

## บทที่ 4 ผลการวิจัย

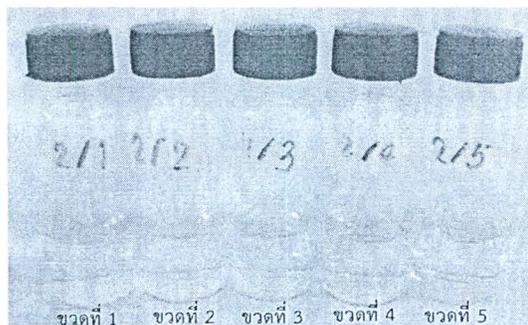
ผลการวิจัยได้แบ่งออกเป็น 2 ตอน โดยตอนที่ 1 จะเป็นผลของการวิเคราะห์ไนไตรท์ที่วิเคราะห์ด้วยการเติม mediator ของสารละลาย  $K_4Fe(CN)_6$  และวิเคราะห์ไนไตรท์ด้วยการตัดแปรชั่วไฟฟ้าด้วยอนุภาคทองนาโน และตอนที่ 2 เป็นผลการวิเคราะห์ไนไตรท์ที่วิเคราะห์ด้วยการเติม mediator ของสารละลาย  $CuSO_4$  ซึ่งผลการวิเคราะห์ได้ผลดังต่อไปนี้

### 4.1 การวิเคราะห์ไนไตรท์

#### 4.1.1 การวิเคราะห์ไนไตรท์โดยการเติม mediator ของสารละลาย $K_4Fe(CN)_6$

4.1.1.1 ผลการศึกษา mediator ของสารละลาย  $K_4Fe(CN)_6$  ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงสีสารละลายไนไตรท์

ศึกษา  $K_4Fe(CN)_6$  mediator ที่มีผลต่อไนไตรท์ ทำการเติมสารละลายดังตารางที่ 3.1 ทุกขวดได้ควบคุมปริมาณของสารละลาย  $K_4Fe(CN)_6$  ให้เท่ากันทุกขวด ขวดที่ 1 เป็นขวดควบคุมใช้สำหรับเปรียบเทียบกับขวดอื่นๆ เพราะไม่ได้ใส่ไนไตรท์ ขวดที่ 2 ถึง ขวดที่ 4 มีการเติมสารละลายไนไตรท์เพิ่มขึ้นตามลำดับจากความเข้มข้น 0.2 ถึง 0.8 โมลาร์ ผลจากการสังเกตสีแสดงดังภาพที่ 4.1 พบว่าสีของสารละลายในขวดที่ 1 ถึง 5 เมื่อทิ้งไว้ 30 นาที สีของสารละลายในขวดที่ 1 ไม่เกิดการเปลี่ยนสี ขวดที่ 2 ถึง 5 สีของสารละลายเปลี่ยนเป็นสีเหลืองใส โดยความเข้มของสีจะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสารละลายไนไตรท์ที่เพิ่มขึ้น แสดงว่าสารละลายไนไตรท์ใน  $K_4Fe(CN)_6$  สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ  $Fe^{2+}$  ( $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ ) กลายเป็น  $Fe^{3+}$  ได้ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.5 จึงทำให้เกิดสารละลายสีเหลืองใสขึ้น

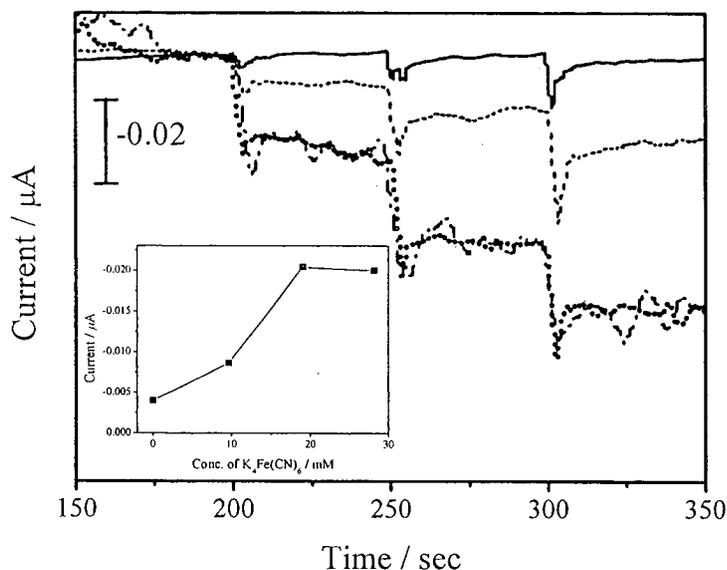


ภาพที่ 4.1 สีของสารละลายที่ได้จากการเติมสารละลายตามตารางที่ 3.1 หลังตั้งทิ้งไว้ 30 นาที

4.1.1.2 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ไนไตรท์ด้วยการเติม mediator ของสารละลาย  $K_4Fe(CN)_6$  โดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

4.1.1.2.1 ศึกษาหาความเข้มข้นของ mediator ที่เหมาะสมสำหรับตรวจวัดไนไตรท์ ด้วยเทคนิคแอมเปอร์โรเมทรี ทำการวิเคราะห์โดยเติมสารละลาย 100 ไมโครลิตร ไนไตรท์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จำนวน 3 ครั้ง ลงในสารละลายที่มี  $K_4Fe(CN)_6$  ความเข้มข้น 0.00 9.68 19.06 และ 28.15 มิลลิโมลาร์ ในเซลล์ที่วิเคราะห์ประกอบด้วยชั่วไฟฟ้าทำงานเป็นคาร์บอนจากดินสอ ชั่วไฟฟ้าช่วยเป็นลวดแพลทินัม และชั่วไฟฟ้าอ้างอิงเป็นซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ให้ศักย์ไฟฟ้ากับชั่วทำงานที่ 0.0 โวลต์ ได้ผล

ดังภาพ 4.2 จะเห็นได้ว่าลักษณะของแอมเปอร์โรแกรมเป็นขั้นบันได 3 ขั้น ซึ่งเป็นผลจากการเติมไนไตรท์ลงไปจำนวน 3 ครั้ง คิดเป็นความเข้มข้นสุดท้ายครั้งละ 3 มิลลิโมลาร์ เมื่อวิเคราะห์ค่าเฉลี่ยจากกระแสแคโทดิกที่ได้พบว่าปริมาณของ mediator ที่เหมาะสมอยู่ที่ 19.06 มิลลิโมลาร์ เพราะให้กระแสในการตรวจวัดไนไตรท์สูงสุด ดังนั้นในการหาปริมาณไนไตรท์ จะเติม mediator ที่ความเข้มข้น 20 มิลลิโมลาร์ เพื่อให้สะดวกต่อการคิดปริมาตร และความเข้มข้น ในการทดลองเพื่อหาสถานะที่เหมาะสมต่อไป และจากผลการทดลองพบว่า การเติม mediator  $K_4Fe(CN)_6$  (19.06 มิลลิโมลาร์) เป็นการช่วยเพิ่มสัญญาณกระแสรีดักชันของไนไตรท์สูงเป็น 5 เท่าของสัญญาณกระแสรีดักชันของไนไตรท์ที่ไม่ได้เติม mediator (0 มิลลิโมลาร์  $K_4Fe(CN)_6$ )

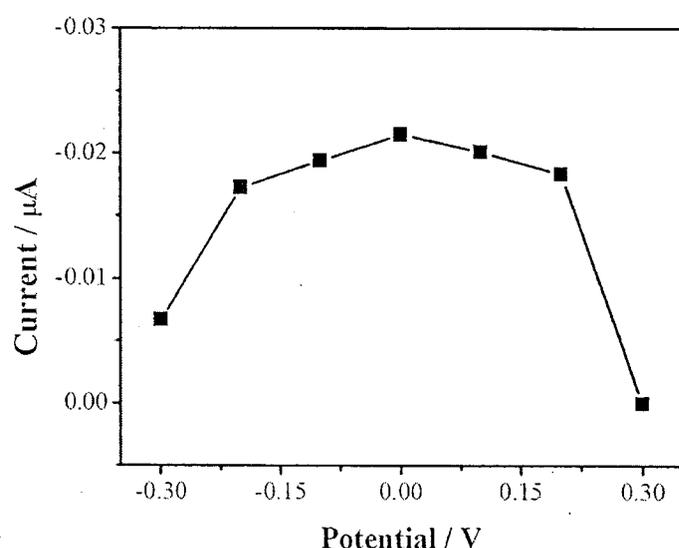


ภาพที่ 4.2 แอมเปอร์โรแกรมของการเติมสารละลายไนไตรท์จำนวน 3 ครั้ง ในฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (pH 7.5) ที่มี  $K_4Fe(CN)_6$  ความเข้มข้น 0 มิลลิโมลาร์ (—) 9.68 มิลลิโมลาร์ (- - -) 19.06 มิลลิโมลาร์ (· · · · ·) และ 28.15 มิลลิโมลาร์ (- · - ·) ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 0.00 โวลต์ ภาพแทรกแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ  $K_4Fe(CN)_6$  เทียบกับกระแสเฉลี่ยรีดักชันของไนไตรท์ ( $n=3$ )

4.1.1.2.2 ศึกษาหาคักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับตรวจวัดไนไตรท์ และมี  $K_4[Fe(CN)_6]$  mediator เป็นตัวเพิ่มสัญญาณ ด้วยเทคนิคแอมเปอร์โรเมทรี โดยนำขั้วไฟฟ้าสัณฐานตรวจวัดไนไตรท์ที่ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.3 ถึง 0.3 โวลต์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.5 ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ และมี 20 มิลลิโมลาร์  $K_4[Fe(CN)_6]$  เป็น mediator วิเคราะห์ผลของความสูงกระแสรีดักชันเฉลี่ยในแต่ละศักย์ไฟฟ้าได้ดังตารางที่ 4.1 และเมื่อพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความสูงกระแสรีดักชันเฉลี่ยได้ผลดังภาพที่ 4.3 จากกราฟที่ได้พบว่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กระแสไฟฟ้าสูงสุดอยู่ที่ 0.0 โวลต์ ให้ความสูงกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย 0.021 ไมโครแอมแปร์ ดังนั้นในการวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณของไนไตรท์ด้วยระบบที่มี  $K_4[Fe(CN)_6]$  เป็น mediator จะใช้ศักย์ไฟฟ้า 0.0 โวลต์

ตารางที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสรีดักชันเฉลี่ยของไนโตรท์ ร่วมกับฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.5 และมี  $K_4[Fe(CN)_6]$  เป็น mediator ที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ ตั้งแต่ -0.3 ถึง 0.3 โวลต์

ศักย์ไฟฟ้า (โวลต์)	ความสูงกระแสเฉลี่ย (ไมโครแอมแปร์)
-0.3	-0.0067
-0.2	-0.0172
-0.1	-0.0194
0.0	-0.0215
0.1	-0.0201
0.2	-0.0183
0.3	-0.0010



ภาพที่ 4.3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสรีดักชันเฉลี่ยของไนโตรท์ เทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ต่างๆ กัน ตั้งแต่ -0.3 ถึง 0.3 โวลต์ ในระบบที่มี  $K_4Fe(CN)_6$  เป็น mediator

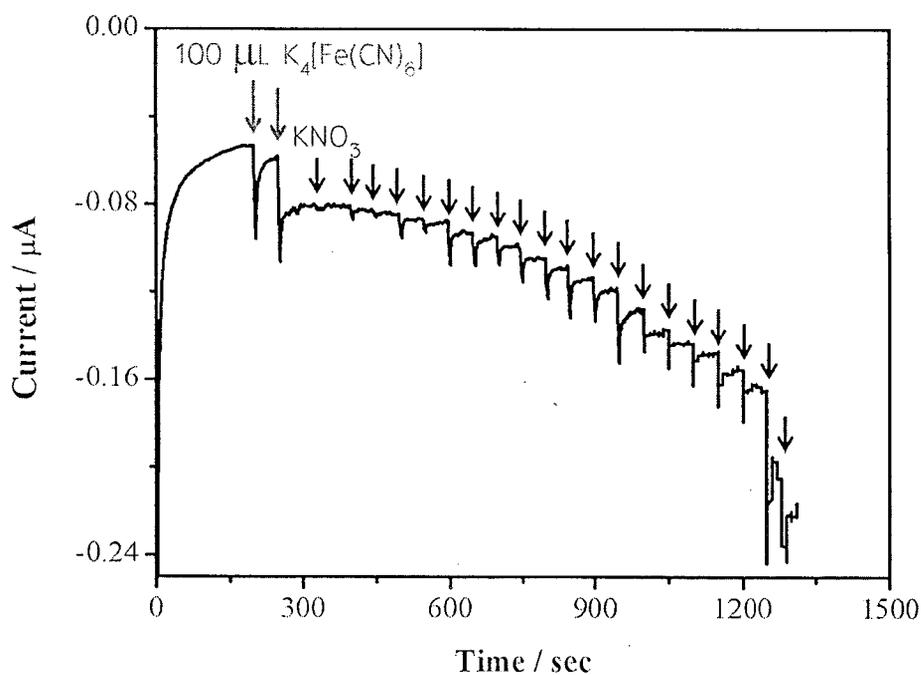
4.1.1.2.3 ศึกษาผลของกระแสพื้นของอิเล็กโทรไลต์ที่มีผลต่อการตรวจวัดไนโตรท์ในสารละลายที่ประกอบด้วย mediator ด้วยเทคนิคแอมเปอร์โรเมตรี โดยนำขั้วไฟฟ้าสัณฐานตรวจวัดอิเล็กโทรไลต์ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.5 ซึ่งวิเคราะห์โดยเติมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.5 ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ลงในเซลล์ที่ประกอบด้วยอิเล็กโทรไลต์และมี 20 มิลลิโมลาร์  $K_4[Fe(CN)_6]$  เป็น mediator พร้อมกับให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.3 ถึง 0.3 โวลต์ ได้ผลดังตารางที่ 4.2 พบว่าที่ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.3 ถึง -0.1 โวลต์ สามารถเกิดกระแสรีดักชันของอิเล็กโทรไลต์ได้ จัดได้ว่าเป็นกระแสรวมในการตรวจวัด ดังนั้นการตรวจวัดไนโตรท์ร่วมกับ mediator ที่กระแส 0.0 โวลต์ จึงเหมาะสมอย่างยิ่งเพราะเป็นกระแสที่ต่ำ และไม่มีกระแสรบกวนจากอิเล็กโทรไลต์ เมื่อคิดสัญญาณรีดักชันของไนโตรท์ (ตามตารางที่ 4.1) ต่อกระแสพื้น (ตามตารางที่ 4.2) คิดเป็น 20 เท่า (S/B) ณ ศักย์ไฟฟ้า 0.0 โวลต์

ตารางที่ 4.2 ผลของกระแสพื้นของอิเล็กโทรไลต์ที่มีในสารละลายที่ประกอบด้วย mediator ต่อ ศักย์ไฟฟ้า

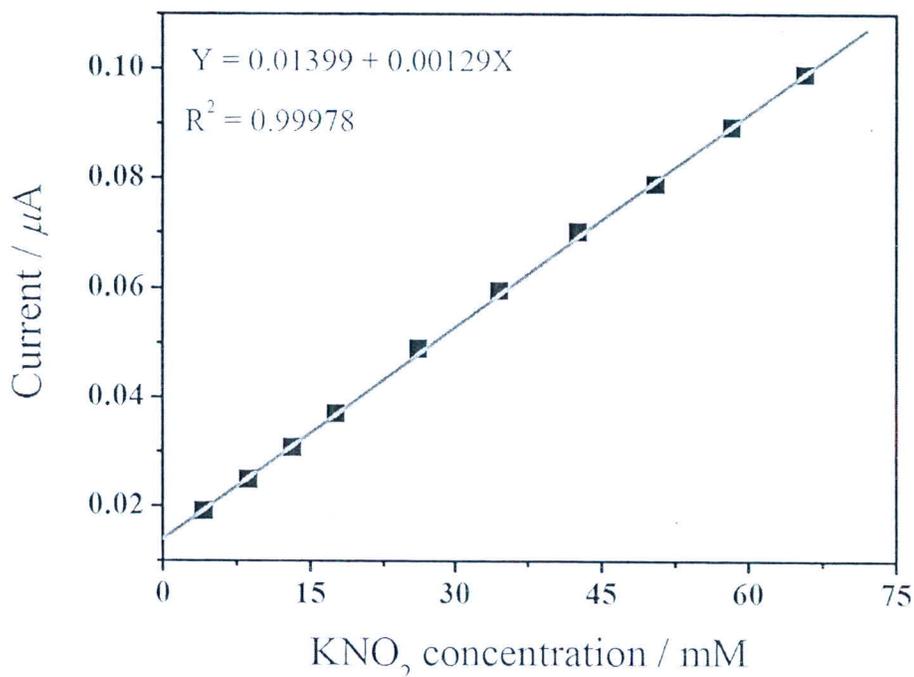
ศักย์ไฟฟ้า (โวลต์)	ความสูงกระแสเฉลี่ย (ไมโครแอมแปร์)
-0.3	0.0371
-0.2	0.0138
-0.1	0.0040
0.0	0.0011
0.1	0.0012
0.2	0.0011
0.3	0.0015

4.1.1.3 ศึกษาหาความสัมพันธ์ของช่วงที่เป็นเส้นตรงของไนไตรท์ ด้วยเทคนิคแอมเปอร์โรเมตรี

จากแอมเปอร์โรแกรมที่ได้จากภาพที่ 4.4 เมื่อนำไปพลอตความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับกระแสที่ได้ พบว่าช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงอยู่ที่ 4.5 ถึง 65 มิลลิโมลาร์ ดังภาพที่ 4.5 ซึ่งเป็นช่วงความสัมพันธ์ที่กว้าง ให้ความไวในการตรวจวัดอยู่ที่ 0.00129 ไมโครแอมแปร์/มิลลิโมลาร์ และขีดจำกัดในการตรวจวัดเท่ากับ 1 มิลลิโมลาร์



ภาพที่ 4.4 แอมเปอร์โรแกรมของไนไตรท์ เมื่อเติม 0.1 โมลาร์ สารละลายไนไตรท์ ในปริมาตรที่ต่างกัน คิดเป็นความเข้มข้นสุดท้ายของไนสารละลายได้เป็น 0.47 มิลลิโมลาร์ ถึง 73 มิลลิโมลาร์ ที่ ศักย์ไฟฟ้า 0.0 โวลต์

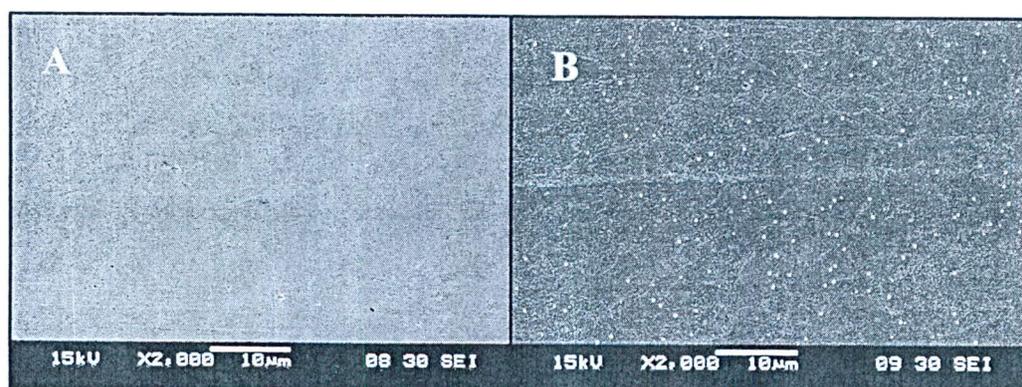


ภาพที่ 4.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของไนไตรท์ (4.5 มิลลิโมลาร์ ถึง 65.5 มิลลิโมลาร์) กับกระแสรีดักชันที่ได้จากภาพที่ 4.4

#### 4.1.2 การวิเคราะห์ไนไตรท์บนขั้วไฟฟ้าใส่ดินสอดำที่ตรึงอนุภาคทองคำนาโน

##### 4.1.2.1 การศึกษาคุณลักษณะของอนุภาคทองคำนาโนด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การศึกษาคุณลักษณะของพื้นผิวอนุภาคทองคำนาโนที่ตรึงบนขั้วไฟฟ้าอินเดียมทินออกไซด์ (AuNPs/ITO) แสดงดังภาพที่ 4.6 จากภาพที่ 4.6 (A) เป็นภาพถ่ายของพื้นผิวเปลือยของอินเดียมทินออกไซด์ และภาพ 4.6 (B) เป็นภาพถ่ายของอนุภาคทองคำนาโนที่ยึดติดอยู่บนอินเดียมทินออกไซด์ (AuNPs/ITO) จากภาพพบว่าบนพื้นผิวเปลือยนั้นไม่พบอนุภาคใดๆ บนพื้นผิวเลยเมื่อเทียบกับพื้นผิวที่ผ่านการตรึงด้วยอนุภาคทองคำนาโนจะมีอนุภาคเป็นจุดกระจายอย่างสม่ำเสมอ โดยขนาดของอนุภาคโดยเฉลี่ยมีขนาดประมาณ 100 นาโนเมตร

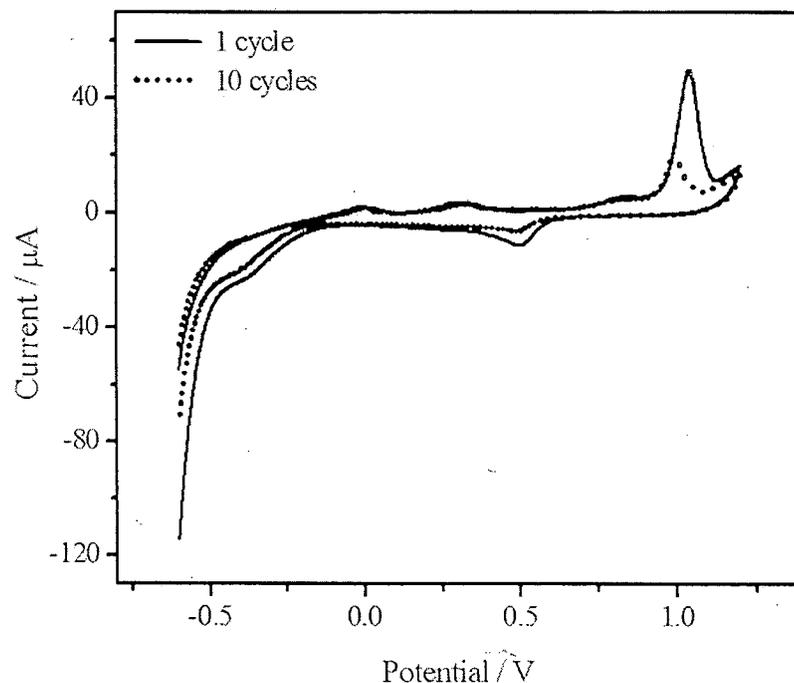


ภาพที่ 4.6 ภาพ SEM ของ (A) ITO และ (B) AuNPs/ITO โดยตรึงอนุภาคทองคำนาโนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

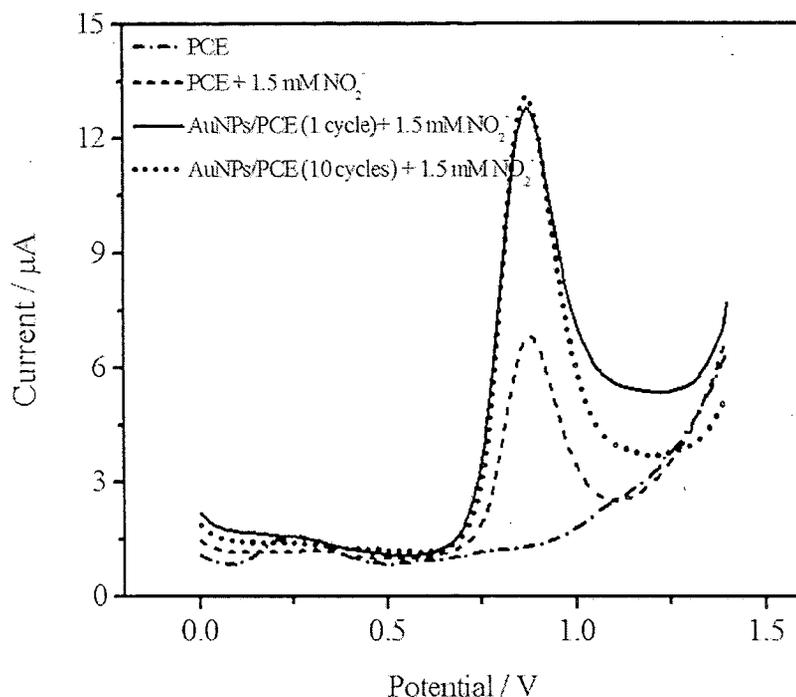
4.1.2.2 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ไนโตรเจนที่วิเคราะห์บนขั้วไฟฟ้าใส่ดินสอดำที่ตรึงด้วยอนุภาคทองคำขนาดนาโนด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

4.1.2.2.1 จำนวนรอบของการตรึงอนุภาคทองคำนาโนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

การตรึงอนุภาคทองคำนาโนบนขั้วไฟฟ้าใส่ดินสอดำด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีจำนวน 1 รอบ และ 10 รอบการสแกน ได้แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมดังภาพที่ 4.7 ในส่วนของภาพที่ 4.8 แสดงสแควเวฟโวลแทมโมแกรมของไนโตรเจนความเข้มข้น 1.5 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ 0.05 โมลาร์ (pH 4.0) บนขั้วไฟฟ้าใส่ดินสอดำเปลือย และอนุภาคทองคำนาโนที่ตรึงบนขั้วไฟฟ้าใส่ดินสอดำ พบว่าทั้งการสแกน 1 รอบ และ 10 รอบให้สัญญาณกระแสแอโนดิกที่ใกล้เคียงกัน และพบว่ากระแสที่ได้มีสัญญาณสูงเป็นสองเท่าของขั้วไฟฟ้าใส่ดินสอดำเปลือยที่ไม่ได้ตรึงอนุภาคทองคำนาโน



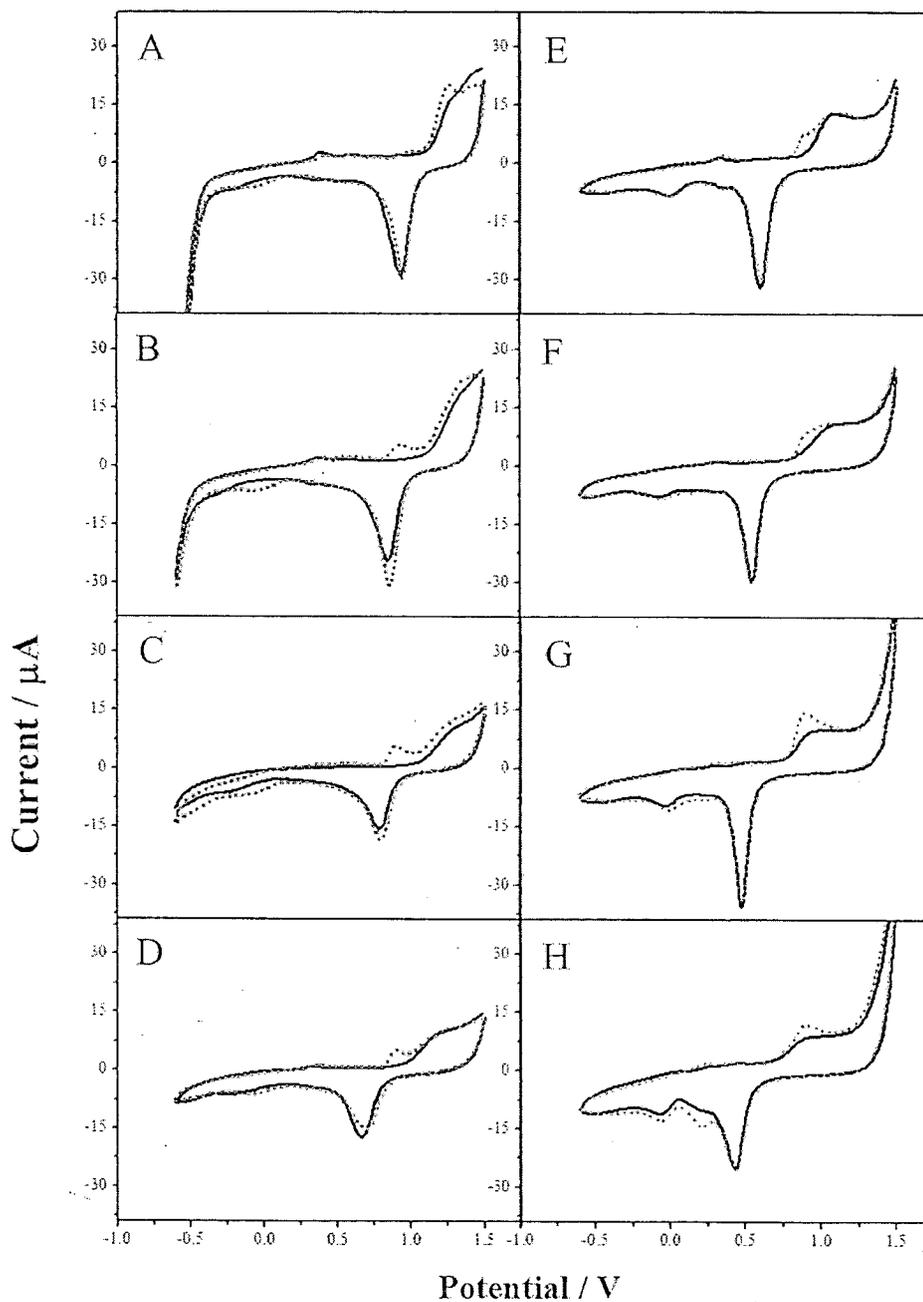
ภาพที่ 4.7 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมการตรึงอนุภาคทองคำในสารละลาย 10 ppm  $\text{HAuCl}_4$  บนขั้วไฟฟ้าใส่ดินสอดำ จำนวนรอบการสแกน 1 รอบ (—) และ 10 รอบ (.....)



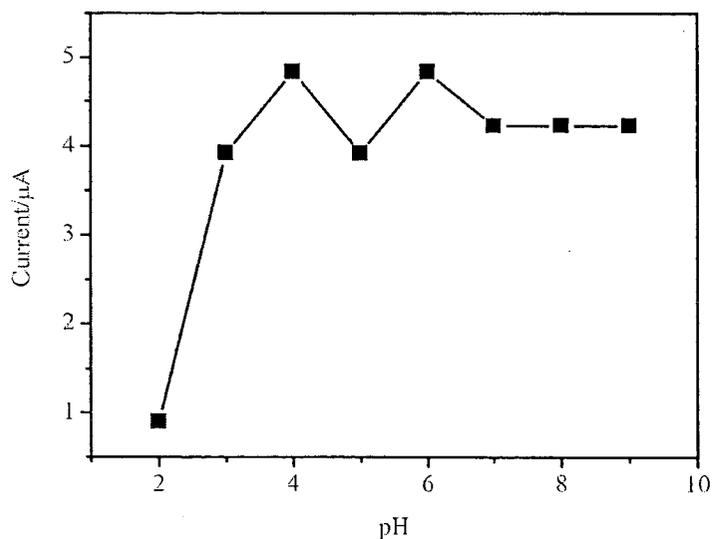
ภาพที่ 4.8 สควแควโวลแทมโมแกรมของ 0 มิลลิโมลาร์ (— ·) และ 1.5 มิลลิโมลาร์ (---) (—) และ (····) ไนไตรท์ในสารละลาย 0.05 โมลาร์ ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 4.0 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าใส่ดินสอเปลือย (— ·) และ (---) และขั้วไฟฟ้าใส่ดินสอที่ตรึงด้วยอนุภาคทองคำนาโน (—) และ (····)

#### 4.1.2.2.2 การเลือก pH ของอิเล็กโทรไลต์ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดไนไตรท์

จากการศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของไนไตรท์บนขั้วไฟฟ้าใส่ดินสอที่ตรึงอนุภาคทองคำนาโน (AuNPs/PCE) ในสารละลาย 0.05 โมลาร์ ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่ต่างกันจาก pH 2.0 ถึง 9.0 ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีได้ผลดังภาพที่ 4.9 พบว่าการตรวจวัดสารละลายอิเล็กโทรไลต์บนขั้วไฟฟ้า AuNPs/PCE จะแสดงคุณลักษณะของพีคออกซิเดชันและรีดักชันของทองที่ถูกตรึงอยู่บนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าใส่ดินสอ และเมื่อมีการเติมสารละลาย 1 มิลลิโมลาร์ ของไนไตรท์ลงไป ส่งผลให้เกิดกระแสออกซิเดชันของไนไตรท์เกิดขึ้น ซึ่งพีคออกซิเดชันจะเคลื่อนไปทางศักย์ไฟฟ้าบวกมากขึ้น เมื่อตรวจวัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ pH เพิ่มขึ้น ผลของการตอบสนองของปฏิกิริยาออกซิเดชันของไนไตรท์ทางเคมีไฟฟ้าที่ดีที่สุดเกิดขึ้นในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 4.0 (ดังภาพที่ 4.8 (C)) โดยจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของทองที่ศักย์ไฟฟ้า 1.25 โวลต์ เมื่อเปรียบเทียบกับพีคออกซิเดชันของไนไตรท์จะเกิดที่ 0.85 โวลต์ ซึ่งพบว่าพีคออกซิเดชันของทองและไนไตรท์ไม่ซ้อนทับกัน จึงไม่เกิดการรบกวนกระแสของปฏิกิริยาซึ่งกันและกัน และเมื่อพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสูงของกระแสกับค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ได้ผลดังภาพที่ 4.10 พบว่าความสูงของกระแสที่ pH 4.0 ขึ้นไป มีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นในงานวิจัยจึงเลือกสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่ pH 4.0 สำหรับการวิเคราะห์ในเชิงปริมาณต่อไป



ภาพที่ 4.9 โวลแทมโมแกรมไซคลิกของ 0 มิลลิโมลาร์ (—) และ 1 มิลลิโมลาร์ (.....) ในไตรฟีนอิลสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ 0.05 โมลาร์ pH 2.0 (A) pH 3.0 (B) pH 4.0 (C) pH 5.0 (D) pH 6.0 (E) pH 7.0 (F) pH 8.0 (G) และ pH 9.0 (H) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าไส้ดินสอดัดที่ดัดแปรด้วยอนุภาคทองนาโน ที่อัตราสแกน 0.05 โวลต์/วินาที

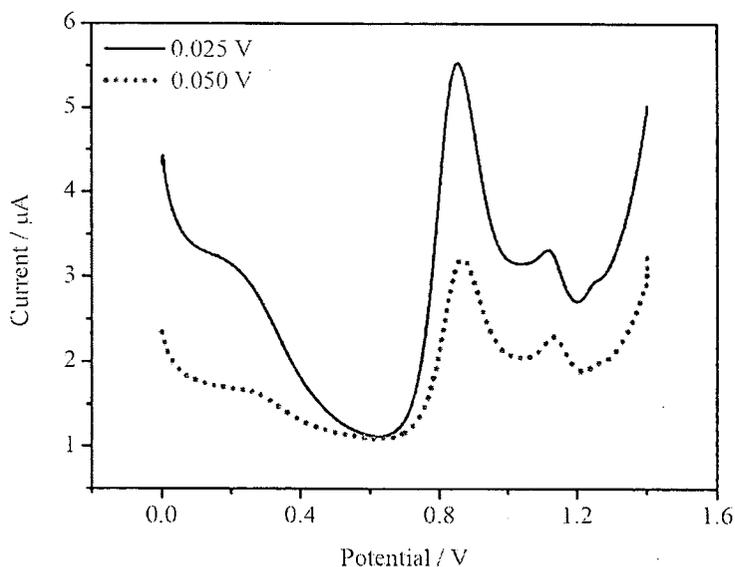


ภาพที่ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความสูงกระแสแอนอนิกของสารละลาย 1 มิลลิโมลาร์ ใน ไนโตรที่เทียบกับค่า pH ของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ จาก pH ที่ 2.0 ถึง 9.0

4.1.2.2.3 การเลือก parameter ที่เหมาะสมสำหรับเทคนิคสแควเวฟในการตรวจวัดไนโตรที่

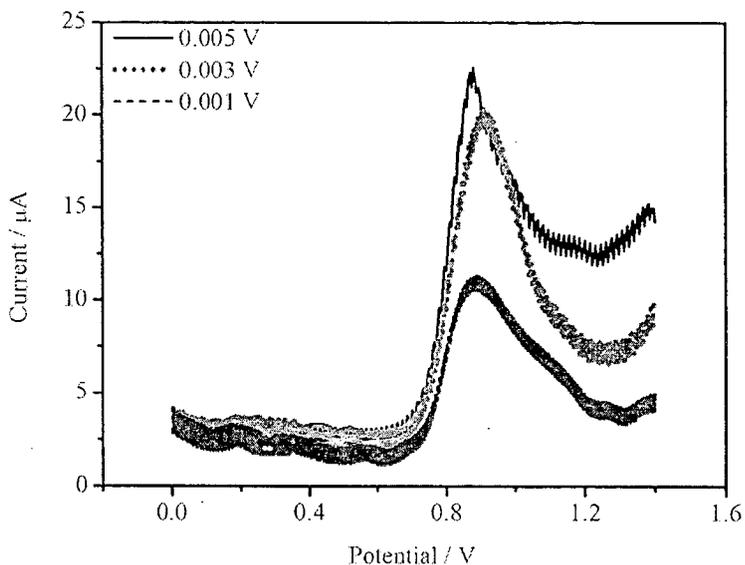
4.1.2.2.3.1 amplitude ที่เหมาะสมของเทคนิคสแควเวฟ

ผลการทดลองได้ดังภาพที่ 4.11 พบว่าที่ amplitude 0.025 โวลต์ ให้กระแสที่สูงกว่า ดังนั้นในงานวิจัยขั้นต่อไปจึงเลือกใช้ที่ amplitude นี้



ภาพที่ 4.11 สแควเวฟโวลแทมโมแกรมของสารละลาย 0.9 มิลลิโมลาร์ ไนโตรที่ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 4.0 โดยตั้ง amplitude ที่มีค่าต่างกัน 2 ค่าคือ 0.025 โวลต์ และ 0.05 โวลต์

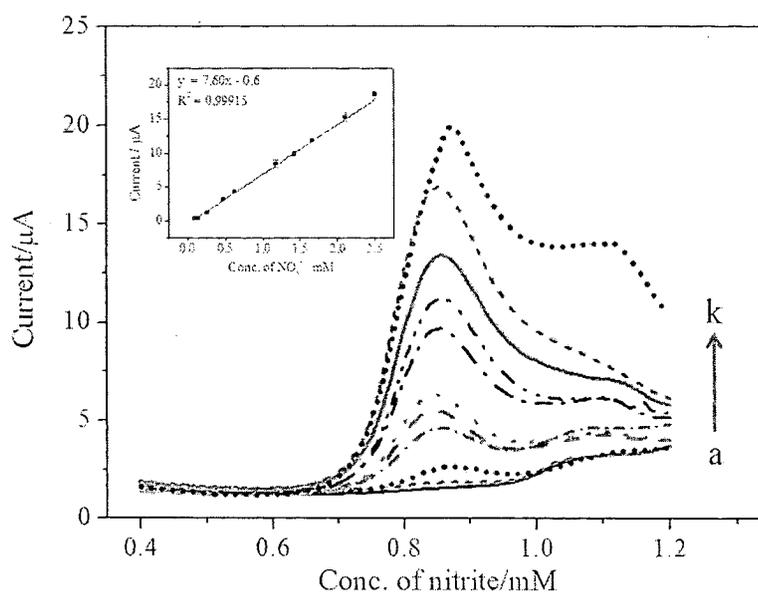
4.1.2.2.3.2 increasing potential ที่เหมาะสมของเทคนิคสแควเวฟ ผลการทดลองได้ดังภาพที่ 4.12 พบว่าที่ increasing potential 0.003 โวลต์ ให้กระแสที่สูงใกล้เคียงกับ 0.005 โวลต์ แต่ที่ 0.003 โวลต์ ให้รายละเอียดของพีคได้มากกว่า ดังนั้นในงานวิจัยขั้นต่อไปจึงเลือกใช้ increasing potential ที่ 0.003 โวลต์ สำหรับการทดลองขั้นต่อไป



ภาพที่ 4.12 สแควเวฟโวลแทมโมแกรมของ 0.9 มิลลิโมลาร์ ไนไตรท์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 4.0 โดยให้ค่าของ increasing potential ต่างๆ 0.001 0.003 และ 0.005 โวลต์

#### 4.1.2.3 การหาประสิทธิภาพของการตรวจวัดไนไตรท์

จากผลการทดลองในข้อ 4.1.2.2 ทำให้ได้สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดไนไตรท์ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า สรุปได้คือ การตรึงอนุภาคทองคำนาโนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีจากศักย์ไฟฟ้า -0.6 ถึง 1.2 โวลต์ จำนวนรอบในการตรึงอนุภาคอยู่ที่ 1 รอบ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 4.0 เหมาะสมที่สุดสำหรับการวิเคราะห์ไนไตรท์ พารามิเตอร์ในการตรวจวัดด้วยเทคนิค สแควเวฟคือ amplitude 0.025 โวลต์ และ increasing potential 0.003 โวลต์ จากสภาวะทั้งหมดที่ได้ได้นำมาหาความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงทำให้ได้อยู่ในช่วง 100 ไมโครโมลาร์ ถึง 2.5 มิลลิโมลาร์ ( $R^2 = 0.99915$ ) ดังภาพที่ 4.13 และขีดจำกัดในการตรวจวัดอยู่ที่ 30 ไมโครโมลาร์ ( $S/N=3$ ) ความไวในการตรวจวัดอยู่ที่ 7.60 ไมโครแอมแปร์/มิลลิโมลาร์



ภาพที่ 4.13 สควเวฟโวลแทมโมแกรมของไนไตรท์ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0 ถึง 2.5 มิลลิโมลาร์ (a ถึง k) ภาพแทรกแสดงช่วงที่เป็นเส้นตรงที่พลอตระหว่างกระแสออกซิเดชันเทียบกับความเข้มข้นของไนไตรท์

#### 4.1.2.4 การวิเคราะห์ไนไตรท์ในตัวอย่าง และการหาเปอร์เซ็นต์การคืนกลับของไนไตรท์

วิเคราะห์หาไนไตรท์ในตัวอย่างน้ำดื่มและน้ำผลไม้ ด้วยเทคนิคสควเวฟโวลแทมเมตรี ได้ผลดังตารางที่ 4.3 พบว่าไม่พบไนไตรท์ในตัวอย่างทั้ง 5 ชนิดที่ทำการวิเคราะห์ และจากการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์การคืนกลับของการวิเคราะห์อยู่ในช่วง 81-108% ซึ่งอยู่ในช่วงของการวิเคราะห์ที่ยอมรับได้

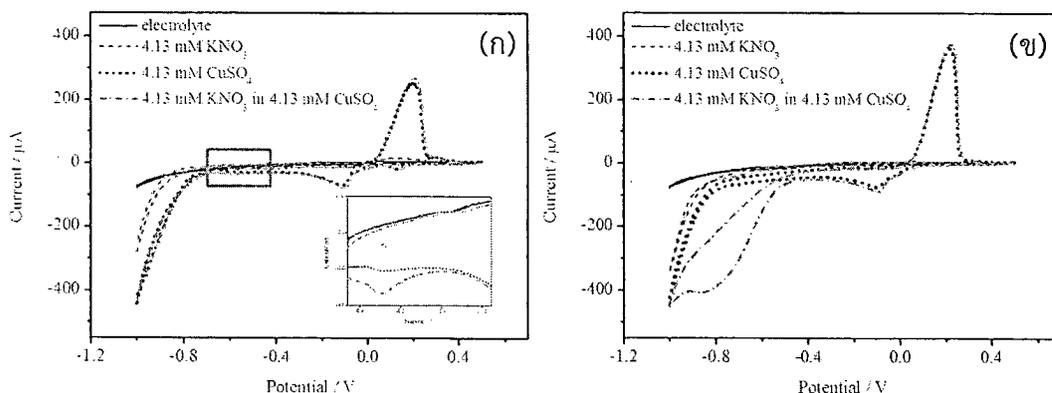
ตารางที่ 4.3 ปริมาณของไนไตรท์ในน้ำผลไม้ตัวอย่าง และเปอร์เซ็นต์การคืนกลับของการวิเคราะห์

ตัวอย่าง	ปริมาณของไนไตรท์ในตัวอย่าง (mg/L)	ความเข้มข้นไนไตรท์ที่เติมลงในตัวอย่าง (mM)	ความเข้มข้นไนไตรท์ที่วิเคราะห์ได้จากการเติม (mM)	เปอร์เซ็นต์การคืนกลับ
ทิปโก้รุ่งแดง	N.D.	2.00	2.15	107
ยูนิฟลัม	N.D.	2.00	1.92	96
ยูนิฟอรันแดง	N.D.	2.00	1.61	81
น้ำดื่มคริสตัน	N.D.	2.00	2.14	107
น้ำดื่มเนสเล่	N.D.	2.00	2.16	108

## 4.2 การวิเคราะห์ในเตรท

### 4.2.1 ผลจากการเร่งปฏิกิริยาของ $\text{CuSO}_4$ ต่อในเตรท

จากการวิเคราะห์ในเตรทด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตริก พบว่าในเตรทไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าได้โดยตรง ดังนั้นจึงต้องหาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า จากการสืบค้นข้อมูลพบว่าตัวเร่งในเตรทได้ดีตัวหนึ่งคือ Cu ดังนั้นในงานวิจัยจึงเลือกสารละลาย  $\text{CuSO}_4$  เป็นตัวช่วยในปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของในเตรทเนื่องจากเป็นสารละลายที่ราคาถูก และเตรียมได้ง่าย ผลของการเร่งปฏิกิริยาของ  $\text{CuSO}_4$  ที่มีผลต่อในเตรทปรากฏดังภาพที่ 4.14 โดย (ก) ทำการตรวจวัดสารละลายด้วยขั้วไฟฟ้าเสถียรคาร์บอนที่ไม่ได้ผ่านการเผา และ (ข) ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าเสถียรที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส พบว่าตรวจวัดในเตรทในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1 โมลาร์  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 2.0 จะไม่ปรากฏพีคใดๆ บนช่วงศักย์ไฟฟ้าที่สแกนตั้งโวลแทมโมแกรมเส้นปะสีแดง และเมื่อเติมสารละลายในเตรทลงในอิเล็กโทรไลต์ที่ผสมด้วย  $\text{CuSO}_4$  (โวลแทมโมแกรมเส้นปะ-จุดสีเขียว) พบว่าเกิดปฏิกิริยารีดักชันของในเตรทเกิดขึ้นที่ศักย์ไฟฟ้า -0.55 โวลต์ และ -0.85 โวลต์ เกิดกระแสแคโทดิกเท่ากับ 7 ไมโครแอมแปร์ และ 285 ไมโครแอมแปร์ บนขั้วไฟฟ้าที่ไม่ผ่านและผ่านการเผาตามลำดับ ซึ่งตำแหน่งที่ปรากฏพีครีดักชันของในเตรทนั้นไม่ได้เกิดการรบกวนใดๆ จากสารละลาย  $\text{CuSO}_4$  โดยเปรียบเทียบจากโวลแทมโมแกรมของสารละลาย  $\text{CuSO}_4$  และพบว่าความสูงของกระแสแคโทดิกบนขั้วไฟฟ้าที่ผ่านการเผาจะสูงกว่าขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้ผ่านการเผาลงถึง 41 เท่า ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าสารละลาย  $\text{CuSO}_4$  เป็นตัวเร่งในเตรทที่ดี และขั้วไฟฟ้าเสถียรที่ผ่านการเผาช่วยเพิ่มสัญญาณของกระแสรีดักชันของในเตรทได้เป็นอย่างดี



ภาพที่ 4.14 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของอิเล็กโทรไลต์ (0.1 โมลาร์  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 2.0)) เติมสารละลาย 4.13 มิลลิโมลาร์ ในเตรท ในอิเล็กโทรไลต์ เมื่อเติม และไม่เติมสารละลาย 4.13 มิลลิโมลาร์ ในเตรทในอิเล็กโทรไลต์ที่มี 4.13 มิลลิโมลาร์  $\text{CuSO}_4$  ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าเสถียรที่ไม่ผ่าน (ก) และผ่าน (ข) การเผาอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

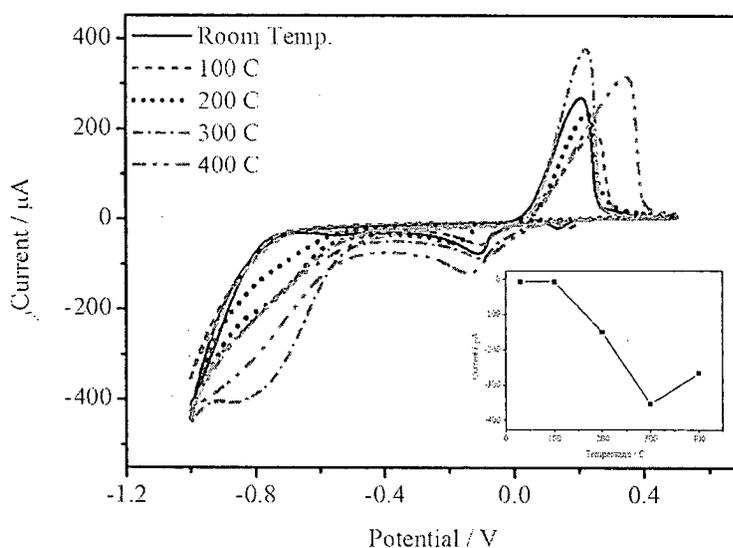
### 4.2.2 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ในเตรทด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

#### 4.2.2.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าคาร์บอนจากเสถียร

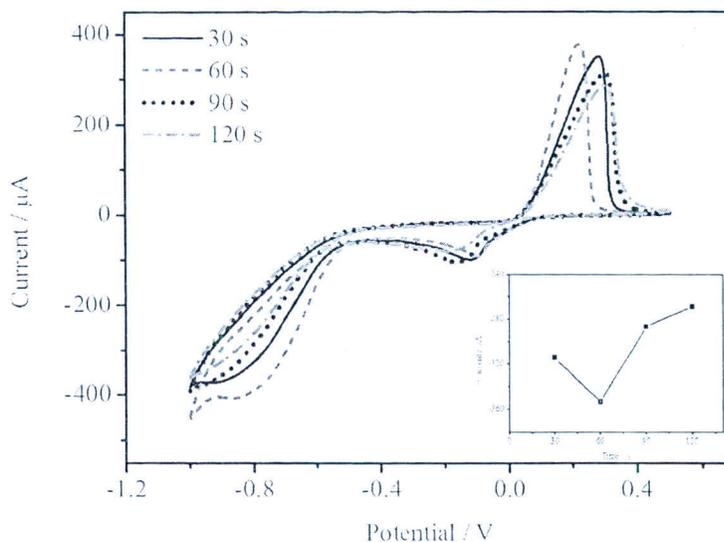
ผู้วิจัยได้เลือกที่จะใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนจากเสถียร เนื่องจากมีขนาดเล็ก ราคาถูก และสามารถหาซื้อได้ง่ายตามท้องตลาด พร้อมทั้งสามารถนำมาประยุกต์สำหรับเป็นชุดทดสอบขนาดเล็กได้ ดังนั้นจึง

นำไลต์ดินสอดำต่อเป็นขั้วไฟฟ้า และใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ตรวจสอบคุณลักษณะของไลต์ดินสอดำยี่ห้อ staedtler ชนิด 2B ที่ผ่านการเผา และไม่เผาอุณหภูมิต่างกัน 6 อุณหภูมิ (อุณหภูมิห้อง 100 200 300 400 และ 500 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยนำมาต่อเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ร่วมกับขั้วไฟฟ้าลดแพลทินัม และขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าช่วยและขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ตามลำดับ เนื่องจากการเผาไลต์ดินสอดำคาร์บอนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส นั้นทำให้ไลต์ดินสอดำคาร์บอนเกิดการไหม้เป็นขี้เถ้า ดังนั้นจึงทำการเปรียบเทียบผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรม 5 อุณหภูมิที่เหลือ โดยนำมาตรวจวัดสารละลาย 4.13 มิลลิโมลาร์ ไนเตรทในอเล็กโตรไลต์ 0.1 โมลาร์  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ที่เติม 4.13 มิลลิโมลาร์  $\text{CuSO}_4$  ที่อัตราสแกน 0.1 โวลต์ต่อวินาที ได้ผลการทดลองดังภาพที่ 4.15 พบว่ากระแสรีดักชันสูงสุดที่ไลต์ดินสอดำด้วยอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

เมื่อทำการเปรียบเทียบเวลาที่ใช้สำหรับการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ปรากฏผลดังภาพที่ 4.16 จะพบว่าเวลาที่ใช้ 1 ชั่วโมงให้กระแสรีดักชันของการตรวจวัด 4.13 มิลลิโมลาร์ ไนเตรท ในสารละลายอเล็กโตรไลต์ 0.1 โมลาร์  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ที่เติม 4.13 มิลลิโมลาร์  $\text{CuSO}_4$  สูงสุด ดังนั้นจึงเลือกเวลาในการเผาที่ 1 ชั่วโมง และใช้อุณหภูมิในการเผา 300 องศาเซลเซียส

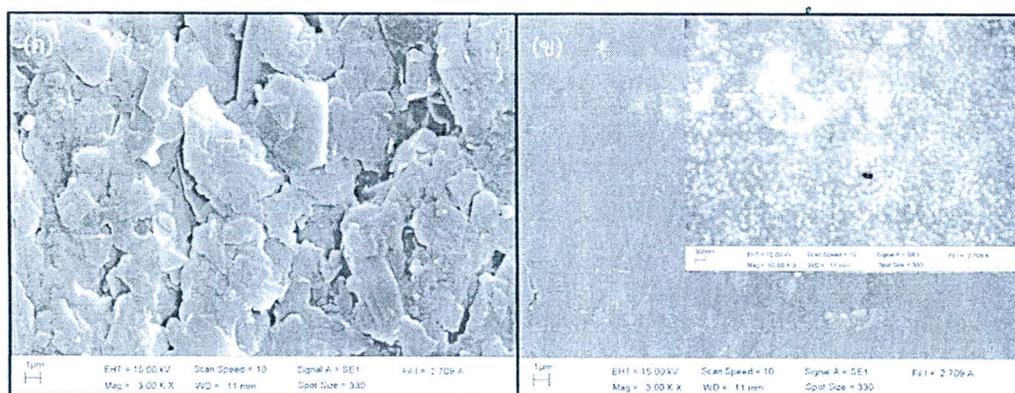


ภาพที่ 4.15 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 4.13 มิลลิโมลาร์ ไนเตรท ในสารละลายอเล็กโตรไลต์ 4.13 มิลลิโมลาร์  $\text{CuSO}_4$  ที่ละลายอยู่ใน 0.1 โมลาร์  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 2.0) ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไลต์ดินสอดำที่ไม่ผ่าน (อุณหภูมิห้อง) และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 100 200 300 และ 400 องศาเซลเซียส ที่อัตราการสแกน 0.1 โวลต์ต่อวินาที ภาพแทรกเป็นความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิเทียบกระแสรีดักชันจากไซคลิกโวลแทมโมแกรม



ภาพที่ 4.16 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 4.13 มิลลิโมลาร์ โนเตรท ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1 โมลาร์  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 2.0) และ 4.13 มิลลิโมลาร์  $\text{CuSO}_4$  ที่ตรวจวัดด้วยหัวไฟฟ้าคาร์บอนไส้ดินสอด่ที่ผ่านการเผาอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ในเวลาของการเผาต่างๆ (30 60 90 และ 120 นาที) ที่ อัตราการสแกน 0.1 โวลต์ต่อวินาที

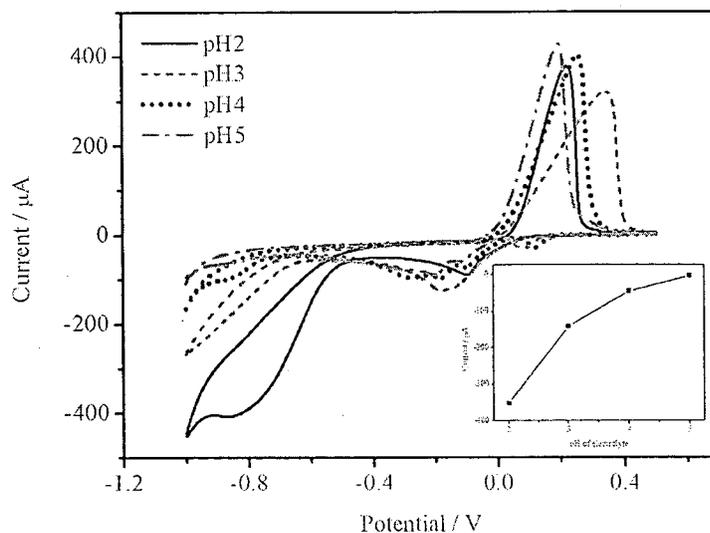
จากการส่อง SEM ของผิวหน้าไส้ดินสอด่ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เทียบกับผิวหน้าไส้ดินสอด่ที่ไม่ได้ผ่านการให้ความร้อนดังภาพที่ 4.17 จะเห็นได้ว่าผิวหน้าของคาร์บอนจากไส้ดินสอด่ที่ไม่ได้ผ่านการเผาจะมีลักษณะเป็นแผ่นซ้อนกัน ซึ่งต่างจากคาร์บอนจากไส้ดินสอด่ที่ผ่านการเผา จะมีลักษณะเรียบขึ้น และสังเกตได้ว่ามีจุดที่มีขนาดระดับนาโนเมตรเกิดขึ้นบริเวณผิวหน้าของคาร์บอน ซึ่งเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิว จึงส่งผลให้กระแสรีดอกซ์ของการตรวจวัดคาร์บอนจากไส้ดินสอด่เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4.17 ภาพ SEM ของไส้ดินสอด่คาร์บอน (ก) ที่ไม่ได้ผ่าน และ (ข) ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

#### 4.2.2.2 หา pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ไนเตรท

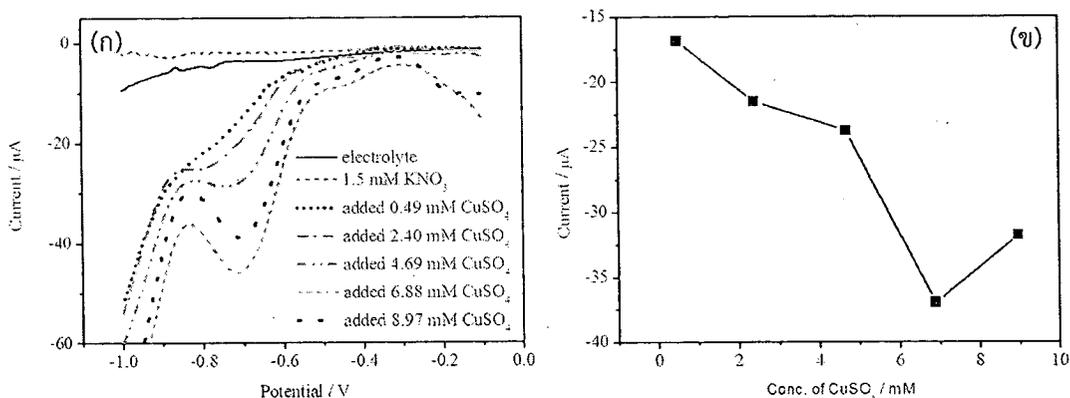
ดังภาพที่ 4.18 ผลของอิเล็กโทรไลต์ที่มีต่อ pH จาก 2 ถึง 5 โดยปรับ pH ด้วย 0.1 โมลาร์  $H_2SO_4$  พบว่ากระแสที่ pH 2.0 สูงกว่า pH อื่นๆ ดังภาพแทรกที่ 4.18 ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นสารละลาย  $Na_2SO_4$  ที่ pH 2.0 สำหรับการวิเคราะห์



ภาพที่ 4.18 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของไนเตรทความเข้มข้น 4.13 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของ  $CuSO_4$  ความเข้มข้น 4.13 มิลลิโมลาร์ ที่ละลายอยู่ใน  $Na_2SO_4$  ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปรับ pH ให้ต่างกันคือ pH 2.0 ถึง pH 5.0 ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไส้ดินสอดที่เผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส อัตราการสแกน 0.1 V/s ภาพแทรกเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง pH ของอิเล็กโทรไลต์ และกระแสรีดักชันจากไชคลิกโวลแทมโมแกรม

#### 4.2.2.3 ผลการหาปริมาณ $CuSO_4$ ที่เหมาะสมต่อการเร่งสำหรับการวิเคราะห์ไนเตรท

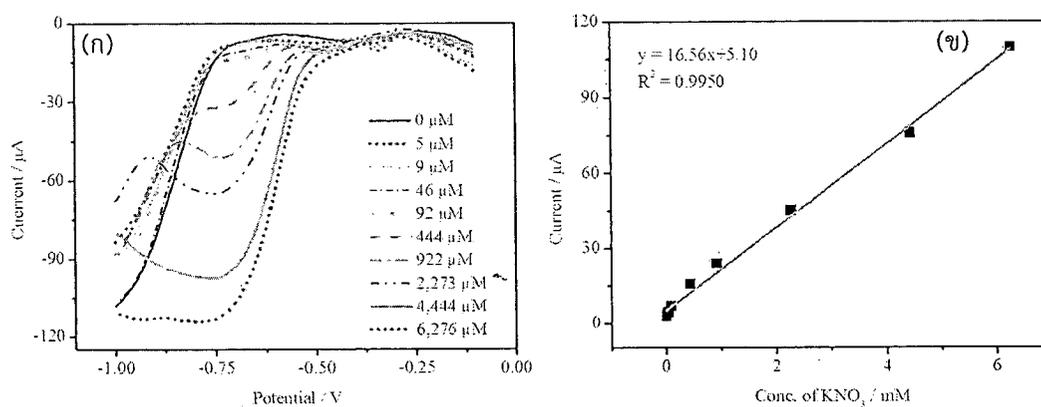
จากสแคววโวลแทมโมแกรมในภาพที่ 4.19 พบว่าเมื่อเติม  $CuSO_4$  ให้มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ส่งผลให้กระแสรีดักชันที่ได้เพิ่มขึ้นจนถึงความเข้มข้น 6.88 มิลลิโมลาร์ ของ  $CuSO_4$  ให้กระแสรีดักชันสูงสุด และเมื่อเติมสารละลาย  $CuSO_4$  เพิ่มขึ้นเป็น 8.97 มิลลิโมลาร์ พบว่าส่งผลให้กระแสรีดักชันของไนเตรทลดลง ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกความเข้มข้น 7 มิลลิโมลาร์  $CuSO_4$  สำหรับหาไนเตรทในเชิงปริมาณ



ภาพที่ 4.19 (ก) สแควเวฟโวลแทมโมแกรมของสารละลายที่ไม่มี และมีสารละลายไนเตรทความเข้มข้น 1.5 มิลลิโมลาร์ ในอิเล็กโทรไลต์  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ pH 2.0 ที่เติม  $\text{CuSO}_4$  ความเข้มข้นต่างกัสดังนี้ 0.00 0.49 2.40 4.69 6.88 และ 8.97 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ (ข) ผลความสัมพันธ์ระหว่างกระแสรีดักชันกับความเข้มข้น  $\text{CuSO}_4$  จากภาพ (ก)

#### 4.2.3 ศึกษาหาความสัมพันธ์ของช่วงที่เป็นเส้นตรงของไนเตรท ด้วยเทคนิคสแควเวฟทางเคมีไฟฟ้า

จากสแควเวฟที่ได้จากภาพที่ 4.20 (ก) เมื่อนำไปพลอตความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับกระแสที่ได้ พบว่าช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงอยู่ที่ 0.005 มิลลิโมลาร์ ถึง 6.3 มิลลิโมลาร์ ดังภาพ 4.20 (ข) ซึ่งเป็นช่วงความสัมพันธ์ที่กว้าง ให้ความไวในการตรวจวัดอยู่ที่ 16.56 ไมโครแอมแปร์/มิลลิโมลาร์ และขีดจำกัดในการตรวจวัดเท่ากับ 0.01 มิลลิโมลาร์



ภาพที่ 4.20 (ก) สแควเวฟโวลแทมโมแกรมของไนเตรทที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.005-6.3 มิลลิโมลาร์ ในอิเล็กโทรไลต์ 0.1 โมลาร์  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 2.0 ที่เติม 7 มิลลิโมลาร์  $\text{CuSO}_4$  (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับความเข้มข้นของไนเตรท

#### 4.2.4 การประยุกต์วิเคราะห์ไนเตรทในน้ำดื่มตัวอย่าง 3 ตัวอย่าง และเปอร์เซ็นต์การคืนกลับของการวิเคราะห์ไนเตรท

ผลการวิเคราะห์ไนเตรทในน้ำดื่มตัวอย่างพบว่าตรวจไม่พบไนเตรทในน้ำดื่มตัวอย่างทั้ง 3 ตัวอย่าง เมื่อทำการวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์การคืนกลับของไนเตรทได้ผลดังตารางที่ 4.4 ซึ่งพบว่าเปอร์เซ็นต์การคืนกลับอยู่ที่ 104-111% อยู่ในช่วงที่ยอมรับได้

ตารางที่ 4.4 ปริมาณของไนเตรทในน้ำดื่มตัวอย่าง และเปอร์เซ็นต์การคืนกลับของการวิเคราะห์

ตัวอย่าง	ปริมาณของไนเตรทในตัวอย่าง (mM)	ความเข้มข้นไนเตรทที่เติมลงในตัวอย่าง (mM)	ความเข้มข้นไนเตรทที่วิเคราะห์ได้จากการเติม (mM)	เปอร์เซ็นต์การคืนกลับ
น้ำดื่มทะเลแก้ว	N.D.	2.00	2.20	110
น้ำดื่มคริสตัน	N.D.	2.00	2.22	111
น้ำดื่มเนสเรย์	N.D.	2.00	2.09	104