

# การวิเคราะห์หาโคบอลต์ในแหล่งน้ำตามธรรมชาติด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี

## Determination of cobalt (II) ion in natural water by voltammetry

ปิยพร มั่งสังคำ,<sup>1</sup> อุทัย สาขี,<sup>2</sup> เสนีย์ เครือเนตร<sup>3\*</sup>

Piyaporn Mangsangkam,<sup>1</sup> Uthai Sakee,<sup>2</sup> Senee Kruanetr<sup>3\*</sup>

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ ได้วิเคราะห์หาปริมาณของโคบอลต์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี โดยการวัดกระแสการแพร่ของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโคบอลต์กับไดเมทิลไกลออกซิมที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ซึ่งทำการให้ศักย์ไฟฟ้าแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์เข้าไปที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานในช่วง -800 ถึง -1300 มิลลิโวลต์ ด้วยอัตราการสแกน 15 มิลลิโวลต์ต่อวินาที พบว่า ศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์-ไดเมทิลไกลออกซิมเท่ากับ -1022 มิลลิโวลต์ จากการทดลองพบว่า สภาวะที่เหมาะสมคือ เวลาที่ใช้ในการวัดค่ากระแสเท่ากับ 15 มิลลิวินาที ความสูงของพัลส์เท่ากับ -45 มิลลิโวลต์ เวลาในการเกิดพัลส์เท่ากับ 20 มิลลิวินาที และเวลาในการเกิดเป็นพัลส์ใหม่เท่ากับ 0.6 วินาที ช่วงความเป็นเส้นตรงในช่วง 1-500 ไมโครกรัมต่อลิตร ซีดจำกัดต่ำสุดการตรวจวัดอยู่ 3.72 ไมโครกรัมต่อลิตร มีร้อยละการย้อนกลับคืนอยู่ในช่วง 96.25 - 98.75 % จากข้อมูลดังกล่าว พบว่าเทคนิคนี้สามารถนำไปประยุกต์ในการวิเคราะห์หาปริมาณโคบอลต์ในตัวอย่างน้ำตามธรรมชาติได้

**คำสำคัญ:** โวลแทมเมตรี, โคบอลต์, ไดเมทิลไกลออกซิม

### Abstract

In this work, the determination method of cobalt (II) using voltammetry was accomplished by measurement of the diffusion current of cobalt (II)-dimethylglyoxime complex at working electrode. A differential pulse mode was applied at working electrode for electrolysis of Co (II) –dimethylglyoxime complex in voltammetric cell in the range of -800 to -1300 mV with a scan rate of 15 mVs<sup>-1</sup>. It was found that the half wave of Co (II) – dimethylglyoxime complex was appeared at -1022 mV. The optimum condition such as measurement time (t.meas) 15 ms; pulse amplitude (U.ampl) -45 mV; pulse time (t.pulse) 20 ms and step time (t.meas) 15 ms. The linearity was in the range of 1-500 µg/L (R<sup>2</sup> = 0.9993). The detection limit (3σ) was 3.72 µg/L and the percentage recovery in the range of 96.25 - 98.75 %. This method can be applied for the determination of cobalt in natural water.

**Keyword:** Voltammetry, cobalt(II), dimethylglyoxime

<sup>1</sup> นิสิตปริญญาโท, <sup>2</sup> ผู้ช่วยศาสตราจารย์, <sup>3</sup> อาจารย์ภาควิชาเคมีและศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี (PERCH-CIC) คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม อำเภอกันทรวิชัย จังหวัดมหาสารคาม 44150

<sup>1</sup> Master student, <sup>2</sup> Assistant Professor, <sup>3</sup> Lecture, Department of Chemistry and Center for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Faculty of Science, Mahasarakham University, Khantharawichai Distract, MahaSarakhm 44150, Thailand

\* Corresponding author: SeneeKruanetr, Lecture, Department of Chemistry and Center for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Faculty of Science, Mahasarakham University, Khantharawichai Distract, MahaSarakhm 44150, Thailand, E-mail [seiney@yahoo.com](mailto:seiney@yahoo.com)

## บทนำ

โคบอลต์เป็นธาตุปริมาณน้อย ซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักของวิตามินบี 12 ดังนั้นจึงเป็นสารที่จำเป็นต่อการสร้างเลือด ช่วยกระตุ้นการทำงานของเอนไซม์หลายชนิด เช่น เอนไซม์บางตัวที่เกี่ยวข้องกับกรดอะมิโนและกลูโคส และอื่นๆ การขาดโคบอลต์จะทำให้เป็นโรคโลหิตจาง ในธรรมชาติแหล่งของโคบอลต์ได้จากอาหารพวกเนื้อสัตว์ พบมากที่สุดในตับ ไข่ หอยนางรม เนื้อสัตว์และนม แต่พบได้น้อยในพืช ปัจจุบันแหล่งน้ำตามธรรมชาติได้มีการทิ้งของเสียต่างๆ เช่น ซากขยะอิเล็กทรอนิกส์ น้ำทิ้งจากบ้านเรือน เป็นต้น ทำให้การศึกษาหาปริมาณโคบอลต์ในแหล่งน้ำธรรมชาติ กำลังได้รับความสนใจ เทคนิคต่างๆ ที่วิเคราะห์หาโคบอลต์ ได้แก่ เทคนิคสเปกโตรโฟโตเมตริก<sup>2</sup>, อะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรสโกปี<sup>3</sup>, เคมีลูมิเนสเซนซ์<sup>4</sup>, ไฮเพอร์ฟลูออเรสเซนซ์ลิควิดโครมาโทกราฟี<sup>5</sup> และอินดักทีฟคัปเปิลพลาสมาแมสสเปกโตรเมตริก (ICP-MS)<sup>6</sup> การวิเคราะห์โคบอลต์ด้วยเทคนิคดังกล่าว ให้ผลการวิเคราะห์ที่แม่นยำและถูกต้อง แต่ค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูง ใช้ระยะเวลาในการวิเคราะห์แต่ละตัวอย่างนาน ใช้สารตัวอย่างและสารละลายรีเอเจนต์ในปริมาณมาก ซึ่งส่งผลให้เกิดเป็นของเสียทางเคมีปริมาณมาก เทคนิคโวลแทมเมตริก เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกับการให้ศักย์ไฟฟ้าที่ควบคุมได้ จากวงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายนอกแก่ขั้วไฟฟ้าจุลภาคของเซลล์ไฟฟ้าเคมี ศักย์ไฟฟ้าที่ให้น้ำทำให้ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) มีศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปหรือเกิดโพลาริเซชันเกิดขึ้น ซึ่งจะทำให้สารบางชนิดที่อยู่ในสารละลายรอบขั้วไฟฟ้าทำงานสามารถเกิดปฏิกิริยาการถ่ายเทอิเล็กตรอน (electron transfer reaction) บนผิวของขั้วไฟฟ้าได้ นั่นคือ มีการให้หรือรับ อิเล็กตรอนที่ขั้วไฟฟ้าทำงานทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้วไฟฟ้าทำงานกระแสที่เกิดขึ้นนี้จะถูกตรวจวัดโดยวงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายนอก ซึ่งขนาดของกระแสมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารที่เกิดปฏิกิริยา ดังนั้นเทคนิคโวลแทมเมตริกจึงเป็นตัวเลือกหนึ่งในการวิเคราะห์หาปริมาณโคบอลต์ เนื่องจาก เป็นเทคนิคที่ง่าย มีความจำเพาะเจาะจงสูง สามารถวิเคราะห์ได้รวดเร็ว ใช้สารตัวอย่างและสารละลายรีเอเจนต์ในปริมาณน้อย มีความไวในการตรวจวัดสูง และมีขีดจำกัดในการวิเคราะห์ต่ำ ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจที่จะใช้เทคนิคโวลแทมเมตริกในการวิเคราะห์หาปริมาณโคบอลต์ในแหล่งน้ำตามธรรมชาติ

## วัตถุประสงค์

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ เพื่อศึกษาวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณโคบอลต์ในแหล่งน้ำตามธรรมชาติด้วยเทคนิคโวลแทมเมตริก และการประยุกต์ใช้เทคนิค ดังกล่าวในการวิเคราะห์หาปริมาณโคบอลต์ในแหล่งน้ำตามธรรมชาติได้

## วิธีดำเนินการวิจัย

### การเตรียมสารละลาย

#### 1. สารละลายโคบอลต์ (II) มาตรฐานความ

เข้มข้น 2 มิลลิกรัมต่อลิตร

สารละลายเพื่อใช้ (Stock solution) ของโคบอลต์ (II) ความเข้มข้น 2 มิลลิกรัมต่อลิตร เตรียมโดยการเปิดสารละลายโคบอลต์ 0.2 มิลลิกรัม จากสารละลายมาตรฐานโคบอลต์ 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร (AR Grade, BDH) ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิกรัม จากนั้นปรับปริมาตรด้วยสารละลายบัฟเฟอร์พีเอช 9

#### 2. สารละลายมาตรฐานไดเมทิลไกลออกซิม

ความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร

เตรียมสารละลายเพื่อใช้ (Stock solution) ของไดเมทิลไกลออกซิม เตรียมโดยชั่งไดเมทิลไกลออกซิม 0.025 กรัม นำมาละลายในสารละลายบัฟเฟอร์พีเอช 9 เทสารละลายที่ได้ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิกรัมและปรับ

ปริมาตรด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ พีเอช 9 สำหรับความเข้มข้นในช่วงใช้งานจะเตรียมโดยการปิเปตสารละลายในปริมาตรที่เหมาะสมจากสารละลายเผื่อใช้ที่เตรียมไว้ และปรับปริมาตรด้วยสารละลายบัฟเฟอร์พีเอช 9

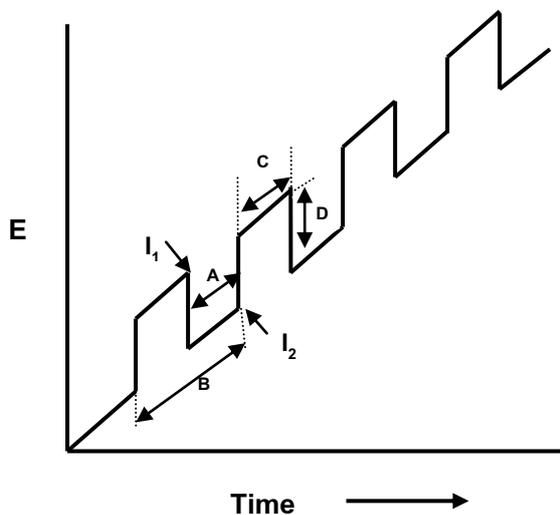
### 3. สารละลายบัฟเฟอร์

การเตรียมสารละลายแอมโมเนียแอมโมเนียม-คลอไรด์บัฟเฟอร์พีเอช 9 เตรียมโดยการผสมสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ (AR grade, CARLO ERBA) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ กับสารละลายแอมโมเนีย (AR grade, CARLO ERBA) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ด้วยอัตราส่วนที่เหมาะสม โดยการปิเปตสารละลายแอมโมเนียปริมาตร 83.33 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ ปริมาตร 167.67 มิลลิลิตร จากนั้นปรับพีเอชตามต้องการด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ และกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1.0 โมลาร์

### ขั้นตอนการวิจัย

#### ศึกษาศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของโคบอลต์ (Half wave potential)

การศึกษาศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์-ไดเมทิลไกลออกซิม ใช้สารละลายมาตรฐาน ไดเมทิลไกลออกซิมความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร กับโคบอลต์ความเข้มข้น 0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยการปิเปตสารละลายมาตรฐานโคบอลต์ 1 มิลลิตร จากสารละลายเผื่อใช้ 2 มิลลิกรัมต่อลิตร และสารละลายไดเมทิลไกลออกซิม ปริมาตร 2.5 มิลลิลิตรจากสารละลายเผื่อใช้ 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรปริมาตรขนาด 10 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยสารละลายแอมโมเนียแอมโมเนียม-คลอไรด์บัฟเฟอร์พีเอช 9 จากนั้นให้ศักย์ไฟฟ้าแบบ ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์เข้าไปที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานแบบปรอทแขวนในช่วง -800 ถึง -1300 มิลลิโวลต์ ดัง Figure 1 โดยใช้ลวดแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Auxillary electrode) และ ซิลเวอร์ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode)



**Figure 1** Diagram of the potential waveform used in differential pulse voltammetry; A) Step time (t.step), B) Time measurement (t.meas), C) Pulse time (t.pulse), D) Pulse amplitude (U.ampl),  $i_1$ ) diffusion current from the starting point and  $i_2$ ) diffusion current from the end point

### ศึกษาสภาวะที่เหมาะสม

ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณโคบอลต์โดยใช้โคบอลต์ความเข้มข้น 0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร และช่วงที่จะศึกษาแสดงดัง Table 1 ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายอเล็กโตรไลต์ ศึกษาในช่วง 0.2-3.0 โมลาร์ ความเข้มข้นของไดเมทิลไกล-ออกซิม ศึกษาในช่วง 1-250 มิลลิกรัมต่อลิตร และ การให้ศักย์ไฟฟ้าในโหมดเดฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (Differential pulse) (Figure 1) ได้แก่ เวลาที่ใช้ในการวัดค่ากระแส (t.meas) ศึกษาช่วง 5-30 มิลลิวินาที, ความสูงของพัลส์ (U.ampl) ศึกษาช่วง (-1) – (-80) มิลลิโวลต์, เวลาในการเกิดพัลส์ (t.pulse) ศึกษาในช่วง 20-50 มิลลิวินาที และเวลาในการเกิดเป็นพัลส์ใหม่(t.step) ศึกษาช่วง 0.1-1 วินาที

**Table1** The optimizations conditions for determining cobalt (II) in natural waters by voltammetry

Parameters	Studied Range
Concentration of ammonium chloride (M)	0.2-3.0
Time measurement (t.meas : ms)	5.0-30.0
Pulse amplitude (U.ampl : mV)	(-10) – (-80)
Pulse time (t.pulse : ms)	20-50
Step time (t.step : s)	0.1-1
Concentration of dimethylglyoxime ( $\mu\text{g/L}$ )	1-250
Linear calibration graph ( $\mu\text{g/L}$ )	1-1,000

### การเตรียมตัวอย่าง

#### การเตรียมตัวอย่างน้ำ<sup>7</sup>

ตัวอย่างน้ำที่นำมาวิเคราะห์ได้ทำการเก็บจากสระน้ำตามจุดต่างๆ ในบริเวณของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม 4 จุด ได้แก่ สระน้ำหน้าคณะเทคโนโลยี, สระน้ำบริเวณหน้าตึกคณะวิศวกรรมศาสตร์, สระน้ำบริเวณพิพิธภัณฑ์มหาวิทยาลัยและสระน้ำบริเวณคณะวิทยาศาสตร์ ซึ่งมีวิธีการเตรียมตัวอย่างโดย นำตัวอย่างน้ำปริมาตร 40 มิลลิลิตร มากรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 กรองลงบีกเกอร์ เพื่อเป็นการกรองตะกอนและสิ่งสกปรกที่มากับน้ำ จากนั้นทำการเติมกรดไนตริกเข้มข้นลงไปใ้ในน้ำตัวอย่างที่กรองแล้ว 2 มิลลิลิตร และสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ตามลำดับ แล้วนำสารละลายผสมที่ได้ไปย่อยโดยการให้ความร้อนบนเตาไฟฟ้า (hot plate) ย่อยทิ้งไว้จน

สารละลายตัวอย่างเหลือประมาณ 2 มิลลิลิตร ที่ซึ่งสารละลายไว้ที่อุณหภูมิห้องจนสารละลายเย็น แล้วนำสารละลายตัวอย่างไปปรับสภาพให้มีค่าพีเอชเป็นกลางด้วยสารละลายโซเดียม-ไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.02 โมลาร์ และสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1.0 โมลาร์ เมื่อสารละลายตัวอย่างมีพีเอชเป็นกลาง (ประมาณพีเอช 6-7) จากนั้นนำมาปรับปริมาตรให้ครบ 25 มิลลิลิตรด้วยสารละลายแอมโมเนียมแอมโมเนียมคลอไรด์บัฟเฟอร์ พีเอช 9 และนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโคบอลต์ด้วยเครื่องโวลแทมเมตรี

## ผลการศึกษา

### ศึกษาศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของโคบอลต์

งานวิจัยนี้ การวิเคราะห์หาปริมาณของโคบอลต์อาศัยหลักการวัดกระแสการแพร่ของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์-ไดเมทิลไกลออกซิมที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานแบบปรอทแขวน (hanging mercury drop electrode) ซึ่งปฏิกิริยาแสดงดังสมการ 1.1-1.3<sup>3</sup> ขั้นตอนแรกนำโคบอลต์ (II) มาทำปฏิกิริยากับไดเมทิลไกลออกซิม จะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์-ไดเมทิลไกลออกซิม (Co(DMG)<sub>2</sub>) ดังสมการ 1.1 จากนั้นสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์-ไดเมทิลไกลออกซิม ก็จะแพร่เข้าไปเกิดอิเล็กโทรลิซิส (electrolysis) ที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยจะถูกโปรตอน (protonate) ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ กลายเป็นสารประกอบโคบอลต์-ไดเมทิลไกลออกซิมที่มีประจุบวก (Co(DMG)<sub>2</sub>H<sup>+</sup>) (สมการ 1.2) จากนั้น Co(DMG)<sub>2</sub>H<sup>+</sup> ก็จะแพร่ไปเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ดังสมการ 1.3 ซึ่งกระแสการแพร่ของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุบวกที่ได้จะแปรผันตรงกับความเข้มข้นของโคบอลต์

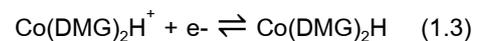
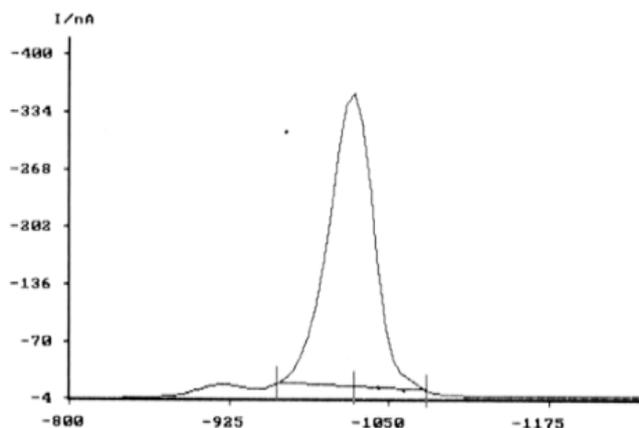


Figure 2 เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานแบบปรอทแขวน ช่วง -800 ถึง -1300 มิลลิโวลต์ พบว่ากระแสการแพร่ของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์-ไดเมทิลไกลออกซิม จะมีค่าสูงสุดที่ -1022 มิลลิโวลต์ แสดงว่าที่ศักย์ไฟฟ้านี้การเกิดอิเล็กโทรลิซิสของสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวเกิดขึ้นได้มากที่สุด

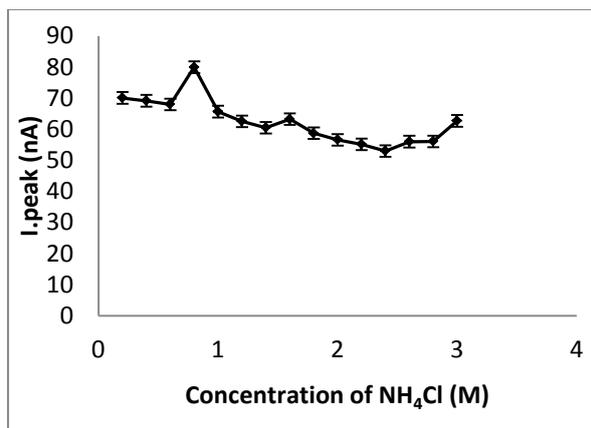


**Figure 2** Voltammogram of Co(II) at the applying potential in the range of -800 to -1300 mV with a scan rate of 15 mVs<sup>-1</sup> in a 0.8 M NH<sub>4</sub>Cl solution

### ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสม

ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์(แอมโมเนียมคลอไรด์)

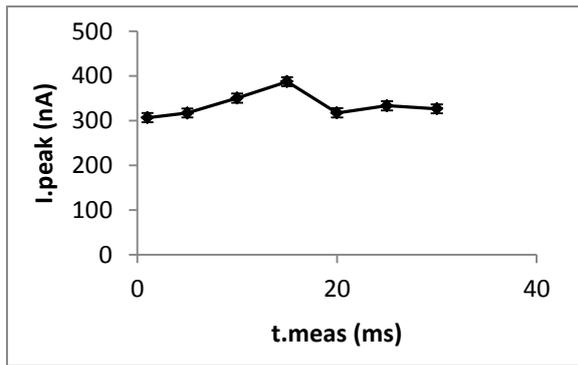
สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีผลต่อการเกิด อิเล็กโทรลิซิสของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์-ไดเมทิลไกลออกซิม ที่มีประจุ ( $\text{Co}(\text{DMG})_2\text{H}^+$ ) ดังสมการ 1.2 ถ้ามีการเกิด อิเล็กโทรลิซิสมากจะส่งผลให้ได้กระแสการแพร่ของสารประกอบเชิงซ้อนที่สูง ด้วยเหตุนี้จึงต้องหาความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมในช่วง 0.2-3.0 โมลาร์ เพื่อให้เกิดกระแสการแพร่ที่ดีที่สุด ซึ่งผลที่ได้แสดงดัง Figure 3 พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ 0.8 โมลาร์ จะวัดค่ากระแสการแพร่ได้สูงที่สุด (79.972 nA) เมื่อความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์มากกว่า 0.8 โมลาร์ ค่ากระแสการแพร่ที่วัดได้จะลดลง เนื่องจากเกิดแก๊สแอมโมเนีย เกิดขึ้นบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ใช้งานทำให้เกิดอิเล็กโทรลิซิสได้น้อยลง จึงส่งผลให้ค่ากระแสการแพร่ที่ตรวจวัดได้น้อยลง เพราะฉะนั้นจึงเลือกสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ ที่ความเข้มข้น 0.8 โมลาร์ เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมในการทดลอง



**Figure 3** Study the concentration of ammonium chloride ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) solution for 0.1 mg/L of cobalt (II) and 100 mg/L dimethylglyoxime

#### เวลาที่ใช้ในการวัดค่ากระแส (t.meas)

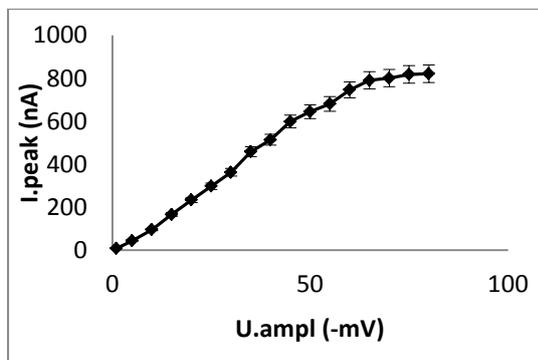
ทำการหาสภาวะเหมาะสมของเครื่อง โวลแทมเมตรี โดยให้ศักย์ไฟฟ้าในโหมดเดฟเฟอเรน-เชียลพัลส์ อันดับแรก หาสภาวะเหมาะสมของเวลาที่ใช้ในการวัดกระแส (t.meas) การศึกษาเวลาที่ใช้ในการวัดกระแส จุดประสงค์คือ เพื่อให้ได้เวลาในการวิเคราะห์ที่รวดเร็ว โดยการวัดค่ากระแสจากจุดเริ่มต้น ( $i_1$ ) และจุดสุดท้ายของการวัดค่ากระแสไฟฟ้า ( $i_2$ ) (Figure 1) ผลต่างของ กระแสเริ่มต้นและสุดท้ายที่ได้จะเป็นค่ากระแสการแพร่ที่วัดได้ โดยทำการศึกษาในช่วง 5-30 ms Figure 4 พบว่า เมื่อเพิ่มเวลาในการวัดกระแสการแพร่เพิ่มมากขึ้นจะทำให้กระแสการแพร่สูงขึ้นด้วย จนถึง 15 ms และเมื่อเพิ่มเวลาในการวัดกระแสการแพร่มากกว่า 15 ms ค่ากระแสไฟฟ้าจะค่อย ๆ ลดลง และจาก 20 ms เป็นต้นไปกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จะคงที่ ดังนั้น จึงเลือกเวลาที่ใช้ในการวัดกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 15 ms เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากให้กระแสการแพร่ต่อการวิเคราะห์หาปริมาณของโคบอลต์สูงที่สุด



**Figure 4** Study the effect of time measurement using cobalt (II) 0.1 mg/L, 100 mg/L dimethylglyoxime and supporting electrolyte

#### ความสูงของพัลส์ (U.ampl)

เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมของเวลาที่ใช้ในการวัดกระแสไฟฟ้า ก็จะหาสภาวะที่เหมาะสมของความสูงของพัลส์ (U.ampl) โดยศึกษาในช่วง (-10)-(-80) มิลลิโวลต์ จาก Figure 5 พบว่าเมื่อเพิ่มความสูงของพัลส์มากขึ้นค่ากระแสไฟฟ้าในการวิเคราะห์หาโคบอลต์ก็สูงขึ้นด้วย เนื่องจากการกระตุ้นให้ สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์-ไดเมทิลไกลออกซิม ( $\text{Co}(\text{DMG})_2\text{H}^+$ ) เคลื่อนที่เข้าเกิดโพลาริเซชันที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานมากขึ้น ส่งผลให้ได้กระแสการแพร่สูงขึ้น และความไว (sensitivity) ก็สูงขึ้นด้วย ซึ่งความสูงของพัลส์จะแปรผันตรงกับกระแสการแพร่ที่วัดได้ แต่เมื่อเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้ามากกว่า -45 มิลลิโวลต์ พบว่า เมื่อเพิ่มความสูงของพัลส์มากขึ้นส่งผลให้ค่ากระแสที่ได้ก็มีค่าสูงขึ้นด้วย แต่ความคลาดเคลื่อนในการวิเคราะห์ก็จะมากขึ้น ดังนั้นความสูงของพัลส์เท่ากับ -45 มิลลิโวลต์ เป็นค่าที่เหมาะสมที่สุดในการทดลอง

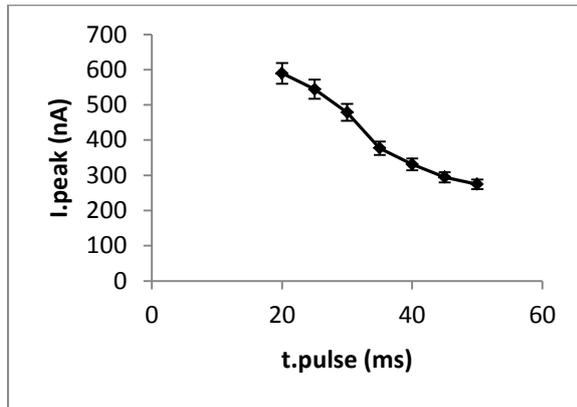


**Figure 5** Study the effect of pulse amplitude using cobalt (II) 0.1 mg/L, 100 mg/L dimethylglyoxime and supporting electrolyte

#### เวลาในการเกิดพัลส์ (t.pulse)

เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมของการให้ศักย์ไฟฟ้า ก็จะทำการหาสภาวะที่เหมาะสมของเวลาในการเกิดพัลส์ (t.pulse) ซึ่งเวลาของการเกิดพัลส์จะมีผลต่อการเกิดกระแสการแพร่ของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์-ไดเมทิลไกลออกซิม ( $\text{Co}(\text{DMG})_2\text{H}^+$ ) ที่จะเคลื่อนที่เข้าเกิดโพลาริเซชันที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยศึกษาในช่วง 20-50 ms จาก Figure 6 พบว่า เมื่อให้เวลาในการเกิดพัลส์เพิ่มมากขึ้น ก็จะทำให้กระแสไฟฟ้าที่วัดได้ลดลงเรื่อยๆ เนื่องจาก เมื่อเพิ่มเวลาในการ

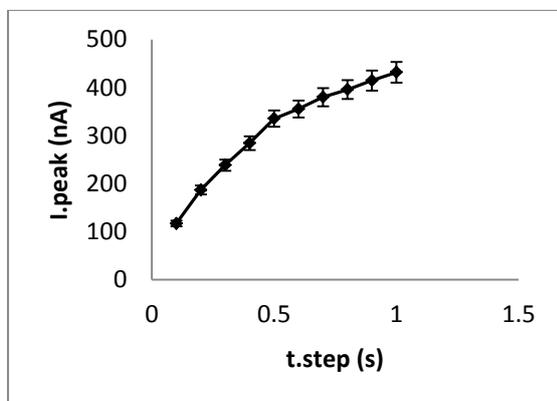
วัดเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จะส่งผลทำให้สารประกอบเชิงซ้อนแพร่ไปยังพื้นผิวขั้วไฟฟ้า ทำได้ยาก ดังนั้นจึงทำให้กระแสการแพร่ลดลง ดังนั้นจึงเลือกเวลาในการเกิดพัลส์ 20 ms เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการทดลอง เนื่องจากให้สัญญาณค่ากระแสการแพร่สูงที่สุด



**Figure 6** Study the effect of pulse time using cobalt (II) 0.1 mg/L, 100 mg/L dimethylglyoxime and supporting electrolyte

#### เวลาในการเกิดเป็นพัลส์ใหม่

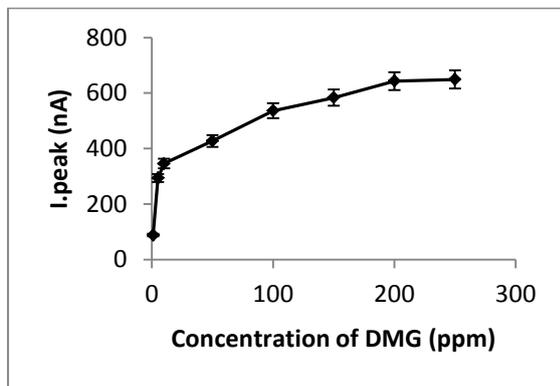
ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของเวลาในการเกิดเป็นพัลส์ใหม่ (t.step) จะส่งผลต่อ ความว่องไวของการวิเคราะห์ ซึ่งจะศึกษาในช่วง 0.1-1 วินาที จาก Figure 7 พบว่า เมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดเป็นพัลส์ใหม่เพิ่มมากขึ้นพบว่า ค่ากระแสการแพร่ของสูงขึ้นด้วย เนื่องจากเป็นการกระตุ้นให้ สารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์-ไดเมทิลไกลออกซิม ( $\text{Co(DMG)}_2\text{H}^+$ ) เคลื่อนที่เข้าเกิดโพลาริเซชันที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานมากขึ้น ส่งผลให้ได้กระแสการแพร่สูงขึ้น แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดเป็นพัลส์ใหม่มากกว่า 0.6 วินาที พบว่าค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้ก็จะสูงขึ้นนิดหน่อยแต่ค่ากระแสที่ได้ก็มีค่าที่กว้างมากขึ้น สัญญาณจะให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสูงขึ้น ส่งผลให้เกิดความคลาดเคลื่อนในการวิเคราะห์มากขึ้น จะเห็นได้ว่าเวลาที่ใช้ในการเกิดเป็นพัลส์ใหม่ที่เหมาะสมที่เพียงพอกับการวิเคราะห์หาปริมาณโคบอลต์เท่ากับ 0.6 วินาที เป็นเวลาที่เหมาะสมที่สุด



**Figure 7** Study the effect of step time using cobalt (II) 0.1 mg/L, 100 mg/L dimethylglyoxime and supporting electrolyte

### ความเข้มข้นของไดเมทิลไกลออกซิม

หาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลาย ไดเมทิลไกลออกซิม เนื่องจากอัตราส่วนโดยโมลมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาและเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์-ไดเมทิลไกลออกซิม โดยศึกษาความเข้มข้นของไดเมทิลไกลออกซิมในช่วง 1-250 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไดเมทิลไกลออกซิม การเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโคบอลต์จะเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้เกิดกระแสการแพร่สูงขึ้น ดังแสดงใน Figure 8 แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไดเมทิลไกลออกซิมมากกว่า 100 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้ก็จะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยและคงที่ตามลำดับ ดังนั้นจึงเลือกใช้ความเข้มข้นของไดเมทิล-ไกลออกซิมที่ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโคบอลต์และเป็นการประหยัดสารเคมีด้วย



**Figure 8** Study the concentration of dimethylglyoxime for 0.1 mg/L of cobalt (II).

### การตรวจสอบความน่าเชื่อถือ

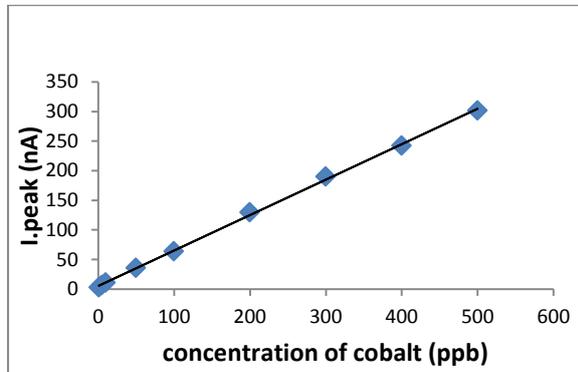
### ศึกษาความเป็นเส้นตรง (Linearity)

ศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของการวิเคราะห์ โดยใช้ความเข้มข้นของโคบอลต์ตั้งแต่ 1-1000 ไมโครกรัมต่อลิตร วัดค่ากระแสการแพร่ภายใต้สภาวะที่ได้ในข้างต้น พบว่าช่วงความเป็นเส้นตรงจะอยู่ระหว่างความเข้มข้น 1-500 มิลลิกรัมต่อลิตร และนำช่วงความเป็นเส้นตรงที่ได้ไปสร้างกราฟมาตรฐานดังแสดงใน Figure 8 สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณสารตัวอย่างได้สมการ  $y = 0.5995x + 5.0926$  ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $r^2$  เท่ากับ 0.9993)

### ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด (Detection limit) และปริมาณต่ำสุด (Quantitation limit) ที่สามารถตรวจวัดได้

ค่านี้จะได้จากการคำนวณจากกระแสการแพร่ของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์-ไดเมทิลไกลออกซิมที่มีประจุความเข้มข้น 1 ไมโครกรัมต่อลิตร ที่อ่านได้จากเครื่องมือวัด เตรียมโดยการปิเปตสารมาตรฐานโคบอลต์ (II) ปริมาตร 5 ไมโครลิตร จากสารละลายเพื่อใช้ของสารละลายมาตรฐานโคบอลต์ (II) และปิเปตสารละลายไดเมทิลไกลออกซิม ปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 10 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยแอมโมเนียแอมโมเนียมคลอไรด์ บัฟเฟอร์พีเอช 9 จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปวัดค่ากระแสการแพร่ (diffusion current) ให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -800 ถึง -1300 มิลลิโวลต์ เป็นจำนวน 11 ซ้ำ จากนั้นนำค่ากระแสการแพร่มาคำนวณหาค่าเฉลี่ย ( $\bar{x}$ ) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

(SD) เพื่อนำไปสู่การคำนวณหาขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด และปริมาณต่ำสุดสามารถตรวจวัดได้ จำนวนจากสูตร  $3SD_b$  และ  $10SD_b$  ตามลำดับ โดยที่  $SD_b$  คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้จากตัวอย่าง ที่มีความเข้มข้นต่ำสุด จำนวน 11 ครั้ง ( $n=11$ ) จากนั้นนำค่า  $SD_b$  ที่คำนวณได้ไปแทนใน  $y$  ในสมการกราฟเส้นตรงของความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโคบอลต์กับกระแสที่ตรวจวัดได้ เมื่อทำการคำนวณหาค่า LOD และ LOQ พบว่ามีค่าเท่ากับ 3.72 และ 5.15 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ



**Figure 8** The linearity for calibration curves were obtained from 1-500  $\mu\text{g/L}$ : 0.8 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution; 100 mg/L dimethylglyoxime; 15 ms t.meas; -50 mV U.ampl; 20 ms t.pulse; 0.6 s t.step

#### ความสามารถในการทวนซ้ำ (Repeatability)

คำนวณจากกระแสการแพร่ของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์-ไดเมทิลไกลออกซิม ที่ 3 ความเข้มข้น (1, 100 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร) ของโคบอลต์ ซึ่งแต่ละความเข้มข้นจะเตรียมทั้งหมด 11 ขวด เตรียมโดยการเปิดสารละลายมาตรฐานโคบอลต์ปริมาตรที่เหมาะสมของทั้ง 3 ความเข้มข้น จากสารละลายเพื่อใช้ความเข้มข้น 2 มิลลิกรัมต่อลิตร และสารละลายไดเมทิลไกลออกซิม 2.5 มิลลิตร จากสารละลายเพื่อใช้ของไดเมทิลไกลออกซิมเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 10 มิลลิตร ให้ครบทุกขวด จากนั้นปรับปริมาตรด้วยแอมโมเนียแอมโมเนียมคลอไรด์บัฟเฟอร์พีเอช 9 ให้ครบ 10 มิลลิตร แล้วนำสารละลายที่ได้ไปวัดค่าการกระแสการแพร่ โดยให้ศักย์ไฟฟ้าแบบพัลส์เข้าไปที่ช่วง -800 ถึง -1300 มิลลิโวลต์ โดยทำการวัดทุกขวดขวดละ 3 ซ้ำ และนำค่าการดูดกลืนแสงมาคำนวณหาค่าเฉลี่ย ( $\bar{x}$ ) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และเปอร์เซ็นต์ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)

#### ความสามารถในการทำซ้ำ (Reproducibility)

คำนวณจากกระแสการแพร่ของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์-ไดเมทิลไกลออกซิม ที่ 3 ความเข้มข้น (1, 100 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร) ของโคบอลต์ เตรียมจากการเปิดสารละลายมาตรฐานโคบอลต์ปริมาตรที่เหมาะสมของทั้ง 3 ความเข้มข้น จากสารละลายเพื่อใช้ความเข้มข้น 2 มิลลิกรัมต่อลิตร และสารละลายไดเมทิลไกลออกซิม 2.5 มิลลิตร จากสารละลายเพื่อใช้ของไดเมทิลไกลออกซิมเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 10 มิลลิตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยแอมโมเนีย-แอมโมเนียมคลอไรด์บัฟเฟอร์พีเอช 9 ให้ครบ 10 มิลลิตร แล้วนำสารละลายที่ได้ไปวัดค่าการกระแสการแพร่ โดยให้ศักย์ไฟฟ้าแบบพัลส์เข้าไปที่ช่วง -800 ถึง -1300 มิลลิโวลต์ โดยทำการวัดซ้ำที่ความเข้มข้นละ 11 ซ้ำ และนำค่าการดูดกลืนแสงมาคำนวณหาค่าเฉลี่ย ( $\bar{x}$ ) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และเปอร์เซ็นต์ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)

#### ผลของตัวรบกวน (Interference)

ตัวรบกวนหรือโลหะชนิดอื่นที่มีปนอยู่ในตัวอย่างน้ำ อาจส่งผลกระทบต่อการศึกษาวิเคราะห์หาปริมาณโคบอลต์ ในตัวอย่าง ดังนั้นจึงต้องมีการศึกษาเพื่อให้ทราบถึงตัวรบกวน ถ้าหากว่าพบก็จะต้องมีการศึกษาหาวิธีกำจัดต่อไป ซึ่งในการศึกษาผลของตัวรบกวนในงานวิจัยนี้จะศึกษาโลหะดังนี้ สังกะสี ( $Zn^{2+}$ ), นิกเกิล ( $Ni^{2+}$ ), แคลเซียม ( $Ca^{2+}$ ), ทองแดง ( $Cu^{2+}$ ), เหล็ก ( $Fe^{3+}$ ), แมงกานีส ( $Mn^{2+}$ ) และแมกนีเซียม ( $Mg^{2+}$ ) การศึกษาจะใช้โคบอลต์ความเข้มข้นเท่ากับ 100 ไมโครกรัมต่อลิตร แล้วค่อยๆ เติมสารรบกวน (Interference) อื่นๆเพิ่มขึ้นเพื่อตรวจสอบว่าสารรบกวนเหล่านั้นมีผลกระทบต่อค่ากระแสการแพร่ที่วัดได้หรือไม่ ความเข้มข้นของไอออนรบกวนอื่นๆต่อค่ากระแสการแพร่ที่วัดได้ต้องไม่เบี่ยงเบนไปจากเดิมมากกว่า 10 เปอร์เซ็นต์ ผลที่ได้จากการทดลองคือ โลหะส่วนใหญ่ไม่ส่งผลกระทบต่อการศึกษาวิเคราะห์หาปริมาณโคบอลต์ (II) ในตัวอย่างน้ำเพราะโลหะ  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  จะรบกวนการวิเคราะห์เมื่อมีความเข้มข้นมากกว่าโคบอลต์ 50 เท่า และโลหะ  $Ca^{2+}$  กับ  $Cu^{2+}$  จะรบกวนการวิเคราะห์เมื่อมีความเข้มข้นมากกว่าโคบอลต์ 10 เท่า

### ผลของการหาปริมาณโคบอลต์ในตัวอย่างแหล่งน้ำบริเวณมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

จากผลการวิเคราะห์หาปริมาณโคบอลต์ในตัวอย่างน้ำทั้ง 4 ตัวอย่าง ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรีโดยวิธีการเติมสารมาตรฐานความเข้มข้นต่างๆ 3 ความเข้มข้น คือ 50, 100 และ 150 ไมโครกรัมต่อลิตร หรือเรียกว่า standard addition ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม พบว่า น้ำตัวอย่างซึ่งเก็บจากแหล่งน้ำบริเวณมหาวิทยาลัยมหาสารคามในจุดต่างๆ ได้แก่ สระน้ำหน้าคณะเทคโนโลยี, สระน้ำบริเวณหน้าตึกคณะวิศวกรรมศาสตร์, สระน้ำบริเวณพิพิธภัณฑ์มหาวิทยาลัย และสระน้ำบริเวณคณะวิทยาศาสตร์ จากการตรวจวัดตัวอย่างน้ำในแต่ละจุด พบว่าทุกจุดของตัวอย่างน้ำไม่พบสารละลายโคบอลต์ และเมื่อทำการเติมสารละลายมาตรฐานโคบอลต์ (II) ลงในตัวอย่างน้ำแต่ละจุดที่ความเข้มข้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตร และนำไปตรวจวัดด้วยวิธีเดียวกัน พบว่าเปอร์เซ็นต์การได้กลับคืนมา (% Recovery) สำหรับเทคนิคโวลแทม - เมตรี เท่ากับ 98.75, 97.93, 98.02 และ 96.25 ตามลำดับ

### สรุปผลการศึกษา

เทคนิคโวลแทมเมตรีสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณโคบอลต์ โดยอาศัยการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างระหว่างโคบอลต์กับไดเมทิลไกลออกซิม และวัดค่าศักย์ไฟฟ้าในช่วง -800 ถึง -1300 มิลลิโวลต์ ได้ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของโคบอลต์เท่ากับ -1022 มิลลิโวลต์ มีขีดจำกัดในการตรวจวัด (LOD) และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวัดได้ (LOQ) อยู่ที่ 3.72 และ 5.15 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ความถูกต้องและความแม่นยำที่ทำการทดลอง 11 ครั้ง สำหรับความเข้มข้นของโคบอลต์ 3 ความเข้มข้น ( 1, 100 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร) ของการทำซ้ำภายในวัดเดียวเท่ากับ 17.52%, 1.52% และ 0.37% ตามลำดับ และทำซ้ำระหว่างวันเท่ากับ 17.43%, 1.48% และ 0.32% ตามลำดับ และมีค่าการได้กลับคืนอยู่ในช่วง 96.25 - 98.75 % วิธีการหาโคบอลต์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรีสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการหาปริมาณโคบอลต์ในตัวอย่างน้ำได้ ซึ่งจากการวิจัยพบว่า น้ำในแหล่งน้ำบริเวณรอบมหาวิทยาลัยมหาสารคามไม่มีโคบอลต์ปนอยู่ แสดงว่าแหล่งน้ำยังไม่เสียเท่าที่ควร แต่อาจจะมีสารอื่นปนเปื้อนอยู่ ต้องทำการทดลองต่อไป

### กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี (PERCH-CIC) ขอขอบคุณทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อพัฒนา นิสิตระดับบัณฑิตศึกษา (ปริญญาโท) ที่กรุณาสับสนุนทุนการศึกษาของข้าพเจ้า และขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะ วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่ให้การสนับสนุนและอำนวยความสะดวกด้านห้องปฏิบัติการ เครื่องมือ และ อุปกรณ์ในการทำวิจัยมา ณ ที่นี้

### เอกสารอ้างอิง

1. Ensafi AA, H. Mansour HR, Zarei K, Gholivand MB. Determination of ultra-trace amounts of cobalt by adsorptive differential pulse voltammetry using ACDA (2-amiocyclopentene-1-dithiocarboxylic acid). *Science.I.R.Iran* 2000;11:93-7.
2. Garcia Rodriguez AM, Garcia de Torres A, Cano Pavon JM, Bosch Ojeda C. Simultaneous determination of iron, cobalt, nickel and copper by UV-visible spectrophotometry with multivariate calibration. *Talanta* 1998;47:463-70.
3. Moreira FR, Maia CB, Avila AK. Titanium as a chemical modifier for the determination of cobalt in marine sediments. *SpectrochimicaActa* 2002; 57:2141-49.
4. Zhang X, Zhou Q, Lv Y, Wu L, Hou X. Ultrasensitive determination of cobalt in single hair by capillary electrophoresis using chemiluminescence detector. *Microchemical* 2010; 95:80-4.
5. Baliza PX, Gomes Teixeira LS, Lemos VA. A procedure for determination of cobalt in water samples after dispersive liquid-liquid macroextraction. *Microchemical* 2009;93:220-4.
6. Hutton EA, van Elteren JT, Ogorevc B, Smyth MR. Validation of bismuth film electrode for determination of cobalt and cadmium in soil extracts using ICP-MS. *Talanta* 2004;63:649-55.
7. Baytak S, Turker AR. Determination of iron(III), cobalt(II) and Chromium(III) in Various Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration by Means of *Saccharomyces Carlsbergensis* Immobilized on Amberlite XAD-4, *MicrochimicaActa* 2005;149; 109-16.
8. Cordon F, Ramírez SA, Gordillo GJ. Adsorption and electrochemical reduction of Co(II)-dimethylglyoxime on mercury. *Electroanalytical Chemistry* 2002;534:131-41.