4
- 4) ทำการทดลองและบันทึกสัญญาณอาร์เซไนต์ตาม 3.4.1.2
- 5) การทดลองซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง ทั้งสองเทคนิค

3.5.1.2 การตรวจวัดสัญญาณอาร์เซไนต์ในระบบไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอ

- 1) ทำการเตรียมเซลล์เคมีไฟฟ้าในระบบกะตามหัวข้อ 3.4.2.2
- 2) ใช้ขั้วไฟฟ้าทองขนาด 3 มิลลิเมตร จากหัวข้อ 3.4.1.2.1
- 3) พารามิเตอร์ของแต่ละเทคนิค ตามตารางที่ 3.4
- 4) ทำการทดลองและบันทึกสัญญาณอาร์เซไนต์ตาม 3.4.2.2
- 5) การทดลองซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

ตารางที่ 3.4 แสดงพารามิเตอร์สำหรับเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีสแควร์เวฟแอนดิกสทริบปีงโวลแทมเมตรี และสแควร์เวฟแคโทดิกสทริบปีงโวลแทมเมตรี

พารามิเตอร์	เทคนิคโวลแทมเมตรี	
	SWASV	SWCSV
ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกาะติด (โวลต์)	-0.3	0.5
เวลาในการเกาะติด (วินาที)	60	60
ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น E_{step} (มิลลิโวลต์)	20	20
แอมพลิจูด E_{amp} (มิลลิโวลต์)	75	75
ความเร็ว (เฮิร์ตซ์)	10	10
ศักย์ในการทำความสะอาดขั้วไฟฟ้า (โวลต์)	0.35	0.35
เวลาที่ใช้ทำความสะอาดขั้วไฟฟ้า (วินาที)	10	10

3.5.2 เปรียบเทียบรูปแบบของสัญญาณการกระตุ้นที่ใช้ในการตรวจวัดอาร์เซนไนต์ในระบบกะ

การตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ โดยเปรียบเทียบสัญญาณการกระตุ้นแบบสแควร์เวฟแอนดิกสทริบปีงโวลแทมเมตรี (SWASV), สแควร์เวฟแคโทดิกสทริบปีงโวลแทมเมตรี (SWCSV), ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แคโทดิกสทริบปีงโวลแทมเมตรี (DPCSV) และสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (SWV),

- 1) ทำการเตรียมเซลล์เคมีไฟฟ้าในระบบกะตามหัวข้อ 3.4.1.2
- 2) ใช้ขั้วไฟฟ้าทองขนาด 40 ไมโครเมตร จากหัวข้อ 3.4.1.1.1
- 3) พารามิเตอร์ของแต่ละเทคนิค ตามตารางที่ 3.4
- 4) ทำการทดลองและบันทึกสัญญาณอาร์เซนไนต์ตามหัวข้อ 3.4.2.2
- 5) การทดลองซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง ทั้งสองเทคนิค

ตารางที่ 3.5 แสดงพารามิเตอร์สำหรับเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีสแควร์เวฟแอนดิกสทิปปิงโวลแทมเมตรี, สแควร์เวฟแคโทดิกสทิปปิงโวลแทมเมตรี, และดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แคโทดิกสทิปปิงโวลแทมเมตรี

พารามิเตอร์	เทคนิคโวลแทมเมตรี			
	SWV	SWASV	SWCSV	DPCSV
ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกาะติด (โวลต์)	-	-0.3	0.5	0.5
เวลาในการเกาะติด (วินาที)	-	60	60	60
ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น E_{step} (มิลลิโวลต์)	20	20	20	20
แอมพลิจูด E_{amp} (มิลลิโวลต์)	75	75	75	75
ความถี่ (เฮิร์ตซ์)	10	10	10	-
ศักย์ในการทำความสะอาดขั้วไฟฟ้า (โวลต์)	0.35	0.35	0.35	0.35
เวลาที่ใช้ทำความสะอาดขั้วไฟฟ้า (วินาที)	10	10	10	10

3.5.3 ชนิดของขั้วไฟฟ้าที่มีผลต่อสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ตรวจวัดในระบบกะ

3.5.3.1 ขั้นตอนการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ด้วยขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ

เตรียมเซลล์เคมีไฟฟ้า ดังข้อ 3.4.1.2 และตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยเปรียบเทียบรูปแบบของสัญญาณอาร์เซนไนต์ ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง ขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงิน และขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมาท์ ที่เตรียมได้จากข้อ 3.4.1.1.2, ขั้วไฟฟ้าทองและขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์ จากการทดลองข้อ 3.4.1.1.1 พร้อมทั้งตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี พารามิเตอร์ที่ใช้ดังตารางที่ 3.5 และบันทึกสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ได้ ให้ทำการตรวจวัดซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

3.5.4 ศักย์ไฟฟ้าและระยะเวลาที่ใช้ในการทำความสะอาดขั้วไฟฟ้า

เตรียมเซลล์เคมีไฟฟ้า ดังข้อ 3.4.1.2 โดยเลือกเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี และขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมาท์ ที่เหมาะสมในการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ จากนั้นให้ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทำความสะอาดขั้วที่ 0.25, 0.30, 0.35, 0.40 และ 0.45 โวลต์ ที่ระยะเวลา 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 และ 10 วินาที ตามลำดับ พารามิเตอร์ที่ใช้ดังตารางที่ 3.5 และบันทึกสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ได้ ให้ทำการตรวจวัดซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

3.5.5 พีเอชของน้ำที่มีผลต่อการตรวจวัดอาร์เซนไนต์ในระบบกะ

เตรียมเซลล์เคมีไฟฟ้า ดังข้อ 3.4.1.2 โดยเลือกเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี และขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมาท์ ที่เหมาะสมในการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ จากนั้นทำการศึกษาผลของค่าพีเอช (pH) ที่มีต่อการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่พีเอช 2, 4, 6, 8 และ 10 ตามลำดับ พารามิเตอร์ที่ใช้ดังตารางที่ 3.5 และบันทึกสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ได้ ให้ทำการตรวจวัดซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

3.5.6 ผลต่อการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ในสถานะที่มีและไม่มีแก๊สออกซิเจนในสารละลาย

เตรียมเซลล์เคมีไฟฟ้า ดังข้อ 3.4.1.2 โดยเลือกเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี และขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมาท์ ที่เหมาะสมในการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ จากนั้นทำการศึกษาสถานะที่มีและไม่มีแก๊สออกซิเจนในสารละลาย โดยในสถานะที่ไม่มีแก๊สออกซิเจนในสารละลาย อาร์เซนไนต์เข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยทำการผ่านแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที เพื่อกำจัดออกซิเจนในสารละลายออกแล้วทำการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ พารามิเตอร์ที่ใช้ดังตารางที่ 3.5 และบันทึกสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ได้ ให้ทำการตรวจวัดซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

3.5.7 ความขุ่นของสารละลายที่มีผลต่อการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ในน้ำเสีย

เตรียมเซลล์เคมีไฟฟ้า ดังข้อ 3.4.1.2 โดยเลือกเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี และขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมาท์ ที่เหมาะสมในการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ โดยนำน้ำตัวอย่างจากการขูดเจาะแก๊สธรรมชาติที่ได้โรงงานอุตสาหกรรม เพื่อศึกษาความขุ่นของสารละลายในสถานะที่มีและไม่มีกรรองน้ำเสียตัวอย่าง โดยสถานะที่มีการกรองจะกรองน้ำเสียตัวอย่างด้วยกระดาษกรอง (Whatman number 1) ที่มีรูพรุนขนาด 11 ไมโครเมตร และ นำน้ำเสียตัวอย่างที่มีและไม่มีกรรองมาป้อนมาตร 30 มิลลิลิตร บรรจุลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า พารามิเตอร์ที่ใช้ดังตารางที่ 3.5 และบันทึกสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ได้ ให้ทำการตรวจวัดซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

3.5.8 ศักย์ไฟฟ้าในแต่ละชั้นที่มีผลต่อการตรวจวัดอาร์เซนไนต์ในระบบกะ

เตรียมเซลล์เคมีไฟฟ้า ดังข้อ 3.4.1.2 โดยเลือกเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีและขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมาท์ ที่เหมาะสมในการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ จากนั้นทำการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าในแต่ละชั้นที่ 10, 15, 20, 25, 30 และ 35 มิลลิโวลต์ พร้อมทั้งตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี พารามิเตอร์ที่ใช้ดังตารางที่ 3.5 และบันทึกสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ได้ ให้ทำการตรวจวัดซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

3.5.9 ค่าแอมพลิจูดที่มีผลต่อการตรวจวัดอาร์เซนิตในระบบกะ

เตรียมเซลล์เคมีไฟฟ้า ดังข้อ 3.4.1.2 โดยเลือกเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัท และค่าศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้นที่เหมาะสมในการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนิต จากการทดลองข้อ 3.5.8 ทำการเลือกศึกษาค่าแอมพลิจูดที่ 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85 และ 95 มิลลิโวลต์ ตามลำดับ พารามิเตอร์อื่นที่ใช้ในการตรวจวัดด้วยเทคนิค สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีดังตารางที่ 3.5 โดยบันทึกสัญญาณอาร์เซนิตที่ได้ ทำการตรวจวัดซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

3.5.10 ความถี่ในการสแกนที่มีผลต่อการตรวจวัดอาร์เซนิตในระบบกะ

เตรียมเซลล์เคมีไฟฟ้า ดังข้อ 3.4.1.2 โดยเลือกเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัท ค่าศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้นและค่าแอมพลิจูดที่เหมาะสมในการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนิตจากการทดลองข้อ 3.5.8 และ ข้อ 3.5.9 ตามลำดับ จากนั้นทำการศึกษาค่าความถี่ที่ 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 และ 40 เฮิร์ตซ์ ตามลำดับ พร้อมทั้งตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนิตด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี พารามิเตอร์ที่ใช้ดังตารางที่ 3.5 และบันทึกสัญญาณอาร์เซนิตที่ได้ ให้ทำการตรวจวัดซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

3.6 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวัด (Method validation)

3.6.1 ค่าความไว (Sensitivity)

3.6.1.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานอาร์เซนิต

เจือจางสารละลายมาตรฐานอาร์เซนิตความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วย 0.2 โมลาร์ HCl ปริมาตร 30.00 มิลลิลิตร ดังตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.6 การเตรียมสารละลายมาตรฐานอาร์เซนิตที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้นสารละลายอาร์เซนิต (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ปริมาตรที่ pipette จากสารละลายอาร์เซนิต 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร (ไมโครลิตร)
0.02	0.60
0.04	1.20
0.06	1.80
0.10	3.00
0.50	15.00

ตารางที่ 3.6 การเตรียมสารละลายมาตรฐานอาร์เซนไนต์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้นสารละลายอาร์เซนไนต์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ปริมาตรที่ pipette จากสารละลายอาร์เซนไนต์ 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร (ไมโครลิตร)
1.00	30.00
2.00	60.00
5.00	150.00
10.00	300.00
20.00	600.00
30.00	900.00
40.00	1200.00
50.00	1500.00
60.00	1800.00
70.00	2100.00
80.00	2400.00
90.00	2700.00
100.00	3000.00
120.00	3600.00
140.00	4200.00
160.00	4800.00
180.00	5400.00
200.00	6000.00
220.00	6600.00
240.00	7200.00
260.00	7800.00
280.00	8400.00
300.00	9000.00

3.6.1.2 การตรวจวัด

- 1) บรรจूसารละลายมาตรฐานอาร์เซไนต์ ความเข้มข้น 0.02 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 0.6 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 2) เตรียมเซลล์เคมีไฟฟ้า ดังข้อ 3.4.1.2 โดยเลือกเทคนิคสแควร์เวฟ โวลแทมเมตรีด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัทและพารามิเตอร์ที่เหมาะสมจากการทดลองข้อ 3.5.7 ถึง ข้อ 3.5.9 ตามลำดับ บันทึกสัญญาณอาร์เซไนต์ที่ตรวจวัดได้ ทำการตรวจวัดซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 3) ทำการทดลองข้อ 1) ถึง 2) ซ้ำด้วยสารละลายอาร์เซไนต์ที่มีความเข้มข้นต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.5
- 4) สร้างกราฟมาตรฐานอาร์เซไนต์จากข้อมูลที่ตรวจวัดได้

3.6.1.3 ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (Limit of detection, LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ (Limite of quantitation, LOQ)

3.6.1.3.1 การประมาณค่า LOD และ LOQ

1) บรรจूसารละลายเกลือหนูน 0.2 โมลาร์ HCl ปริมาตร 29996.70 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า และปิเปตสารละลายมาตรฐานอาร์เซไนต์ 3.30 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) เตรียมเซลล์เคมีไฟฟ้า ดังข้อ 3.4.1.2 โดยเลือกเทคนิคสแควร์เวฟ โวลแทมเมตรีด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัทและพารามิเตอร์ที่เหมาะสมจากการทดลองข้อ 3.5.8 ถึง ข้อ 3.5.10 ตามลำดับ บันทึกสัญญาณอาร์เซไนต์ที่ตรวจวัดได้ ทำการตรวจวัดซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

3) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 2) อีก 9 ซ้ำ

4) นำค่าปริมาณสารมาตรฐานอาร์เซไนต์ที่วิเคราะห์ได้มาหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) แล้วทำการประมาณค่า LOD และ LOQ โดย $LOD = 3SD$ และ $LOQ = 10SD$ ตามลำดับ

3.6.1.3.2 การยืนยันค่า LOD

1) บรรจूसารละลายเกลือหนูน 0.2 โมลาร์ HCl 29999.67 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า และปิเปตสารละลายมาตรฐานอาร์เซไนต์ 0.33 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) เลือกสัญญาณการกระตุ้นและพารามิเตอร์ที่เหมาะสมจากการทดลองข้อ 3.6.3.3 และตารางที่ 3.7 ตามลำดับ บันทึกสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ได้ทำการตรวจวัดซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

3) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 2) อีก 19 ซ้ำ

3.6.1.3.3 การยืนยันค่า LOQ

1) บรรจุสารละลายเกลือหนูน 0.2 โมลาร์ HCl 29998.92 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า และปิเปตสารละลายมาตรฐานอาร์เซนไนต์ 1.08 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) เลือกสัญญาณการกระตุ้นและพารามิเตอร์ที่เหมาะสมจากการทดลองข้อ 3.6.3.3 และตารางที่ 3.5 ตามลำดับ บันทึกสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ตรวจวัดได้ ทำการตรวจวัดซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

3) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 2) อีก 9 ซ้ำ

4) นำค่าปริมาณสารมาตรฐานอาร์เซนไนต์ที่

วิเคราะห์ได้มาหาค่า %recovery และ %RSD

$$\%recovery = \frac{\text{ปริมาณที่วิเคราะห์ได้}}{\text{ปริมาณที่เติม}} \times 100$$

$$\%RSD = \frac{\text{ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน}}{\text{ค่าเฉลี่ยของแต่ละข้อมูล}} \times 100$$

3.6.2 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิหปฏิบัติการวัดน้ำเสียตัวอย่างด้วยวิธีสแตนด์ตาร์ดแอดดิชัน (standard addition)

3.6.2.1 น้ำเสียตัวอย่าง A และ B มี pH ~3 และ 5 ตามลำดับ

1) ปิเปตน้ำเสียจากการขุดเจาะแก๊สธรรมชาติที่ได้โรงงานอุตสาหกรรม ช่วงเดือน กรกฎาคม 2555 ปริมาตร 30.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) เตรียมเซลล์เคมีไฟฟ้า ดังข้อ 3.4.1.2 โดยเลือกเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัทและพารามิเตอร์ที่เหมาะสมจากการทดลองข้อ 3.5.9 ถึง ข้อ 3.5.10 ตามลำดับ บันทึกสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ตรวจวัดได้ ทำการตรวจวัดซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

3) ทำซ้ำในขั้นตอนที่ 1) ถึง 2) โดยปิเปตสารละลายมาตรฐานอาร์เซนไนต์ลงไปเซลล์เคมีไฟฟ้าให้มีความเข้มข้นที่ 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ โดยควบคุมพีเอชให้อยู่ที่ 3 และ 5 ด้วยไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์

4) นำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟเส้นตรง เพื่อหาค่าปริมาณอาร์เซนไนต์
 ในน้ำตัวอย่าง, เปอร์เซ็นการคืนกลับ (%Recovery) เปอร์เซ็นดีเบียงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์
 (%RSD)

3.6.2.2 น้ำเสียตัวอย่าง C มี pH ~7

1) ปิดเปิดน้ำเสียจากการขุดเจาะแก๊สธรรมชาติที่ได้โรงงาน
 อุตสาหกรรม ช่วงเดือน กรกฎาคม 2555 ปริมาตร 30.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) เตรียมเซลล์เคมีไฟฟ้า ดังข้อ 3.4.1.2 โดยเลือกเทคนิคสแควร์เวฟ
 โวลแทมเมตรีด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัทและพารามิเตอร์ที่เหมาะสมจากการทดลองข้อ 3.5.8 ถึง ข้อ
 3.5.10 ตามลำดับ บันทึกสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ตรวจวัดได้ ทำการตรวจวัดซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

3) ทำซ้ำในขั้นตอนที่ 1) ถึง 2) โดยเปิดสารละลายมาตรฐานอาร์-
 เซไนต์ลงไปเซลล์เคมีไฟฟ้าให้มีความเข้มข้นที่ 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 ไมโครกรัมต่อลิตร
 ตามลำดับ โดยควบคุมพีเอชให้อยู่ที่ 3 และ 5 ด้วยไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์

4) นำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟเส้นตรง เพื่อหาค่าปริมาณอาร์เซนไนต์
 ในน้ำตัวอย่าง, เปอร์เซ็นการคืนกลับ (%Recovery) เปอร์เซ็นดีเบียงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์

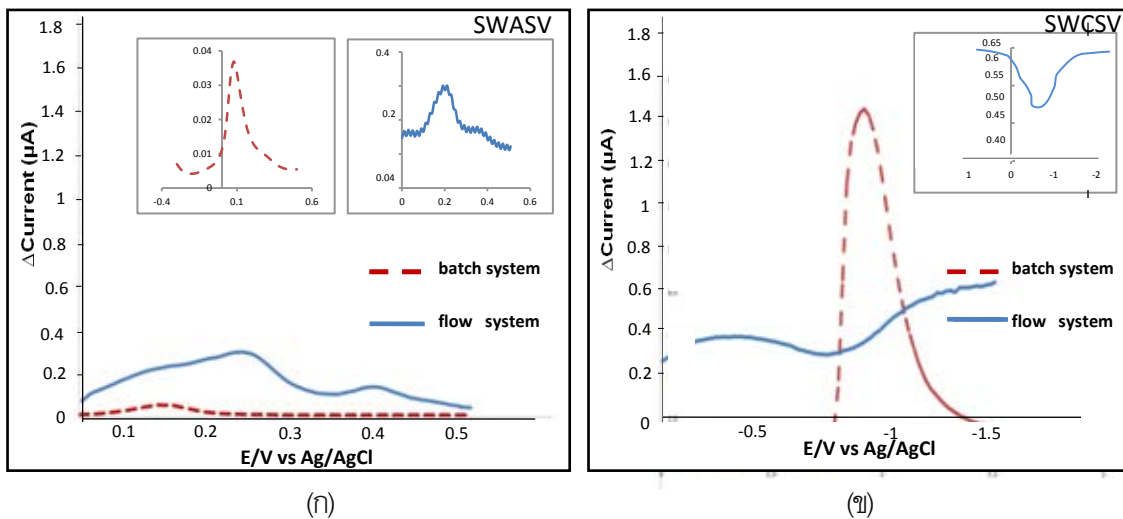
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาเปรียบเทียบวิธีตรวจวัดปริมาณอาร์เซนไนต์ในน้ำ ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าในระบบกะ (batch system) และระบบไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอ (sequential injection analysis, SIA) พร้อมทั้งศึกษาอิทธิพลของตัวแปรและปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อความไวและความคงตัวของสัญญาณอาร์เซนไนต์ รวมถึงประยุกต์วิธีการตรวจวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนไนต์ในน้ำเสียตัวอย่างที่ได้จากขบวนการเก็บคอนเดนเสทจากแท่นขุดเจาะแก๊สธรรมชาติของอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ได้ผลการทดลองดังนี้

4.1 ศึกษาเปรียบเทียบสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ตรวจวัดด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าในระบบกะ และระบบไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอ

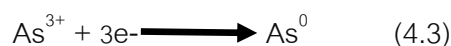
รูปที่ 4.1 แสดงโวลแทมโมแกรมเปรียบเทียบสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ได้จากระบบกะและระบบไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอ โดยให้สัญญาณการกระตุ้นเปรียบเทียบระหว่างสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (square-wave anodic stripping voltammetry, SWASV) และ สแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (square-wave cathodic stripping voltammetry, SWCSV) ด้วยพารามิเตอร์ที่เทียบเคียงกัน เพื่อศึกษาว่าระบบใดตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ได้ดีที่สุด



รูปที่ 4.1 (ก) สแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรม (ศักย์ที่ใช้ในการเกาะติด -0.3 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที) (ข) สแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรม (ศักย์ที่ใช้ในการเกาะติด 0.5 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที) ของอาร์เซนไนต์ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจวัดใน (---) ระบบกะ และ (—) ระบบไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอ บนขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร ศักย์ไฟฟ้าในแต่ละขั้น 20 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 75 มิลลิโวลต์ ความถี่ 10 เฮิรตซ์

รูปที่ 4.1 (ก) แสดงการเปรียบเทียบสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรม ของอาร์เซไนต์ ที่ได้จากการตรวจวัดในระบบกะและระบบไหลแบบเอสไอเอ ภายใต้สภาวะเดียวกัน พบว่าสัญญาณอาร์เซไนต์ในระบบกะ ปรากฏพีคอาร์เซไนต์ที่ตำแหน่งประมาณ 0.1 โวลต์ เทียบศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (พิจารณาจากกราฟเล็ก สเกลขยายในภาพ 4.1 (ก)) และสัญญาณอาร์เซไนต์ในระบบไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอปรากฏพีคฐานกว้างที่ตำแหน่งประมาณ 0.2 โวลต์ เทียบศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (พิจารณาจากกราฟเล็ก สเกลขยายในภาพ 4.1 (ก)) สัญญาณอาร์เซไนต์ของทั้งสองระบบมีค่าค่อนข้างต่ำ จากรูปจะเห็นว่าในระบบไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอ พบสัญญาณรบกวนที่ตำแหน่งใกล้เคียงกับตำแหน่งสัญญาณอาร์เซไนต์ ในขณะที่รูป 4.1 (ข) แสดงการเปรียบเทียบสัญญาณของอาร์เซไนต์ในระบบกะและระบบไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอ ภายใต้สภาวะเดียวกัน โดยให้สัญญาณการกระตุ้นแบบ สแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ด้วยค่าพารามิเตอร์ที่เหมือนกัน พบว่าสัญญาณอาร์เซไนต์ในระบบกะ ปรากฏพีคอาร์เซไนต์ที่ตำแหน่งประมาณ -0.9 โวลต์ เทียบศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ลักษณะพีคที่ได้ค่อนข้างสูงเมื่อเปรียบเทียบกับระบบไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอ โดยสัญญาณอาร์เซไนต์ในระบบไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอ ปรากฏพีคฐานกว้างลักษณะหัวคว่ำที่ตำแหน่งประมาณ -0.8 โวลต์ เทียบศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ซึ่งจากรูป 4.1 (ก) และ 4.1(ข) แสดงให้เห็นว่า สัญญาณอาร์เซไนต์ที่วัดได้ในระบบกะมีค่ามากกว่า สัญญาณอาร์เซไนต์ที่วัดได้ในระบบไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอ เมื่อให้สัญญาณการกระตุ้นแบบ สแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีและแบบสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี แต่การให้สัญญาณการกระตุ้นแบบสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี สามารถตรวจวัดสัญญาณ อาร์เซไนต์ได้ดีกว่าการให้สัญญาณการกระตุ้นแบบสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี

โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อให้สัญญาณการกระตุ้นแบบสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนหลักๆ ดังนี้ ขั้นตอนแรกเริ่มด้วยการให้ศักย์ไฟฟ้าค่าบวกที่คาดว่าจะทำให้อาร์เซไนต์ (As^{3+}) เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเปลี่ยนไปเป็นอาร์เซเนต (As^{5+}) บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าใช้งาน ดังสมการที่ 4.1 เรียกขั้นตอนนี้ว่า ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสาร (preconcentration step) จากนั้นให้ศักย์ไฟฟ้าไปทางด้านลบ (cathodic scan) เพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของอาร์เซเนต (As^{5+}) เปลี่ยนไปเป็นอาร์เซไนต์ (As^{3+}) และต่อเนื่องไปเป็นอาร์เซนิค (As^0) ดังสมการที่ 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ เรียกขั้นตอนนี้ว่า ขั้นตอนการหลุดออกของสารบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (stripping step) ซึ่งกระแสที่วัดได้ในขั้นตอนนี้ จะถูกเก็บบันทึกและแสดงเป็นโวลแทมโมแกรมดังรูปที่ 4.1

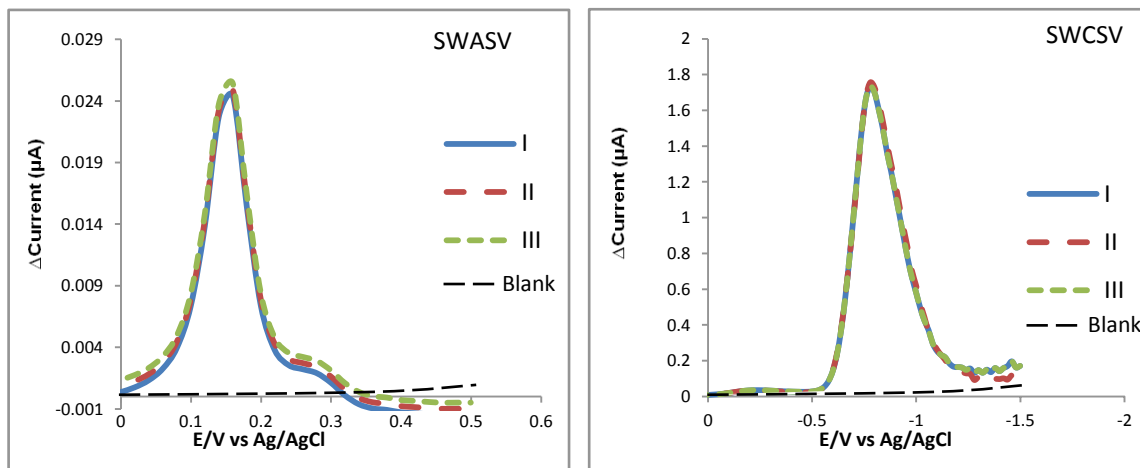


จากผลการทดลองข้างต้นเพื่อให้ได้สัญญาณการตรวจวัดที่ดีที่สุด จึงเลือกวิธีตรวจวัดปริมาณอาร์เซนไนต์ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าในระบบกะ (batch system) เพื่อนำไปใช้ในการทดลองต่อไป

4.2 ศึกษาผลของรูปแบบสัญญาณการกระตุ้นที่ใช้ในการตรวจวัดอาร์เซนไนต์ในระบบกะ (batch system)

4.2.1 เปรียบเทียบรูปแบบสัญญาณระหว่างสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีและสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี

รูปที่ 4.2 (ก) และ (ข) แสดงการเปรียบเทียบสัญญาณของอาร์เซนไนต์ที่ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี และเทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี บนขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร ตามลำดับ พบสัญญาณของอาร์เซนไนต์มีลักษณะเป็นพีกสมมาตร ดังแสดงรูปที่ 4.2 (ก) และ (ข) ที่ตำแหน่งประมาณ 0.1 โวลต์ เทียบศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ และตำแหน่งประมาณ -0.8 โวลต์ เทียบศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ตามลำดับ และจากการเปรียบเทียบพบว่าการตรวจวัดด้วยเทคนิค สแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีได้สัญญาณอาร์เซนไนต์ที่สูงกว่าการตรวจวัดด้วยเทคนิค สแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี



(ก)

(ข)

รูปที่ 4.2 (ก) สแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรม (ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกาะติด -0.3 โวลต์ เทียบศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นเวลา 60 วินาที สแกนจาก -0.3 ถึง 0.5 โวลต์) และ (ข) สแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรม (ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกาะติด 0.5 โวลต์ เทียบศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นเวลา 60 s สแกนจาก 0.5 ถึง -1.5 โวลต์) ทำการสแกนซ้ำ อย่างละ 3 ครั้ง ของอาร์เซไนต์ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ในกรดไฮโดรคลอริก 0.2 โมลาร์ ในระบบกะ ศักย์ไฟฟ้าในแต่ละขั้น 20 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 75 มิลลิโวลต์ ความถี่ 10 เฮิร์ตซ์ บนขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร

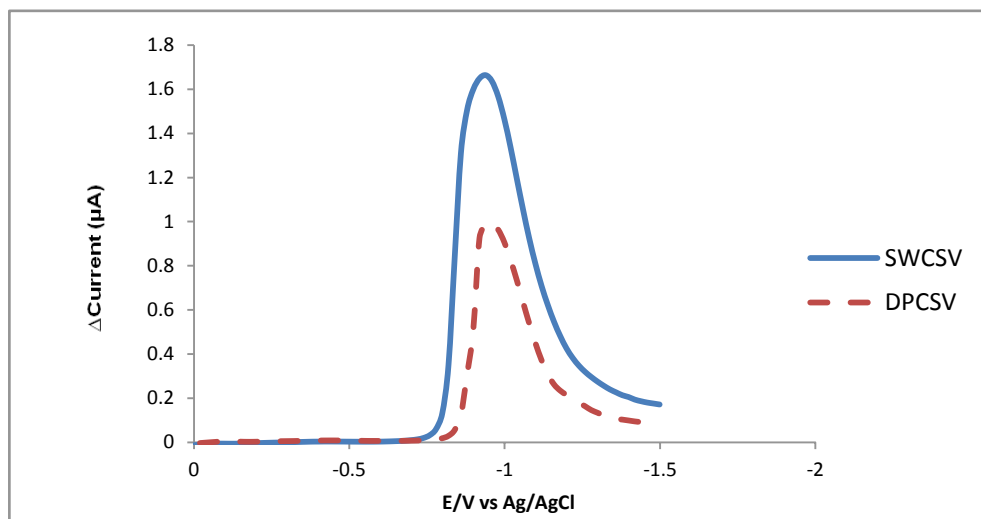
ดังนั้นเพื่อให้ได้สัญญาณการตรวจวัดที่ดีในระบบกะ จึงเลือกใช้สัญญาณการกระตุ้นแบบแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีในการทดลองต่อไป

4.2.2 เปรียบเทียบรูปแบบสัญญาณระหว่างสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีและดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี

เปรียบเทียบรูปแบบสัญญาณระหว่างสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (SWCSV) และดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (DPCSV) เนื่องจากทั้งสองสัญญาณกระตุ้นเป็นที่นิยมใช้ในการตรวจวัดปริมาณสารที่มีความเข้มข้นระดับต่ำ (trace analysis)

รูปที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบสัญญาณของอาร์เซไนต์ที่ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี และดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี พบว่าสัญญาณที่ตรวจวัดได้มีลักษณะเดียวกัน โดยสัญญาณของอาร์เซไนต์ปรากฏที่ตำแหน่ง

ประมาณ -0.8 โวลต์ เทียบศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ และจากการเปรียบเทียบพบว่า การตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ได้สัญญาณอาร์เซนไนต์ที่สูงกว่าการตรวจวัดด้วยเทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียลพัลส์แคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี



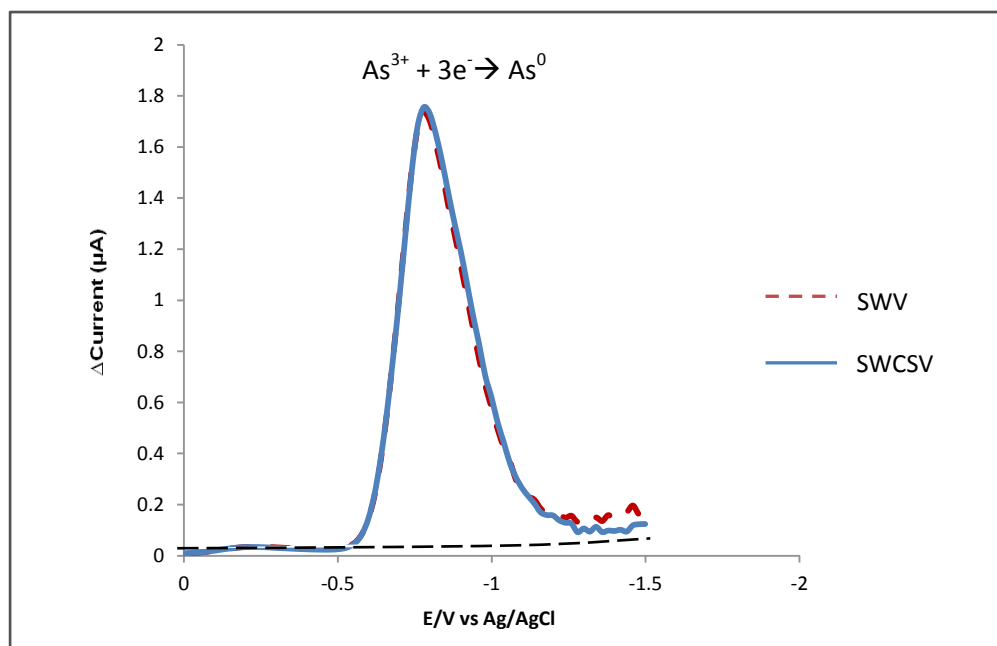
รูปที่ 4.3 สแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมแกรม (—) และดิฟเฟอร์เรนเชียลพัลส์แคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมแกรม (- -) ของอาร์เซนไนต์ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ในกรดไฮโดรคลอริก 0.2 โมลาร์ ตรวจวัดในระบบกะ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกาะติด 0.5 โวลต์ เทียบศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นเวลา 60 วินาที สแกนจาก 0.5 ถึง -1.5 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าในแต่ละขั้น 20 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 75 มิลลิโวลต์ ความถี่ 10 เฮิร์ตซ์ บนขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร

ดังนั้นเพื่อให้ได้สัญญาณการตรวจวัดที่ดีที่สุดในระบบกะ จึงเลือกใช้สัญญาณการกระตุ้นแบบสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ในการทดลองต่อไป

4.2.3 เปรียบเทียบรูปแบบสัญญาณระหว่างสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีและสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

สแควร์เวฟโวลแทมเมแกรมของอาร์เซนไนต์ (As^{3+}) ที่ได้จากการให้ศักย์ไฟฟ้าไปทางค่าลบ (0 ถึง -1.5 โวลต์) แสดงในรูปที่ 4.4 โดยสัญญาณของอาร์เซนไนต์ที่ตรวจวัดได้มีลักษณะเป็นพีคฐานเรียบที่ตำแหน่งประมาณ -0.8 โวลต์ เทียบศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ซึ่งสัญญาณที่แสดงเกิดเนื่องมาจากปฏิกิริยารีดักชันของ

อาร์เซนไนต์ (As^{3+}) ดังสมการที่ 4.3 เมื่อนำสัญญาณนี้มาเปรียบเทียบกับสัญญาณที่ตรวจวัดได้โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีพบว่ารูปแบบสัญญาณของทั้งสองเทคนิคซ้อนทับกันพอดีและความสูงของสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ได้มีขนาดเท่ากัน นั่นคือสัญญาณที่ตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีน่าจะเป็นสัญญาณที่เนื่องมาจากปฏิกิริยารีดักชันของอาร์เซนไนต์ (As^{3+}) (สมการที่ 4.3) เช่นกัน



รูปที่ 4.4 สแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมแกรม (ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกาะติด 0.5 โวลต์ vs เทียบศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นเวลา 60 วินาที) (—) และ สแควร์เวฟโวลแทมเมแกรม (---) ของอาร์เซนไนต์ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ในกรดไฮโดรคลอริก 0.2 โมลาร์ ตรวจวัดในระบบกะ ศักย์ไฟฟ้าในแต่ละขั้น 20 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 75 มิลลิโวลต์ ความถี่ 10 เฮิร์ตซ์ บนขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร

ดังนั้นจากขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่แสดงในหัวข้อ 4.1 จึงมีความเป็นไปได้ว่าไม่มีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของอาร์เซนไนต์ (As^{3+}) (สมการ 4.1) ในขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสาร (deposition step) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yang Song และ Greg [55] ที่ว่า ขั้นตอนการเปลี่ยนอาร์เซนไนต์ (As^{3+}) ไปเป็นอาร์เซนต (As^{5+}) ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเกิดขึ้นได้ยาก ดังนั้นในขั้นตอนการหลุดออกของสาร (stripping step) กระแสที่เกิดขึ้นจึงเกิดเนื่องมาจาก

ปฏิกิริยารีดักชันของอาร์เซไนต์ (As^{3+}) เพียงอัญรูปเดียว จึงสอดคล้องกับโวลแทมโมแกรมที่ได้ ในรูปที่ 4.4

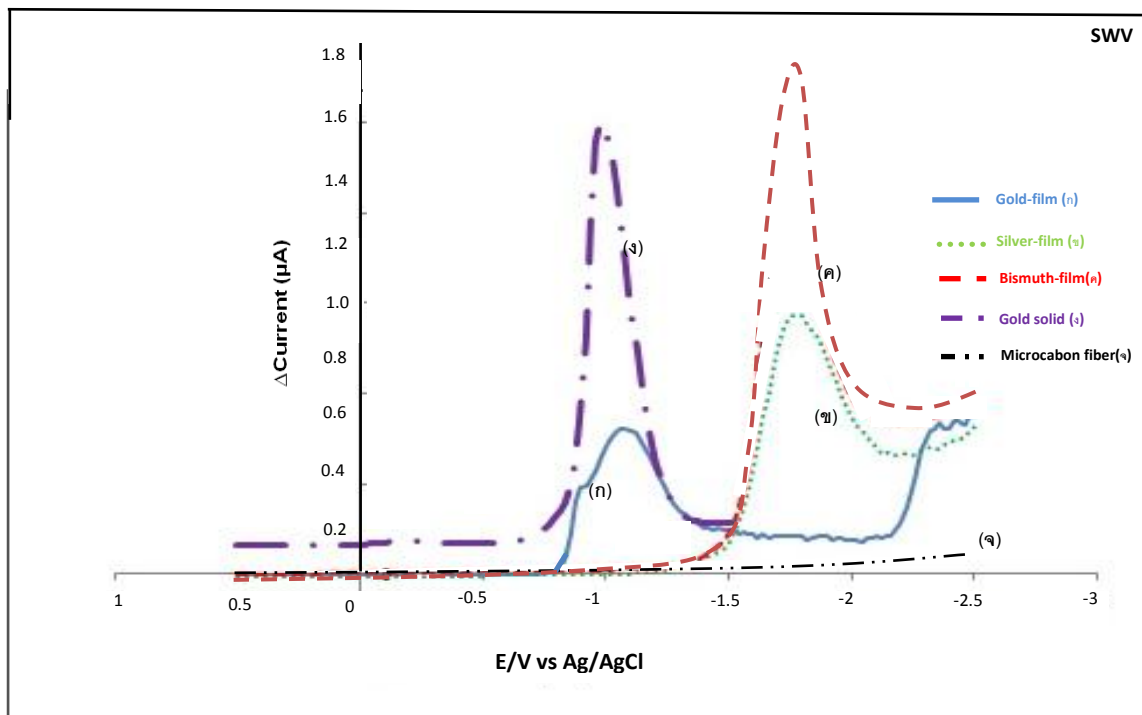
จากผลการทดลองข้างต้นพบว่าไม่จำเป็นต้องให้ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดสารตัวอย่าง เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตัวอย่างบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า เพื่อเป็นการประหยัดเวลาในการ ตรวจวัด ดังนั้นจึงเลือกสัญญาณการกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี นำไปใช้ในการ ทดลองต่อไป

4.3 พารามิเตอร์ที่มีผลต่อสัญญาณอาร์เซไนต์

4.3.1 ชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน

เปรียบเทียบความสูงและตำแหน่งของสัญญาณอาร์เซไนต์โดยใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ดังนี้ ขั้วไฟฟ้า ทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร , ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงิน และขั้วไฟฟ้าฟิล์ม บิสมัท โดยขั้วไฟฟ้าฟิล์มถูกเคลือบบนขั้วคาร์บอนไมโครไฟเบอร์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 33 ไมโครเมตร โวลแทมโมแกรมที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.5

รูปที่ 4.5 แสดงการเปรียบเทียบสัญญาณอาร์เซไนต์ในระบบกะที่ตรวจวัดด้วยเทคนิค สแควร์-เวฟโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานชนิดต่างๆ ดังนี้ ขั้วไฟฟ้าทอง, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง, ขั้วไฟฟ้าฟิล์ม เงิน และขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัท พบว่า สัญญาณอาร์เซไนต์ที่ปรากฏที่ตำแหน่งประมาณ -0.8 โวลต์ เทียบ ศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง (รูปที่ 4.5 (ก)) และ ขั้วไฟฟ้าทอง (รูปที่ 4.5 (ง)) และพบสัญญาณของอาร์เซไนต์ที่ประมาณ -1.7 โวลต์ เมื่อตรวจวัดด้วย ขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงิน (รูปที่ 4.5 (ข)) และขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัท (รูปที่ 4.5 (ค)) ส่วนขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟ เบอร์ (รูปที่ 4.5 (จ)) ตรวจไม่พบกระแสสัญญาณอาร์เซไนต์บนขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ เมื่อเปรียบเทียบความสูง ของสัญญาณที่ได้พบว่า ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัท (รูป 4.5 (ค)) ให้สัญญาณอาร์เซไนต์สูงที่สุด อีกทั้งปัจจัย ทางด้านราคาของขั้วไฟฟ้าบิสมัทราคาถูกกว่า ประกอบกับยังไม่พบว่ามี การนำขั้วไฟฟ้ามาใช้ในการ ตรวจวัดปริมาณอาร์เซไนต์ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ จึงมีความน่าสนใจที่เลือกใช้ขั้วไฟฟ้าบิสมัทในการ ทดลองขั้นต่อไป

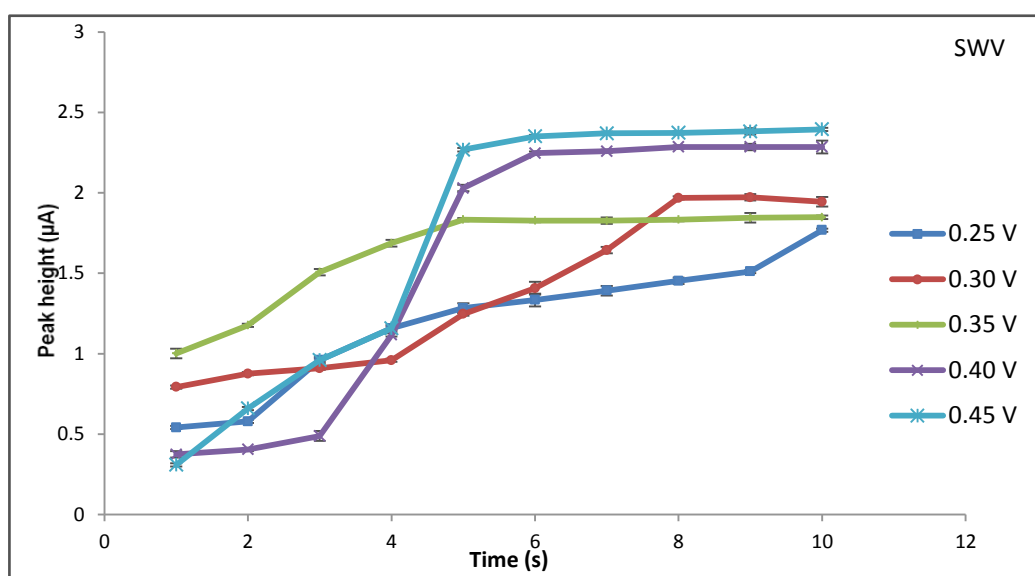
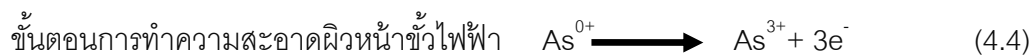


รูปที่ 4.5 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของอาร์เซนิตความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ในกรดไฮโดรคลอริก 0.2 โมลาร์ ตรวจวัดในระบบกะ ขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ ดังนี้ (ก) (—) ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 33 ไมโครเมตร (ข) (.....) ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มเงิน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 33 ไมโครเมตร (ค) (---) ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัท ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 33 ไมโครเมตร (ง) (- · -) ขั้วไฟฟ้าทอง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร และ (จ) ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์ (- · -) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 33 ไมโครเมตร โดยใช้พารามิเตอร์ ศักย์ไฟฟ้าในแต่ละขั้น 20 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 75 มิลลิโวลต์ ความถี่ 10 เฮิร์ตซ์

4.3.2 ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทำความสะอาดและระยะเวลาในการทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัท

จากสมการที่ 4.3 เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าค่าลบ อาร์เซนิต (As^{3+}) จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันเปลี่ยนไปเป็นอาร์เซนิก (As^0) หากมีอาร์เซนิกเกาะอยู่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า มีผลทำให้พื้นผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งานลดลง เมื่อนำขั้วไฟฟ้านั้นมาตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนิตในครั้งต่อไป จึงอาจส่งผลให้สัญญาณที่ได้ต่ำลง ดังนั้นทำการศึกษารับรองขั้นตอนการทำความสะอาดผิวหน้าขั้วไฟฟ้า โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าค่าบวกเป็นระยะเวลาหนึ่ง ซึ่งคาดว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในช่วงเวลานี้จะสามารถออกซิไดซ์อาร์เซนิก (As^0) ให้กลับไปเป็นอาร์เซนิต (As^{3+}) หลุดออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้

ดั่งสมการที่ 4.4 ในการทดลองนี้ทำการศึกษาศักย์ไฟฟ้าในการทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าที่ 0.25, 0.30, 0.35, 0.40 และ 0.45 โวลต์ ที่ระยะเวลา 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 และ 10 วินาที กราฟความสัมพันธ์ที่ได้ แสดงในรูปที่ 4.6



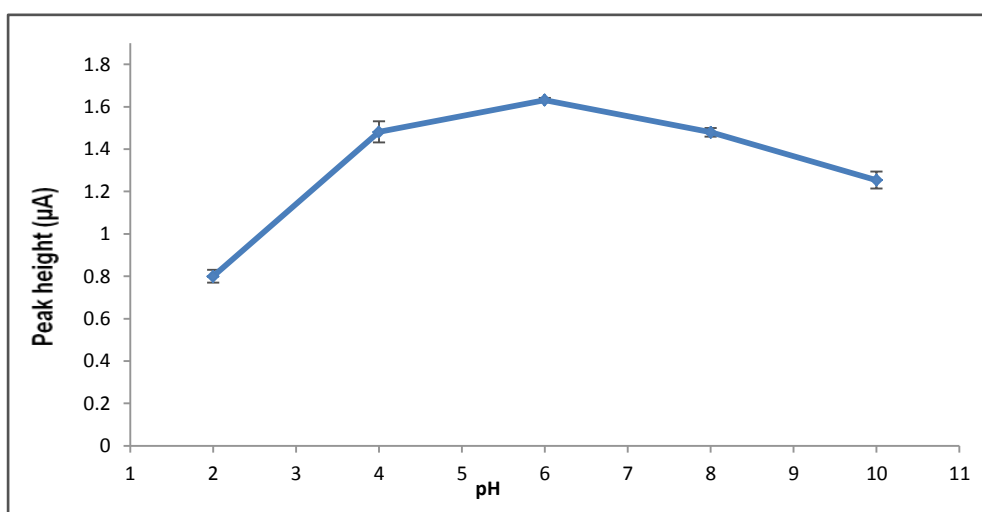
รูปที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัท ณ ศักย์ไฟฟ้า (—) 0.25 โวลต์ (—) 0.30 โวลต์ (—) 0.35 โวลต์ (—) 0.40 โวลต์ และ (—) 0.45 โวลต์ ของสัญญาณอาร์เซนไนต์ความเข้มข้น 100 ppm ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟ โวลแทมเมตรี สแกนจาก 0.5 โวลต์ จนถึง -2.5 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าในแต่ละขั้น 20 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 75 มิลลิโวลต์ ความถี่ 10 เฮิรตซ์

รูปที่ 4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัท ณ ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ และความสูงของสัญญาณอาร์เซนไนต์ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าเมื่อให้เวลาในการทำความสะอาดผิวขั้วไฟฟ้ามากขึ้น ความสูงของสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ตรวจวัดได้มีแนวโน้มสูงขึ้นแสดงให้เห็นว่าอาร์เซนิก (As^0) มีการเกาะติดบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าจริง และเมื่อผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ถูกทำความสะอาดดีแล้ว เมื่อนำขั้วไฟฟ้านี้ไปใช้ในการตรวจวัดครั้งต่อไปสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ได้จะมีค่าสูงและคงที่ การ จากข้อมูลในรูปที่ 4.6 ได้สัญญาณ

อาร์เซนไนต์ที่สูงที่สุดเมื่อใช้ศักย์ไฟฟ้าในการทำความสะอาดผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่ 0.45 โวลต์ โดยค่าสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ตรวจวัดได้มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงตั้งแต่ 6 วินาที ขึ้นไป จึงเลือกเวลาในการทำทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.45 โวลต์ นี้ เป็นเวลา 6 วินาที

4.3.3 ผลของค่าพีเอชของน้ำที่มีต่อการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์

ศึกษาอิทธิพลของค่าพีเอชที่มีต่อสัญญาณของสารมาตรฐานอาร์เซนไนต์



รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพีเอชของสารละลาย กับสัญญาณของอาร์เซนไนต์ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัทขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 33 ไมโครเมตร ศักย์ไฟฟ้าในแต่ละขั้น 20 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 75 มิลลิโวลต์ ความถี่ 10 เฮิร์ตซ์

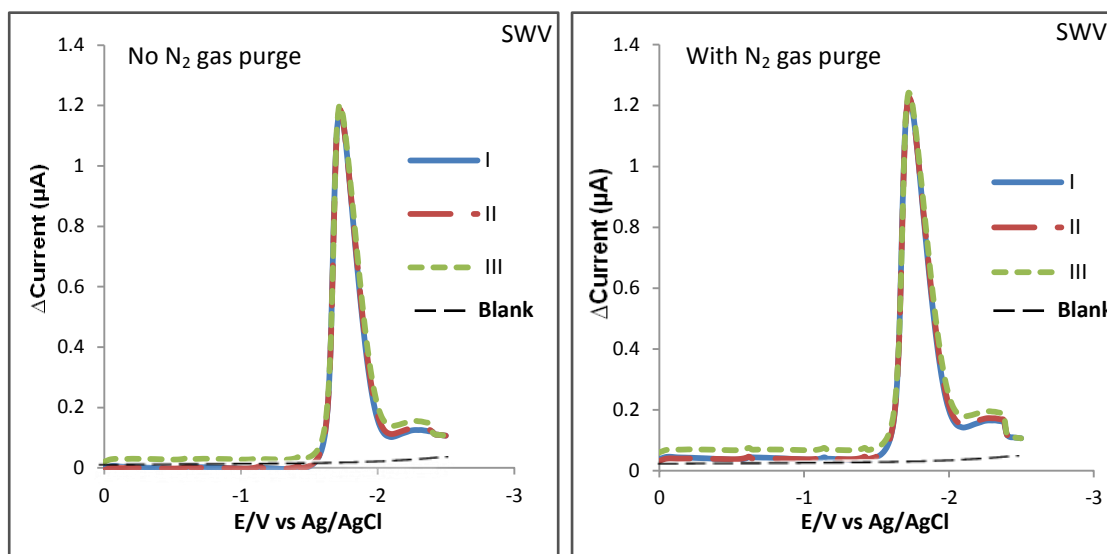
รูปที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพีเอชของสารละลาย และสัญญาณของอาร์เซนไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าค่าพีเอชมีผลต่อสัญญาณของสารมาตรฐานอาร์เซนไนต์ จากการทดลองพบว่า เมื่อพีเอชของสารละลายเพิ่มขึ้นจาก 2 เป็น 6 ความสูงของสัญญาณอาร์เซนไนต์เพิ่มขึ้นและเมื่อค่าพีเอชของสารละลายมีค่ามากกว่า 6 ความสูงของสัญญาณอาร์เซนไนต์ลดลง ดังนั้นค่าพีเอช 6 จึงเป็นค่าพีเอชที่สามารถตรวจวัดกระแสสัญญาณอาร์เซนไนต์ได้ดีที่สุด นอกจากนี้ ผลการทดลองข้างต้นยังแสดงถึงความสามารถของเทคนิคที่ใช้ ในการตรวจพบสัญญาณอาร์เซนไนต์ในทุกค่าพีเอชตั้งแต่ 2 ถึง 10 โดยที่ค่าความไว (sensitivity) ของการตรวจวัดแตกต่างกัน

ดังนั้นการตรวจวัดอาร์เซนไนต์ ด้วยสัญญาณการกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี มีความเป็นไปได้ที่จะใช้ตรวจวัดอาร์เซนไนต์ในน้ำตัวอย่างที่มีค่าพีเอชในช่วง 2 ถึง 10 ได้โดยตรง โดยไม่จำเป็นต้องมีการปรับค่า พีเอช ของน้ำตัวอย่างแต่อย่างใด

4.3.4 ผลของแก๊สออกซิเจนในสารละลาย

ศึกษาการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ในระบบกะ เปรียบเทียบสภาวะที่มีและไม่มีแก๊สออกซิเจนละลายอยู่ในสารละลาย

รูปที่ 4.8 (ก) และ (ข) แสดงการเปรียบเทียบสัญญาณของอาร์เซนไนต์ที่ตรวจวัด ในสภาวะที่มีและไม่มีแก๊สออกซิเจนละลายอยู่ในสารละลาย ตามลำดับ เมื่อทำการไล่แก๊สออกซิเจนออกจากสารละลายด้วยการผ่านแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที สัญญาณของอาร์เซนไนต์ที่ตรวจวัดได้ (รูปที่ 4.8 (ข)) มีความสูงใกล้เคียงกันกับสัญญาณของอาร์เซนไนต์ที่ตรวจวัดได้จากสารละลายที่ไม่มีการกำจัดแก๊สออกซิเจน (รูป 4.8 (ก)) นั้นแสดงว่าแก๊สออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลายไม่ส่งผลกระทบต่อ การตรวจวัดสัญญาณของอาร์เซนไนต์ด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัท หรืออีกนัยคือขั้วไฟฟ้าบิสมัทไม่มีความไวต่อออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลาย ทำให้สามารถลดขั้นตอนการกำจัดออกซิเจนซึ่งใช้เวลาค่อนข้างมากออกจากขั้นตอนการวิเคราะห์ได้



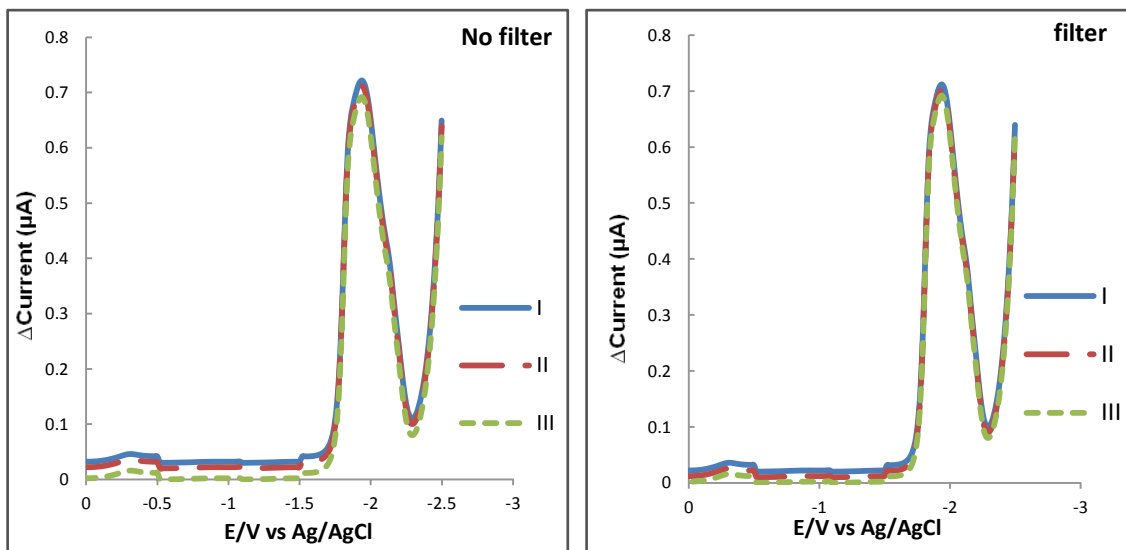
(ก)

(ข)

รูปที่ 4.8 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของอาร์เซนไนต์ ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร (ก) ตรวจวัดในสภาวะที่ไม่มีการกำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย และ (ข) ตรวจวัดในสภาวะที่มีการกำจัดแก๊สออกซิเจนละลายออกจากสารละลาย ด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัท ศักย์ไฟฟ้าในแต่ละขั้นที่ 20 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 75 มิลลิโวลต์, ความถี่ 10 เฮิร์ตซ์

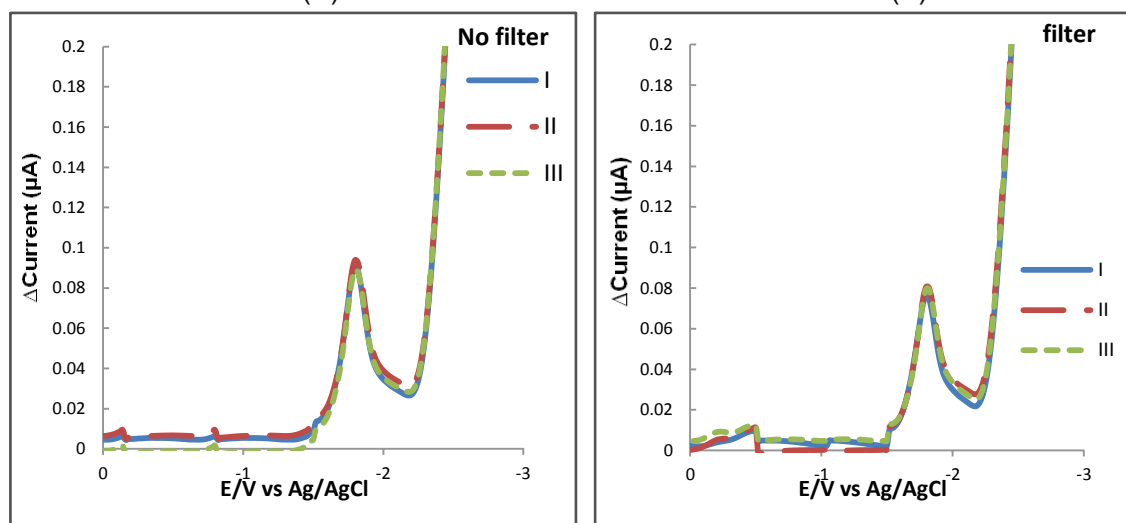
4.3.5 ผลของความขุ่นของสารละลาย

ศึกษาสัญญาณอาร์เซนไนต์ในน้ำเสียตัวอย่างในสถานะที่มีการกรองและไม่มีการกรอง โวลแทมโมแกรมที่ได้ แสดงในรูปที่ 4.9



(ก)

(ข)



(ค)

(ง)

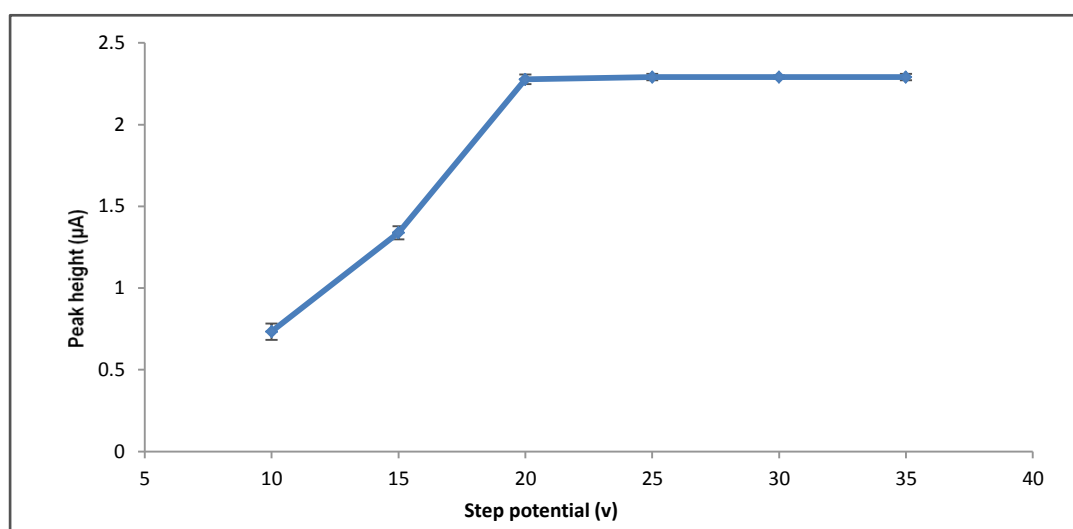
รูปที่ 4.9 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของในน้ำตัวอย่าง (ก) ที่มีค่าพีเอช 3 และไม่ผ่านการกรอง (ข) ที่มีค่าพีเอช 3 และผ่านการกรอง (ค) ที่มีค่าพีเอช 7 และไม่ผ่านการกรอง และ (ง) ที่มีค่าพีเอช 7 และผ่านการกรอง ทำการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัท ศักย์ไฟฟ้าในแต่ละขั้นที่ 20 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 75 มิลลิโวลต์, ความถี่ 10 เฮิรตซ์

รูปที่ 4.9 (ก) และ (ค) แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของอาร์เซนไนต์ในน้ำเสียตัวอย่างที่ไม่มีการกรองที่ค่าพีเอชของน้ำเสีย 3 และ 7 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับสัญญาณที่วัดได้กับ รูปที่ 4.9 (ข) และ (ง) ซึ่งเป็นสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของอาร์เซนไนต์ในน้ำเสียตัวอย่างที่กรองแล้ว และมีค่าพีเอชของน้ำเสียที่ 3 และ 7 ตามลำดับ พบว่าความสูงของสัญญาณอาร์เซนไนต์ ไม่มีความแตกต่างกัน นั่นแสดงว่าความขุ่นของน้ำตัวอย่างหรือสารละลาย ไม่มีผลต่อการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ด้วยวิธีนี้

4.3.6 ผลของค่าพารามิเตอร์ในเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

4.3.6.1 ค่าศักย์ไฟฟ้าในแต่ละขั้น (step potential) ที่มีผลต่อการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์

ศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้าในแต่ละขั้นที่มีต่อการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร



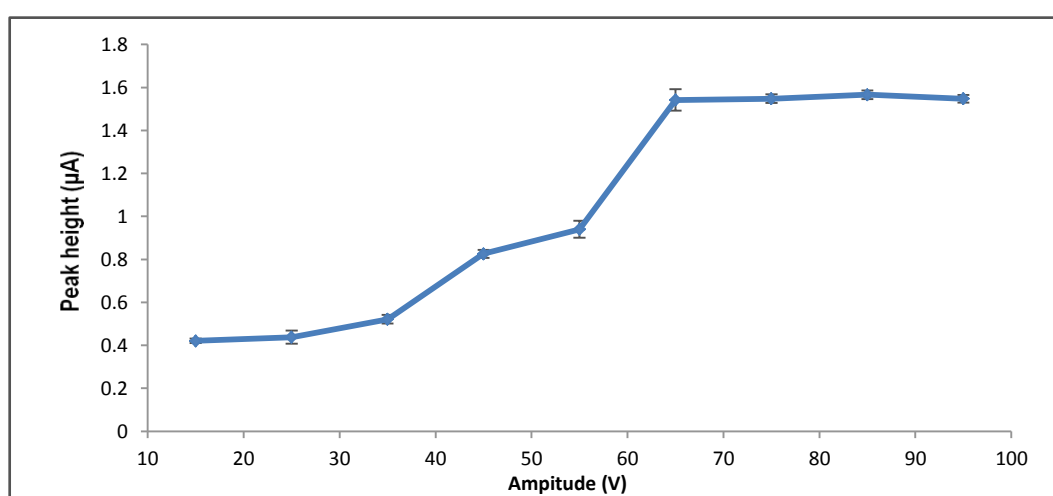
รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าในแต่ละขั้น และความสูงของสัญญาณอาร์เซนไนต์ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า แอมพลิจูด 75 มิลลิโวลต์ ความถี่ 10 เฮิรตซ์

รูปที่ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าในแต่ละขั้นของสัญญาณการกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี กับความสูงของสัญญาณของอาร์เซนไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร จากรูปที่ 4.10 พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าในแต่ละขั้นมีผลต่อความสูงของสัญญาณ

อาร์เซนไนต์ โดยความสูงของสัญญาณอาร์เซนไนต์เพิ่มขึ้นเมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าในแต่ละชั้นเพิ่มขึ้นจาก 10 ไปเป็น 20 มิลลิโวลต์ และความสูงของสัญญาณอาร์เซนไนต์เริ่มคงที่ เมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าในแต่ละชั้น มีค่ามากกว่า 20 มิลลิโวลต์ ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าในแต่ละชั้นที่ 20 มิลลิโวลต์ จึงถูกเลือกใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนไนต์ในการทดลองต่อไป

4.3.6.2 ผลของแอมพลิจูดที่มีต่อการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์

ศึกษาผลของแอมพลิจูดที่มีต่อการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร



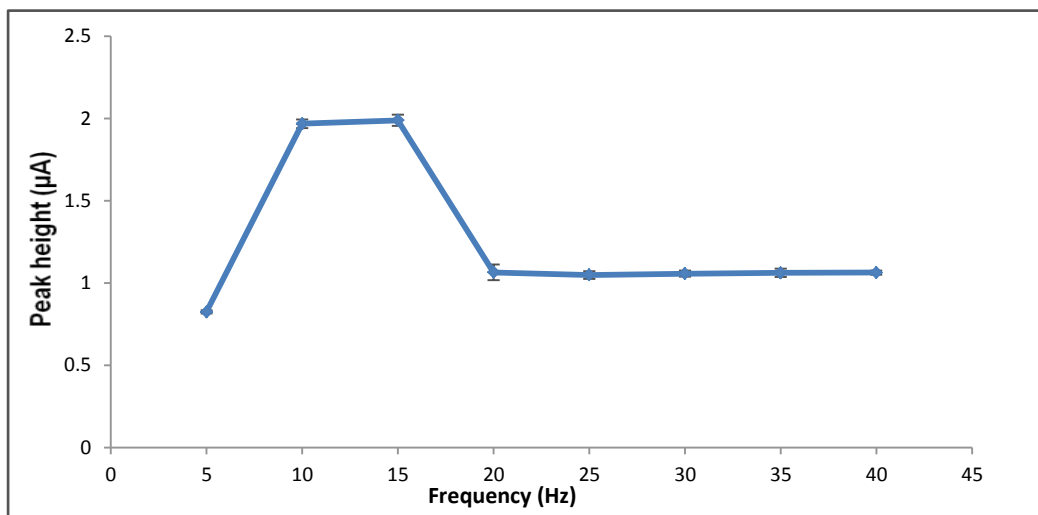
รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าแอมพลิจูด และความสูงของสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้าในแต่ละชั้นที่ 20 มิลลิโวลต์ ความถี่ 10 เฮิร์ตซ์

รูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแอมพลิจูดของสัญญาณการกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี และความสูงของสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าความสูงของสัญญาณอาร์เซนไนต์เพิ่มขึ้นเมื่อค่าแอมพลิจูดเพิ่มขึ้นจาก 15 ไปเป็น 65 มิลลิโวลต์ และความสูงของสัญญาณอาร์เซนไนต์เริ่มคงที่ เมื่อค่าแอมพลิจูดมีค่ามากกว่า 65 มิลลิโวลต์ ดังนั้นค่าแอมพลิจูด 65 มิลลิโวลต์ จึงถูกเลือกใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนไนต์ในการทดลองต่อไป

4.3.6.3 ความถี่ในการสแกนที่มีผลต่อการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์

ศึกษาผลของความถี่ในการสแกนที่มีต่อการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนต์

ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร เปรียบเทียบความถี่ในการสแกนที่ 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 และ 40 เฮิร์ตซ์ โวลแทมโมแกรมที่ได้ แสดงในรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความถี่ในการสแกน และความสูงของสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้าในแต่ละขั้นที่ 20 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 65 มิลลิโวลต์

รูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ในการสแกนของสัญญาณการกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีและความสูงของสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าความสูงของสัญญาณอาร์เซนไนต์เพิ่มขึ้น เมื่อความถี่ของสัญญาณกระตุ้นเพิ่มขึ้นจาก 5 ถึง 15 เฮิร์ตซ์ เมื่อพิจารณาสมการที่ 4.5 โดยกำหนดให้ตัวแปรต่างๆ คงที่ ความถี่ในการสแกนมากขึ้น จะมีผลให้ t_p (pulse width) น้อยลง และส่งผลให้ค่า Δi (ผลต่างกระแส) (สมการที่ 4.6) หรือความสูงของสัญญาณที่ได้จากเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี มีค่าเพิ่มขึ้น นั่นคือเมื่อความถี่ในการสแกนเพิ่มขึ้น จะทำให้ความสูงของสัญญาณอาร์เซนไนต์เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามความสูงสัญญาณอาร์เซนไนต์ที่ได้จากการทดลองมีการลดลงเมื่อความถี่ในการสแกนมากกว่า 15 เฮิร์ตซ์ ดังนั้นค่าความถี่ที่ให้ค่าความไวในการตรวจวัดสัญญาณของอาร์เซนไนต์สูงที่สุด คือ 15 เฮิร์ตซ์

$$\Delta i_p = \frac{nFAD_o^{1/2}C_o^*}{\pi^{1/2}t_p^{1/2}} \Delta\psi_p \quad (4.5)$$

$$f = 1/(2tp) \quad (4.6)$$

โดย Δj_p	คือ	ผลต่างของค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้ (A)
n	คือ	จำนวนอิเล็กตรอน
F	คือ	ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96485 C/mol)
A	คือ	พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า (cm ²)
D_o	คือ	สัมประสิทธิ์การแพร่ (cm ² /s)
C_o	คือ	ความเข้มข้นของสารมาตรฐาน (mol/cm ³)
t_p	คือ	เวลาที่ใช้ในการกระตุ้นสัญญาณ (second)
$\Delta\psi_p$	คือ	dimensionless peak current
f	คือ	ความถี่ในการสแกน (Hz)

จากการศึกษาค่าพารามิเตอร์ที่มีผลต่อสัญญาณอาร์เซนไนต์ สามารถสรุปข้อมูลได้ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการศึกษาวิเคราะห์อาร์เซนไนต์ด้วยเทคนิคแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

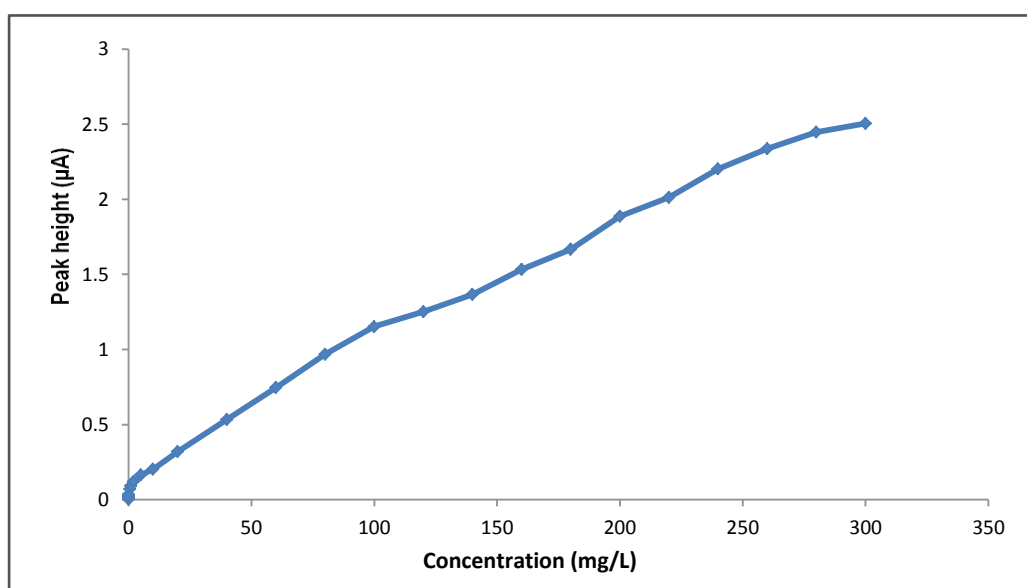
พารามิเตอร์ที่มีผลต่อสัญญาณของสารมาตรฐานอาร์เซนไนต์	ค่าที่เหมาะสม
ชนิดของขั้วไฟฟ้า	ฟิล์มบิสมีท
ศักย์ไฟฟ้าสำหรับการทำความสะอาดขั้ว (โวลต์)	0.45
เวลาในการทำความสะอาดขั้วไฟฟ้า (วินาที)	6
แก๊สออกซิเจนในสารละลาย	ไม่มีผลต่อการตรวจวัดอาร์เซนไนต์
ความขุ่นของสารละลาย	ไม่มีผลต่อการตรวจวัดอาร์เซนไนต์
ศักย์ไฟฟ้าในแต่ละขั้น (มิลลิโวลต์)	20
แอมพลิจูด (มิลลิโวลต์)	65
ความถี่ (เฮิร์ตซ์)	15

4.4 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการตรวจวัดอาร์เซนไนต์ด้วยเทคนิคแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (method validation)

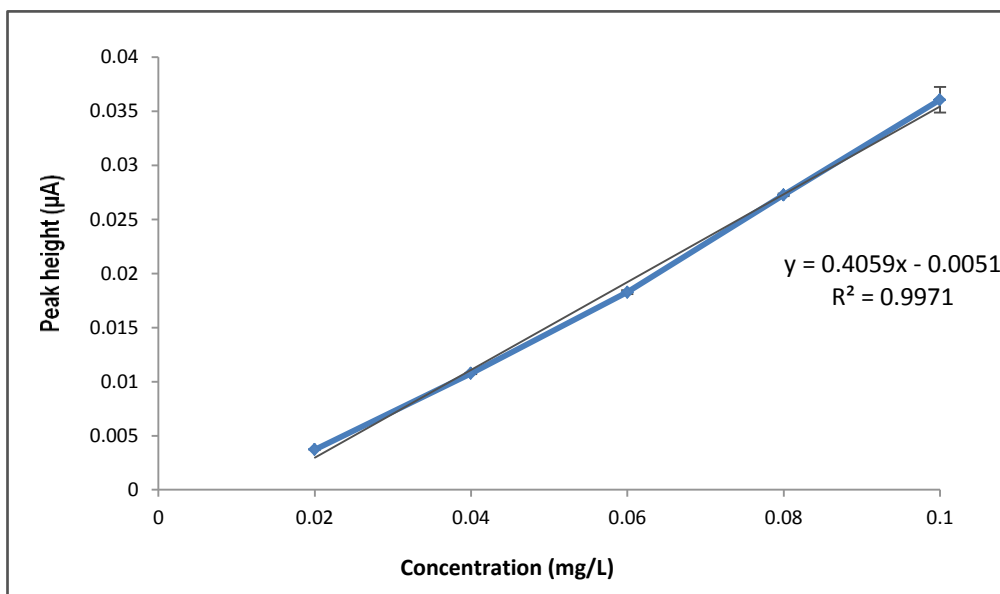
การศึกษาในขั้นตอนนี้ ประกอบด้วยการหาค่าความไว (sensitivity), ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ (LOQ)

4.4.1 ค่าความไว (Sensitivity)

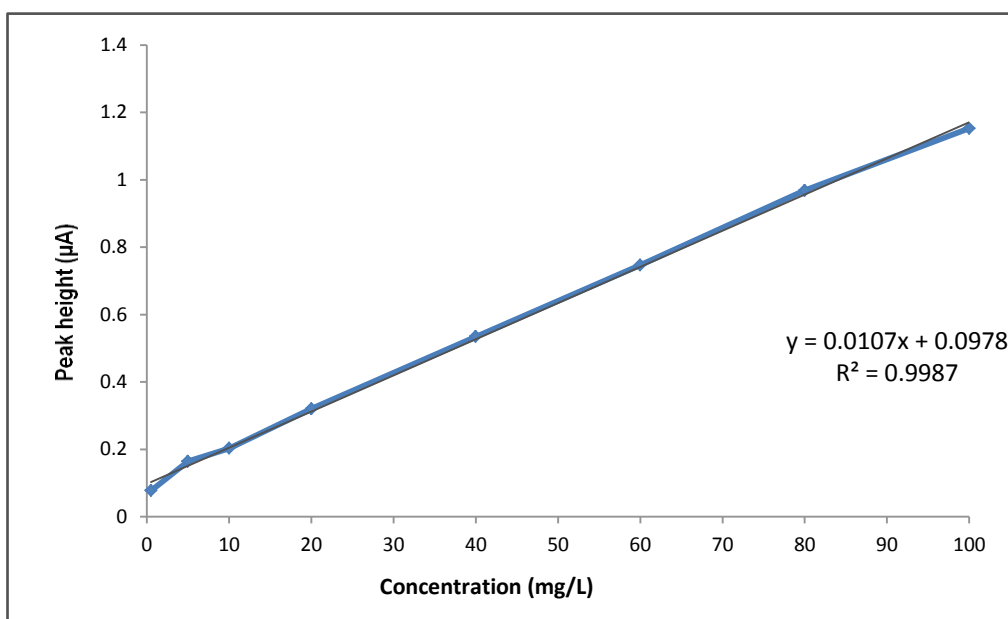
รูปที่ 4.13 แสดงกราฟมาตรฐานอาร์เซนไนต์ ที่พีเอช 7 ช่วงความเข้มข้นกว้าง จาก 0.02 ถึง 300 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งสามารถแยกออกเป็นช่วงความเข้มข้นต่างๆ เพื่อความชัดเจนได้ดังนี้ รูปที่ 4.14 แสดงช่วงความเป็นเส้นตรงที่ความเข้มข้นต่ำจาก 0.02 ถึง 0.10 มิลลิกรัมต่อลิตร (20 ถึง 100 ไมโครกรัมต่อลิตร) รูปที่ 4.15 และ รูปที่ 4.16 แสดงช่วงความเป็นเส้นตรงที่ความเข้มข้นสูง 0.50 ถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร และที่ 120 ถึง 300 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ โดยใช้ค่าพารามิเตอร์ในการตรวจวัดดังแสดงในตารางที่ 4.1 ค่าความชันที่ได้จากสมการเส้นตรงของแต่ละช่วงความเข้มข้น คือ 0.4059, 0.0107 และ 0.0075 ไมโครแอมป์/มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง (R^2) ที่ 0.9971, 0.9987 และ 0.9909 ตามลำดับ พบว่าที่ความเข้มข้นสูงขึ้นค่าความชันและค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรงมีค่าน้อยลงแต่ก็ยังอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้คือ ค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง (R^2) ต้องมีค่ามากกว่า 0.9950 ขึ้นไปจะถือว่ายอมรับได้ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงขีดความสามารถในการตรวจวัดอาร์เซนไนต์ในช่วงความเข้มข้นที่ค่อนข้างกว้างซึ่งจะเป็นผลดีต่อการวิเคราะห์อาร์เซนไนต์เพราะสามารถตรวจวัดได้ทั้งในช่วงความเข้มข้นต่ำ (ไมโครกรัมต่อลิตร) และความเข้มข้นสูง (> 100 มิลลิกรัมต่อลิตร)



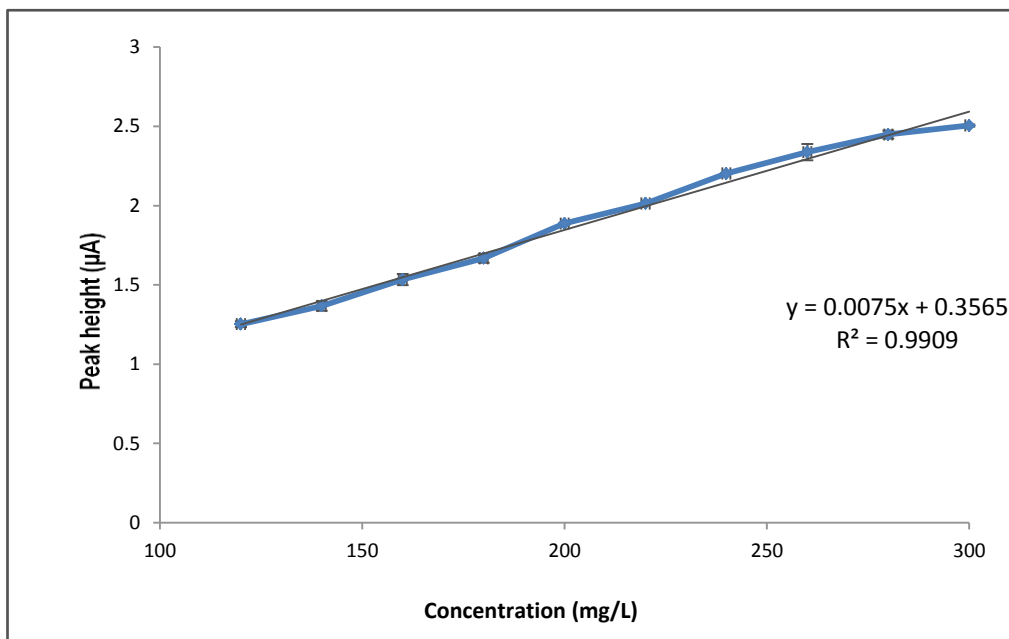
รูปที่ 4.13 กราฟมาตรฐานอาร์เซนไนต์ในช่วงความเข้มข้น 0.02 ถึง 300 มิลลิกรัมต่อลิตร



รูปที่ 4.14 กราฟมาตรฐานอาร์เซนไนต์ในช่วงความเข้มข้น 0.02 ถึง 0.10 มิลลิกรัมต่อลิตร



รูปที่ 4.15 กราฟมาตรฐานอาร์เซนไนต์ในช่วงความเข้มข้น 0.50 ถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร



รูปที่ 4.16 กราฟมาตรฐานอาร์เซนไนต์ในช่วงความเข้มข้น 120 ถึง 300 มิลลิกรัมต่อลิตร

4.4.2 ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ (LOQ)

4.4.2.1 การประมาณค่า LOD และ LOQ

ตารางที่ 4.2 แสดงการประมาณค่า LOD และ LOQ จากการทดลองวิเคราะห์อาร์เซนไนต์ที่ความเข้มข้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตร ทำการทดลอง 10 ซ้ำ เพื่อหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ได้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 0.0036 และเมื่อประมาณค่า LOD ซึ่งเท่ากับ 3SD และ LOQ ซึ่งเท่ากับ 10 SD จะได้ค่า LOD เท่ากับ 11 ไมโครกรัมต่อลิตร และ LOQ เท่ากับ 36 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ

ตารางที่ 4.2 การประมาณค่า LOD และ LOQ ของอาร์เซนิต์ที่ทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์-เวฟโวลแทมเมตรี

ครั้งที่	ความเข้มข้นที่เติม (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ (ไมโครกรัมต่อลิตร)
1	100	96
2	100	100
3	100	101
4	100	103
5	100	98
6	100	106
7	100	100
8	100	106
9	100	100
10	100	105
	SD	3.6
	3SD	11
	10SD	36

4.4.2.2 การยืนยันค่า LOD ที่คำนวณได้

ตารางที่ 4.3 แสดงการยืนยันค่า LOD ที่คำนวณได้จากขั้นตอนที่ 4.4.2.1 โดยทำการทดลองวิเคราะห์หาความเข้มข้นของอาร์เซนิต์ที่ความเข้มข้น 11 ไมโครกรัมต่อลิตร ทำการวัด 20 ซ้ำ พบว่าสามารถวิเคราะห์พบสารมาตรฐานทั้ง 20 ซ้ำ แสดงว่าค่า LOD ที่คำนวณได้มีความถูกต้อง โดยได้ LOD เท่ากับ 11 ไมโครกรัมต่อลิตร

ตารางที่ 4.3 ยืนยันค่า LOD ที่คำนวณได้ของอาร์เซนไนต์ที่ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทม-
เมตรี

ครั้งที่	ความเข้มข้นที่เติม (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ (ไมโครกรัมต่อลิตร)
1	11	10
2	11	9
3	11	11
4	11	11
5	11	11
6	11	10
7	11	11
8	11	9
9	11	12
10	11	10
11	11	11
12	11	10
13	11	11
14	11	11
15	11	10
16	11	12
17	11	11
18	11	10
19	11	13
20	11	10

4.4.2.3 การยืนยันค่า LOQ ที่คำนวณได้

ตารางที่ 4.4 แสดงการยืนยันค่า LOQ ที่คำนวณได้จากขั้นตอนที่

4.4.2.1 โดยการทดลองวิเคราะห์หาความเข้มข้นของอาร์เซนไนต์ที่ความเข้มข้น 36 ไมโครกรัมต่อ
ลิตร ทำการวัด 10 ซ้ำ และการวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์การคืนกลับ (%Recovery) ได้ค่าอยู่ในช่วง

101.1 ถึง 111.2 เปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) เท่ากับ 3.55 โดยค่าที่ยอมรับได้ของเปอร์เซ็นต์การคืนกลับควรอยู่ในช่วง 80-120 และเปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ต้องไม่เกิน 10 % ซึ่งพบว่าค่าผลการทดลองของทั้งสองกรณีอยู่ในช่วงที่สามารถยอมรับได้ [60] แสดงว่าค่า LOQ ที่คำนวณได้มีความถูกต้อง โดยได้ LOQ เท่ากับ 36 ไมโครกรัมต่อลิตร

ตารางที่ 4.4 การยืนยันค่า LOQ ที่คำนวณได้ของเทคนิคแคโรวีโวลแทมเมตรี

ลำดับ	ความเข้มข้นที่เดิม (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ (ไมโครกรัมต่อลิตร)	% Recovery
1	36	37	110.5
2	36	37	109.1
3	36	36	101.7
4	36	38	111.2
5	36	35	101.1
6	36	36	102.2
7	36	36	105.2
8	36	37	109.6
9	36	36	104.9
10	36	36	105.8
	Average	36	106.1
	SD	1.2	3.77
	%RSD	3.55	3.55

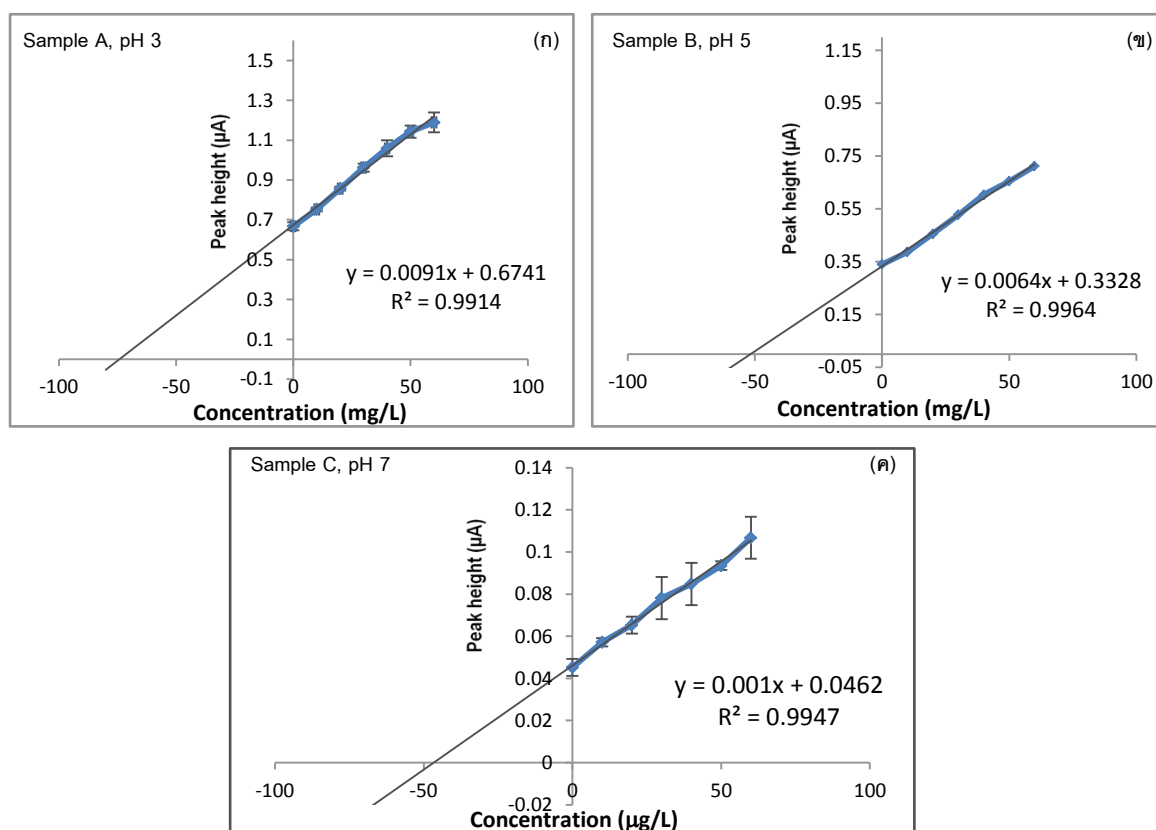
จากผลการทดลองข้างต้น ได้ค่าความไว, ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ (LOQ) แสดงดังตารางที่ 4.5 และยังพบว่าค่า LOD และ LOQ มีค่าต่ำกว่าเกณฑ์ของมาตรฐานพระราชบัญญัติโรงงาน พ.ศ. 2535 และประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 2 พ.ศ. 2539 ที่กำหนดไว้ว่า คุณลักษณะของน้ำทิ้งที่ระบายออกจากโรงงาน จะมีปริมาณอาร์เซไนต์โดยรวมปนเปื้อนได้ไม่เกิน 0.25 มิลลิกรัมต่อลิตร จากค่า LOD ที่ต่ำกว่ามาตรฐานถึง 10 เท่า ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่จะใช้เทคนิคแคโรวีโวลแทมเมตรีในการวิเคราะห์น้ำตัวอย่างที่มีการปนเปื้อนของอาร์เซไนต์ในช่วงความเข้มข้นต่ำได้

ตารางที่ 4.5 ความไว, ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพและขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณของอาร์เซนไนต์ที่ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

ช่วงความเข้มข้น (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ความไว(ไมโครแอมป์/ มิลลิกรัมต่อลิตร)	LOD (ไมโครกรัมต่อลิตร)	LOQ (ไมโครกรัมต่อลิตร)
20 – 100	0.4059	11	36

4.5 การวัดอาร์เซนไนต์ในน้ำเสียตัวอย่างด้วยวิธีสแตนด์ดาร์ดแอดดิชัน (standard addition method)

ทำการตรวจวัดค่าความเข้มข้นของอาร์เซนไนต์ในน้ำเสียที่เก็บเดือน กรกฎาคม 2555 ด้วยวิธีสแตนด์ดาร์ดแอดดิชัน (standard addition) โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี



รูปที่ 4.17 กราฟมาตรฐานการวิเคราะห์หาความเข้มข้นอาร์เซนไนต์ในน้ำเสียตัวอย่าง ที่มีค่า พีเอชที่ (ก) 3, (ข) 5 และ (ค) 7 ตามลำดับ

รูปที่ 4.17 แสดงกราฟมาตรฐานของการวิเคราะห์หาความเข้มข้นอาร์เซนิตในน้ำเสียจำนวน 3 ตัวอย่าง ที่มีค่าพีเอช 3, 5 และ 7 ด้วยวิธีสแตนดาร์ดแอดดิชัน (standard addition) ค่าความชันที่ได้จากสมการเส้นตรงของ รูป 4.20 (ก), (ข) และ (ค) เท่ากับ 0.0091 ไมโครแอมป์/มิลลิกรัมต่อลิตร 0.0064 ไมโครแอมป์/มิลลิกรัมต่อลิตร และ 0.001 ไมโครแอมป์/ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง (R^2) มีค่า 0.9914, 0.9964 และ 0.9947 ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรงนั้นอยู่ในเกณฑ์ที่ดี จากกราฟทั้งสามสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของอาร์เซนิตในน้ำเสียตัวอย่าง (A), (B) และ (C) ได้ 74.1 ± 0.02 มิลลิกรัมต่อลิตร, 52.2 ± 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร และ 46.0 ± 0.00 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ เปอร์เซ็นต์การคืนกลับ (%Recovery) และ เปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) แสดงในตาราง 4.6

ตารางที่ 4.6 ค่าในน้ำเสียตัวอย่างที่วิเคราะห์ได้จากการทำสแตนดาร์ดแอดดิชัน เปอร์เซ็นต์การคืนกลับ (%Recovery) และ เปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)

ตัวอย่าง น้ำเสีย	$y = mx + c$	R^2	ความเข้มข้นที่ คำนวณได้	%Recovery	%RSD
A (pH 3)	$y = 0.0091x + 0.6741$	0.9914	74.1 ± 0.02 mg/L	86.10-105.63	0.31
B (pH 5)	$y = 0.0064x + 0.3328$	0.9964	52.2 ± 0.01 mg/L	89.30-105.61	2.88
C (pH 7)	$y = 0.001x + 0.0462$	0.9947	46.0 ± 0.00 μ g/L	95.05-111.54	0.22

จากตารางที่ 4.6 ค่าเปอร์เซ็นต์การคืนกลับ อยู่ในช่วง 86.10 ถึง 111.54 และ เปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์มีค่าต่ำกว่า 2.88 ซึ่งพบว่าค่าที่ยอมรับได้ของเปอร์เซ็นต์การคืนกลับควรอยู่ในช่วง 80-120 และเปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ไม่เกิน 10 % โดยค่าของเปอร์เซ็นต์การคืนกลับและเปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่วัดได้นี้ (ตารางที่ 4.6) อยู่ในช่วงที่สามารถยอมรับได้ [60] แสดงว่าข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์นี้มีความน่าเชื่อถือ

จากงานวิจัยก่อนหน้าพบว่าโลหะหนักที่รบกวนสัญญาณอาร์เซนิต [61] คือ ปรอท (Hg), ทองแดง (Cu) และ พลวง (Sb) จึงได้ทำการนำน้ำเสียตัวอย่างส่งตรวจโลหะหนักทั้งสามชนิด ได้ข้อมูลดังแสดงในตาราง 4.7

ตารางที่ 4.7 ตรวจสอบปริมาณโลหะหนักที่รบกวนสัญญาณอาร์เซนไนด์

ธาตุ	ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ค่าความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)		
		(A)	(B)	(C)
Hg	20	0	0	0.035 ± 0.005
Cu	3	0	0	0
Sb	3	0	0	0

เนื่องจากตรวจไม่พบโลหะหนักทั้งสามชนิดในน้ำเสียตัวอย่าง ค่าความเข้มข้นที่ได้จากตารางที่ 4.6 สัญญาณอาร์เซนไนด์จึงไม่ถูกรบกวนจากโลหะหนักทั้งสามชนิด

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนไนด์ในน้ำเสียจากการขุดเจาะแก๊สธรรมชาติด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ศึกษาเปรียบเทียบในระบบกะ (batch system) และระบบไหลต่อเนื่องแบบเอสไอเอ (flow system, sequential injection analysis: SIA) ด้วยขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร จากผลการทดลองพบว่า สัญญาณอาร์เซนไนด์มีความสูงมากกว่าเมื่อตรวจวัดในระบบกะ จากนั้นศึกษาเปรียบเทียบเทคนิคที่เหมาะสมในการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนด์ได้แก่ สแคร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี, สแคร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี, ดีฟเฟอเรนเชียลพัลส์แคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีและ สแคร์เวฟโวลแทมเมตรี จากผลการทดลองพบว่าสัญญาณอาร์เซนไนด์ มีความสูงมากกว่าเมื่อตรวจวัดด้วยเทคนิคสแคร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทม-เมตรี ที่ศักย์ไฟฟ้าในแต่ละชั้น 20 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 65 มิลลิโวลต์ ความถี่ในการสแกน 15 เฮิร์ตซ์ พบสัญญาณอาร์เซนไนด์ที่ตำแหน่งประมาณ -0.8 โวลต์ เทียบศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์

จากการศึกษาเปรียบเทียบด้วยขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆที่ใช้ในการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนด์ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าทอง, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงิน และขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัท พบว่าขั้วไฟฟ้าบิสมัทมีความสามารถในการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนด์สูงกว่าขั้วไฟฟ้าชนิดอื่นๆ โดยขั้นตอนในการทำความสะอาดค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่ 0.45 โวลต์ ที่เวลา 6 วินาที เป็นเวลาที่เหมาะสมระหว่างแต่ละสแกน พบสัญญาณอาร์เซนไนด์ที่ตำแหน่งประมาณ -1.7 โวลต์ และจากการศึกษาตัวแปรต่างๆพบว่า ออกซิเจนในสารละลายและความขุ่นของสารละลายไม่มีผลในการตรวจวัดสัญญาณอาร์เซนไนด์ และสามารถตรวจวัดอาร์เซนไนด์ได้ในทุกค่าพีเอชตั้งแต่ 2 ถึง 10 ของสารละลาย ในการตรวจวัดอาร์เซนไนด์ ยังสามารถตรวจวัดได้ทั้งช่วง ไมโครกรัมต่อลิตร และ มิลลิกรัมต่อลิตร ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (LOD) ของวิธีวิเคราะห์นี้มีค่า 10 ไมโครกรัมต่อลิตร และ ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ (LOQ) มีค่า 36 ไมโครกรัมต่อลิตร ซึ่งสอดคล้องกับ คุณลักษณะของน้ำทิ้งที่ระบายออกจากโรงงาน ให้มีปริมาณอาร์เซนไนด์ปนเปื้อนได้ไม่เกิน 0.25 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามมาตรฐานพระราชบัญญัติโรงงาน พ.ศ. 2535 และประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 2 พ.ศ. 2539 โดยเทคนิคสแคร์เวฟโวลแทมเมตรีค่า LOD ที่วิเคราะห์ได้ต่ำกว่ามาตรฐานถึง 10 เท่า

ในส่วนสุดท้ายคือการใช้สภาวะที่เหมาะสมตรวจสอบหาความเข้มข้นของอาร์เซนิตในน้ำเสียตัวอย่างพบความเข้มข้นของน้ำตัวอย่าง (A), (B) และ (C) เท่ากับ 74.1 ± 0.02 มิลลิกรัมต่อลิตร, 52.2 ± 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร และ 46.0 ± 0.00 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และไม่พบโลหะหนักในน้ำเสียตัวอย่างที่รบกวนกระแสสัญญาณอาร์เซนิตอีกด้วย

5.2 ข้อเสนอแนะ

การตรวจวัดอาร์เซนิต มีวัตถุประสงค์เพื่อการควบคุมคุณภาพของน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมไม่ให้เกินมาตรฐานที่กำหนด เพื่อความสะดวกรวดเร็วและมีประสิทธิภาพต่อการกำจัดและดูแลคุณภาพของน้ำทิ้งในแหล่งต่างๆ ดังนั้นจำเป็นจะต้องมีหน่วยตรวจสอบคุณภาพน้ำเคลื่อนที่ (Mobile lab) เพื่อตรวจสอบคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมในแหล่งน้ำต่างๆได้โดยตรง เพื่อประหยัดเวลาในการเก็บตัวอย่างน้ำเสียจากแหล่งต่างๆ มาตรวจวัดอาร์เซนิตในห้องปฏิบัติการ

รายการอ้างอิง

- [1] กระทรวงควบคุมมลพิษ, ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม. มาตรฐานคุณภาพน้ำใต้ดิน [ออนไลน์]. 2548. แหล่งที่มา : <http://www.pcd.go.th> [10 เมษายน 2556]
- [2] มตรี สุทธิจิตต์. สารพิษรอบตัวเรา สาเหตุกลไกการเกิดพิษและการป้องกัน. พิมพ์ครั้งที่ 4. เชียงใหม่: โรงพิมพ์ดาวคอมกราฟฟิค, 2531
- [3] Styblo; M., Del Razo; L. M., Lecluyse; E. L., Hamilton; G. A., Wang; C., and Cillen; W. R. Metabolism of arsenic in primary cultures of human and rat hepatocytes. Chem Res Toxicol 12 (1999): 560-565.
- [4] พิษวิทยาสาร. อัตราและความเป็นพิษของสารหนู [ออนไลน์]. 2544. แหล่งที่มา : http://www.webdb.dmsc.moph.go.th/ifc_toxoc/a_tx_2_001c.aspinfo_id=121 [10 เมษายน 2556]
- [5] มุลนิธิวิกิมีเดีย. สารหนู [ออนไลน์]. 2551. แหล่งที่มา : <http://th.wikipedia.org/wiki/สารหนู> [10 เมษายน 2556]
- [6] กระทรวงสาธารณสุข, กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์. สารหนูได้รับแล้วตายผ่อนส่ง [ออนไลน์]. 2545. แหล่งที่มา : http://webdb.dmsc.moph.go.th/ifc_toxic/id=119 [10 เมษายน 2556]
- [7] Chulabhorn research institute. New study link changes in gene expression in infants to arsenic exposure [online]. 2008. Available from : http://www.cri.or.th/en/rs_envtox_renews.php [2013, April 10]
- [8] สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ. ยูนิเซฟหนุนพัฒนาชุดตรวจสารหนูพกพา [ออนไลน์]. 2551. แหล่งที่มา : <http://www.nrct.go.th/2008> [10 เมษายน 2556]
- [9] Treatment of water for irrigation and POT able use, Development of a low cost technology for in-situ treatment of groundwater for potable and irrigation purposes. [online]. 2005. Available from : <http://www.qub.ac.uk/sites/TiPOT> [2013, April 10]
- [10] Behari, J.R., and Prakash, R., Determination of total arsenic content in water by atomic absorption spectroscopy (AAS) using vapour generation assembly (VGA). Analytical Chemistry 1 (2006): 17-21.

- [11] Ramon, M.B. Inductively couple and other plasma sources. Biological trace element research 12 (1991): 158-180
- [11] กระทรวงควบคุมมลพิษ, ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม. มาตรฐานคุณภาพน้ำใต้ดิน [ออนไลน์]. 2548. แหล่งที่มา : <http://www.pcd.go.th> [10 เมษายน 2556]
- [12] Bruce, A. M., Scott, E. F., and Donald, L. S. Arsenic (III) complexation and oxidation reaction on soil. Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements 835 (2002): 57-69.
- [13] Fabio, R. B., Marco, T. G., Almir, S., and Lucia, H. M. Determination of Cu and As by stripping voltammetry in utility poles treated with chromated copper arsenate. International Journal of Electrochemical Science 3 (2008): 1523-1533.
- [14] Gibbon-walsh, K., Saalaun, P., and Berg, C.M.G.V.D. Arsenic speciation in natural water by cathodic stripping voltammetry. Analytical Chemistry 662 (2010): 1-8.
- [15] Luong, L. H. T., Majid, E., and Male, K. B. Analytical tools for monitoring arsenic in the environment. Analytical Chemistry 1 (2007): 7-14.
- [16] Ferreira, M. A., and Barros, A. A. Determination of As(III) and Arsenic(V) in natural water by cathodic stripping voltammetry at hanging mercury drop electrode. Analytical Chemical Acta 459 (2002): 151-159.
- [17] Su, Y., Strzegowski, W. R., and Maagliocca, T. S. Differential pulse voltammetric determination of arsenic (III,V) and antimony (III,V) in glasses. Mikrochimica Acta (1982): 317-325.
- [18] Zheng, J., Andrew, O. S., Xuan, D., and Richard, G. C. The electrochemical reaction mechanism of arsenic deposition on an Au(111) electrode. Journal of Electroanalytical Chimica Acta 587 (2006): 247-253.
- [19] Maria, D. C., Aguirre, B. L., Rivas, L. C., and Pena, F. Electrochemical detection of arsenite with silver electrode in inorganic electrolyte and natural system mixtures. Journal of the Brazilian Chemical Society 22 (2011): 22-32.

- [20] Yang, S., and Greg, M. S. Total inorganic arsenic detection in real water samples using anodic stripping voltammetry and gold-coated diamond thin film electrode. *Analytical Chemical Acta* 953 (2007): 7-12.
- [21] Pascal, S., Planer-Friedrichb, B., and Constant, M. G. Inorganic arsenic speciation in water and seawater by anodic stripping voltammetry with a gold microelectrode. *Analytica Chimica Acta* 585 (2007): 312-322.
- [22] Economou, A. Sequential-injection analysis (SIA) a useful tool for on-line sample-handling and pre-treatment. *Analytical Chemical* 24 (2005). 416-452.
- [23] สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน, บริษัท ปตท.จำกัด(มหาชน). แก๊สธรรมชาติ [ออนไลน์]. 2540. แหล่งที่มา : http://www.gaasforcaars.net/basic_ngv.php_ [10 เมษายน 2556]
- [24] วรสารสิงเวดล้อม. โลหะหนักในแก๊สธรรมชาติ [Online]. 2545. แหล่งที่มา : <http://web.ku.ac.th/schoolnet/snet6> [10 เมษายน 2556]
- [25] Gong, Z., Lu, X., Ma, M., Watt, C., and Le, X.c. Arsenic speciation analysis. *Talanta* 58 (2002): 77-96.
- [26] Hung, D.Q., Nekrassova, O., and Compton, R.G. Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review. *Talanta* 64 (2004): 269-277.
- [27] Toxic Arsenite [online]. 2013. Available from : http://webdb.dmsc.moph.go.th/ifc_toxic/a_tx_2_001c.asp?info_id=121 [10 เมษายน 2556]
- [28] Mays, D.E., and Holler, F.J. Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment-A review. *Analytica Chimica Acta* 646 (2009): 6-16.
- [29] Wang, J. Stripping Analysis Principle, Instrumentation, and Application. *Analytical Electrochemistry* 3 (2000): 154-167
- [30] เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ. เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า. พิมพ์ครั้งที่ 4. กรุงเทพมหานคร: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
- [31] ALS-Japan. Cyclic Voltammetry [Online]. 2010. Available from : <http://www.ais-japan.com> [2013, April 10]

- [32] Scott, R.P.W. Basic electrochemistry [Online]. 2012. Available from : <http://physicalchemistryresources.com> [2013, April 10]
- [33] Electrochemistry [Online]. 2010. Available from : http://www.il.maahidol.ac.th/e-media/electrochemistry/web/Eanal/anal_votammetry2.htm [2013, April 10]
- [34] Mercury'2001. HMDE [Online]. 2012. Available from : <http://www.ichf.edu.pl> [2013, April 10]
- [35] Wang, J. Stripping Analysis Principle, Instrumentation, and Application. Analytical Electrochemistry 27 (1985): 65-74.
- [36] Latha, R. Trace detection of mercury using boron-doped diamond electrodes. Thesis Submitted to the College of Engineering and Mineral Resources at West Virginia University (2004)
- [37] Wikipedia. Linear Sweeping Voltammetry [Online]. 2010. Available from : <http://en.wikipedia.org> [2013, April 10]
- [38] Puls Voltammetric Techniques. Normal pulse [Online]. 2010. Available from : <http://www.basinc.com> [2013, April 10]
- [39] Puls Voltammetric Techniques. Differential pulse [Online]. 2010. Available from : <http://www.basinc.com> [2013, April 10]
- [40] Puls Voltammetric Techniques. Square wave [Online]. 2010. Available from : <http://www.basinc.com> [2013, April 10]
- [41] CSI Potentiostat, Monash University Chemistry. Potentiostat [Online]. 2008. Available from : <http://www.chem.monaash.edu.au/csi/potentiostat> [2013, April 10]
- [42] Flow Analysis. Flow injection Analysis [Online]. 2012. Available from : <http://share.psu.ac.th/blog/sci-discus/23061> [2013, April 10]
- [43] Ruzicka, J., and Hansen, E. H. Flow injection analyses : Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. Analytica Chimica Acta 78 (1975): 145-157.
- [44] Ruzicka, J., and Marshall, G. D. Sequential injection: a new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays. Analytica Chimica Acta 237 (1990): 329-343.

- [45] Cerda, V., Miro, M., and Estela, J. M. Multisyringe flow injection analysis: Characterization and application. Trends Anal. Chem 21 (2002): 199-210
- [46] Flow Analysis. Sequential injection Analysis [Online]. 2012. Available from : <http://share.psu.ac.th/blog/sci-discus/23061> [2013, April 10]
- [47] Economo, A. Sequential-injection analysis (SIA): a useful tool for on-line sample-handling and pre-treatment. . Analytical Chemical 24 (2005): 416-425.
- [48] Katarina, R. K., Lenghor, N., and Motomizu, S. On-line Preconcentration method for the determination of trace metals in water sample using a fully aautomated pretreatment system coupled with ICP-AES. Analytical Science 23 (2007): 343-350.
- [49] Flowcell. Cross Flow Cell [Online]. 2011. Available from : http://basince.com/mans/LC_epsilon/Installation/Flowcell/flowcell.html [2013, April 10]
- [50] Yun-Chang., Sun., Yang., Hsiung, M., and Mierzwa. New method of gold-film electrode preparation for anodic stripping voltammetric determination of arsenic (III and V) in seawater. Talanta 44 (1997): 1379-1387.
- [51] Ferreira, M. A., and Barros, A. A. Determination of As(III) and arsenic (V) in natural waters by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. Analytica Chimica Acta 459 (2002): 151-159
- [52] Dai, X., Nekrassova, O., Hyde, M. E., and Compton, R. G. Anodic stripping voltammetry of aarsenic(III) using gold nanoparticle-modified electrodes. Analytical Chemical 76 (2004): 5924-5929
- [53] Pascal, S., Britta, P. F., Constant, M. G., and Van, D. B. Inorganic arsenic speciation in water and sweater by anodic stripping voltammetry with a gold microelectrode. Analytica Chimica Acta 585 (2007): 312-322.
- [54] Fabiola, B., and Paul, D. Cyclic voltammetry study of arsenic in acidic solution. Electrochimica Acta 52 (2007): 6644-6649.

- [55] Yang, S., and Greg, M. S. Total inorganic Arsenic detection in real water samples using anodic stripping voltammetry and gold-coated diamond thin film electrode. Analytical Chimica Acta 593 (2007): 7-12.
- [56] Lei, X., Gregory, G. W., and Richard, G. C. Sensitive Electrochemical Detection of Arsenic (III) Using Gold Nanoparticle Modified carbon Nanotubes via anodic stripping voltammetry. Analytica Chimica Acta 620 (2008): 44-49.
- [57] Giaacomino, A., Abollino, O., Lazzara, M., Maalandrino, M., and Mentasit, E. Determination of As (III) by anodic stripping voltammetry using a lateral gold electrode: Experimental conditions, electron transfer and monitoring of electrode surface. Talanta 662 (2010): 1428-1435.
- [58] He, X., Qiaoli, Z., Ping, Y., Jinshe, L., Sujie, X., and Litong, L. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles-coated gold nanoporous film electrode and its application to amperometric detection for trace Cr(VI). Science China Chemistry 54 (2011): 1004-1010.
- [59] Samo, B. H., Bozidar, O., Joseoh, W., and Boris, P. A study on operation parameters for advanced use of bismuth film electrode in anodic stripping voltammetry. Analytical Chemistry 660 (2002): 1707-1712
- [60] David, B. V. Arsenic-chemical behavior and treatment. National Environment Journal 5 (1995): 3-15.
- [61] Washing, D. C. Joint FAO/WHO food standards programme codex committee on residues of veterinary drugs in foods. Codex Alimentarius Commission, 4-7 March 2003

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก.

ข้อมูลแสดงกระแสสัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซไนต์

ตารางที่ ก.1 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซไนต์กับเวลาในการทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสเมท ที่ศึกษาในการทำความสะอาด 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45 โวลต์ (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.6)

เวลา (วินาที)	ความสูงพีก (ไมโครแอมป์)				
	0.25 โวลต์	0.30 โวลต์	0.35 โวลต์	0.40 โวลต์	0.45 โวลต์
1	0.54±0.01	0.79±0.01	1.00±0.03	0.37±0.02	0.31±0.01
2	0.58±0.01	0.87±0.01	1.18±0.01	0.40±0.01	0.66±0.01
3	0.96±0.01	0.91±0.01	1.51±0.02	0.48±0.03	0.96±0.02
4	1.16±0.01	0.96±0.01	0.96±0.02	1.12±0.01	1.16±0.02
5	1.28±0.01	1.25±0.01	1.69±0.01	2.03±0.02	2.27±0.03
6	1.33±0.01	1.41±0.04	1.83±0.01	2.25±0.01	2.35±0.04
7	1.39±0.01	1.64±0.02	1.83±0.02	2.26±0.01	2.37±0.03
8	1.45±0.01	1.97±0.01	1.83±0.01	2.29±0.01	2.37±0.02
9	1.51±0.02	1.97±0.02	1.84±0.03	2.29±0.02	2.38±0.01
10	1.77±0.01	1.94±0.03	1.85±0.01	2.29±0.04	2.39±0.01

ตารางที่ ก.2 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซนไนต์ในน้ำที่พีเอชต่างๆ ตรวจวัดด้วยหัวคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัท โดยเทคนิคแคโทดิกสทริปปิงแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.7)

พีเอช	ความสูงพีค (ไมโครแอมป์)
2	0.70±0.02
4	1.28±0.04
6	1.43±0.01
8	1.48±0.01
10	1.15±0.03

ตารางที่ ก.3 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซนไนต์กับศักย์ไฟฟ้าในแต่ละ ตรวจวัดด้วยหัวไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัท โดยเทคนิคแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.10)

ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น (มิลลิโวลต์)	Peak height (ไมโครแอมป์)
10	0.73±0.05
15	1.33±0.04
20	2.28±0.03
25	2.29±0.02
30	2.29±0.02
35	2.29±0.02

ตารางที่ ก.4 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซนไนด์กับแอมพลิจูด ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไมเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมาท์ โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.11)

แอมพลิจูด (เฮิร์ตซ์)	ความสูงพีค (ไมโครแอมป์)
15	0.42±0.01
25	0.44±0.03
35	0.52±0.02
45	0.83±0.02
55	0.94±0.04
65	1.54±0.05
75	1.55±0.02
85	1.57±0.02
95	1.55±0.02

ตารางที่ ก.5 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซนไนด์กับความถี่ในการสแกน ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมาท์ โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.12)

ความถี่ (เฮิร์ตซ์)	ความสูงพีค (ไมโครแอมป์)
5	0.82±0.01
10	1.97±0.03
15	1.99±0.03
20	1.07±0.05
25	1.05±0.02
30	1.06±0.02
35	1.06±0.03
40	1.06±0.01

ตารางที่ ก.6 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซนไนต์กับความเข้มข้นช่วง 0.02 ถึง 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์ตัวอย่าง (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.14)

ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ความสูงพีค (ไมโครแอมป์)
0.02	0.003±0.00
0.04	0.010±0.00
0.06	0.018±0.00
0.08	0.027±0.00
0.10	0.036±0.01

ตารางที่ ก.7 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซนไนต์กับความเข้มข้นช่วง 5 ถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์ตัวอย่าง (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.15)

ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ความสูงพีค (ไมโครแอมป์)
0.5	0.07±0.00
1	0.09±0.00
2	0.12±0.00
5	0.16±0.01
10	0.20±0.01
20	0.32±0.00
40	0.53±0.01
60	0.74±0.01
80	0.96±0.02
100	1.15±0.01

ตารางที่ ก.8 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซนิต์กับความเข้มข้นช่วง 120 ถึง 300 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมีท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์ตัวอย่าง (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.16)

ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ความสูงพีค (ไมโครแอมป์)
120	1.25±0.01
140	1.36±0.03
160	1.53±0.03
180	1.66±0.02
200	1.88±0.00
220	2.01±0.00
240	2.20±0.01
260	2.33±0.05
280	2.44±0.02
300	2.50±0.00

ตารางที่ ก.9 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซนิต์กับความเข้มข้นของอาร์เซนิต์ที่เติมในน้ำเสีย ตัวอย่าง (ก) ด้วยวิธีสแตนดาร์ดแอดดิชัน (standard addition) ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมีท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์ตัวอย่าง (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.17)

ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ความสูงพีค (ไมโครแอมป์)
0	0.67±0.02
10	0.75±0.01
20	0.86±0.01
30	0.96±0.02
40	1.06±0.04
50	1.14±0.03
60	1.19±0.05

ตารางที่ ก.10 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซนิต์กับความเข้มข้นของอาร์เซนิต์ที่เติมในน้ำเสีย ตัวอย่าง (ข) ด้วยวิธีสแตนดาร์ดแอดดิชัน (standard addition) ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมาท์ โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์ ตัวอย่าง (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.17)

ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ความสูงพีค (ไมโครแอมป์)
0	0.34±0.01
10	0.39±0.05
20	0.46±0.02
30	0.53±0.02
40	0.60±0.03
50	0.66±0.05
60	0.70±0.01

ตารางที่ ก.11 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของอาร์เซนิต์กับความเข้มข้นของอาร์เซนิต์ที่เติมในน้ำเสีย ตัวอย่าง (ค) ด้วยวิธีสแตนดาร์ดแอดดิชัน (standard addition) ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมาท์ โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์ ตัวอย่าง (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.17)

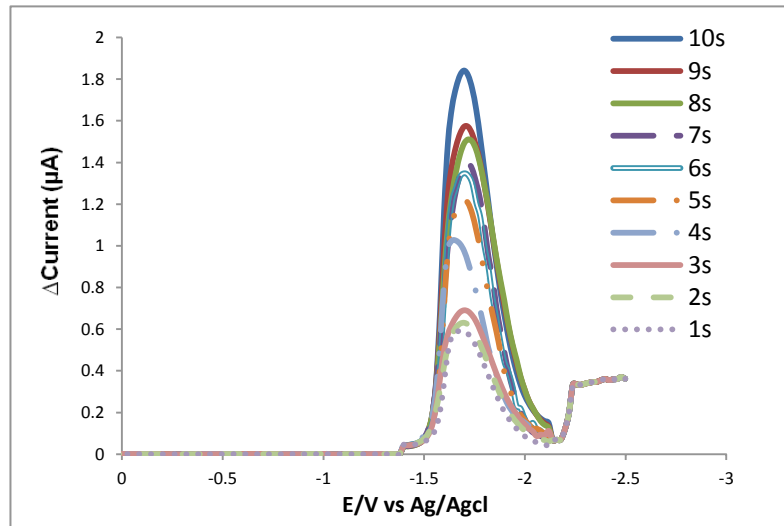
ความเข้มข้น (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ความสูงพีค (ไมโครแอมป์)
0	0.04±0.00
10	0.06±0.00
20	0.07±0.00
30	0.08±0.01
40	0.08±0.01
50	0.09±0.00
60	1.06±0.01

ตารางที่ ก.12 ค่าในน้ำเสียตัวอย่างที่วิเคราะห์ได้จากการทำสแตนด์การ์ดแอดดิชัน เพอร์เซ็นต์การคืนกลับ (%Recovery) และ เพอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)

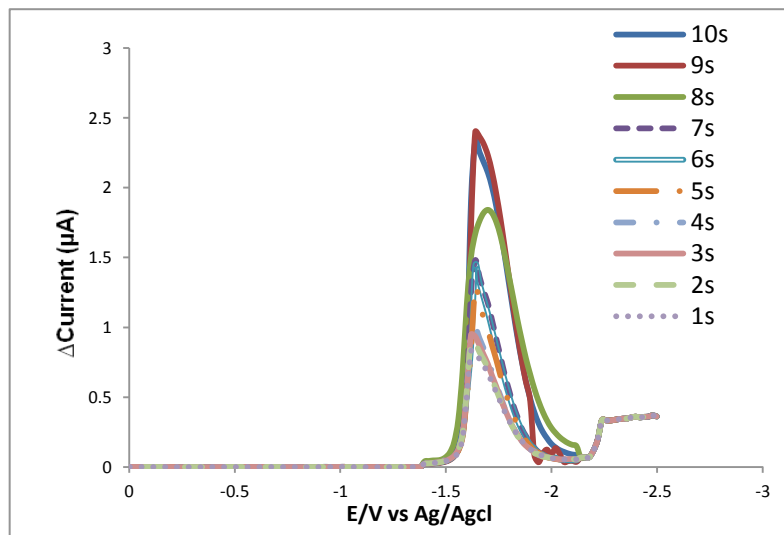
น้ำตัวอย่าง/ pH	ความเข้มข้นที่เดิม (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ความเข้มข้นที่ วิเคราะห์ได้	%Recovery	%RSD
(A), pH 3	0	(มิลลิกรัมต่อลิตร)	-	0.31
	10	8.60±0.01	86.10	0.13
	20	20.02±0.01	101.31	0.22
	30	31.68±0.02	105.62	0.30
	40	42.25±0.04	105.63	0.41
	50	51.50±0.03	103.01	0.27
	60	56.58±0.05	94.31	4.53
(B), pH 5	0	(มิลลิกรัมต่อลิตร)	-	2.88
	10	8.93±0.02	89.30	1.41
	20	19.06±0.02	95.31	0.46
	30	29.90±0.01	99.68	3.64
	40	42.24±0.02	105.61	0.49
	50	50.00±0.01	100.00	0.86
	60	58.98±0.01	98.30	0.22
(C), pH 7	0	(ไมโครกรัมต่อลิตร)	-	0.22
	10	11.15±0.00	111.54	0.13
	20	19.29±0.00	96.45	0.68
	30	32.11±0.01	107.03	0.12
	40	38.82±0.01	97.05	0.59
	50	47.52±0.00	95.05	0.27
	60	60.75±0.01	101.25	0.60

ภาคผนวก ข.

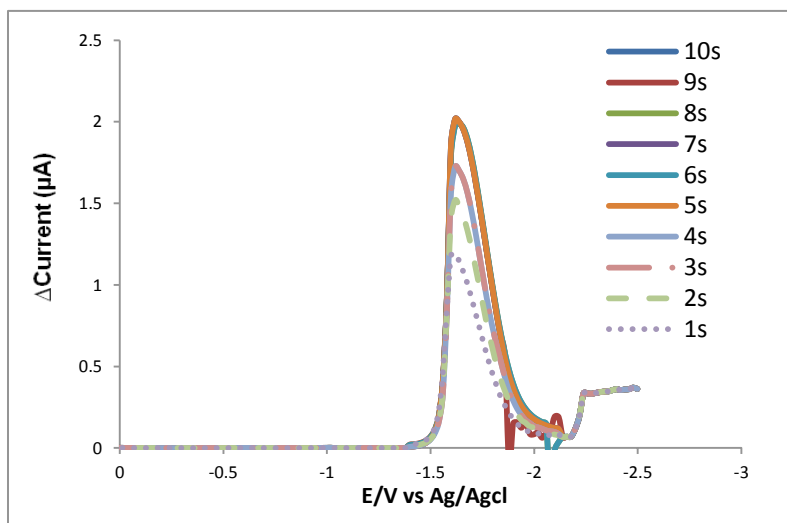
ข้อมูลแสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์



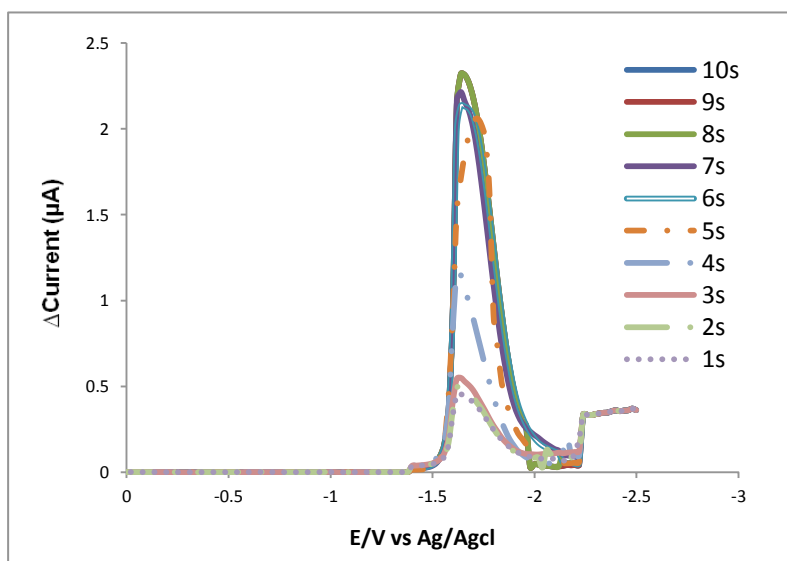
รูปที่ ข.1 โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจสอบด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัทศักย์ในการทำความสะอาดขั้วที่ 0.25 โวลต์ ที่เวลา 1 ถึง 10 วินาที



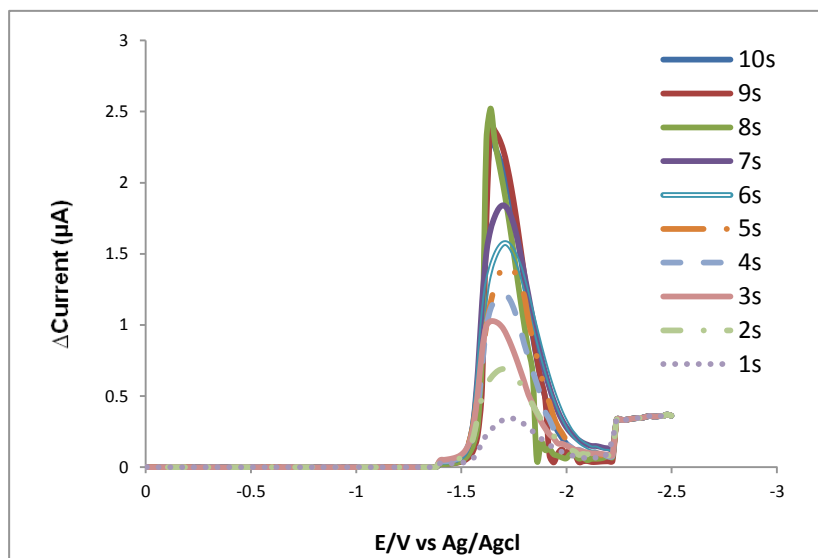
รูปที่ ข.2 โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจสอบด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัทศักย์ในการทำความสะอาดขั้วที่ 0.30 โวลต์ ที่เวลา 1 ถึง 10 วินาที



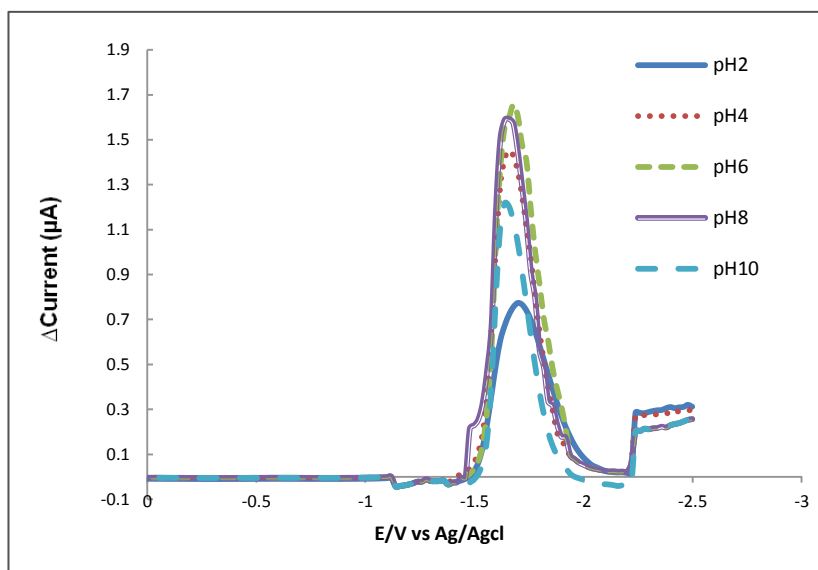
รูปที่ ข.3 โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจสอบด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัทศักย์ไฟฟ้าในการทำความสะอาดขั้วที่ 0.35 โวลต์ ที่เวลา 1 ถึง 10 วินาที



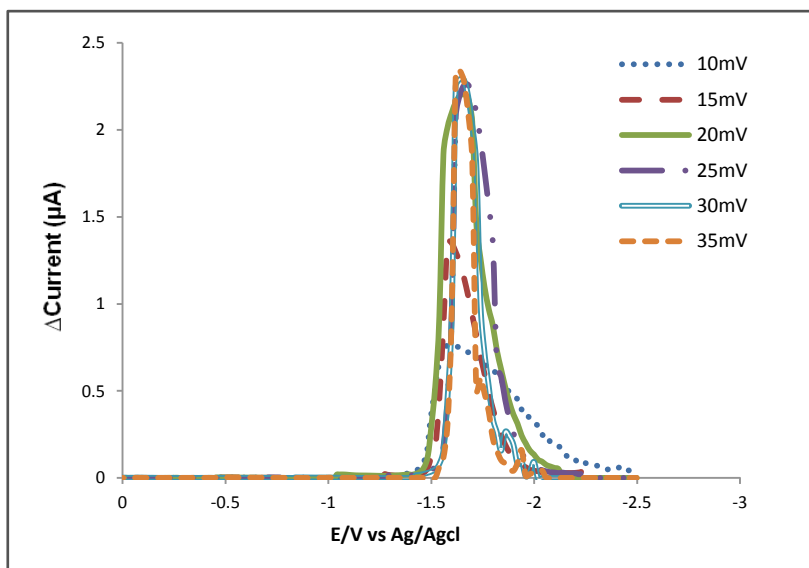
รูปที่ ข.4 โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจสอบด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัทศักย์ในการทำความสะอาดขั้วที่ 0.40 โวลต์ ที่เวลา 1 ถึง 10 วินาที



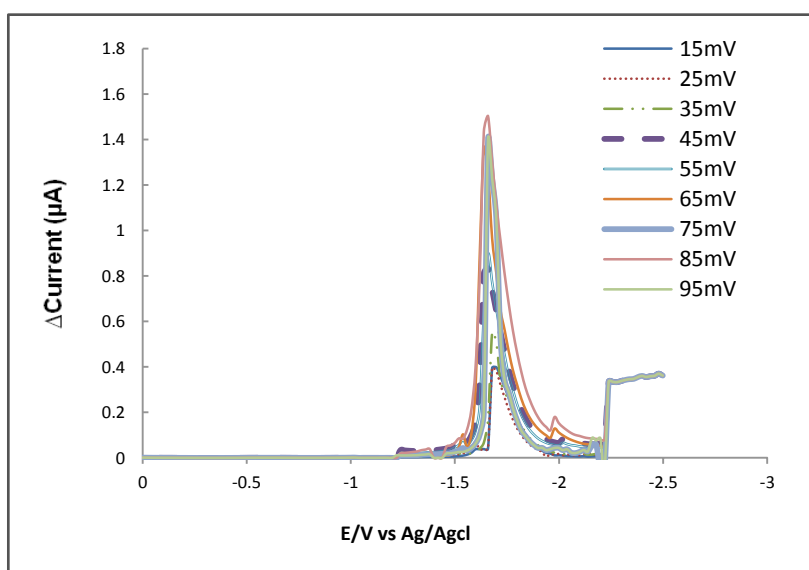
รูปที่ ข.5 โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจสอบด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัทศักย์ไฟฟ้าในการทำความสะอาดขั้วที่ 0.45 โวลต์ ที่เวลา 1 ถึง 10 วินาที



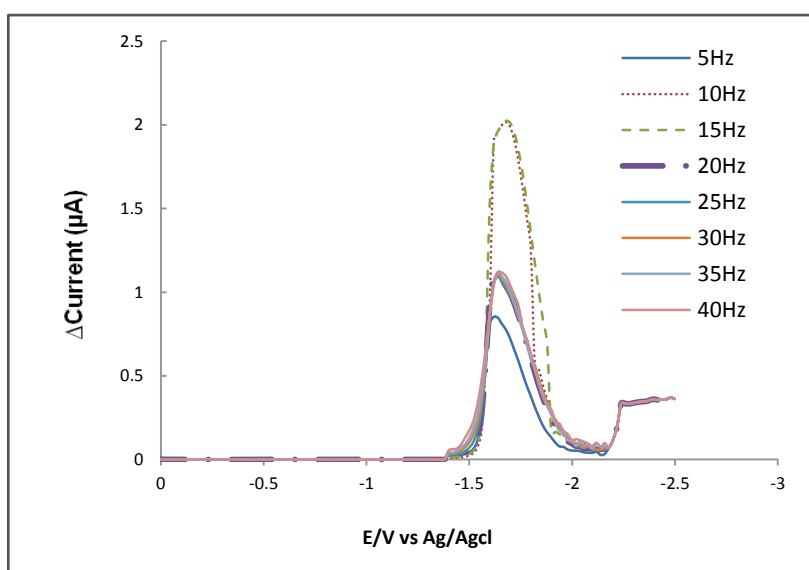
รูปที่ ข.6 โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจสอบด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัท พีเอช 2 ถึง 10 วินาที



รูปที่ ข.7 โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจสอบด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัท ศักย์ไฟฟ้าในแต่ละขั้น 10 ถึง 35 มิลลิโวลต์



รูปที่ ข.8 โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจสอบด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัท แอมพลิจูด 15 ถึง 95 มิลลิโวลต์



รูปที่ ข.9 โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โวลแทมโมแกรมของอาร์เซไนต์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตรวจสอบด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไมโครไฟเบอร์เคลือบฟิล์มบิสมัท ความถี่ 5 ถึง 40 เฮิร์ตซ์

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวนริศรา เป็ร็ยวน้อย เกิดวันที่ 13 มิถุนายน 2530 มีภูมิลำเนาที่จังหวัดลพบุรี ประเทศไทย สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีจากภาควิชาเทคโนโลยีสิ่งทอ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ในปี 2552 เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโทในสาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2553 ที่อยู่ปัจจุบัน เลขที่ 409,411 ตำบลโคกสำโรง อำเภอโคกสำโรง จังหวัดลพบุรี รหัสไปรษณีย์ 15120 หมายเลขโทรศัพท์ที่ติดต่อได้ 089-8890020

การประชุมทางวิชาการ

- | | |
|--------------------|--|
| 23-25 January 2013 | Poster presentation at 2013 Pure and Applied Chemistry International Conference 2013 (PACCON 2013) “Global Chemical Sciences for Green Community”, The Tide Resort, Chon Buri, Thailand. |
| 15-16 July 2013 | Poster presentation at The 4 th Rajamangala University of Technology International Conference “Technology and Innovation Development for Sustainability”. Bangkok Convention centre Centara Grand at Central World, Bangkok, Thailand |