ใบรับรองวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)

ปริญญา

เคมี | เคมี

สาขา | **ภาควิชา**

เรื่อง การเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite และประยุกต์เป็นเซ็นเซอร์แบบโพเทนชิโอเมทรี

Preparation of Intercalation Compound [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite and Application as Potentiometric Sensor

นามผู้วิจัย นางสาวสุนันท์ พยุงศักดิ์

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก .....

(รองศาสตราจารย์ลัดดา มีศุข, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม .....

(รองศาสตราจารย์อัจจนา วงศ์ชัยสุวัฒน์, M.S.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม .....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์มาริสา อรัญชัยยะ, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา .....

(รองศาสตราจารย์สุภา หารหนองบัว, Dr.rer.nat.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

.....

(รองศาสตราจารย์กัญจนา ธีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ ..... **เดือน** ..... **พ.ศ.** .....

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite และประยุกต์เป็นเซ็นเซอร์แบบโพเทนชิโอเมทรี

Preparation of Intercalation Compound $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite and Application as Potentiometric Sensor

โดย

นางสาวสุนันท์ พยุงศักดิ์

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)
พ.ศ. 2555

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สุนันท์ พยุงศักดิ์ 2555: การเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite และประยุกต์เป็นเซ็นเซอร์แบบโพเทนชิโอเมทรี ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี) สาขาเคมี ภาควิชาเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์ลัดดา มีศุข, Ph.D. 135 หน้า

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมและนำสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite มาใช้เป็นเซ็นเซอร์แบบโพเทนชิโอเมทรีสำหรับตรวจวัดแอนไอออนในน้ำ

การเตรียม $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็งระหว่างแคลเซียม-เบนทอไนต์ กับ 2,2′-ไบพิริดีน ในอัตราส่วน 1:3 โดยโมล การเกิด $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ ยืนยันได้ด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแบบผง (powder XRD) การสั่นของพันธะใน 2,2′-ไบพิริดีน ใน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ยืนยันโดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR) การมีอยู่ของ 2,2′-ไบพิริดีน ในเบนทอไนต์ยืนยันโดยการวิเคราะห์อัตราส่วน คาร์บอนต่อไนโตรเจน ใน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite เปรียบเทียบกับโมเลกุลของ 2,2′-ไบพิริดีน ลักษณะพื้นผิวของแคลเซียม-เบนทอไนต์และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite สังเกตโดยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และความเสถียรเชิงความร้อนของ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ศึกษาโดยใช้เครื่องเทอร์มอแกรวิเมทริก (TGA) การเตรียมขั้วไฟฟ้าแบบโพเทนชิโอเมทรี ทำโดยนำสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ผสมกับแกรไฟต์ สังเคราะห์ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส (CMC) และพอลีเททระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) ในอัตราส่วน 0.2: 0.025: 0.4: 0.3 โดยน้ำหนัก พบว่าเซ็นเซอร์ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite มีการตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับแอนไอออนชนิดอื่น จากการพล็อตกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์) กับ $\log[S^{2-}]$ ให้เส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ 29.84 ซึ่งใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีตามสมการเนินสต์คือ 29.5 ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนที่สามารถวัดได้อยู่ในช่วง 1×10^{-4}-1×10^{-1} M (3.2- 3.2×10^{3} ppm) สามารถนำขั้วไฟฟ้านี้ไปวัดปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ โดยวิธีวัดโดยตรงจากการสร้างกราฟมาตรฐานและวิธีวิเคราะห์โดยเติมสารละลายมาตรฐาน

_____ _____ ___ / ___ / ___

ลายมือชื่อนิสิต ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Sunan Payungsak 2012: Preparation of Intercalation Compound $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite and Application as Potentiometric Sensor. Master of Science (Chemistry), Major Field: Chemistry, Department of Chemistry. Thesis Advisor: Associate Professor Ladda Meesuk, Ph.D. 135 pages.

In this work, we studied the preparation and use of intercalation compound $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite as a potentiometric sensor to measure anions in aqueous solution.

The $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite was prepared by solid-solid reaction, between Ca(II)-bentonite and 2,2′-bipyridine at a molar ratio 1:3. The formation of $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ in the interlayer space of bentonite was confirmed by powder X-ray diffraction (powder XRD), bonding vibrations of 2,2′-bipyridine in $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite were studied by Fourier Transform Infrared spectrophotometer (FT-IR). The existence of 2,2′-bipyridine in bentonite was confirmed by analysing the C:N ratio of the product compared with that of 2,2′-bipyridine molecule. The surface morphology of Ca(II)-bentonite and $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite was observed by Scanning electron microscope (SEM) and thermal stability of the $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite was studied by using Thermogravimetric analyzer (TGA). The potentiometric electrode was constructed by mixing $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite with artificial graphite, carboxymethyl cellulose (CMC) and polytetrafluoroethylene (PTFE) in a ratio 0.2: 0.025: 0.4: 0.3 by weight. It was found that the sensor gave best response to S^{2-} compared to other anions, graphs of $\log[S^{2-}]$ *vs* voltage (mv) gave a slope 29.84 which was closed to theoretical value, 29.5, following Nernst equation. The linear concentration range was 10^{-4}-10^{-1} M (3.2- 3.2×10^{3} ppm) of S^{2-}. The electrode can be used to determine S^{2-} in water samples by direct method and standard addition method.

_____ _____ ___ / ___ / ___

Student's signature Thesis Advisor's signature

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

กิตติกรรมประกาศ

การทำวิจัยในครั้งนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ รศ. ดร. ลัดดา มีศุข อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก รศ.อัจจนา วงศ์ชัยสุวัฒน์ และ ผศ.ดร. มาริสา อรัญชัยยะ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำ คำปรึกษา ข้อคิดเห็น แนวคิดร่วม อันมีคุณค่าแก่วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ตลอดจนตรวจสอบและแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆของวิทยานิพนธ์ ฉบับนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์ด้วยความดูแลเอาใจใส่และเมตตากรุณายิ่งตลอดงานวิจัย

ขอขอบคุณศูนย์วิทยาการขั้นสูงด้านทรัพยากรธรรมชาติเขตร้อน มหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (CASTNAR, NRU-KU) ที่มอบทุนสนับสนุนการวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณอาจารย์และเจ้าหน้าที่ทุกท่านของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน ที่กรุณาให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในด้านสารเคมีและอุปกรณ์การทดลองต่างๆ ตลอดงานวิจัย

ขอขอบคุณอาจารย์ ดร.พิพัฒน์ คงประชา ที่กรุณาวาดโครงสร้างของสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และญาติพี่น้องทุกท่าน ที่คอยเป็นกำลังใจ ให้คำปรึกษา ตลอดจนให้การสนับสนุน และให้ความช่วยเหลือในด้านการศึกษามาโดยตลอดจนสำเร็จการศึกษา

สุนันท์ พยุงศักดิ์

ตุลาคม 2555

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญ

หน้า

สารบัญ (1)

สารบัญตาราง (3)

สารบัญภาพ (7)

คำนำ 1

วัตถุประสงค์ 3

การตรวจเอกสาร 4

อุปกรณ์และวิธีการ 45

อุปกรณ์ 45

วิธีการ 46

ผลและวิจารณ์ 57

ผลการทดลอง 57

วิจารณ์ 83

สรุปและข้อเสนอแนะ 88

สรุป 88

ข้อเสนอแนะ 89

เอกสารและสิ่งอ้างอิง 90

ภาคผนวก 93

ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณแคลเซียมในเบนทอไนต์ และ 2,2′-ไบพิริดีน ในสัดส่วน 1:3 โดยโมล เพื่อใช้ในการเตรียม $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite 94

ภาคผนวก ข ผลการวิเคราะห์ ร้อยละของ C และ N และการคำนวณหาอัตราส่วนของจำนวนอะตอม C:N ในแคลเซียม-เบนทอไนต์และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite 97

ภาคผนวก ค การศึกษาผลของ pH ต่อการตอบสนองของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ต่อซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ 100

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

ภาคผนวก ง ผลการทดสอบการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite และ $[Ca(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite 103

ภาคผนวก จ กราฟ และการคำนวณหาร้อยละการกลับคืน 106

ภาคผนวก ฉ ผลการศึกษาการตอบสนองต่อแอนไอออนต่างๆของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite และ Ca-bentonite ทั้งที่ใช้ 0.1 M Na_2S และ 0.1 M แอนไอออนที่จะวัดเป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน 110

ภาคผนวก ช ผลการวัดศักย์ไฟฟ้าและวิธีการคำนวณปริมาณซัลไฟด์ไอออนจากตัวอย่างน้ำด้วยวิธีวัดโดยตรงจากการสร้างกราฟมาตรฐานและวิธีเติมสารมาตรฐาน 117

ภาคผนวก ซ การคำนวณหาความชันที่เปลี่ยนไปของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite 133

ประวัติการศึกษา และการทำงาน 135

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	แร่กลุ่มสเมกไทต์และสูตรทางเคมี	6
2	ขั้วไฟฟ้าเมมเบรนของแข็งผลึกเนื้อเดียว	22
3	ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าเมมเบรน ของแข็งที่ทำจาก Ag_2S ชนิดต่างๆ	23
4	ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าเมมเบรนของแข็งที่ทำจากผลึกที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน	24
5	เลขคลื่นของพีกที่สำคัญในแคลเซียม-เบนทอไนต์ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite Copper(II) loaded 2,2′-bipyridine-bentonite และ 2,2′-ไบพิริดีน	63
6	ร้อยละของ C และ N ในแคลเซียม-เบนทอไนต์และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite และอัตราส่วนระหว่าง C:N ใน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite	64
7	ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนด้วยขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite 3 ครั้ง	71
8	ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนด้วยขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ -bentonite 3 ครั้ง	72
9	ค่าความชันเฉลี่ยของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite 3 ขั้วที่ pH 4 และ pH 8	74
10	ค่าความชัน ร้อยละความคลาดเคลื่อนของความชันจากทฤษฎี และ R^2 ของขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite 10 ขั้วเมื่อวัดซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์	75
11	ค่าความชัน ร้อยละความคลาดเคลื่อนของความชันจากทฤษฎี และ R^2 ของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite 10 ขั้วเมื่อวัดซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์	76
12	ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ซ้ำ 10 ครั้ง	77
13	ร้อยละการกลับคืนที่ความเข้มข้นต่างๆของสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์	78
14	ค่าความชันและ R^2 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite วัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายของไอออนชนิดต่างๆ	79
15	ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ	81
16	ค่าความชันที่เปลี่ยนแปลงไปจากการใช้ขั้วไฟฟ้าวัดซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ เมื่อเวลาผ่านไป 7 เดือน	82

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่ **หน้า**

ข1 ร้อยละ C และ N ใน แคลเซียม-เบนทอไนต์ และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite 98

ค1 ค่าศักย์ไฟฟ้าของ 1×10^{-2} และ 1×10^{-3} M Na_2S ที่ pH2-12 101

ค2 ค่าความชันและ R^2 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite วัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออน ในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ ที่ pH 4 102

ค3 ค่าความชันและ R^2 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite วัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออน ในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ ที่ pH 8 102

ง1 ผลการทดสอบการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite 104

ง2 ผลการทดสอบการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า $[Ca(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite 105

ฉ1 ค่าความชัน และ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน 111

ฉ2 ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลเฟตไอออนในสารละลายลิเทียมซัลเฟต โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน 111

ฉ3 ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของฟลูออไรด์ไอออนในสารละลายโพแทสเซียมฟลูออไรด์ โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน 112

ฉ4 ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของไนเทรตไอออนในสารละลายแอมโมเนียมไนเทรต โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน 112

ฉ5 ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของคลอไรด์ไอออนในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน 113

ฉ6 ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของไอโอไดด์ไอออนในสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน 113

ฉ7 ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลเฟตไอออนในสารละลายลิเทียมซัลเฟต โดยใช้ 0.1 M Li_2SO_4 เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน 114

ฉ8 ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของฟลูออไรด์ไอออนในสารละลายโพแทสเซียมฟลูออไรด์ โดยใช้ 0.1 M KF เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน 114

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่		หน้า
ฉ9	ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของไนเทรตไอออนในสารละลายแอมโมเนียมไนเทรต โดยใช้ 0.1 M NH_4NO_3 เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน	115
ฉ10	ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของคลอไรด์ไอออนในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ โดยใช้ 0.1 M KCl เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน	115
ฉ11	ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของไอโอไดด์ไอออนในสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ โดยใช้ 0.1 M KI เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน	116
ฉ12	ค่าความชันและ R^2 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite วัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายของไอออนชนิดต่างๆ	116
ช1	ความเข้มข้นเฉลี่ยของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ เมื่อเทียบกับกราฟมาตรฐาน	119
ช2	ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่า antilog $\frac{E_{cell}}{S}$ ของตัวอย่างน้ำ เมื่อเติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ เข้มข้น 0.1 M	120
ช3	ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานในตัวอย่างน้ำ กับค่า antilog $\frac{E_{cell}}{S}$	120
ช4	ความเข้มข้นเฉลี่ยของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ เมื่อเทียบกับกราฟมาตรฐาน	123
ช5	ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่า antilog $\frac{E_{cell}}{S}$ ของตัวอย่างน้ำ เมื่อเติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ เข้มข้น 0.1 M	123
ช6	ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานในตัวอย่างน้ำกับค่า antilog $\frac{E_{cell}}{S}$	124
ช7	ความเข้มข้นเฉลี่ยของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ เมื่อเทียบกับกราฟมาตรฐาน	126
ช8	ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่า antilog $\frac{E_{cell}}{S}$ ของตัวอย่างน้ำ เมื่อเติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ เข้มข้น 0.1 M	127
ช9	ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานในตัวอย่างน้ำ กับค่า antilog $\frac{E_{cell}}{S}$	128

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่ **หน้า**

ช10 ความเข้มข้นเฉลี่ยของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ เมื่อเทียบกับกราฟมาตรฐาน 130

ช11 ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่า antilog $\frac{E_{cell}}{S}$ ของตัวอย่างน้ำ เมื่อเติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ เข้มข้น 0.1 M 131

ช12 ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่เติมในตัวอย่างน้ำ กับค่า antilog $\frac{E_{cell}}{S}$ 131

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	โครงสร้างของเททระฮีดรัลของซิลิเกต (a) และออกทะฮีดรัลของสารประกอบอะลูมิเนียม (b)	4
2	โครงสร้างของแร่กลุ่มสเมกไทต์	5
3	สูตรทางเคมีของแร่กลุ่มสเมกไทต์และการจัดเรียงอะตอม	7
4	การเกิดปฏิกิริยาอินเทอร์คาเลชัน	9
5	โครงสร้างของ 2,2′-ไบพิริดีน	10
6	อุปกรณ์ในการวิเคราะห์ด้วยวิธีโพเทนชิโอเมทรี	13
7	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน	14
8	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมล	15
9	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์ / ซิลเวอร์คลอไรด์	16
10	ตัวอย่างลักษณะขั้วไฟฟ้าเมมเบรนชนิดของแข็ง	21
11	ส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าของแข็ง $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite	25
12	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง E_{cell} กับ log ความเข้มข้น	27
13	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ กับ V_s เมื่อวิเคราะห์ด้วยวิธีเติมสารมาตรฐานหลายค่า	29
14	แสดงการวัดช่องว่างระหว่างชั้นในเบนทอไนต์	32
15	เงื่อนไขการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	33
16	รูปแบบการสั่นของพันธะ	35
17	Michelson interferometer ใน FTIR สเปคโตรมิเตอร์	36
18	โครงสร้าง Li-synthetic saponite-8Hq(l)(a) และ Li-montmorillonite-8Hq(1)(b).	43
19	ลักษณะของแคลเซียม-เบนทอไนต์ ก่อนทำปฏิกิริยา (a) และหลังทำปฏิกิริยากับ 2,2′-ไบพิริดีน สัดส่วน 1:3 โดยโมล	57
20	XRD pattern ของแคลเซียม-เบนทอไนต์ (a) และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite (b)	59
21	โครงสร้างและขนาดของ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ จากการวาดด้วยโปรแกรม ArgusLab	60

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
22	อินฟราเรดสเปกตรัมของ แคลเซียม-เบนทอไนต์ (a) และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite (b)	61
23	อินฟราเรดสเปกตรัมของ 2,2′-ไบพิริดีน	62
24	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงลักษณะพื้นผิวของแคลเซียม-เบนทอไนต์ กำลังขยาย 250 เท่า (a) และ 1500 เท่า (b) และแสดงลักษณะพื้นผิวของ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite กำลังขยาย 250 เท่า (c) และ 1500 เท่า (d)	65
25	เทอร์โมแกรมของของแคลเซียม-เบนทอไนต์	66
26	เทอร์โมแกรมของของ 2,2′-ไบพิริดีน	67
27	เทอร์โมแกรมของของ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite	67
28	แผนภาพของขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite ที่เตรียมได้	68
29	แผนภาพของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ที่เตรียมได้	69
30	ภาพถ่ายขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite	69
31	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ log $[S^{2-}]$ เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จากแคลเซียม-เบนทอไนต์ธรรมชาติ และใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน	70
32	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ log $[S^{2-}]$ เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จาก $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ -bentonite และใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน	71
33	ผลของ pH ที่มีต่อการตอบสนองของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ในสารละลายซัลไฟด์ไอออนเข้มข้น 1×10^{-2} และ 1×10^{-3} M	73
34	การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Ca^{2+} ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์กับลิแกนด์ 2,2′-ไบพิริดีน สัดส่วน 1: 3 โดยโมล	83

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่ **หน้า**

จ1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ log $[S^{2-}]$ เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ 107

ช1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ log $[S^{2-}]$ เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ 118

ช2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานในตัวอย่างน้ำกับ $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ 121

ช3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ log $[S^{2-}]$ เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ 122

ช4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานในตัวอย่างน้ำกับ $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ 124

ช5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ log $[S^{2-}]$ เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ 125

ช6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานในตัวอย่างน้ำกับ $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ 128

ช7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ log $[S^{2-}]$ เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ 129

ช8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานในตัวอย่างน้ำกับ $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ 132

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

การเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite และประยุกต์เป็นเซ็นเซอร์แบบโพเทนชิโอเมทรี

Preparation of Intercalation Compound $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite and Application as Potentiometric Sensor

คำนำ

ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันวัสดุนาโนคอมโพสิต (Nanocomposite materials) หรือวัสดุผสมผสานระหว่างสารอนินทรีย์กับสารอินทรีย์ ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก ทั้งทางด้านวิทยาศาสตร์และอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบอินเทอร์คาเลชันในเคลย์ ซึ่งเป็นวัสดุนาโนคอมโพสิตชนิดหนึ่ง การเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชันในเคลย์จัดว่าเป็นการเตรียมเคลย์นาโนคอมโพสิตที่ดีวิธีหนึ่ง เนื่องจากสารประกอบที่เตรียมได้จะมีขนาดเล็กและมีสมบัติที่แตกต่างไปจากเดิม นับเป็นอีกวิธีหนึ่งที่จะทำให้สามารถควบคุมโครงสร้างหรือลักษณะทางเคมีได้ มีการพัฒนาและปรับปรุงสมบัติต่างๆของวัสดุนาโนคอมโพสิตทั้งสมบัติทางเคมีและทางกายภาพต่างๆอย่างต่อเนื่อง ซึ่งจะเป็นแนวทางสำหรับการพัฒนาการวิจัยทางด้านนาโนเทคโนโลยีต่อไป (นิธิมา, 2549)

สารประกอบอินเทอร์คาเลชัน (intercalation compound) เกิดจากปฏิกิริยาการแทรกสอด (intercalate) เกสต์ เช่น ไอออน โมเลกุล หรือพอลิเมอร์ เข้าในช่องว่างระหว่างชั้น (interlayer space) ของวัสดุโฮสต์ที่มีโครงสร้างเป็นชั้น (layer host material) โดยลักษณะโครงสร้างพื้นฐานของโฮสต์ไม่เปลี่ยนแปลง หรือเรียกปฏิกิริยานี้ว่าปฏิกิริยาอินเทอร์คาเลชัน ด้วยวิธีการนี้ทำให้ได้สารใหม่ที่มีโครงสร้างในระดับไมโครเมตรหรือเล็กกว่านั้น ขึ้นกับขนาดของช่องว่างระหว่างชั้นของวัสดุโฮสต์

วัสดุอนินทรีย์ชนิดหนึ่งที่นิยมใช้เป็นเลเยอร์โฮสต์ในปฏิกิริยาอินเทอร์คาเลชัน ได้แก่ กลุ่มสเมกไทต์ (smectite) ซึ่งเป็นแร่เคลย์ (clay mineral) และมีสมบัติที่น่าสนใจ เช่น มีพื้นที่ผิวขนาดใหญ่ พฤติกรรมการพองตัว และสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออน ดังนั้นจึงมีการศึกษาเกี่ยวกับสมบัติและการประยุกต์การแทรกสอดของเกสต์ที่เป็นสารประกอบอินทรีย์เข้าในช่องว่างระหว่างชั้นของสเมกไทต์อย่างกว้างขวาง นอกจากนี้ยังมีการรายงานว่าปฏิกิริยาระหว่างแข็งกับของแข็ง (solid-solid reaction) มีประโยชน์มากและมีการนำไปใช้เป็นวิธีในการนำเกสต์สารอินทรีย์เข้าไปในช่องว่างระหว่างชั้นของซิลิเกต (Khaorapapong *et al.,* 2001)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เบนทอไนต์ (bentonite) เป็นแร่ดิน (clay) มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นแร่กลุ่มสเมกไทต์ซึ่งประกอบด้วยแร่หลักคือมอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นอะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate) ชนิดเป็นแผ่น (phyllosilicate) และเป็นชั้นๆ สูตรทางเคมีตามทฤษฎีของเบนทอไนต์คือ $(OH)_4Si_8Al_4O_{20}.nH_2O$ โครงสร้างของสเมกไทต์ประกอบด้วยหน่วยของซิลิเกตและอะลูมินาสามชั้น แต่ละหน่วยมีอัตราส่วนของชั้นเททระฮีดรัล ต่อออกทะฮีดรัล เป็นแบบ 2:1 หมายถึงโครงสร้างที่ประกอบด้วยแผ่นชั้นออกทะฮีดรัล 1 แผ่น แทรกอยู่ระหว่างแผ่นชั้นเททระฮีดรัล 2 แผ่น คือ เป็นแบบ T-O-T (tetrahedral-octahedral-tetrahedral)

จากลักษณะโครงสร้างของเบนทอไนต์ข้างต้นทำให้เบนทอไนต์มีสมบัติในการดูดซับสูง (high adsorptive property) การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange property) มีพื้นที่ผิวมาก (large surface area) และใช้ร่วมกับสารอื่นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ นอกจากนั้นในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ซึ่งมีขนาดประมาณ 1 นาโนเมตร สามารถแทรกสอดสารอื่นเข้าไปแล้วได้สารระดับนาโนเมตร ที่มีสมบัติต่างๆ นำไปใช้ประโยชน์ได้หลายด้าน และช่องว่างนี้มีการขยายเล็กน้อยเมื่อมีการแทรกสอดสารอื่นเข้าไป

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ (สารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite) โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง ซึ่งเป็นการใช้แคลเซียมเบนทอไนต์ที่มีในประเทศไทยเป็นเลเยอร์โฮสต์ มีการศึกษาการเกิดสารประกอบอินเทอร์คาเลชันและสมบัติทางเคมีของผลที่ได้ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันแบบผง (Powder XRD) ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) การวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอนและไนโตรเจน (Elemental analysis) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการวิเคราะห์เชิงความร้อน (TGA)

สารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ที่เตรียมได้จะนำมาใช้เป็นเซ็นเซอร์ในการประกอบเป็นขั้วไฟฟ้า สำหรับใช้วัดปริมาณแอนไอออนในน้ำด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้หลักการของโพเทนชิโอเมทรี (potentiometry)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วัตถุประสงค์

1. เพื่อเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง

2. เพื่อเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยใช้สารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite เป็นเซ็นเซอร์

3. เพื่อศึกษาการตอบสนองของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite รวมทั้งการทำซ้ำ ความเที่ยง ร้อยละการกลับคืน ความจำเพาะเลือก และความคงทนของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้

4. เพื่อใช้ขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite วัดปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ

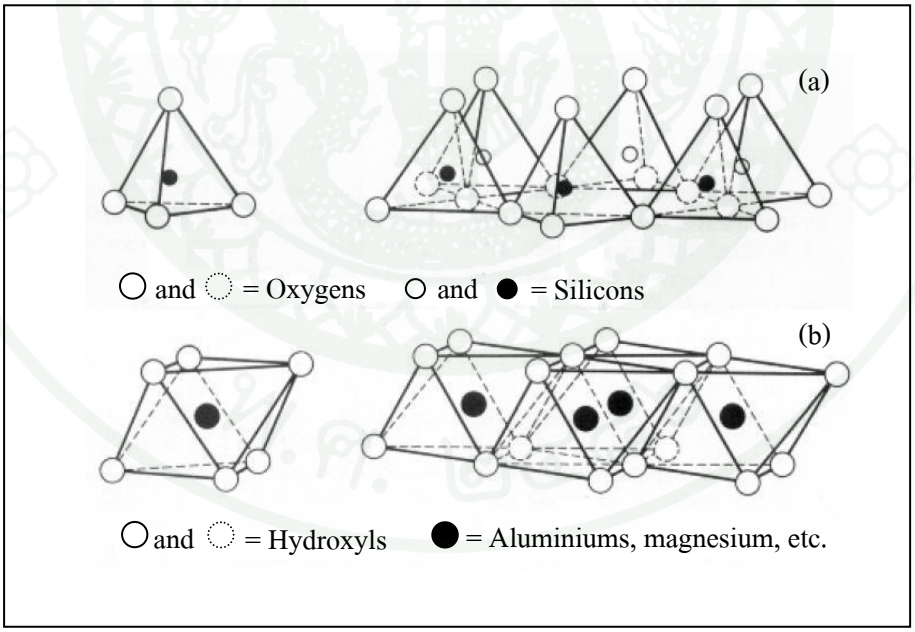
ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

การตรวจเอกสาร

แร่เคลย์

แร่เคลย์ประกอบด้วยแร่ซิลิเกตหลายชนิด เช่น ฟิลโลซิลิเกตซึ่งมีโครงสร้างแบบแผ่นและไอโนซิลิเกต (inosilicate) ซึ่งมีโครงสร้างแบบโซ่ แต่ละชนิดประกอบด้วยหน่วยโครงสร้างพื้นฐานที่แตกต่างกัน ความแตกต่างกันระหว่างแร่ซิลิเกตชนิดต่างๆขึ้นอยู่กับการเรียงซ้อนกันของแผ่นซิลิกา (silica sheet) และแผ่นอลูมินา (alumina sheet) กับการเปลี่ยนแปลงแทนที่กันของซิลิกอน (Si) และอะลูมิเนียม (Al) ในแผ่นดังกล่าวกับธาตุอื่นๆ

แร่เคลย์ ประเภทฟิลโลซิลิเกตที่มีโครงสร้างแบบแผ่นมักประกอบขึ้นจากแผ่นเททระฮีดรัลของซิลิเกต (SiO_4 tetrahedral sheet) ดังแสดงในภาพที่ 1(a) และแผ่นชั้นออกทะฮีดรัลของสารประ กอบอะลูมิเนียม (Al octahedral sheet) ดังแสดงในภาพที่ 1(b)



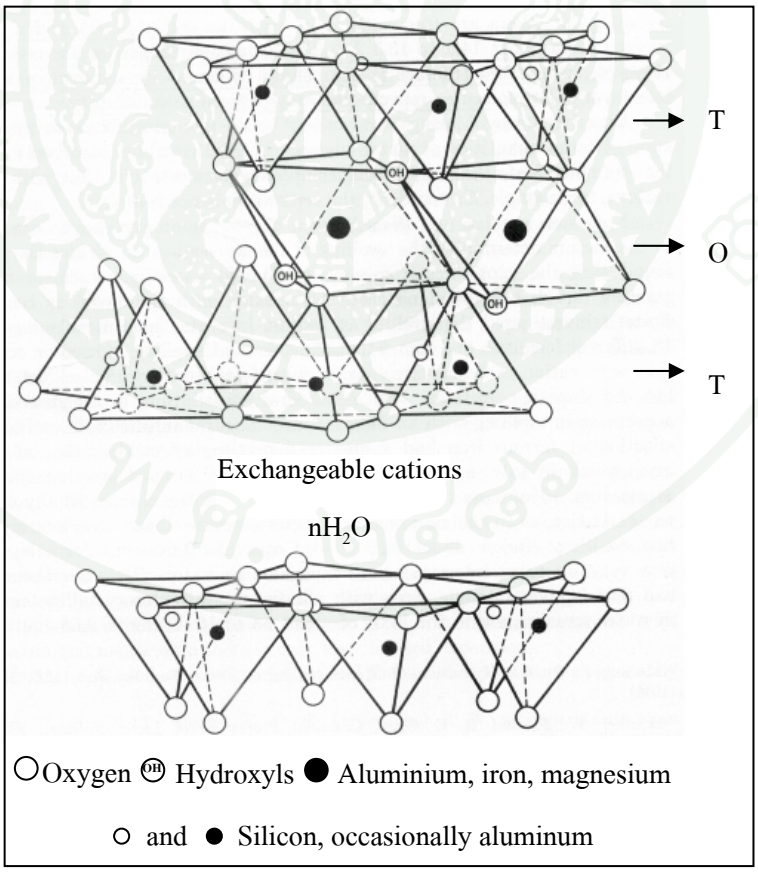
ภาพที่ 1 โครงสร้างแบบเททระฮีดรัลของซิลิเกต (a) และออกทะฮีดรัลของสารประกอบอะลูมิเนียม (b)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

แร่เคลย์ ประเภทฟิลโลซิลิเกตแบ่งออกเป็นกลุ่มใหญ่ๆได้ 2 กลุ่ม คือ ซิลิเกตเลเยอร์ชนิดหนึ่งต่อหนึ่ง (1:1 layered silicate) และซิลิเกตเลเยอร์ชนิดสองต่อหนึ่ง (2:1 layered silicate)

โครงสร้างซิลิเกตเลเยอร์ชนิด 1:1 ได้แก่ เคโอลิไนต์ (kaolinite) มีสูตรเคมีทั่วไปดังนี้ $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ โครงสร้างประกอบด้วยแผ่นชั้นเททระฮีดรัลของซิลิเกตซ้อนทับบนแผ่นชั้นออกทะฮีดรัลของยิบไซต์ (gibbsite sheet, $AlO_2(OH)_4$) รวมตัวกันในอัตราส่วน 1:1 คือ เป็นแบบ T-O (tetrahedral-octahedral)

โครงสร้างซิลิเกตเลเยอร์ชนิด 2:1 ได้แก่ สเมกไทต์ ซึ่งประกอบด้วยแร่หลักคือมอนต์มอริลโลไนต์ หรือ เบนทอไนต์ ซึ่งเป็นซิลิเกตเลเยอร์ที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ โครงสร้างของสเมกไทต์ประกอบด้วยแผ่นชั้นออกทะฮีดรัล 1 แผ่น แทรกอยู่ระหว่างแผ่นชั้นเททระฮีดรัล 2 แผ่น คือเป็นแบบ T-O-T ในอัตราส่วน 2:1 โครงสร้างสเมกไทต์แสดงในภาพที่ 2



ภาพที่ 2 โครงสร้างของแร่กลุ่มสเมกไทต์

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

การซ้อนทับกันของชั้นซิลิกา-อะลูมินา-ซิลิกา (silica-alumina-silica) เกิดจากออกซิเจนของแต่ละหน่วยจะติดแบบประชิดกันกับชั้นออกซิเจนของหน่วยถัดไป มีผลทำให้ยึดเกาะกันอย่างหลวม ๆ ซึ่งระหว่างแผ่นจะยึดกันด้วยพันธะไอออนิก แนวแยกที่เด่นชัดระหว่างชั้น ซึ่งมีลักษณะเด่นของโครงสร้างของสเมกไทต์ คือ มีน้ำและโมเลกุลที่มีขั้ว เช่น โมเลกุลของสารอินทรีย์บางอย่างอาจแทรกเข้าไปอยู่ระหว่างชั้นของหน่วย ซึ่งมีผลทำให้โครงสร้างขยายตัว ดังนั้น ขนาดโครงสร้างของ สเมกไทต์จึงไม่คงที่ มีผลทำให้โครงสร้างแลตทิซ ขยายตัว มีการนำแร่เคลย์ ไปใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวาง เช่น ในทางเคมี ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นสารแขวนลอย ในทางอุตสาหกรรม ใช้เคลือบผิวกระดาษ เป็นน้ำโคลนในการขุดเจาะน้ำมัน และน้ำบาดาล เป็นส่วน ประกอบสำหรับการผลิตเครื่องปั้นดินเผา ผลิตวัสดุทนไฟ เป็นต้น ในทางเกษตรกรรม ใช้เป็นส่วน ผสมของยาฆ่าแมลง ปุ๋ย และเป็นส่วนผสมในอาหารสัตว์ เป็นต้น ในทางวิศวกรรมก่อสร้าง ใช้ในงานเกี่ยวกับการเก็บขยะ เก็บสารกัมมันตรังสี สร้างเขื่อน อ่างเก็บน้ำ เป็นต้น (กิตติศักดิ์ชัย, 2547)

เบนทอไนต์

เบนทอไนต์เป็นชื่อที่ใช้เรียกดินซึ่งประกอบด้วยแร่สเมกไทต์เป็นส่วนใหญ่ สเมกไทต์เป็นชื่อของกลุ่มแร่ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแผ่น ประกอบด้วยแร่มอนต์มอริลโลไนต์ ไบเดลไลต์ นอนโทรไนต์ แซพโพไนต์ เฮคโทไรต์ และแร่อื่นๆ ซึ่งแร่ในกลุ่มนี้มีความแตกต่างกันเล็กน้อยในเชิงเคมี เช่น การสลับตำแหน่งหรือชนิดของไอออนระหว่างแร่ โดยมีโครงสร้างส่วนรวมและลักษณะทั่วไปคล้ายคลึงกัน ดังแสดงในตารางที่ 1

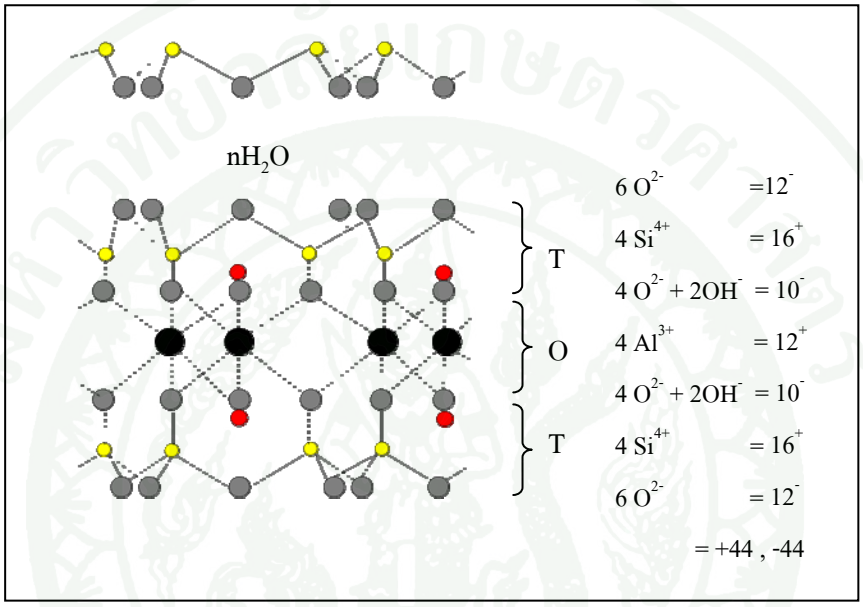
ตารางที่ 1 แร่กลุ่มสเมกไทต์และสูตรทางเคมี

แร่กลุ่มสเมกไทต์	สูตรทางเคมี
มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite)	$(Al, Mg)_8(Si_4O_{10})_3(OH)_{10}.12H_2O$
ไบเดลไลต์ (beidellite)	$Al_8(Si_4O_{10})_3(OH)_{12}$
นอนโทรไนต์ (nontronite)	$Fe_4(AlSi_8)O_{20}(OH)_4$
แซพโพไนต์ (saponite)	$(Mg,Al)_6(Si,Al)_8O_{10}(OH)_4$
เฮคโทไรต์ (hextorite)	$(Mg, Li)_8Si_8O_{20}(OH)_4$

ที่มา: เลิศลักษณ์ (2539)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เบนทอไนต์มีโครงสร้างเกิดจากการรวมตัวกันของโครงสร้างย่อย ในโครงสร้างย่อยหนึ่งหน่วย ประกอบด้วยชั้นออกทะฮีดรัล ของ Al_2O_3 แทรกอยู่ตรงกลางระหว่างชั้นเททระฮีดรัลของ SiO_4^{4-} 2 ชั้น โดยอะตอมออกซิเจนที่อยู่ในชั้นออกทะฮีดรัลเป็นส่วนหนึ่งของชั้นซิลิเกต สูตรทางเคมีตามทฤษฎีของแร่กลุ่มสเมกไทต์ คือ $(OH)_4Si_8Al_4O_{20}.nH_2O$ แสดงการจัดเรียงในภาพที่ 3



ภาพที่ 3 สูตรทางเคมีของแร่กลุ่มสเมกไทต์และการจัดเรียงอะตอม

ที่มา: Ross (1964)

สำหรับในชั้นเททระฮีดรัล Si^{4+} อาจถูกแทนที่ด้วย Al^{3+} ได้ และ Al^{3+} ในชั้นออกทะฮีดรัลก็อาจถูกแทนที่ด้วย Fe^{2+} และ Mg^{2+} ด้วยเช่นกัน การแทนที่ของไอออนที่มีวาเลนซี่ไม่เท่ากันทำให้ภายในชั้นแต่ละชั้นมีประจุเป็นลบ เกิดความไม่สมดุลขึ้น เพื่อที่จะทำให้ประจุทั้งหมดเป็นกลาง จะมีแคตไอออนภายนอกมาเกาะทั้งบริเวณขอบรอบนอก และภายในช่องว่างระหว่างชั้น แคตไอออนเหล่านี้สามารถเปลี่ยนตำแหน่งแทนทีกันได้ เรียกว่า Exchangeable cation ที่พบมากคือ Na^+ Ca^{2+} Mg^{2+} และ H^+ หรืออาจ เป็น K^+ Li^+ และ Fe^{3+} ทั้งนี้เนื่องจากเกิดการแทนที่ของไอออนต่างๆ ทำให้แร่ดินกลุ่มสเมกไทต์มีสูตรโครงสร้างแตกต่างไปจากทฤษฎี และส่งผลให้แร่กลุ่มสเมกไทต์มีองค์ประกอบทางเคมีที่แตกต่างกัน สูตรทางเคมีโดยทั่วไปของแร่กลุ่มสเมกไทต์จึงเป็น $(Na, Ca)_x (Al, Mg)_2 Si_4O_{10}(OH)_2.4H_2O$ (ชาญ, 2535)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เบนทอไนต์ เป็นแร่ดินที่มักมีสีขาวเทา หรือขาวคล้ำ น้ำหนักเบา มีสมบัติทางกายภาพที่สำคัญคือสามารถพองตัวมากกว่าเดิมหลายเท่าตัวเมื่ออยู่ในน้ำ มีสมบัติในการดูดซับที่ดี เบนทอไนต์เป็นดินที่ประกอบด้วยแร่สเมกไทต์ มีดินเหนียวชนิดมอนต์มอริลโลไนต์ เป็นองค์ประกอบหลัก รองลงมา ได้แก่ เหล็กออกไซด์ (FeO) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) มอนต์มอริลโลไนต์แบ่งออกเป็น 2 ชนิด ที่สำคัญได้ แก่ โซเดียม-เบนทอไนต์ (Na-bentonite หรือ swelling bentonite) คือแร่ที่ประกอบด้วยโซเดียมมอนต์มอริลโลไนต์เป็นแร่หลัก และแคลเซียม-เบนทอไนต์ (Ca-bentonite หรือ non swelling bentonite) คือแร่ที่ประกอบด้วยแคลเซียมมอนต์มอริลโลไนต์เป็นแร่หลักในประเทศไทยพบเบนทอไนต์แหล่งใหญ่ที่สุดที่ อำเภอชัยบาดาล จังหวัดลพบุรี ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็น แคลเซียม-เบนทอไนต์ และอาจมีส่วนผสมที่กันทั้ง 2 ชนิด

เบนทอไนต์มีสมบัติที่โดดเด่นเป็นพิเศษหลายอย่าง เช่นสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange property) การมีพื้นที่ผิวสัมผัสต่อปฏิกิริยาเคมีมาก (large surface area) ความสามารถในการดูดน้ำเข้ามาเป็นส่วนหนึ่งในโมเลกุล (adsorptive property) เป็นต้น จากลักษณะพิเศษดังกล่าวจึงมีการนำเบนทอไนต์มาใช้ประโยชน์ในหลายด้าน เช่น

1. จากความสามารถในการดูดซับ เบนทอไนต์ที่เป็นสารแขวนลอยจึงใช้สำหรับการกลั่นและฟอกสีน้ำมันกลีเซอไรด์ ใช้ทำให้น้ำเชื่อม สารละลายน้ำตาลและไวน์บริสุทธิ์ ใช้ในการทำน้ำให้บริสุทธิ์และปรับปรุงคุณภาพน้ำทิ้งและไอเสีย ในสภาพแห้งหรือเป็นแป้งเปียก เบนทอไนต์ใช้ในการเตรียมเภสัชภัณฑ์ และเป็นสารดูดซับน้ำมันที่หกบนพื้นในโรงงานเลี้ยงสัตว์

2. เนื่องจากเบนทอไนต์มีพื้นที่ผิวจำเพาะค่อนข้างสูงจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้มากเป็นประโยชน์สำหรับผสมในยาฆ่าแมลงและกำจัดเชื้อรา

3. เบนทอไนต์ช่วยเพิ่มความหนืดและเพิ่มพลังในการแขวนลอยให้กับน้ำโคลนสำหรับงานเจาะ สีน้ำและสีน้ำมัน ปุ๋ยน้ำสเปรย์ และสารเคลือบเงาเซรามิกส์ เบนทอไนต์ช่วยเพิ่มความคงตัวของของเหลว ซึ่งเป็นประโยชน์ในการพยุงผนังหลุมเจาะ ในงานโยธา ใช้ในการก่อสร้างผนังและทำให้สีไม่หยด

4. เกี่ยวกับสมบัติด้านการซึมผ่าน การเคลือบผิว เบนทอไนต์ใช้ในการเกราต์ฐานรากอุดช่องว่างในชั้นหินป้องกันการซึมผ่านของน้ำ และช่วยในการเจาะชั้นหินพรุนได้อย่างมีประสิทธิภาพ

5. เบนทอไนต์มีสมบัติในการเชื่อมประสาน ใช้ในการทำแบบหล่อทราย ทำแร่เหล็กอัดเม็ดเพื่อการถลุง และทำอาหารสัตว์อัดเม็ด

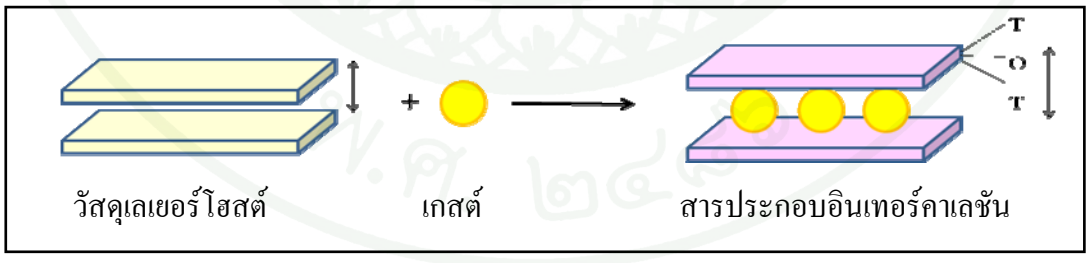
ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

6. สมบัติพลาสติซิตีของเบนทอไนต์ ทำให้เหมาะสำหรับทำปูนขาว สารอุดรอยรั่ว กาว และการขึ้นรูปเซรามิกส์บางชนิด

การศึกษาสมบัติของสารประกอบอินเทอร์คาเลชันในแร่กลุ่มสเมกไทต์ ได้รับความสนใจกันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากแร่กลุ่มเสมกไทต์ มีสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออน การมีพื้นที่ผิวมาก และมีสมบัติในการดูดซับที่ดีดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ทำให้สเมกไทต์สามารถเกิดปฏิกิริยาอินเทอร์คาเลชัน กับสารอินทรีย์หรือพอลิเมอร์ได้หลายชนิด ดังนั้นแร่ในกลุ่มสเมกไทต์จึงเป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่มีความเหมาะสมในการเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิต

ปฏิกิริยาอินเทอร์คาเลชัน

ปฏิกิริยาอินเทอร์คาเลชัน หมายถึงปฏิกิริยาการแทรกสอดหรือใส่เกสต์ชนิดต่างๆ ซึ่งอาจ จะเป็น ไอออน โมเลกุล หรือพอลิเมอร์ เข้าในช่องว่างระหว่างชั้นของวัสดุโฮสต์ที่มีโครงสร้างเป็นชั้น โดยลักษณะโครงสร้างพื้นฐานของโฮสต์ ไม่เปลี่ยนแปลง แต่ช่องว่างระหว่างชั้นภายในวัสดุโฮสต์อาจ จะมีการขยายขนาดกว้างขึ้น ทั้งนี้ค่าจะแตกต่างกันไปตาม ขนาด รูปร่าง และปริมาณโมเลกุลของเกสต์ สารประกอบที่ได้จากปฏิกิริยานี้เรียกว่าสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน ด้วยวิธี การนี้ทำให้ได้สารใหม่ที่มีโครงสร้างในระดับไมโครเมตรหรือเล็กกว่านั้น ขึ้นกับขนาดของช่อง ว่างระหว่างชั้นของวัสดุโฮสต์ การเกิดปฏิกิริยาอินเทอร์คาเลชันแสดงในภาพที่ 4 (นิธิมา, 2545)



ภาพที่ 4 การเกิดปฏิกิริยาอินเทอร์คาเลชัน

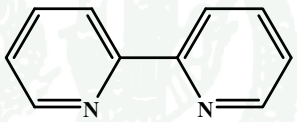
งานวิจัยที่ผ่านมา พบว่ามีการศึกษาและสังเคราะห์สารจากเบนทอไนต์โดยเตรียมเป็นวัสดุนาโนคอมโพสิตหรือสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน โดยเบนทอไนต์ที่นำมาศึกษาวิจัยนั้นมีทั้งแคลเซียม-เบนทอไนต์ และโซเดียม-เบนทอไนต์ ขึ้นอยู่กับการใช้งาน แล้วนำไปทำปฏิกิริยากับลิแกนด์หรือเกสต์ ด้วยปฏิกิริยาแบบสารละลายกับของแข็ง หรือแบบของแข็งกับของของแข็ง

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ หรือสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite จากปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง โดยการบดแคลเซียม-เบนทอไนต์รวมกับ 2,2′-ไบพิริดีน สัดส่วน Ca(II) : 2,2′-ไบพิริดีน เท่ากับ 1:3 โดยโมล

2,2′-ไบพิริดีน (2,2′-bipyridine)

2,2′-ไบพิริดีน (bipy หรือ bpy) เป็นสารประกอบอินทรีย์ มีสูตรโมเลกุลเป็น $C_{10}H_8N_2$ ซึ่งเป็นเบสไนโตรเจน มีสูตรโครงสร้างดังแสดงในภาพที่ 5 มีลักษณะเป็นของแข็งไม่มีสี มีสมบัติเป็นไบเดนเทต คีเลติงลิแกนด์ ซึ่งสามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะแทรนซิชันได้หลายชนิด ตัวอย่างเช่น $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ $Mo(CO)_4(bipy)$ $RuCl_2(bipy)_2$ และ $[Ru(bipy)_3]Cl_2$ เป็นต้น เมื่อลิแกนด์ 2,2′-ไบพิริดีน เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนแบบ tris(bipy) กับไอออนของโลหะ คือมี 2,2′-ไบพิริดีน 3 โมเลกุลโคออร์ดิเนตกับไอออนโลหะ M จะได้ $[M(bipy)_3]^{2+}$ สารประกอบเหล่านี้จะมีโครงสร้างแบบออกทะฮีดรัล



ภาพที่ 5 โครงสร้างของ 2,2′-ไบพิริดีน

ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง

ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง คือเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างผงสารในสถานะของแข็งซึ่งได้รับความสนใจกันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากความสะดวกสบายในการทำปฏิกิริยาและยังเป็นการเตรียมสารประกอบโดยไม่ต้องใช้ตัวทำละลายด้วย (Khaorapapong *et al*. 2008)

งานวิจัยนี้ได้เตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ซึ่งจัดว่าเป็นนาโนคอมโพสิตชนิดหนึ่ง โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็งและนำมาประยุกต์เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical sensor) โดยใช้หลักการโพเทนชิโอเมทรี สำหรับตรวจวัดแอนไอออน การประกอบขั้วไฟฟ้าทำโดยใช้ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ผสมกับแกรไฟต์

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สังเคราะห์เพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้า และใช้ตัวยึด (binder) สองชนิดคือ carboxy methyl cellulose (CMC) กับ polytetrafluoroethylene (PTFE) เพื่อช่วยทำให้ขั้วไฟฟ้ามีความแข็งแรง

หลักการของโพเทนชิโอเมทรี (potentiometry)

โพเทนชิโอเมทรี คือ วิธีวิเคราะห์หาปริมาณสารตัวอย่างจากการวัดค่าความต่างศักย์ของเซลล์ไฟฟ้าเคมี ที่ประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าสองขั้วจุ่มอยู่ในสารละลายตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ณ สภาวะสมดุลของการดำเนินปฏิกิริยาเคมีแบบผันกลับของสารละลายตัวอย่างนั้น ซึ่งเป็นสภาวะที่แทบไม่มีการไหลของกระแสเกิดขึ้นภายในวงจรเลย

ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้ในโพเทนชิโอเมทรี เป็นผลต่างของศักย์ขั้วไฟฟ้าทั้งสองที่คำนวณได้จากสมการเนินสต์ รวมกับค่าศักย์ไฟฟ้ารอยต่อสารละลาย (Liquid-junction potentials) ดังแสดงในสมการที่ (1)

$$E_{\text{cell}} = \left(E_{\text{WE}} - E_{\text{RE}} \right) + E_{\text{junction}} \qquad (1)$$

เมื่อ E_{cell} คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้า

E_{WE} คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงาน

E_{RE} คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

E_{junction} คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าลิควิดจังก์ชัน (ศักย์ไฟฟ้ารอยต่อของสารละลาย)

เนื่องจากสารตัวอย่างสามารถเกิดปฏิกิริยาขึ้นได้เองที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) หรือขั้วไฟฟ้าชี้บอก (indicator electrode) ดังนั้นศักย์ของขั้วไฟฟ้าทำงานจะสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างตามสมการเนินสต์ ดังแสดงในสมการที่ (2)

$$\mathrm{M}^{n+} + \mathrm{e}^{-} \rightleftharpoons \mathrm{M}_{(s)}$$

จะได้ $$E_{\text{WE}} = E^{0} + \frac{RT}{nF} \ln[\mathrm{M}^{n+}] \qquad (2)$$

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

$$E_{WE} = E^0 + 2.303\left(\frac{RT}{nF}\right)\log\left[M^{n+}\right] \quad (3)$$

ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส $E_{WE} = E^0 + \frac{0.0592}{n}\log[M^{n+}]$ (4)

จากสมการ (2) จะได้ว่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เป็นสัดส่วนโดยตรงกับ log ความเข้มข้นของไอออน อย่างไรก็ตามในการวิเคราะห์แคตไอออนหรือแอนไอออน สมการนี้อาจตอบสนองได้ทั้งแคตไอออนและแอนไอออน ดังนั้นจึงสามารถเขียนสมการเนินสต์ได้ดังสมการ (4) และ (5)

$$X^{n-} \rightleftharpoons X + ne^-$$

ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส $E_{WE} = E^0 - \frac{0.0592}{n}\log[X^{n-}]$ (5)

$$E_{WE} = E^0 \pm \left(\frac{0.059}{n}\right)\log a_i \quad (6)$$

เมื่อ E_{WE} คือ ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงาน

E^0 คือ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน

R คือ ค่าคงที่ของแก๊สมีค่าเท่ากับ 8.314 J. K^{-1} mol^{-1}

T คือ อุณหภูมิเคลวิน (Kelvin)

F คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ 96487 C mol^{-1}

n คือ จำนวนอิเล็กตรอน

a คือ แอกทิวิตีของไอออน

เนื่องจากค่าศักย์ที่วัดได้ในโพเทนชิโอเมทรีเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ หลักการสำคัญของโพเทนชิโอเมทรีในการที่จะวิเคราะห์หาปริมาณสารตัวอย่างได้ จึงเป็นการหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานจากค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้ โดยให้ค่าศักย์ไฟฟ้าอ้างอิง (E_{ref}) และค่าศักย์ไฟฟ้ารอยต่อสารละลาย (E_j) มีค่าคงที่ หรือมีการเปลี่ยนแปลงน้อยที่สุดที่เป็นไปได้

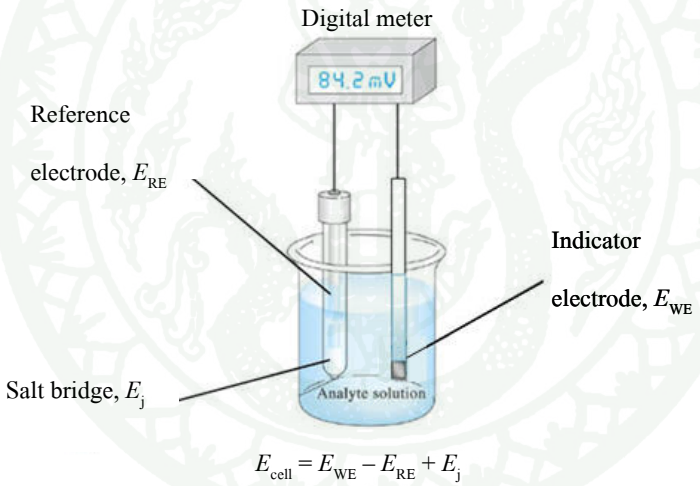
ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

อุปกรณ์ในการวิเคราะห์ด้วยวิธีโพเทนชิโอเมทรี ประกอบไปด้วย

1. เซลล์เคมีไฟฟ้าซึ่ง ประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วไฟฟ้าทำงาน จุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์

2. อุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดค่าความต่างศักย์ของเซลล์ ซึ่งเรียกว่า โวลต์มิเตอร์ หรือ เครื่องไอออนมิเตอร์

ในการวัดศักย์ไฟฟ้าจะมีการต่อขั้วไฟฟ้าทำงาน และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเข้ากับเครื่องไอออนมิเตอร์ แล้วจุ่มสารละลายที่ต้องการวัด ในการทดลองนี้ใช้ไอออนมิเตอร์ รุ่น model 420A ยี่ห้อ ORION แผนภาพเซลล์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมทรี ดังแสดงในภาพที่ 6



ภาพที่ 6 อุปกรณ์ในการวิเคราะห์ด้วยวิธีโพเทนชิโอเมทรี

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง มีหลักการว่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ชนิดนี้จะเป็นค่าที่ทราบแน่นอน และมีค่าคงที่แม้อยู่ในวงจรที่มีกระแสไหลผ่านเล็กน้อยไม่เปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของสารใดๆไม่ขึ้นกับองค์ประกอบของสารละลายที่ทำการวิเคราะห์ มีความทนทาน และง่ายต่อการใช้งาน สำหรับการวัดแบบโพเทนชิโอเมทรี ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมักจะเขียนไว้ด้านซ้ายในแผนภาพเซลล์ไฟฟ้าเคมี (line diagram) เช่น reference electrode/salt bridge/analyte solution/working electrode

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

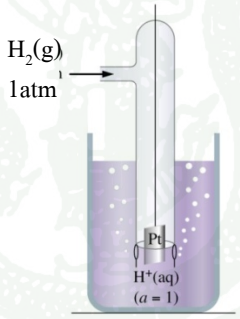
สมบัติของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

1. ทราบค่าศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอน
2. ค่าศักย์ไฟฟ้ามีค่าคงที่ แม้อยู่ในวงจรที่มีกระแสไหลผ่านเล็กน้อย
3. ค่าศักย์ไฟฟ้าไม่ขึ้นกับองค์ประกอบของสารละลายที่ทำการวิเคราะห์
4. มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง
5. มีความทนทานและง่ายต่อการใช้งาน

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมีหลายชนิด ได้แก่

1. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน (The standard hydrogen reference electrode; SHE)

ครึ่งปฏิกิริยาของครึ่งเซลล์ไฮโดรเจนเขียนได้ดังนี้ $2H^{+}_{(aq)}(a=1)+2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)}\ (p=1\,atm)$



$$Pt, H_2\ (p = 1.00 atm) \mid ([H_3O^{+}] = 1.00\ M) \parallel$$

ภาพที่ 7 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน

ณ ที่ความดัน 1.00 atm ของก๊าซไฮโดรเจน และในสารละลายที่โปรตอนมีแอกติวิตีเท่ากับ 1.00 ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าแพลทินัม ณ สภาวะนี้ ที่อุณหภูมิใดๆจะมีค่าเท่ากับ 0.000 โวลต์ ในทางปฏิบัติครึ่งเซลล์ไฮโดรเจนไม่มีการนำมาใช้อย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีความไม่สะดวกหลายประการในการใช้งานและเก็บรักษา

ข้อดีของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน

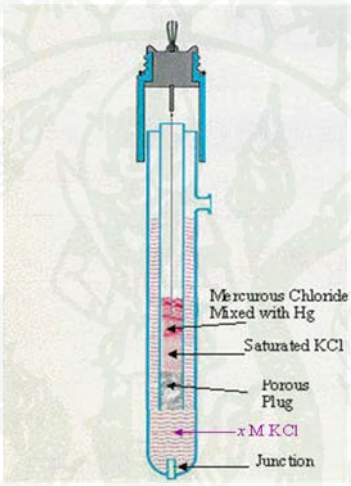
1. ใช้เป็นครึ่งเซลล์มาตรฐานสากลที่ให้ค่าศักย์ไฟฟ้า 0 โวลต์ ($E^0 \equiv 0$ V)
2. ค่าศักย์ไฟฟ้ามีความคงตัวสูง

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

การใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน มีความไม่สะดวกเนื่องจาก แพลทินัมแบลค (Pt black) ที่ใช้ฉาบผิวแท่งแพลทินัม มีความเป็นพิษเมื่อสัมผัสกับสารประกอบอินทรีย์บางชนิด เช่นซัลไฟด์ และไซยาไนด์เป็นต้น

2. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมล (Calomel reference electrodes)

ครึ่งปฏิกิริยาของครึ่งเซลล์คาโลเมลเขียนได้ดังนี้ $Hg_2Cl_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg_{(l)} + 2Cl^-_{(aq)}$



$Hg \mid Hg_2Cl_2\ (sat.^{\underline{d}}), KCl(\ x\ M) \mid\mid$

ภาพที่ 8 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมล

ครึ่งเซลล์คาโลเมลประกอบด้วยหลอดแก้วสองชั้น หลอดแก้วชั้นในบรรจุแท่งโลหะที่จุ่มอยู่ในสารผสมลักษณะแป้งเปียกของโลหะปรอทกับสารละลายอิ่มตัวเมอรคิวรี (II) คลอไรด์ ซึ่งสารผสมนี้จะสัมผัสกับสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ (x M) ในหลอดแก้วชั้นนอกผ่านรูเล็กๆ หรือรูพรุน (porous plug) ที่อยู่ส่วนก้นของหลอดแก้วชั้นใน ส่วนก้นของหลอดแก้วชั้นนอกมีวัสดุพรุน ซึ่งทำหน้าที่เป็นสะพานเกลือ ป้องกันการผสมของสารละลายในหลอดแก้ว กับสารละลายด้านนอกหลอดแก้วในขณะใช้งาน

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมล สามารถแบ่งย่อยได้หลายชนิดตามความเข้มข้นของ KCl ที่บรรจุอยู่ในหลอดแก้วชั้นนอก โดยชนิดที่นิยมใช้กันมากที่สุด คือชนิดที่บรรจุสารละลายอิ่มตัว KCl (ประมาณ 4.6 M) เนื่องจากสารละลายที่ความเข้มข้นนี้สามารถเตรียมขึ้นได้ง่าย

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ข้อดีของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมล

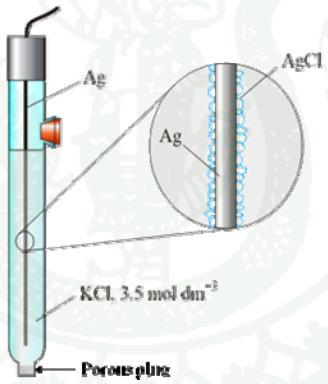
1. นิยมใช้เป็นขั้วอ้างอิงของการวัดแบบโพเทนชิโอเมทรี

ข้อเสียของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมล

1. Hg เป็นสารที่มีพิษสูง
2. อุณหภูมิมีผลอย่างมากต่อค่าการละลายของ KCl ดังนั้นจึงจำเป็นต้องระบุอุณหภูมิขณะใช้เสมอ

3. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์ / ซิลเวอร์คลอไรด์ (Silver/silver chloride reference electrodes) ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ใช้ในงานวิจัยนี้

ครึ่งปฏิกิริยาของครึ่งเซลล์ซิลเวอร์ / ซิลเวอร์คลอไรด์ เขียนได้ดังนี้ $AgCl_{2(s)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^-_{(aq)}$



$Ag \mid AgCl\,(sat'd), KCl(\ x\ M) \parallel$

ภาพที่ 9 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์ / ซิลเวอร์คลอไรด์

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดนี้ภายในบรรจุแท่งโลหะเงินที่เคลือบด้วย AgCl(s) จุ่มอยู่ในสารละลาย KCl ที่มี AgCl ละลายอยู่จนอิ่มตัว ที่ก้นหลอดมีวัสดุรูพรุนอุดอยู่ เพื่อป้องกันไม่ให้สารละลายที่อยู่ภายในไหลออกได้

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์ / ซิลเวอร์คลอไรด์ มีการใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมเคมี เพราะมีข้อดีคือ ง่ายต่อการใช้งาน และมีความทนทาน

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ปัจจัยที่มีผลต่อขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

1. อุณหภูมิ

อุณหภูมิมีผลต่อศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากการละลายของเกลือในขั้วไฟฟ้าอ้างอิงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ แต่ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์จะค่อนข้างคงที่เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป

2. สิ่งเจือปนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ภายในขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

สารละลายของไอออนที่ทำการวิเคราะห์ อาจจะมีสารที่สามารถซึมผ่านเข้าไปในสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ภายในขั้วไฟฟ้าอ้างอิงได้ สำหรับซัลไฟด์ โบรไมด์ จะมีผลต่อขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ การใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่มีรอยต่อ จะช่วยลดปัญหานี้ได้

3. สิ่งเจือปนในสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ภายในขั้วไฟฟ้าอ้างอิงสามารถซึมผ่านออกมาสู่สารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ได้เช่นกัน ซึ่งมีผลทำให้ความต้านทานของสารละลายที่ต้องการจะวิเคราะห์เพิ่มขึ้น และศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จะเปลี่ยนไป

ขั้วไฟฟ้าทำงาน

ขั้วไฟฟ้าทำงาน มีหลักการคือขั้วไฟฟ้าชนิดนี้เมื่อนำมาวิเคราะห์สารละลายตัวอย่างของไอออน ค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ชนิดนี้จะแปรผันไปตามความเข้มข้นของไอออน (analyte concentration) ที่เปลี่ยนแปลงไป สมบัติของขั้วไฟฟ้าทำงาน คือมีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่วิเคราะห์ และให้ค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ เมื่อทำการวัดสารละลายชนิดเดียวกัน ในสภาวะเดียวกัน ที่ความเข้มข้นเดียวกัน ขั้วไฟฟ้าทำงานแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิดหลัก คือ

1. ขั้วไฟฟ้าทำงานที่เป็นโลหะ (Metallic working electrodes)

1.1 ขั้วไฟฟ้าชนิดที่หนึ่ง (electrodes of the first kind)

ขั้วไฟฟ้าที่สามารถให้อิเล็กตรอนถ่ายเทได้ระหว่างแท่งโลหะกับไอออนของโลหะนั้น ในสารละลาย โดยค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ขั้วของโลหะจะมีค่ามากน้อยเพียงไร ขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของไอออนหรือสารที่เกี่ยวข้องในสารละลาย ขั้วไฟฟ้าอันดับที่หนึ่งไม่เป็นที่นิยมสำหรับการวิเคราะห์แบบโพเทนชิโอเมทรี เนื่องมาจากสาเหตุต่อไปนี้

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

1.1.1 มีความจำเพาะต่อสารที่ต้องการวิเคราะห์ต่ำ ตัวอย่างเช่น ไม่สามารถใช้ขั้วโลหะทองแดง ในการตรวจวัดปริมาณทองแดงในสารละลายที่มีไอออนของเงินเจือปนอยู่ได้ เนื่องจากขั้วโลหะนี้ตอบสนองต่อทั้งไอออนของทองแดงและเงินในเวลาเดียวกัน

1.1.2 แท่งโลหะส่วนใหญ่ละลายในสารละลายที่มีสภาวะเป็นกรด

1.1.3 ผิวโลหะหลายชนิดถูกออกซิไดส์ได้ง่าย ดังนั้นในการใช้งานจึงจำเป็นต้องกำจัดออกซิเจนออกจากสารละลายให้ได้มากที่สุด

1.1.4 โลหะเนื้อแข็ง (hard metal) เช่น Fe, Co, Cr และ Ni ให้ค่าศักย์ไฟฟ้าไม่คงที่

ข้อดีของขั้วไฟฟ้าทำงานที่เป็นโลหะชนิดที่หนึ่ง คือเตรียมง่าย และทำงานได้ดีในตัวทำละลายที่เหมาะสม

1.2 ขั้วไฟฟ้าชนิดที่สอง (electrodes of the second kind)

เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานสำหรับแอนไอออน โดยเฉพาะแอนไอออนที่สามารถเกิดตะกอนกับไอออนของขั้วโลหะหรือเกิดไอออนเชิงซ้อนที่เสถียรกับไอออนของขั้วโลหะ

1.3 ขั้วไฟฟ้าเฉื่อย (inert electrode)

ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้จะไม่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมี แต่จะทำหน้าที่เป็นสะพานที่ให้อิเล็กตรอนวิ่งเข้าออกผ่านขั้วเท่านั้น ขั้วไฟฟ้านี้ใช้สำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผันกลับได้ ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่แท่งโลหะซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลายมีความสัมพันธ์กับอัตราส่วนโดยโมลของสารทั้งสองรูป ตัวอย่างของขั้วไฟฟ้าเฉื่อยได้แก่ แพลทินัม (Pt) ทองคำ (Au) แพลเลเดียม (Pd) และคาร์บอน (อโลหะ) เป็นต้น

2. ขั้วไฟฟ้าทำงานแบบเยื่อหรือเมมเบรน (Membrane working electrode)

จัดเป็นขั้วไฟฟ้าทำงานเฉพาะไอออน (Ion-Selective Electrode, ISE) ประเภทหนึ่งที่ประกอบด้วยเยื่อชนิดต่างๆ ทำหน้าที่ตอบสนองต่อค่าความเข้มข้นของไอออน หรือสารประกอบชนิดหนึ่งๆ ดังนั้นค่าสัญญาณไฟฟ้าที่วัดโดยขั้วชนิดนี้ จึงมีความสัมพันธ์จำเพาะกับค่าความเข้มข้นของไอออน หรือสารประกอบชนิดนั้นๆ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ขั้วไฟฟ้าแบบนี้มีเยื่อกั้นอยู่ระหว่างสารละลายอ้างอิงที่บรรจุอยู่ภายในขั้วไฟฟ้า (internal reference solution) กับสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ (analyte solution) สารละลายอ้างอิงภายในขั้วไฟฟ้าจะมีไอออน หรือสารที่ต้องการวิเคราะห์ละลายอยู่ในระดับความเข้มข้นคงที่ ส่วนสารละลายที่อยู่ภายนอกขั้วไฟฟ้าไอออนหรือสารที่ต้องการวิเคราะห์ ทำให้เกิดความต่างศักย์ขึ้นบนผิวของเยื่อทั้งสองด้าน

สมบัติของเยื่อที่สามารถนำมาเป็นองค์ประกอบของขั้วไฟฟ้า คือมีความจำเพาะเจาะจงกับไอออน หรือสารที่ต้องการวิเคราะห์ สามารถเป็นสื่อนำไฟฟ้าได้ มีค่าการละลายต่ำ จึงไม่ถูกทำลายหรือทำปฏิกิริยากับสารละลายที่สัมผัส วัสดุเหล่านี้ ได้แก่ แก้ว โพลีเมอร์ สารประกอบอินทรีย์บางชนิดและผลึกของเกลือไอออนิกบางชนิด

ขั้วไฟฟ้าทำงานชนิดเยื่อหรือเมมเบรน มีหลายชนิดสามารถแบ่งตามลักษณะของเยื่อหรือเมมเบรน ได้ดังนี้

2.1 ขั้วไฟฟ้าชี้บอกเยื่อแก้ว (Glass indicator electrode)

2.1.1 ขั้วไฟฟ้าแก้วสำหรับวัดค่า pH ของสารละลาย (glass pH electrode)

ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้มีแผ่นเยื่อบางของแก้ว (glass memebrane) ที่มีองค์ประกอบเฉพาะเป็นส่วนประกอบที่สำคัญ ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างเมมเบรนนี้จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ H^+ ที่อยู่ในสารละลายที่ถูกกั้นโดยแผ่นเมมเบรนแก้ว

ได้มีการค้นคว้าเกี่ยวกับองค์ประกอบของแก้ว เพื่อที่จะได้สมบัติของแผ่นเมมเบรนที่ดี มีความไวต่อโปรตอนและแคตไอออนอื่นๆ พบว่าแก้วที่มีความไว และความจำเพาะต่อโปรตอน คือ แก้วชนิดคอร์นิง 015 (Corning 015) ซึ่งประกอบด้วย Na_2O 22% CaO 6% และ SiO_2 72% แก้วชนิดนี้มีการนำมาใช้สำหรับทำเมมเบรนที่ใช้ได้ดีกับโปรตอนในสารละลายที่มี pH สูงถึง 9 แต่ถ้า pH สูงกว่านี้ แผ่นเมมเบรนนี้จะไวต่อ Na^+ และแคตไอออนที่มีประจุ +1 ด้วย โครงสร้างของเมมเบรนแก้ว มีลักษณะเป็นเครือข่ายสามมิติ ที่ประกอบด้วยซิลิกอนเกิดพันธะกับออกซิเจน โพรงพื้นที่ว่างภายในเครือข่ายนี้บรรจุด้วยแคตไอออนเพื่อดุลประจุลบที่เกิดจากเครือข่ายซิลิกอน-ออกซิเจน โดยแคตไอออนที่มีประจุ +1 เช่น Na^+ Li^+สามารถเคลื่อนเข้าและออกจากโพรงได้ ซึ่งทำให้เกิดการ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ไหลของกระแสไฟฟ้า ส่วนแคตไอออนที่มีประจุ +2 และ +3 จะถูกยึดไว้แน่นภายในเนื้อแก้ว จึงไม่เกิดการเคลื่อนที่ หรือแทนที่โดย H^+ ของสารละลาย

2.1.2 ขั้วไฟฟ้าแก้วสำหรับหาความเข้มข้นของแคตไอออนชนิดอื่นๆ

จากการศึกษาพบว่าการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของแก้วให้อยู่ในเกณฑ์ที่เหมาะสม สามารถใช้เป็นเมมเบรนที่มีสมบัติที่ดีในการหาความเข้มข้นของแคตไอออนอื่นที่มีประจุ +1 โดยวิธีโพเทนชิโอมิทรีได้ แคตไอออนที่ใช้วัดด้วยเมมเบรนแก้ว ได้แก่ Na^+ K^+ NH_4^+ Rb^+ Cs^+ Li^+ และ Ag^+

2.2 ขั้วไฟฟ้าเมมเบรนของเหลว (Liquid-membrane electrode)

ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้พัฒนาขึ้นสำหรับการวิเคราะห์หาแคตไอออน และแอนไอออน

ส่วนประกอบหลักของขั้วไฟฟ้าเมมเบรนของเหลว ได้แก่ เมมเบรนของเหลวที่มีความไวจำเพาะต่อไอออนหนึ่งๆ สารละลายภายใน ซึ่งประกอบด้วยไอออนที่จำเพาะต่อเมมเบรน ที่ความเข้มข้นคงที่ และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงภายใน (internal reference electrode)

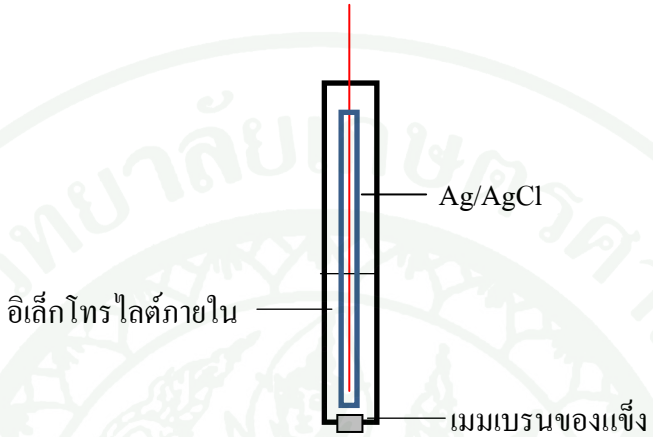
เมมเบรนของเหลวประกอบด้วย เมมเบรนที่มีรูพรุน และสารอินทรีย์ที่ไม่ระเหย (nonvolatile) ไม่รวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำ มีสมบัติแลกเปลี่ยนไอออนได้ ซึ่งจะทำปฏิกิริยาแลกที่กับไอออนบางชนิดเท่านั้น สารอินทรีย์นี้จะแทรกอยู่ในเมมเบรน พลาสติกที่เป็นรูพรุน (porous plastic membrane) เมมเบรนของเหลวนี้มีสมบัติที่ไม่รวมตัวกับน้ำ (hydrophobic) และจะทำหน้าที่เช่นเดียวกับเมมเบรนแก้ว คือกั้นระหว่างสารละลายภายในขั้วไฟฟ้า และสารละลายที่ทำการวิเคราะห์ จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนบริเวณเมมเบรน ทำให้เกิดความต่างศักย์ขึ้นระหว่างผิวเมมเบรนทั้งสองด้าน

2.3 ขั้วไฟฟ้าเมมเบรนของแข็ง (Solid-state membrane electrode)

เมมเบรนชนิดนี้พัฒนาขึ้นเพื่อตรวจวัดแอนไอออนในลักษณะจำเพาะเลือก ประกอบด้วยผลึกของสารในสถานะของแข็ง ที่ภายในโครงร่างสามมิติของผลึกสารนี้จะยอมให้ไอออนหนึ่ง (บวกหรือลบ) สามารถเคลื่อนที่ได้ ส่วนประกอบหลักของขั้วไฟฟ้าเมมเบรนของแข็ง

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เหมือนกับขั้วไฟฟ้าเมมเบรนทั่วไป คือ มีขั้วไฟฟ้าอ้างอิงภายใน Ag/AgCl จุ่มอยู่ในสารละลายที่มีส่วนผสมของ Cl^- และ ไอออนของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ตัวอย่างลักษณะขั้วไฟฟ้าเมมเบรนของแข็งแสดงในภาพที่ 10



ภาพที่ 10 ตัวอย่างลักษณะขั้วไฟฟ้าเมมเบรนชนิดของแข็ง

เมมเบรนผลึกของแข็ง สามารถแบ่งตามประเภทของผลึกได้เป็นสองประเภท คือ เมมเบรน ของผลึกเนื้อเดียว (homogeneous membrane) และเมมเบรนของผลึกที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous membrane)

2.3.1 เมมเบรนของผลึกเนื้อเดียว

แผ่นเมมเบรนแบบนี้เตรียมได้จากผลึกเดี่ยว (single crystal) หรือผลึกของสารประกอบเนื้อเดียว เช่น Ag_2S AgI และ Ag_2S ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าชนิดเมมเบรนของแข็งเนื้อเดียว ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าวัดฟลูออไรด์ สารละลายภายในจะมีส่วนผสมของ $NaCl_{(aq)}$ และ $KF_{(aq)}$ โดยมีแผ่นผลึกของ LaF_3 ทำหน้า ที่เป็นเมมเบรนกั้นระหว่างสารละลายภายในและภายนอกขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าฟลูออไรด์ มีส่วน ประกอบที่สำคัญคือ เมมเบรนที่ทำจากผลึกของแลนทานัมฟลูออไรด์ (La_3F) ซึ่งจะมีความ จำเพาะต่อ F^- โดยที่ F^- จะเคลื่อนที่จากช่องว่าง (vacancy) หนึ่งไปสู่ช่องว่างอีกช่องหนึ่งภายในโครง สร้างผลึก ขณะที่ F^- เคลื่อนที่ไปจะทำให้เกิดช่อง (hole) ซึ่งจะทำให้ F^- อื่นเคลื่อนที่เข้าไปแทนที่ การเกิดเช่นนี้เป็นผลทำให้ผลึกนำไฟฟ้าได้

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ความจำเพาะเลือกต่อการตอบสนองต่อไอออนของขั้วไฟฟ้าเมมเบรนของแข็งดีกว่าขั้ว ไฟฟ้าเมมเบรนชนิดอื่นๆ เพราะช่องว่างในเนื้อผลึกมีความจำเพาะเลือกค่อนข้างสูง ดังตัวอย่างของขั้วไฟฟ้าฟลูออไรด์ โครงสร้างของโพรงภายในผลึก LaF_3 และการยึดจับระหว่างโมเลกุลมีความ จำเพาะต่อ F^- มากกว่าต่อไอออนชนิดอื่นๆ โดยเฉพาะในช่วง pH 3-8 ตัวอย่างของขั้วไฟฟ้าเมมเบรนของแข็งผลึกเนื้อเดียว แสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ขั้วไฟฟ้าเมมเบรนของแข็งผลึกเนื้อเดียว

ไอออนที่ต้องการวิเคราะห์	องค์ประกอบของแผ่นเยื่อ	ไอออนรบกวน
F^-	LaF_3	OH^-
Cl^-	AgCl	Br^-, I^-, CN^-, NH_3, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}
Br^-	AgBr	I^-, CN^-, NH_3, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}
I^-	AgI	CN^-, S^{2-}
S^{2-}	Ag_2S	Ag^+
Ag^+	Ag_2S	S^{2-}

ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าเมมเบรนของแข็ง ที่เป็นผลึก (polycrystalline) ของเกลือไอออนิกที่ละลายได้น้อย (slightly soluble) เช่น AgCl และAgBr สามารถนำมาอัดให้แน่นเป็นเมมเบรน ซึ่งใช้สำหรับหาความเข้มข้นของ Ag^+ และเฮไลด์ไอออนได้ แต่เมมเบรนทั้งสองชนิดนี้เมื่อถูกแสงสว่างจะเปลี่ยน แปลงไปจึงไม่นิยมใช้เป็น ISE

สำหรับ Ag_2S เป็นผลึกของสารประกอบที่ละลายน้อยเช่นกัน ($K_{sp} \approx 10^{-51}$) มีความคงตัวสูง ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อถูกแสงสว่าง นอกจากนี้ยังมี Ag^+ เป็นไอออนที่เคลื่อนที่ระหว่างช่องว่างในผลึก Ag_2S ทำให้แผ่นเมมเบรนประเภทนี้นำไฟฟ้าได้ และมีความจำเพาะต่อทั้ง Ag^+ และ S^{2-} ในสารละลาย เหมาะกับการนำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าชนิดจำเพาะเลือก โดยขั้วไฟฟ้าซัลไฟด์หรือซิลเวอร์ซัลไฟด์ ที่มีแผ่นเมมเบรนที่ทำจากสารประกอบ Ag_2S เป็นส่วนประกอบหลัก ขั้วไฟฟ้านี้มีความ จำเพาะต่อทั้ง Ag^+ และ S^{2-} แต่ไม่ตอบสนองต่อไอออนอื่นๆ จึงเหมาะแก่การใช้วิเคราะห์ Ag^+ หรือ S^{2-} อย่างใดอย่างหนึ่ง โดยต้องไม่มีอีกไอออนหนึ่งผสมอยู่

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ในเชิงพาณิชย์ เพื่อให้สามารถนำขั้วไฟฟ้านี้ไปตรวจวัดไอออนอื่นๆ นอกเหนือจาก Ag^+และ S^{2-} จึงได้มีการผสมสารประกอบของแข็งนี้มากกว่าหนึ่งชนิด เช่น การผสม Ag_2S กับสารประกอบซิลเวอร์เฮไลด์ (AgX)โดย X^- อาจเป็น Cl^- Br^- I^- หรือ SCN^- ทำให้ขั้วไฟฟ้าที่ได้ครอบคลุมจำเพาะกับไอออนได้มากขึ้น แต่ขณะเดียวกันโอกาสการเกิดการรบกวนจากไอออนเหล่านี้ถ้าปนร่วมในสารละลายตัวอย่างก็มีมากเช่นกัน

หลักทั่วไปของความจำเพาะเลือกต่อไอออนสำหรับขั้วไฟฟ้าลักษณะนี้ คือ ถ้าสารละลายตัวอย่างประกอบด้วยไอออนใดที่เกิดเป็นสารประกอบกับส่วนประกอบของแผ่นเมมเบรนแล้วละลายได้น้อยที่สุดหรือมีค่าคงที่ของการละลาย (K_{sp}) ต่ำสุด จะเป็นไอออนที่ถูกตอบสนองจากขั้วไฟฟ้าก่อนไอออนอื่นๆ เช่น แผ่นเมมเบรน Ag_2S-AgCl ตอบสนองต่อ Br^- และ I^- ได้ดีกว่าต่อ Cl^- เพราะ AgBr และ AgI มีค่า K_{sp} น้อยกว่า AgCl เป็นต้น

การผสม Ag_2S กับสารประกอบโลหะซัลไฟด์อื่นๆ (Ag_2S -MS) เช่น CuS, PbS, CdS ทำให้แผ่นเมมเบรนที่ได้สามารถตอบสนองต่อแคตไอออนได้ ความจำเพาะเลือกต่อไอออนของแผ่นเมมเบรนนี้ก็เช่นเดียวกันกับแผ่นเมมเบรนของ Ag_2S -AgX กล่าวคือแคตไอออนใดที่เมื่อเกิดเป็นสารประกอบแล้วมีค่า K_{sp} ต่ำสุด จะถูกตอบสนองโดยแผ่นเมมเบรนก่อน ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าเมมเบรนของแข็งที่ทำจาก Ag_2S ชนิดต่างๆแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าเมมเบรน ของแข็งที่ทำจาก Ag_2S ชนิดต่างๆ

องค์ประกอบ	ไอออนที่ต้องการวิเคราะห์
Ag_2S	Ag^+, S^{2-}
Ag_2S -AgCl	Cl^-
Ag_2S -AgBr	Br^-
Ag_2S -AgI	I^-, CN^-
Ag_2S -AgSCN	SCN^-
Ag_2S -CdS	Cd^{2+}
Ag_2S -CuS	Cu^{2+}
Ag_2S -PbS	Pb^{2+}

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

2.3.2. เมมเบรนของผลึกที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน

แผ่นเมมเบรนนี้เตรียมได้จากการผสมผลึกของสารที่มีความจำเพาะเลือก กับวัสดุเฉื่อยประเภทโพลิเมอร์ ยาง หรือซิลิโคน แล้วทำการเคลือบสารผสมนี้ลงบนแผ่นแกรไฟต์ที่ไม่ละลายน้ำ หรือแผ่นเรซินที่นำไฟฟ้าได้

การผสมผลึกหรือสารประกอบของแข็งกับโพลิเมอร์ ยางซิลิโคนหรือเมทริกซ์เฉื่อยต่างๆ แล้วจึงอัดและแผ่เป็นแผ่นเมมเบรน จะได้แผ่นเมมเบรนที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งมีข้อดีกว่าแผ่นเมมเบรนเนื้อเดียวกัน ตรงที่แผ่นเมมเบรนจะมีความแข็งแรงมากขึ้นไม่แตกหักง่าย ตัวอย่างของขั้วไฟฟ้าเมมเบรนของแข็งที่ทำจากผลึกที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน แสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าเมมเบรนของแข็งที่ทำจากผลึกที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน

ไอออนที่ต้องการวิเคราะห์	องค์ประกอบของแผ่นเยื่อ	ไอออนรบกวน
F^-	LaF_3 ในยางซิลิโคน	OH^-
Cl^-	AgCl ในยางซิลิโคน	Br^-, I^-, SCN^-, NH_3, S^{2-}
S^{2-}	Ag_2S ในยางซิลิโคน	ไม่มี
Cu^{2+}	Cu_2S- Ag_2S ในโพลิเมอร์แบบเทอร์โมพลาสติก	Cu^+

2.4 ขั้วไฟฟ้าแก๊สเซนซิ่ง (Gas-sensing probe)

ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ประกอบด้วย

1. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
2. ขั้วไฟฟ้าชี้บอกจำเพาะเลือก จุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งบรรจุอยู่ในหลอดรูปทรงกระบอก
3. แผ่นเยื่อบางๆที่ปลายหลอดรูปทรงกระบอกสามารถถอดเปลี่ยนได้ แผ่นเยื่อบางนี้จะกั้นระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์ภายใน และสารละลายที่ทำการวิเคราะห์ภายนอก โดยแผ่นเยื่อบางที่ยอมให้ก๊าซซึมผ่านได้ (gas-permeable)

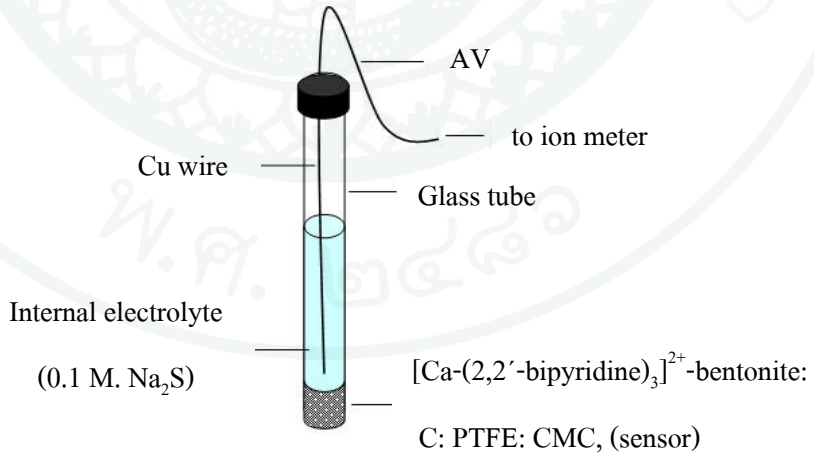
ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

แผ่นเยื่อที่ยอมให้แก๊สผ่าน (gas-permeable membrane) ที่ปิดอยู่บริเวณปลายของขั้วไฟฟ้านี้ทำจากโพลิเมอร์ที่ไม่เปียกน้ำ (hydrophobic polymer) ซึ่งสารละลายไม่สามารถผ่านเข้าออกได้ แต่ยอมให้ก๊าซผ่านเข้าออกได้ โดยไม่มีปฏิกิริยา หรือการตอบสนองใดๆที่แผ่นเยื่อนี้

เมื่อโมเลกุลของก๊าซเคลื่อนที่ผ่านแผ่นเยื่อเข้ามาสัมผัสสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะตอบสนองกับขั้วไฟฟ้าชี้บอกจำเพาะเลือก ที่บรรจุอยู่ภายใน ส่งผลให้เกิดความต่างศักย์ขึ้น ซึ่งความต่างศักย์นี้สัมพันธ์กับปริมาณก๊าซในสารละลายตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้าชี้บอกจำเพาะเลือกนี้ อาจเป็นขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว ขั้วไฟฟ้าเมมเบรนของเหลว หรือขั้วไฟฟ้าเมมเบรนของแข็งชนิดใดชนิดหนึ่งก็ได้

ขั้วไฟฟ้าแก๊สเซนซิ่ง นิยมใช้ในการตรวจวัดก๊าซหลายชนิด เช่น CO_2, H_2S, SO_2, HCN, Cl_2 ที่ละลายอยู่ในน้ำ

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงานชนิดเมมเบรนชนิดของแข็ง ซึ่งเตรียมได้จากสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ผสมกับแกรไฟต์สังเคราะห์เพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้า โดยมีตัวยึด (binder) สองชนิดคือ CMC กับ PTFE เพื่อช่วยทำให้ขั้วไฟฟ้ามีความแข็งแรง ลักษณะของขั้วจะเป็นผลึกผสมอัดแน่นและเลือกใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ภายในที่เหมาะสมดังแสดงในภาพที่ 11



ภาพที่ 11 ส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าเมมเบรนของแข็ง $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สะพานเกลือ (Salt bridge)

สะพานเกลือ ทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้สารละลายที่ทำการวิเคราะห์ ผสมปนกับสารละลายที่บรรจุอยู่ภายในขั้วไฟฟ้าอ้างอิง มีผลทำให้ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากรอยต่อระหว่างสารละลายทั้งสอง (liquid-junction potential) ลดลงเป็นตัวทำให้เกิดการดุลของประจุในสารละลายของครึ่งเซลล์ทั้ง 2

วิธีวิเคราะห์แบบโพเทนชิโอเมทรี

วิธีวิเคราะห์ที่นิยมใช้ทั่วไปในการวัดแบบโพเทนชิโอเมทรีมี 2 วิธีคือ วิธีวัดศักย์ไฟฟ้าโดยตรงจากกราฟมาตรฐาน (direct potentiometry) และวิธีโพเทนชิโอเมทริกไทเทรชัน (potentiometric titration)

1. วิธีวัดศักย์ไฟฟ้าโดยตรงจากกราฟมาตรฐาน (direct potentiometry) แบ่งเป็น 2 วิธี ได้แก่

1.1 วิธีวัดโดยสร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve method)

วิธีนี้ทำการวิเคราะห์โดยการเตรียมสารละลายมาตรฐานของไอออนที่ต้องการจะวิเคราะห์หลายความเข้มข้น แล้วนำสารละลายไปวัดศักย์ไฟฟ้า จากนั้นนำมาพล็อตกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้กับค่า log ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน เรียกว่า เส้นกราฟมาตรฐาน (calibration curve) เมื่อจะวิเคราะห์สารตัวอย่างก็เตรียมสารให้อยู่ในช่วงความเข้มข้นของสาร ละลายมาตรฐานแล้วนำไปวัดค่าศักย์ไฟฟ้า ซึ่งสามารถเทียบหาค่าความเข้มข้นของสารตัวอย่างได้จากเส้นกราฟมาตรฐาน

จากความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่วัดได้ (E_{cell}) กับ log ความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย ถ้า A เป็นแคตไอออนที่มีประจุ +n และ L เป็นค่าคงที่ สามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ดังสมการที่ (7)

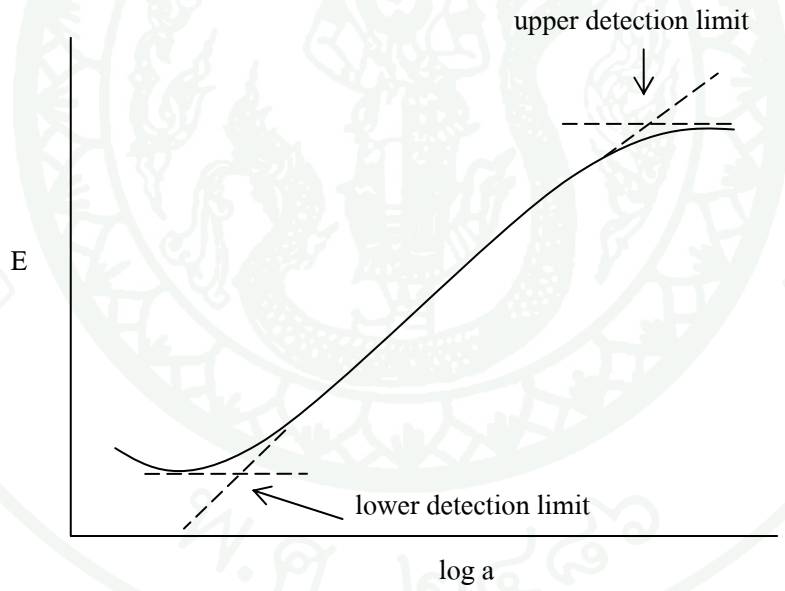
$$E_{cell} = L + \frac{0.0592}{n} \log\left[A^{n+} \right] \qquad (7)$$

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง E_{cell} กับ $\log[A^{n+}]$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $+\frac{0.0592}{n}$ ดังภาพที่ 12 แต่ถ้า B เป็นแอนไอออน โดยให้มีสัญลักษณ์เป็น B^{n-} ความสัมพันธ์ที่ได้เป็นดังสมการ (8)

$$E_{cell} = L - \frac{0.0592}{n} \log\left[B^{n-} \right] \quad (8)$$

เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง E_{cell} กับ $\log[B^{n-}]$ จะได้เส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $-\frac{0.0592}{n}$ ซึ่งจะมีเครื่องหมายตรงกันข้ามกับแคตไอออน



ภาพที่ 12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง E_{cell} กับ log ความเข้มข้น

จากกราฟมาตรฐานดังภาพที่ 12 ช่วงความเข้มข้นที่อยู่ในช่วงกราฟเส้นตรง (linear range) จะใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณไอออนในสารตัวอย่างและจุดที่เบี่ยงเบนจากเส้นตรงในช่วงความเข้มข้นต่ำและสูงคือ จุดที่สามารถตรวจวัดได้ต่ำสุด (lower detection limit) และสูงสุด (upper detection limit) ตามลำดับ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

1.2 วิธีเติมสารมาตรฐาน (standard addition method)

วิธีนี้วิเคราะห์โดยการเติมสารละลายมาตรฐานปริมาณเล็กน้อยที่รู้ความเข้มข้นและปริมาตรที่แน่นอนลงไปในสารละลายตัวอย่างที่จะทำการวิเคราะห์ ในช่วงเส้นตรงของกราฟ การวัดศักย์ ไฟฟ้าของสารละลายตัวอย่างจะวัดทั้งก่อนและหลังการเติมสารละลายมาตรฐาน การหาปริมาณไอออนในสารละลายตัวอย่างโดยวิธีการเติมสารมาตรฐานสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$E_1 = E^0 + S\log C_x \tag{9}$$

$$E_2 = E^0 + S\log\left[\frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s}\right] \tag{10}$$

(9) - (10)

$$E_2 - E_1 = S\log\left[\frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s}\right] - S\log C_x \tag{11}$$

เมื่อ $V_t = V_x + V_s$

$$\Delta E = S\log\left(\left[\frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_t}\right]\right) / C_x \tag{12}$$

$$\text{antilog}\frac{\Delta E}{S} = \left[\frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_t}\right] / C_x \tag{13}$$

เมื่อ E_1 คือ ศักย์ไฟฟ้าของสารตัวอย่างก่อนเติมสารมาตรฐาน

E_2 คือ ศักย์ไฟฟ้าของสารตัวอย่างหลังเติมสารมาตรฐาน

E^0 คือ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน

C_x คือ ความเข้มข้นของสารตัวอย่าง

C_s คือ ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน

V_x คือ ปริมาตรของตัวอย่าง

V_s คือ ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานที่เติม

V_t คือ ปริมาตรรวมของสารละลายทั้งหมด $(V_x + V_s)$

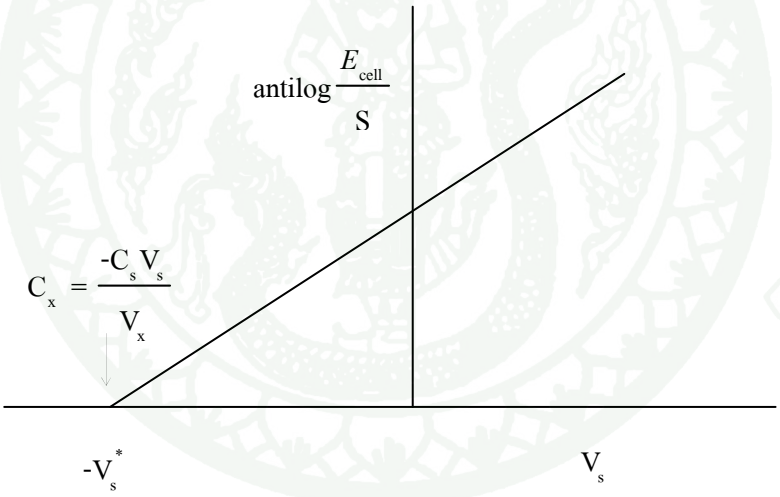
ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ΔE คือ ผลต่างของค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้ เมื่อเติมสารละลายมาตรฐานกับไม่ได้เติมสารละลายมาตรฐาน

S คือ ความชันที่ได้จากสมการเนินสต์ ซึ่งค่าทางทฤษฎีคือ $\frac{0.059}{n}$ โวลต์ เมื่อแทนค่าตัวแปรต่างๆ จะสามารถคำนวณหาค่า C_x ได้

ในกรณีที่เติมสารมาตรฐานหลายครั้งลงในสารละลายตัวอย่างและวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายทุกครั้งหลังเติมสารมาตรฐาน (multiple standard addition)

เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ กับความเข้มข้นที่เติมจะได้สมการเส้นตรงตัดแกน x ด้านลบ ซึ่งสามารถหาค่าความเข้มข้นของ C_x ได้ ดังแสดงในสมการ



ภาพที่ 13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ กับ V_s เมื่อวิเคราะห์ด้วยวิธีเติมสารมาตรฐานหลายค่า

ที่จุดตัดแกน x ค่า $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S} = 0$ เมื่อแทนค่า จะได้

$$\frac{C_x V_x}{V_t} + \frac{C_s V_s}{V_t} = 0 \qquad (14)$$

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

$$C_x V_x = - C_s V_s \quad (15)$$

$$C_x = \frac{-C_s V_s}{V_x} \quad (16)$$

2. วิธีโพเทนชิโอเมทริกไทเทรชัน (potentiometric titration method)

การวิเคราะห์โดยวิธีนี้ จะวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายขณะเกิดปฏิกิริยาโดยการไทเทรต โดยทั่วไปแล้วในเทคนิคนี้ ไทแทรนต์ (titrant) อาจเกิดปฏิกิริยาแบบกรดเบส ตกตะกอน รีดอกซ์หรือเกิดสารเชิงซ้อนกับสารตัวอย่าง จากปริมาตรของไทแทรนต์ที่ใช้สามารถคำนวณกลับแล้วระบุเป็นค่าความเข้มข้นของสารตัวอย่างได้

ขณะที่มีการไทเทรต ขั้วไฟฟ้าจะจุ่มอยู่ในสารละลายที่ถูกไทเทรต เพื่อวัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปเทียบกับปริมาตรของไทแทรนต์ที่เติม เมื่อพล็อตกราฟจะได้ความสัมพันธ์ที่เรียกว่ากราฟการไทเทรต (titration curve)

ประโยชน์ที่สำคัญของโพเทนชิโอเมทริกไทเทรชัน คือการหาจุดยุติของการไทเทรตซึ่งสามารถใช้ได้กับปฏิกิริยาชนิดใดก็ได้ ถ้ามีขั้วไฟฟ้าทำงานที่ตอบสนองต่อแอกทิวิตีของสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาทั้งหมดอย่างน้อยหนึ่งชนิด

หลักการตอบสนองต่อแอนไอออนของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้

ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้สามารถตอบสนองต่อแอนไอออนได้โดยหลักการ เกิดคู่ไอออน (ion pair) คือ แคตไอออนกับแอนไอออน (อย่างน้อย 1 ไอออน) ดึงดูดกันเป็นคู่ด้วยแรงไฟฟ้าสถิตโดยเซ็นเซอร์ ในขั้วไฟฟ้านี้เป็นแคตไอออนประจุ 2+ จึงคาดว่าจะสามารถตอบสนองได้ดีต่อแอนไอออนประจุ 2- นอกจากนี้สามารถอธิบายได้โดย ทฤษฎี Hard-Soft Acid-Base ซึ่งเป็นทฤษฎีที่ทำนายความเสถียรเชิงเปรียบเทียบของสารเชิงซ้อน คือการรวมกันระหว่าง hard acid-hard base และ soft acid-soft base จะได้สารที่เสถียร สารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ ในช่องว่างระหว่างชั้นของ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เบนทอไนต์นี้เป็นสารโมเลกุลใหญ่จึงน่าจะมีสมบัติเป็น soft acid และตอบสนองได้ดีกับไอออนที่มีสมบัติเป็น soft base

ตามทฤษฎี Hard-Soft Acid-Base

Hard คือ อนุภาคที่มีขนาดเล็กและโพลาไรซ์ได้ยาก

Soft คือ อนุภาคที่มีขนาดใหญ่และโพลาไรซ์ได้ง่าย

Acid หมายถึง ไอออนโลหะหรือไอออนบวกต่างๆ

Base หมายถึง ลิแกนด์หรือไอออนลบต่างๆ

Hard Acid ได้แก่ H^+ Li^+ Na^+ K^+ Be^{2+} Mg^{2+} Ca^{2+} Al^{3+} Cr^{3+} Co^{3+} Fe^{3+} Ti^{4+}

Hard Base ได้แก่ NH_3 RNH_2 H_2O OH^- O^{2-} F^- Cl^- NO_3^- ClO^- SO_4^{2-} PO_4^{3-} CH_3COO^-

Soft Acid ได้แก่ Cd^{2+} Hg^{2+} Cu^+ Ag^+ Au^+ Pd^{2+} Pt^{2+}

Soft Base ได้แก่ H^- CN^- CO PR_3 AsR_3 R_2S RS^- S^{2-} RSH SCN^- I^-

เมื่อ R คือ CH_3 CH_3CH_2 C_6H_5 เป็นต้น

สำหรับ H^+ Li^+ Na^+ K^+ Be^{2+} Mg^{2+} Ca^{2+} Al^{3+} Cr^{3+} Co^{3+} Fe^{3+} Ti^{4+} จัดเป็น hard acid เนื่องจากอะตอมมีขนาดเล็ก

ถ้าเลขออกซิเดชันของธาตุโลหะแทรนซิชันสูงขึ้นซึ่งขนาดจะเล็กลง ส่วนใหญ่จะมีอำนาจการโพลาไรซ์ได้ยากขึ้น (มีความเป็น hard acid มากขึ้น)

H^+ เป็นกรดชนิด hard แต่ H^- เป็นเบสชนิด soft

อนุภาคชนิด hard จะเกิดสารเชิงซ้อนที่เสถียรหรือดึงดูดได้ดีกับลิแกนด์ที่มี N หรือ O เป็น donor group เช่น H_2O NH_3 หมู่เอมีน หมู่แอลกอฮอล์ หมู่คีโทน รวมทั้ง F^- และ Cl^-

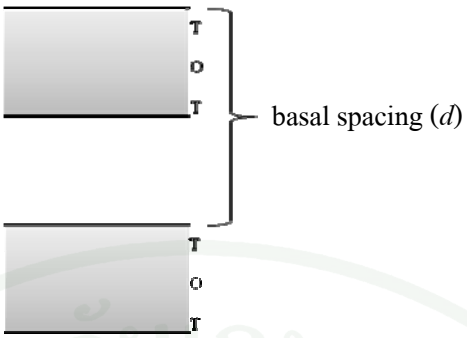
อนุภาคชนิด soft จะเกิดสารเชิงซ้อนที่เสถียรหรือดึงดูดได้ดีกับลิแกนด์ที่มี S CN^- และ SCN^- เป็น donor group

การวิเคราะห์และตรวจคุณลักษณะของเบนทอไนต์

1. เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันแบบผง

การตรวจสอบช่องว่างระหว่างชั้นของแคลเซียม-เบนทอไนต์ ที่มีการขยายหลังจากแทรกสอด 2,2′-ไบพิริดีน ได้เป็น $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ทำโดยใช้เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟ-แฟรกโทมิเตอร์

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 14 แสดงการวัดช่องว่างระหว่างชั้นในเบนทอไนต์

เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ (XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) ซึ่งใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวัฏภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งชนิดของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง และใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้ด้วย ในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิดจะมีขนาดของ unit Cell ไม่เท่ากัน ทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้หาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะทำให้ทราบว่าในตัวอย่างนั้นๆ มีสารประกอบอะไรอยู่บ้าง นอกจากผลการวิเคราะห์ของ XRD จะสามารถหาองค์ประกอบของตัวอย่างได้แล้ว ยังสามารถคำนวณหาปริมาณขององค์ประกอบต่างๆ ที่อยู่ในตัวอย่าง คำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละ Unit cell และค่าความเป็นผลึกของตัวอย่างได้ด้วย

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากผลึกจะเกิดขึ้นได้เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผลึก แล้วเกิดการกระเจิงโดยชนกับอิเล็กตรอนในอะตอมของผลึก รังสีเอกซ์ที่กระเจิงนี้มีความยาวคลื่นไม่เท่าเดิม ซึ่งเรียกว่าการกระเจิงแบบอาพันธ์ (coherent scattering) หรือ การกระเจิงแบบแบรกก์ (Bragg scattering) การเลี้ยวเบนนี้อธิบายได้ 2 แบบ คือ ตามสมการของเลาอี (Laue equation) และตามกฎของแบรกก์ แต่ในที่นี้จะอธิบายตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ซึ่งเหมาะกับผลึกผง เมื่อรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น λ ตกกระทบผลึกจะเกิดการกระเจิงจากชุดระนาบของอะตอม ถ้ามุมตกกระทบ θ มีค่าพอ เหมาะกับระนาบผลึกและ d คือระยะระหว่างระนาบในชุดเดียวกัน สำหรับรังสีเอกซ์ที่กระเจิง จะทำมุม 2θ กับ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

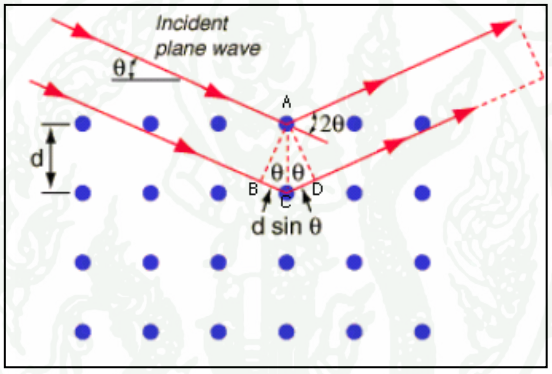
แนวรังสีตกกระทบ ซึ่งรังสีทั้งสองจะมีค่าความแตกต่างของทางเดิน (path difference) และมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบนั่น คือรังสีเอกซ์ทั้งสองจะอยู่ในเฟสเดียวกัน จะได้

$$2d \sin \theta = n \lambda \qquad (17)$$

โดยที่ n คือ เลขจำนวนเต็มมีค่าเท่ากับ ±1 , ±2 , …

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

สมการที่ (17) นี้คือกฎของแบรกก์



ภาพที่ 15 เงื่อนไขการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

2. เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่ปรากฏอยู่ใน [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite เปรียบ เทียบกับแคลซียม-เบนทอไนต์และ 2,2′-ไบพิริดีน ทำโดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์

อินฟราเรดสเปกโทรเมทรี เป็นเทคนิคสำหรับหาโครงสร้างของสารอินทรีย์ เช่น หาหมู่ฟังก์ชัน ต่าง ๆ สำหรับการทำปริมาณวิเคราะห์ นิยมใช้เทียบกับสารมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นนอนแล้ว

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

อินฟราเรดสเปกโทรเมทรีในช่วงกลางให้ข้อมูลที่รวดเร็วและมีประสิทธิภาพในการหาหมู่ฟังค์ชันในโมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์ ย่านความถี่ระหว่าง 4,000-650 cm^{-1} (cm^{-1} เป็นหน่วยของจำนวนคลื่นต่อ 1 cm หรือเรียกว่า เลขคลื่น) หรือความยาวคลื่นระหว่าง 2.5-15 ไมโครเมตร สมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ความยาวคลื่นและเลขคลื่น คือ

$$\text{ความยาวคลื่น } (\mu m) = 10{,}000 / \text{เลขคลื่น } (cm^{-1})$$

อินฟราเรดสเปกตรัม เป็นการพล็อตระหว่างความถี่ (Hz) หรือเลขคลื่น (cm^{-1}) หรือความยาวคลื่น (μm) กับ Transmittance (T) ค่า Transmittance เป็นอัตราส่วนระหว่างความเข้มของรังสีที่ผ่านสารตัวอย่าง (Transmitted radiation, I) และ ความเข้มของรังสีที่ตกกระทบสารตัวอย่าง

สมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีที่ผ่านสารตัวอย่างและความเข้มของรังสีที่ตกกระทบสารตัวอย่าง คือ

$$\text{Transmittance} = I / I_0$$

เมื่อ I = ความเข้มของรังสีที่ผ่านตัวกลาง

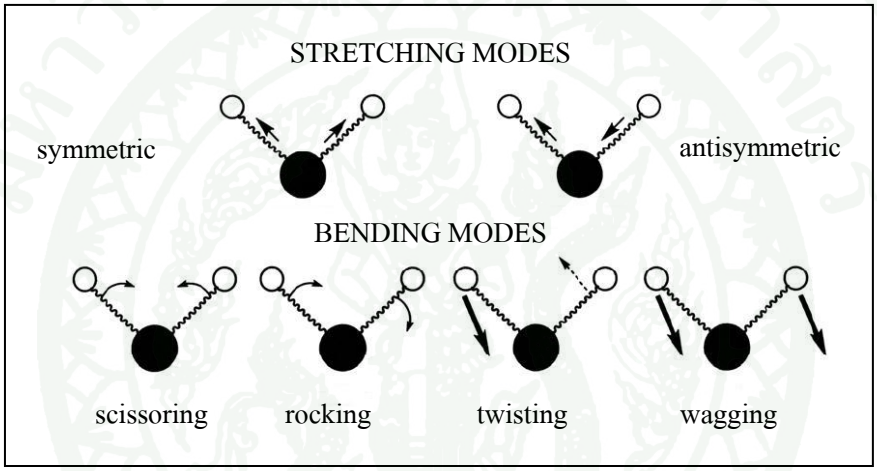
I_0 = ความเข้มของรังสีที่ตกกระทบตัวกลาง

% Transmittance = 100 T

การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดช่วงกลางตรงกับพลังงานในช่วง 2-10 กิโลแคลอรี่ต่อโมล พลังงานของ รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในย่านนี้ก่อให้เกิดการสั่นแบบยืด (stretching) และแบบงอ (bending) ของ พันธะในโมเลกุลของสาร การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเป็นกระบวนการควันไทส์ (quantized) กล่าวคือ การที่สารจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดนั้น ความถี่ของรังสีที่ถูกดูดกลืนจะต้องตรงกับความถี่ของการ สั่นของพันธะเท่านั้น นอกจากนี้ การสั่นของพันธะทุกประเภทในโมเลกุลมิได้ให้พีคใน IR สเปกตรัมเสมอไป การสั่นของพันธะที่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) เท่านั้นที่จะมีพีคปรากฏใน IR สเปคตรัม ตัวอย่างเช่น การสั่นของพันธะ C=C ใน RCH=CHR ไม่มีพีคใน IR สเปคตรัม ส่วนการสั่นของ C=O ในสารประกอบคาร์บอนิลเกิดพีคที่มีความเข้มสูงใน IR สเปกตรัม

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

โดยทั่วไป IR สเปกตรัม เกิดจากการสั่นแบบพื้นฐาน ได้แก่ การยืดหดและ การงอ และยังมีแถบที่มีความเข้มต่ำเกิดที่ความถี่ 2 เท่า 3 เท่า หรือ 4 เท่าของความถี่แบบพื้นฐาน แถบเหล่านี้ เรียกว่า overtone ซึ่งเกิดเมื่อความถี่พื้นฐานมีความเข้มสูง บางครั้งอาจมีแถบเกิดขึ้นที่ความถี่ที่เป็นผลบวกหรือผลต่างของความถี่แบบพื้นฐาน แถบเหล่านี้เรียกว่า combination band ถ้า overtone หรือ combination band เกิดใกล้กับแถบ พื้นฐาน ผลก็คือ ทำให้ความเข้มของแถบพื้นฐานลดลง แต่ไปเพิ่มความเข้มของ overtone และ combination band ปรากฏการณ์นี้ คือเกิด Fermi resonance และพีคทั้งคู่บางครั้งเรียกว่า Fermi doublet

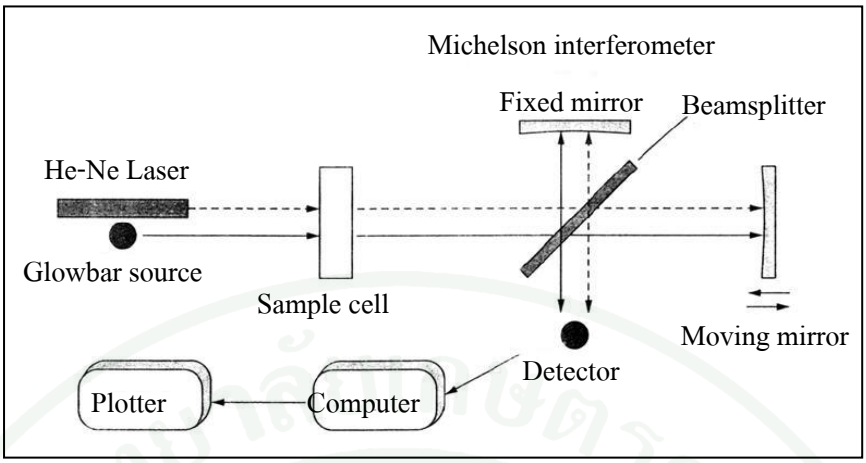


ภาพที่ 16 รูปแบบการสั่นของพันธะ

ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์

อุปกรณ์ที่สำคัญของเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ ประกอบด้วย Michelson interferometer ดังแสดงในภาพที่ 17 รังสี IR จากแหล่งกำเนิด Globar ผ่านสารตัวอย่าง และ ต่อไปยังอุปกรณ์แยกลำรังสี(beam splitter) ซึ่งจะแยกลำรังสีที่ผ่านสารตัวอย่างแล้วกึ่งหนึ่งไป ยังกระจกที่เคลื่อนที่ได้ (moving mirror) และสะท้อนลำรังสีอีกกึ่งหนึ่งไปยังกระจกที่ยึดกับที่ ทั้งลำรังสีที่สะท้อนและที่ผ่านสารตัวอย่างจะถูกสะท้อนกลับไปที่อุปกรณ์แยกลำรังสี

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 17 Michelson interferometer ใน FTIR สเปกโทรมิเตอร์

IR สเปกโทรมิเตอร์แบบเดิมบันทึกทีละเลขคลื่นในแต่ละครั้ง แต่ FTIR สเปกโทรมิเตอร์เก็บข้อมูลเลขคลื่นทั้งหมดในครั้งเดียวและเนื่องจากมีจุดข้อมูลมาก จึงต้องมีคอมพิวเตอร์ เป็นส่วนประกอบสำคัญใน FTIR สเปกโตรมิเตอร์ เพื่อวิเคราะห์ข้อมูล

3. เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุ

การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ C และ N ใน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite เปรียบเทียบกับ 2,2′-ไบพิริดีน ทำโดยใช้เครื่องวิเคราะห์ธาตุ

เครื่องวิเคราะห์ธาตุ เป็นเครื่องมือสำคัญที่ใช้หาปริมาณธาตุต่างๆที่เป็นองค์ประกอบของสารอินทรีย์ เช่น คาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ในเครื่องมือบางรุ่นสามารถใช้วิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ได้ด้วยหลักการทำงานของเครื่องมือในการหาปริมาณธาตุเหล่านี้อาศัยการเผาไหม้อย่างรวดเร็ว (flash combustion) เพื่อเปลี่ยนธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสารอินทรีย์ในตัวอย่างไปเป็นแก๊สที่สัมพันธ์กับธาตุนั้นๆ อย่างมีสัดส่วนที่แน่นอน เช่น ธาตุไนโตรเจนจะเปลี่ยนไปเป็นแก๊สไนโตรเจน (N_2) ธาตุคาร์บอนจะเปลี่ยนไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และธาตุไฮโดรเจนจะเปลี่ยน เป็นไอน้ำ จากนั้นจึงแยกแก๊สผสมออกจากกันเพื่อหาปริมาณแก๊สแต่ละชนิดต่อไป

ระบบเครื่อง CHN analyzer อาจแตกต่างกันไปในแต่ละบริษัทผู้ผลิต แต่มีวิธีการดังนี้

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ในการวิเคราะห์จะชั่งตัวอย่างให้มีน้ำหนักแน่นอนอยู่ในช่วง 2-3 มิลลิกรัม (ไม่เกิน 10 มิลลิกรัม) และห่อด้วยแผ่นดีบุกบาง ๆ (tin foil) เป็นแคปซูลเล็ก ๆ และนำไปใส่ในเครื่องวัดตัวอย่างอย่างอัตโนมัติ จากนั้นแคปซูลของตัวอย่างข้างต้นจะถูกนำไปหย่อนลงในหลอดเผาไหม้ (combustion tube) ที่ทำจากควอตซ์หรือเหล็กกล้าซึ่งต้องทำให้อุณหภูมิสูงถึง 1020 ^{0}C ภายใต้บรรยากาศแก๊สฮีเลียมที่ไหลผ่านตลอดเวลา จากนั้นจึงนำแก๊สออกซิเจนผ่านเข้ามาทำปฏิกิริยากับดีบุกได้ SnO_2 พร้อมกับคายความร้อนออกมา เมื่อทำให้อุณหภูมิสูงถึง 1800 ^{0}C จะทำให้การเผาไหม้สมบูรณ์ขึ้น คาร์บอนจะเปลี่ยนไปเป็น CO_2 และไนโตรเจนเปลี่ยนไปเป็น N_2 และออกไซด์อื่น ๆ ของไนโตรเจน ซึ่งจะให้ผลิตผลเป็นแก๊สผสม N_2, NO_x , H_2O, O_2 และ CO_2 ซึ่งจะถูกพาโดยแก๊สฮีเลียมไหลผ่านหลอดที่มีลวดทองแดงตัดเป็นชิ้นเล็ก ๆ บรรจุอยู่ และมีอุณหภูมิประมาณ 650 ^{0}C จะทำให้ NO_x เปลี่ยนไปเป็น N_2 และเกิด CuO ขึ้น จากนั้นจะผ่านไปยังคอลัมน์ที่บรรจุด้วยไยลวดเงิน (silver wool) ซึ่งใช้จับแก๊สของธาตุซัลเฟอร์และเฮไลด์ต่าง ๆ จากนั้นจึงแยก CO_2 และ N_2 โดยใช้ chromatographic column โดยจะให้ N_2 ถูกพาออกมาก่อน CO_2 ซึ่งจะตรวจวัดได้โดย thermal conductivity detector (TCD) ได้เป็นโครมาโทแกรมออกมา การหาปริมาณจะทำได้โดยเทียบกับการวิเคราะห์สารมาตรฐานที่ทราบปริมาณ C และ N ที่แน่นอน

4. เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การวิเคราะห์รูปลักษณะ (morphology) และเนื้อผิว (texture) ของแคลเซียม-เบนทอไนต์และ [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

หลักการทำงานของเครื่อง SEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอกนิกส์ และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปซึ่งสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM นี้ไม่จำเป็นที่ตัวอย่างจะต้องมีขนาดบางเท่ากับเมื่อดูด้วยเครื่อง TEM เพราะไม่ได้ตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น

ข้อดีของเครื่อง SEM เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่อง TEM คือ ภาพโครงสร้างที่เห็นจากเครื่อง SEM จะเป็นภาพลักษณะ 3 มิติ ในขณะที่ภาพจากเครื่อง TEM จะให้ภาพลักษณะ 2 มิติ อีกทั้งวิธี การใช้งานเครื่อง SEM จะมีความรวดเร็วและใช้งานง่ายกว่าเครื่อง TEM มาก

5. เทคนิคเทอร์มอแกรวิเมทริก

การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อนของตัวอย่าง แคลเซียม-เบนทอไนต์ 2,2′-ไบพิริดีน และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ใช้เครื่องเทอร์มอแกรวิเมทริก มีหลักการวิเคราะห์ดังนี้

TGA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของสารเมื่อได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของสารที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สหรือการระเหยของน้ำ การสลายตัวของสาร (decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometry)ในการวิเคราะห์จะวางตัวอย่างบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศ หรือ ออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด น้ำหนักที่หายไปนั้นอาจจะเกิดจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชันและการประยุกต์เคลย์เพื่อพัฒนาเป็นเซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัดไอออนต่างๆ มีดังนี้

Ogawa *et al.* (1989) ประสบความสำเร็จในการเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชันในช่องว่างระหว่างชั้นของโซเดียม-มอนต์มอริลโลไนต์ (ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนกับ Cu^{2+} และ Ca^{2+} ได้เป็น Cu(II)- และ Ca(II)-montmorillonite) กับ acrylamide methacrylamide และ urea ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง และยืนยันการเกิดสารประกอบอินเทอร์คาเลชันโดยใช้เทคนิค powder XRD DTA และ FT-IR

Ogawa *et al.* (1991) รายงานการเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Co(bpy)_3]^{2+}$ ในช่องว่างระหว่างชั้นของ montmorillonite โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง จากการบด Co(II)-montmorillonite รวมกับ 2,2′-bipyridine (bpy) ที่อัตราส่วนโมลของ bpy ต่อ cobalt(II) เป็น 1:1- 6:1 พบว่าที่อัตราส่วน 1:6 ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสีน้ำตาลเหลืองหลังจากบดเพียงไม่กี่นาที ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างผงในสถานะของแข็งดึงดูดความสนใจมาก เพราะความง่ายของการเตรียม และไม่ต้องใช้ตัวทำละลายในการเกิดปฏิกิริยา สามารถนำไปประยุกต์ในการเตรียมระบบ โฮสต์-เกสต์ ประเภทต่างๆ ตัวอย่างเช่น organic host-guest complexes และรายงานว่ากลุ่มสแมกไทต์ของแร่เคลย์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งมอนต์มอริลโลไนต์ สามารถสร้างสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน จากสารอินทรีย์

Rodriguez *et al.* (1997) ศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้า bentonite modified carbon paste เพื่อตรวจวัด 2-nitrophenol โดยวิธี differential pulse voltammetry พบว่า accumulation time มีผลต่อการดูดซับ 2-nitrophenol ของขั้วไฟฟ้า พีเอชที่เหมาะสมของการศึกษาครั้งนี้เท่ากับ 4 ช่วงความเข้มข้นของ 2-nitrophenol ที่ตรวจวัดได้คือ 0.07-10 ppm และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้คือ 0.03 ppm สำหรับการตรวจหา 2-nitrophenol ในตัวอย่างน้ำทะเลโดยวิธี spiked sample พบว่าให้ ร้อยละการกลับคืนที่ดีคือ 103 96 และ 99 เมื่อมี 2-nitrophenol อยู่ในตัวอย่างน้ำทะเลเท่ากับ 0.5 1 และ 5 ppm ตามลำดับ

Khaorapapong *et al.* (2001) ประสบความสำเร็จในการเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชันโดยการแทรกสอดโมเลกุล 4,4′-bipyridine (4BPY) และ 1,2-di(4-pyridine)ethylene (DPE) เข้าใน

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ช่องว่างระหว่างชั้นของโซเดียมเบนทอไนต์ (ที่แลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนโลหะ 3 ชนิด คือ Co^{2+} Ni^{2+} และ Cu^{2+}) ด้วยปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง ที่อุณหภูมิห้อง ถือว่าเป็นการนำเสนอการแทรกสอดของลิแกนด์อินทรีย์ชนิดไบเดนเทตบริดจิงลิแกนด์ และการสร้างสาร ประกอบเชิงซ้อนในช่องว่างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์ ตลอดจนศึกษาการเกิดสาร ประกอบอินเทอร์คาเลชันและสมบัติของผลที่ได้ด้วยเทคนิค XRD IR CHN analysis และ TGA และ DTA พบว่าโลหะทั้งสามชนิดนี้สามารถเกิดเป็นสารประกอบได้ดีกับ 4BPY และ DPE ซึ่งนับเป็นแนวทางใหม่ในการเตรียมเคลย์-โคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์เป็นสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน

Darder *et al.* (2005) ศึกษาการเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชันในช่องว่างระหว่างชั้นของโซเดียมมอนต์มอริลโลไนต์ โดยเตรียมเป็นไคโทซาน-มอนต์มอริลโลไนต์ นาโนคอมโพสิต เพื่อใช้เป็นโพเทนชิโอเมทริกเซ็นเซอร์สำหรับตรวจหาแอนไอออน พบว่าเซนเซอร์ที่เตรียมได้ตอบสนองต่อไนเทรตและฟลูออไรด์ไอออน โดยมีค่าความชัน เท่ากับ -57.4 และ -56.1 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าความชันตามสมการเนินสต์คือ 59.0 ช่วงความเข้มข้นที่สามารถวัดได้คือ10^{-4}-10^{-1} M และความเข้มข้นต่ำสุดที่วัดได้เท่ากับ $9.3x10^{-5}$ M

Abbaspour and Izadyar (2006) รายงานว่าในสิ่งแวดล้อมที่มีปริมาณ Pb^{2+} จำนวนมาก อาจก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตได้ จากสมบัติของเบนทอไนต์ ที่มีการพองตัวสูงเพราะมีความพรุน รวมถึงมีความสามารถในการจับและดูดซับสูง จึงได้เตรียมขั้วไฟฟ้าจากลวดแพลตทินัมที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยเบนทอไนต์ผสมกับผงแกรไฟต์ที่คอมโพสิตในเมมเบรนโพลิไวนิลคลอไรด์ เพื่อใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัด Pb^{2+} ในสิ่งแวดล้อม จากการศึกษาทางเคมีไฟฟ้าพบว่ามีค่าความชัน เท่ากับ 29.42± 0.50 mV/ decade และสอดคล้องกับสมการเนินสต์ ซึ่งช่วงความเข้มข้นที่สามารถวัดได้อยู่ในช่วง 1.0×10^{-7} ถึง 1.0×10^{-3} mol L^{-1} $Pb(NO_3)_2$ และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวัดได้เท่ากับ 5.0×10^{-8} mol L^{-1} $Pb(NO_3)_2$. สามารถตรวจวัดได้ในช่วงพีเอชเท่ากับ 3.0-6.7 เวลาในการตอบสนองของอิเล็กโทรดต่อ Pb^{2+} 10 วินาที และสามารถใช้งานได้นาน 3 เดือน นั่นคืออิเล็กโทรดที่เตรียมได้มีเสถียรภาพสูงและมีอายุการใช้งานนานพอสมควร

Khaorapapong and Ogawa (2007) ประสบความสำเร็จในการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสมบัติเรืองแสงได้ 3 ชนิด คือ Li(I)- Zn(II)- และ Mn(II)-8-hydroxyquinoline ในช่องว่างระหว่างชั้นของโซเดียมมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง ระหว่างโซเดียมมอนต์มอริลโลไนต์ ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนโลหะ (Li^{1+} Zn^{2+} และ Mn^{2+}) ที่อุณหภูมิห้อง สามารถยืนยันการแทรกสอดโมเลกุล 8-hydroxyquinoline (8Hq) เข้าในช่องว่างระหว่างชั้นของ Li(I)-

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Zn(II)- และ Mn(II)-montmorillonites โดยเทคนิค powder XRD FT-IR TGA และ DTA และ chemical analysis และจากการศึกษาสมบัติเชิงแสงของสาร ประกอบอินเทอร์คาเลชัน พบว่าสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน Zn-montmorillonite-8Hq ให้ความเข้มแสงสูงสุดเมื่อเทียบกับสารประกอบอินเทอร์คาเลชันอีก 2 ชนิด

Khaorapapong *et al.* (2008) รายงานว่าประสบความสำเร็จในการเตรียมแคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) ซึ่งมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) ในช่องว่างระหว่างชั้นของ มอนต์มอริลโลไนต์ โดยปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง ระหว่าง Cd(II)-montmorillonite และโซเดียมซัลไฟด์ ที่อุณหภูมิห้อง สามารถวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้นี้ด้วยเทคนิค XRD TG-DTA และ TG-MS และสามารถยืนยันการเกิด CdS ในช่องว่างระหว่างชั้นของ มอนต์มอริลโลไนต์ ด้วยเทคนิค Raman UV-Vis และ photoluminescence spectroscopy

Khaorapapong and Ogawa (2008) ได้ศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน Znq_2 ในช่องว่างระหว่างชั้นของสเมกไทต์ ด้วยปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง โดยการทำปฏิกิริยาระหว่าง Zn(II)-smectites สองชนิดคือ Zn(II)-synthetic saponite และ Zn(II)-montmorillonite กับ 8Hq หรือ 8-hydroxyquinoline ซึ่งเป็นเกสต์ประเภทสารอินทรีย์ ได้เป็น Zn-synthetic saponite-8Hq และ Zn-montmorillonite-8Hq การแทรกสอดโมเลกุล 8Hq เข้าในช่องว่างระหว่างชั้นของ Zn(II)-smectite และการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน Znq_2 ในช่องว่างระหว่างชั้นของ Zn(II)-smectite นั้นมีการยืนยันโดยเทคนิค powder XRD FT-IR TGA และ DTA UV-vis absorption photoluminescence (PL) spectroscopy และ elemental (CHN) analysis พบว่าความเข้มของโฟโตลูมิเนสเซนต์ของ Znq_2 ในแซพโพไนต์สังเคราะห์ สูงกว่าในมอนต์มอริลโลไนต์ เนื่องจากแซพโพไนต์สังเคราะห์ มีสิ่งปนเปื้อนน้อยมาก รวมถึงความแตกต่างของ luminescence band นั้นเกิดจากโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างกัน และการบรรจุโมเลกุลของสารเชิงซ้อนที่ฟอร์มตัวในช่องว่างระหว่างชั้นที่แตกต่างกัน

Rezaei *et al.* (2008) ศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยใช้เบนทอไนต์ที่ปรับแต่งด้วย porphyrin ผสมกับแกรไฟต์ (modified bentonite-porphyrin carbon paste) สำหรับตรวจวัด Mn^{2+} โดยวิธีแอโนดิกสทริปพิงโวลแทมเมทรี ตรวจสอบลักษณะของขั้วไฟฟ้า modified bentonite-porphyrin carbon paste ด้วยเทคนิค TG และ UV-visible จากการศึกษาพบว่า ความเข้มข้นของ Mn^{2+} ที่สามารถวัดได้เท่ากับ $6x10^{-7}$-$5x10^{-4}$ M และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวัดได้คือ $1x10^{-7}$ M สำหรับการศึกษาไอออนรบกวนทำโดยการเติมสารละลายของไอออนนั้นๆลงไปในสารละลายของแมงกานีส เมื่อศึกษาโดยใช้วิธีแอโนดิกสทริปพิงโวลแทมเมทรี พบว่าการเปลี่ยนแปลงของกระแสนั้นเกิดขึ้นได้น้อย

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

และมีเปอร์เซนต์ของไอออนรบกวนน้อยกว่า 1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้า modified bentonite-porphyrin carbon paste มีความจำเพาะเจาะจงต่อแมงกานีสไอออน

Erdem *et al.* (2009) รายงานว่าในสิ่งแวดล้อมที่มีปริมาณ Cu^{2+} จำนวนมากจะก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิต จึงมีการศึกษาการตรึง 2,2´-dipyridyl (DP)ในเบนทอไนต์ (DP-bentonite) เพื่อใช้ดูดซับ Cu^{2+} ในสารละลายน้ำ ในการศึกษามีการเปลี่ยนแปลงค่าพารามิเตอร์ต่างๆ โดยพิจารณา พีเอช เวลาสัมผัส ความเข้มข้นเริ่มต้น Cu^{2+} และอุณหภูมิในการทดลองการดูดซับ ซึ่งสามารถตรวจสอบการตรึง DP ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ โดยเทคนิค XRD FT-IR elemental analysis และ DTG analysis จากการศึกษาการดูดซับโดยใช้แลงเมียร์แอดซอร์บชันไอโซเทอม พบว่า DP-bentonite สามารถดูดซับ Cu^{2+} ได้สูงสุด 54.07 มิลลิกรัมต่อกรัม ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และพีเอชเท่ากับ 5.7 จากพารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์แสดงให้เห็นว่ากระบวนการดูดซับเกิดขึ้นได้เอง เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน และสรุปว่า DP-bentonite สามารถใช้เป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารปนเปื้อนโลหะหนัก

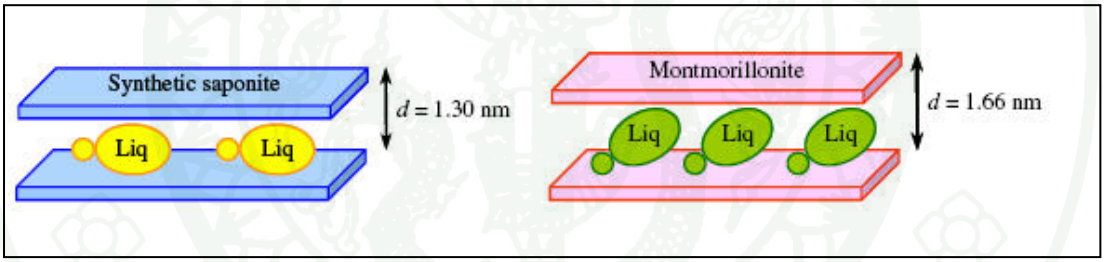
Khaorapapong *et al.* (2009) ศึกษาการเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน MnS และ NiS (ซึ่งเป็นกลุ่มสารที่ใช้เป็น สารเรืองแสงในอุปกรณ์ อิเล็กโทรลูมิเนสเซนซ์ฟิล์มบาง) ในช่องว่างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์ โดยปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง ระหว่างโซเดียมซัลไฟด์ กับ Mn(II)- หรือ Ni(II)-montmorillonite พบว่า Ni(II)-montmorillonite เปลี่ยนจากสีเขียวอ่อนเป็นสีเขียว และมีการรายงานการศึกษาก่อนหน้านี้ว่า Mn(II)-montmorillonite เปลี่ยนจากสีน้ำตาลเป็นสีน้ำตาลเข้ม และสามารถวิเคราะห์สารประกอบอินเทอร์คาเลชันที่เตรียมขึ้นได้โดยใช้เทคนิค powder XRD TEM thermal analysis TG-MS Raman UV-visible และluminescence spectroscopy

Khaorapapong (2010) ประสบความสำเร็จในการแทรกสอดไทโอยูเรีย เข้าในช่องว่างระหว่างชั้นของ Cu(II)-montmorillonite ที่อัตราส่วนจำนวนโมลของ Cu(II) ต่อ ไทโอยูเรีย เป็น 1:6 โดยปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง ที่อุณหภูมิห้อง และพิสูจน์การเกิดสารประกอบอินเทอร์-คาเลชันที่เตรียมขึ้นโดยใช้เทคนิค XRD IR Raman ESR spectroscopy TG-MS ICP-AES CHN และ TG-DTA analysis พบว่า basal spacing ของ Cu(II)-montmorillonite เพิ่มขึ้นจาก 1.24 นาโนเมตรเป็น 1.70 นาโนเมตรเมื่อทำปฏิกิริยากับ ไทโอยูเรีย และพบว่า Cu (II) ในช่องว่างระหว่างชั้นถูกรีดิวส์เป็น copper(I) และเกิดสารเชิงซ้อน copper(I) thiourea ในช่องว่างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็งสามารถเตรียม layered silicate-copper(I) thiourea ได้

Khaorapapong and Ogawa (2010) ประสบความสำเร็จในการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อน mono(8-hydroxyquinoline) lithium(I) (Liq) ในช่องว่างระหว่างชั้นของสเมกไทต์สองชนิด ด้วยปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง โดยทำปฏิกิริยาระหว่าง Li(I)-synthetic saponite และ Li(I)-montmorillonite กับ 8-hydroxyquinoline (8Hq) ที่อุณหภูมิห้อง ได้เป็น Li-synthetic saponite-8Hq และ Li-montmorillonite-8Hq ดังแสดงในภาพที่ 18 การแทรกสอด 8Hq ในช่องว่างระหว่างชั้นของ Li(I)-smectites ตรวจสอบโดย powder-XRD UV-Vis FT-IR CHNS/O analysis TGA และ DTA ICP-AES และ photoluminescence spectroscopy พบว่าสมบัติเชิงแสงของสารเชิงซ้อนที่ได้ขึ้นกับธรรมชาติของสเมกไทต์ เมื่อสังเคราะห์สารเชิงซ้อนโดยใช้แซพโพไนต์สังเคราะห์เป็นโฮสต์จะได้การเรืองแสงที่มีความเข้มสูง



ภาพที่ 18 โครงสร้าง Li-synthetic saponite-8Hq(a) และ Li-montmorillonite-8Hq(b)

Khaorapapong *et al.* (2010) ศึกษาการเตรียมสารกึ่งตัวนำสองชนิดคือแคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) และซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS) ในช่องว่างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์ ด้วยปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง ระหว่าง Zn(II)- หรือ Cd(II)-montmorillonite กับ $Na_2S.xH_2O$ ที่อุณหภูมิห้อง การเกิดสารประกอบอินเทอร์คาเลชันที่เตรียมขึ้นสามารถยืนยันโดยใช้เทคนิค powder XRD TG-DTA และ TG-MS และการเกิดอนุภาคระดับนาโนเมตรของ CdS และ ZnS ในช่องว่างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์พิสูจน์โดยเทคนิค UV–visible และ photoluminescence spectroscopy

Bouwe *et al.* (2011) ศึกษาการออกแบบและพัฒนาเซ็นเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าต้นทุนต่ำสำหรับตรวจวัด Pb(II) โดยใช้ออแกโนเคลย์ โดยการแทรกสอด 1,10-phenanthroline (OP) เข้าในช่องว่างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์ (MMT) การแทรกสอด OP เข้าในช่องว่างระหว่างชั้นของ MMT

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เตรียมจากสารละลาย น้ำ-เอทานอล 1ต่อ 1 ที่ pHs 3, 5 และ 8 สามารถตรวจสอบลักษณะโครงสร้างโดยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปีและการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD FTIR ^{13}C และ ^{23}Na NMR ICP และ thermal analysis พบว่ากลไกในการอินเทอร์คาเลตขึ้นอยู่กับค่า pH คือในสภาวะที่เป็นกรด OP อาจจะเกิดการแทรกสอดเข้าไปแลกเปลี่ยนไอออนแทนที่โซเดียมไอออนหรือในสภาวะที่เป็นปกติ OP อาจเกิดการแทรกสอดร่วม (cointercalated) กับโซเดียมไอออนโดยที่อะตอมไนโตรเจนในลิแกนด์จับกับ Pb(II) ในช่องว่างระหว่างชั้นของ MMT

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer; Perkin Elmer, model System 2000 FTIR)

2. เครื่องวิเคราะห์ธาตุ (Elemental analyzer; LECO, model CHNS-932)

3. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์แบบผง (Powder X-ray diffractometer; Rigaku, model TTRAXII)

4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; JEOL, model JSM-5600LV)

5. เครื่องเทอร์มอแกรวิเมทริก (Thermogravimetric analyzer; Perkin Elmer, model TGA7)

6. เครื่อง Ion meter (ORION, model 420A)

7. เครื่อง pH meter (Metrohm, model 744)

8. เครื่องกวนสารละลาย (magnetic stirrer)

9. ตู้อบ (oven)

10. เครื่องชั่งละเอียด

11. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl)

12. ลวดทองแดง สายนำสัญญาณ (สาย AV) หัว BNC หัวแร้งและตะกั่ว

13. ตะแกรง sieve ความละเอียดขนาด 90 ไมโครเมตร

14. โกร่ง (agate mortar)

15. กระดาษทรายแบบละเอียด

16. หลอดแก้วไพเร็กซ์ (pyrex tube) เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.6 มิลลิเมตร ยาว 15 และ 1 เซนติเมตร

17. ขวดขนาดเล็ก (vial) และลูกแก้วขนาดเล็ก (glass bead)

18. เครื่องแก้วและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองทางเคมี

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารเคมี

1. แคลเซียม-เบนทอไนต์ (Ca-bentonite) จาก อ.ชัยบาดาล จ.ลพบุรี ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทคลองยาง

2. 3% คาร์บอกซีเมทิล เซลลูโลส (carboxymethyl cellulose**;** CMC)

3. 60% พอลิเททระฟลูออโรเอทิลีน บริษัท ดูปองต์ (polytetrafluoroethylene**;** PTFE, Dupont)

4. กาวซิลิโคน ยี่ห้อ นีโอบอนด์ (Neobond)

5. แกรไฟต์สังเคราะห์ บริษัท ไทยคาร์บอนและแกรไฟต์ (artificial graphite; C, Thai carbon and graphite)

6. โซเดียมซัลไฟด์ บริษัท แพนรีแอค (Sodium sulfide; $Na_2S.xH_2O$, Panreac)

7. โพแทสเซียมคลอไรด์ บริษัท เมิร์ค (Potassium chloride; KCl, Merck)

8. โพแทสเซียมไอโอไดด์ บริษัท ยูนิแลบ Potassium iodide; KI, Unilab)

9. กรดไฮโดรคลอริก บริษัท คาร์โล เออร์บา (Hydrochloric acid; HCl, Carlo Erba)

10. โซเดียมไฮดรอกไซด์ บริษัท คาร์โล เออร์บา (Sodiun hydroxide; NaOH, Carlo Erba)

11. 2,2′-ไบพิริดีน บริษัท ฟลูก้า (2,2′-bipyridine; $C_{10}H_8N_2$, Fluka)

12. อะซิโทน บริษัท เมิร์ค (Acetone; $(CH_3)_2CO$, Merck)

13. ลิเทียมซัลเฟต บริษัท อะนาลาร์ (Lithium sulfate; Li_2SO_4, AnalaR)

14. โพแทสเซียมฟลูออไรด์ บริษัท ยูนิแลบ (Potassium fluoride; KF, Unilab)

15. แอมโมเนียมไนเทรต บริษัท ยูนิแลบ (Ammonium nitrate; NH_4NO_3, Unilab)

17. น้ำปราศจากไอออนหรือน้ำ DI (Deionized water) และ น้ำกลั่น (Distilled Water)

วิธีการ

1. การเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

การเตรียม $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ทำโดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง เป็นวิธีที่ดัดแปลงมาจากวิธีของ Ogawa *et al*. (1991) รายละเอียดของวิธีการมีดังนี้

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

1.1 นำแคลเซียม-เบนทอไนต์ มาล้างให้สะอาดด้วยน้ำ DI เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนที่ไม่ต้องการออกให้หมดและอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

1.2 นำแคลเซียม-เบนทอไนต์ที่แห้งแล้วมาบดให้ละเอียดในโกร่ง แล้วมาร่อนผ่านตะแกรงที่มีช่องขนาด 90 ไมโครเมตร เก็บไว้ในตู้ดูดความชื้น

1.3 ชั่งแคลซียม-เบนทอไนต์ 5.00 กรัม และ 2,2′-ไบพิริดีน 0.7497 กรัม (สัดส่วน 1: 3 โดยโมล) นำมาบดรวมกันเป็นเวลาอย่างน้อย 30 นาที ได้เป็น $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

1.4 ล้าง $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ด้วยอะซิโทนโดยการกรองด้วยกรวยบุชเนอร์

1.5 นำไปอบให้แห้ง แล้วทิ้งไว้ให้เย็นและเก็บในตู้ดูดความชื้น

1.6 บันทึกข้อมูลและวิเคราะห์ผลการทดลอง

2. การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของแคลเซียม-เบนทอไนต์ และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

2.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Powder XRD

การตรวจสอบค่าระยะห่างระหว่างชั้นของแคลเซียม-เบนทอไนต์ ที่มีการขยายหลังจากแทรกสอด 2,2′-ไบพิริดีน ได้เป็น $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ทำโดยใช้เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ มีการเตรียมสารตัวอย่างเพื่อนำไปวิเคราะห์ ดังรายละเอียดต่อไปนี้

2.1.1 บดผงแคลเซียม-เบนทอไนต์ ให้ละเอียดพอประมาณ

2.1.2 นำผงแคลเซียม-เบนทอไนต์ อัดลงบนแผ่นกระจกที่มีลักษณะเป็นหลุมเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 เซนติเมตร ลึกประมาณ 3 มิลลิเมตร

2.1.3 นำตัวอย่างที่เตรียมแล้วไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกโทรมิเตอร์ โดยใช้ $CuK\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น 1.541 Å ใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 50 kV และกราด (scan) ในช่วงมุม 2θ ตั้งแต่ 1.00-2.00 องศา ใช้ความเร็วในการกราด 2.400 องศาต่อนาที จังหวะที่กราด 0.020 องศา

2.1.4 บันทึกข้อมูลและวิเคราะห์ผลการทดลอง

สำหรับตัวอย่าง $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ก็ทำการทดลองในลักษณะเดียวกัน

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

2.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR

การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่ปรากฏอยู่ใน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite เปรียบเทียบกับแคลซียม-เบนทอไนต์และ 2,2′-ไบพิริดีน ทำโดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ มีการเตรียมตัวอย่างโดยใช้เทคนิค KBr-pellet ดังต่อไปนี้

2.2.1 บดสารตัวอย่างแคลซียม-เบนทอไนต์ปริมาณ 1-2 มิลลิกรัม รวมกับผงโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr powder) 100 มิลลิกรัม สารตัวอย่างและโพแทสเซียมโบรไมด์ควรผ่านการอบให้แห้งก่อนบดรวมกัน

2.2.2 นำสารที่ได้บรรจุในแม่พิมพ์เพื่ออัดเป็นแผ่นโดยใช้ชุดอัด แล้วอัดด้วยเครื่องอัดแบบไฮดรอลิก ที่ความดัน 10 ton cm^{-2}

2.2.3 นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ ที่ช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm^{-1}

2.2.4 บันทึกข้อมูลและวิเคราะห์ผลการทดลอง

สำหรับตัวอย่าง $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite และ 2,2′-ไบพิริดีน ก็ทำการทดลองในลักษณะเดียวกับ

2.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Elemental analysis

การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ C และ N ใน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite เปรียบเทียบกับ 2,2′-ไบพิริดีน ด้วยเครื่อง Elemental analyzer มีรายละเอียดการทดลองดังต่อไปนี้

2.3.1 ตรวจสอบความถูกต้องของเครื่องมือ (calibration) โดยการวิเคราะห์หาร้อยละ C H N และ S ใน sulfamethazine

2.3.2 ชั่งน้ำหนักที่แน่นอนของแคลเซียม-เบนทอไนต์ ที่ผ่านการอบให้แห้งแล้วมาในช่วง 2-3 มิลลิกรัมและบรรจุในแคปซูลดีบุกขนาดเล็ก แล้วนำเข้าเครื่อง Elemental analyzer เพื่อวิเคราะห์ธาตุคาร์บอนและไนโตรเจน ตัวอย่างละ 6 ซ้ำ

2.3.3 บันทึกข้อมูลและวิเคราะห์ผลการทดลอง

สำหรับตัวอย่าง $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ก็ทำการทดลองในลักษณะเดียวกัน

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

2.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

การวิเคราะห์รูปลักษณะ (mophology) และเนื้อผิว (texture) ของแคลเซียม-เบนทอไนต์ และ [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด มีราย ละเอียดดังต่อไปนี้

2.4.1 อบสารตัวอย่างให้แห้งด้วยตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 100-110 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้น

2.4.2 นำสารตัวอย่างไปติดกับตัวรองรับที่ใช้สำหรับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่เรียกว่า stub ซึ่งส่วนใหญ่ทำจากทองเหลือง โดยระหว่าง stub กับสารตัวอย่างจะต้องติดด้วยเทปคาร์บอน (Carbon tape) เพื่อเป็นตัวยึดระหว่างสารตัวอย่างกับ stub

2.4.3 นำสารตัวอย่างที่ติด stub เรียบร้อยแล้วไปเคลือบด้วยทองเพื่อทำให้สารตัวอย่างนำไฟฟ้าได้

2.4.4 แล้วนำสารตัวอย่างที่เคลือบทองเรียบร้อยแล้วไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 100 -110 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้นอีกครั้ง ก่อนนำสารเข้าเครื่อง SEM เพราะภายในเครื่อง SEM เป็นระบบสุญญากาศ ซึ่งถ้าตัวอย่างมีความชื้นสูงอาจทำให้ระบบสุญญากาศไม่ สามารถลดความดันจนเหมาะสมสำหรับการทำงานของเครื่อง SEM ได้

2.4.5 บันทึกข้อมูลและวิเคราะห์ผลการทดลอง

2.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA

การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร เนื่องจากอุณหภูมิของตัวอย่างแคลเซียม-เบนทอไนต์ 2,2′-ไบพิริดีน และ [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite ด้วยเครื่องเทอร์มอแกรวิเมทริก มีรายละเอียดดังนี้

2.5.1 นำอะลูมินาหรืออะลูมิเนียมออกไซด์ (สลายตัวที่อุณหภูมิ 2500 องศาเซลเซียส) ใส่ในถ้วยแพลทินัม (Pt crucible) ก่อนที่จะใส่สารตัวอย่าง เพื่อป้องกันไม่ให้สารตัวอย่างไหม้ติดที่ก้นถ้วยเมื่อสารตัวอย่างสลายตัว

2.5.2 โรยสารตัวอย่าง 2-10 มิลลิกรัม บนอะลูมินาออกไซด์ในถ้วยแพลทินัม

2.5.3 นำสารตัวอย่างเข้าในเตาที่มีการควบคุมอุณหภูมิ โดยในระหว่างการวิเคราะห์อุณหภูมิของตัวอย่างจะถูกทำให้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 800 องศาเซลเซียส โดย

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลซียสต่อนาที ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน ที่อัตราการไหล 25 cm^3/s

2.5.4 ข้อมูลการวิเคราะห์จะถูกบันทึกเป็นเทอร์โมแกรมที่แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างและอุณหภูมิ

3. การเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยใช้แคลเซียม-เบนทอไนต์ และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite เป็นเซ็นเซอร์

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าสองชนิด ชนิดที่หนึ่งคือ Ca-bentonite และชนิดที่สองคือ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite มีขั้นตอนดังนี้

3.1 ชั่งแคลเซียม-เบนทอไนต์ 0.20 กรัม (ก่อนชั่งจะอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็น เวลา 30 นาทีเพื่อกำจัดความชื้น) และแกรไฟต์ 0.025 กรัม บดผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน เป็นเวลา 15-30 นาที

3.2 นำแคลเซียม-เบนทอไนต์กับแกรไฟต์ที่บดผสมกันแล้วมาเขย่าในขวดขนาดเล็กที่มีลูกแก้วขนาดเล็ก ใช้เวลาประมาณ 2 ชั่วโมง

3.3 ชั่ง 3% CMC 0.40 กรัม ผสมกับ 60% PTFE 0.30 กรัม ในถ้วยขนาดเล็กคนให้เป็นเนื้อเดียวกัน

3.4 นำแคลเซียม-เบนทอไนต์กับแกรไฟต์ที่เตรียมจากข้อ 3.2 มารวมกับ 3% CMC กับ 60% PTFE ที่เตรียมจากข้อ 3.3 แล้วคนจนสารทั้งหมดรวมเป็นเนื้อเดียวกัน

3.5 นำสารผสมบรรจุในหลอดแก้วไพเร็กซ์ เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.6 มิลลิเมตร ยาวประมาณ 1 เซนติเมตร ไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15-30 นาที แล้วนำสารผสมออกจากหลอดแก้วไพเร็กซ์ ได้สารผสมเป็นแท่ง นำไปอบอีกครั้งหนึ่งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำออกมาทิ้งไว้ให้เย็นในตู้ดูดความชื้น

3.6 นำแท่งสารผสมที่เย็นแล้วในข้อ 3.5 มาขัดผิวหน้าด้วยกระดาษทรายชนิดละเอียด จนผิวหน้ามีลักษณะเรียบเนียน

3.7 นำหลอดแก้วไพเร็กซ์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.6 มิลลิเมตร ยาว 15 เซนติเมตร มาล้างให้สะอาด ทิ้งไว้ให้แห้ง

3.8 นำแท่งสารผสมจากข้อ 3.6 มาใส่ในหลอดแก้วไพเร็กซ์ ที่แห้งแล้วจากข้อ 3.7 ทากาวซิลิโคนตรงช่องว่างระหว่างหลอดแก้วไพเร็กซ์กับแท่งสารผสม เพื่อป้องกันไม่ให้สารละลายเข้าไป

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ในขั้วไฟฟ้าในระหว่างการวัดและเพื่อป้องกันไม่ให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ภายในไหลออกมาปนกับสารละลายที่ต้องการวัด

3.9 เตรียมลวดทองแดงโดยแช่ลวดทองแดงยาวประมาณ 15 เซนติเมตร ในกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้น 6 M เพื่อทำความสะอาด แล้วลอกเปลือกหุ้มลวดทองแดงที่ปลายด้านหนึ่งออกประมาณ 3-4 เซนติเมตร

3.10 นำสายนำสัญญาณ ความยาวประมาณ 70 เซนติเมตร มาลอกเปลือกสายไฟออกยาวประมาณ 2-3 เซนติเมตร ด้านในจะมี 2 ส่วน คือ ส่วนที่มีพลาสติกหุ้มและส่วนที่เป็นลวดทองแดง (สายดิน) ตัดสายทองแดงที่เป็นสายดินทิ้ง (เป็นส่วนที่ไม่ได้หุ้มพลาสติกไว้) จากนั้นก็ลอกพลาสติกส่วนที่เหลือออกจะเห็นสายนำสัญญาณที่เป็นทองแดงเช่นกัน

3.11 เชื่อมสายนำสัญญาณที่ลอกพลาสติกออกดด้วยตะกั่วเชื่อม นำลวดทองแดงที่เตรียมจากข้อ 3.9 มาพันกับสายสายนำสัญญาณ แล้วจากนั้นใช้กาวซิลิโคนทาบริเวณรอยต่อ เพื่อป้องกันสัญญาณรบกวนจากภายนอก ทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

3.12 เติม 0.1 M Na_2S หรือ 0.1 M ของแอนไอออนที่ต้องการวัดลงในหลอดแก้วไพเร็กซ์ ที่ใส่แท่งสารผสมที่เตรียมจากข้อ 3.8 เพื่อใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

3.13 นำสายนำสัญญาณ ที่ต่อกับลวดทองแดง ใส่ในหลอดแก้วไพเร็กซ์ ที่มีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ภายในแล้ว พันด้วยแผ่นฟาราฟินตรงบริเวณที่เป็นรอยต่อระหว่างหลอดแก้วไพเร็กซ์ กับสายนำสัญญาณ จะได้ขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite สำหรับวัดปริมาณไอออน

สำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ก็เตรียมในลักษณะเดียวกันกับขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite แต่ใช้สารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite แทนแคลเซียม-เบนทอไนต์ธรรมชาติ

4. การศึกษาการตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนของขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite โดยวิธีโพเทนชิโอเมทรี

4.1 เตรียมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น 5×10^{-5} 7×10^{-5} 9×10^{-5} 1×10^{-4} 3×10^{-4} 5×10^{-4} 7×10^{-4} 9×10^{-4} 1×10^{-3} 3×10^{-3} 5×10^{-3} 7×10^{-3} 9×10^{-3} 0.01 0.03 0.05 0.07 0.09 0.1 0.3 และ 0.5 M แล้วปิเปตสารละลายมาตรฐานที่เตรียมขึ้นลงในบีกเกอร์ความเข้มข้นละ 25 มิลลิลิตร

4.2 นำขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite ที่เตรียมได้ต่อเข้ากับเครื่อง Ion meter ที่ตำแหน่งขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยใช้ขั้วไฟฟ้า Ag/ AgCl เป็นขั้วอ้างอิง

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

4.3 วัดความต่างศักย์ของสารละลายโซเดียมซัลไฟด์โดยใช้โหมดวัดศักย์ไฟฟ้าและวัดสารละลายจากความเข้มข้นน้อยไปมาก โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน บันทึกผลการวัด (ก่อนทำการวัดต้องปรับสภาพขั้วให้มีความสมดุล โดยการแช่ขั้วไฟฟ้าในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ ที่มีความเข้มข้นน้อยที่สุด เป็นเวลาประมาณ 15 นาที)

4.4 วัดซ้ำ 3 ครั้ง

4.5 พล็อตกราฟมาตรฐานระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้กับ $\log[S^{2-}]$ และแสดงค่าความชันและค่าความเป็นเส้นตรงหรือ R^2 ในกราฟด้วย

4.6 บันทึกข้อมูลและวิเคราะห์ผลการทดลอง

การศึกษาการตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$- bentonite ก็ทำการทดลองในลักษณะเดียวกัน

4.7 นำผลที่ได้จากการศึกษาการตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนของขั้วไฟฟ้า Ca- bentonite และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$- bentonite มาเปรียบเทียบกัน

5. การศึกษาผลของพีเอช (pH) ที่มีต่อการตอบสนองของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

5.1 นำสารละลายโซเดียมซัลไฟด์สองความเข้มข้นคือ 1×10^{-2} และ 1×10^{-3} M มาปรับ pH ให้เท่ากับ 2 4 6 8 10 และ 12 โดยใช้ 0.01-0.1 M HCl หรือ NaOH นำขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite มาวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ทั้งสองความเข้มข้นที่ได้ปรับ pH แล้วโดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน พล็อตกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้กับค่า pH

5.2 ศึกษาซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่ 2 พีเอชคือ pH 4 และ pH 8 โดยนำสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 5×10^{-5} 7×10^{-5} 9×10^{-5} 1×10^{-4} 3×10^{-4} 5×10^{-4} 7×10^{-4} $9\times10^{-}$ 1×10^{-3} 3×10^{-3} 5×10^{-3} 7×10^{-3} 9×10^{-3} 0.01 0.03 0.05 0.07 0.09 0.1 0.3 และ 0.5 M มาปรับ pH ให้ได้ pH เท่ากับ 4 และ 8 ปรับโดยใช้ 0.01-0.1 M HCl หรือ NaOH นำขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite มาวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่ได้จากการปรับ pH เป็น 4 และ 8 โดยวัดศักย์ไฟฟ้าพีเอชละ 3 ขั้ว ขั้วละ 4 ซ้ำ พล็อตกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้กับ $\log[S^{2-}]$ แสดงค่าความชันและค่า R^2 ในกราฟด้วย

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

6. การทดสอบการทำซ้ำ (reproducibility) ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

6.1 เตรียมขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite จำนวน 10 ขั้ว นำขั้วไฟฟ้าไปวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ขั้วละ 3 ซ้ำ โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน นำข้อมูลที่ได้มาพล็อตกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ $\log[S^{2-}]$ แสดงค่าความชันและค่า R^2 ในกราฟ นำค่าความชันและค่า R^2 ที่ได้จากแต่ละขั้วมาหาค่าเฉลี่ยของขั้วไฟฟ้าทั้ง 10 ขั้ว แล้ววิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้

6.2 เตรียมขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite จำนวน 10 ขั้ว นำขั้วไฟฟ้าไปทำการทดลองในลักษณะเดียวกันกับขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite แล้ววิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้เปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้จากขั้วไฟฟ้าทั้งสองชนิด

7. การทดสอบความเที่ยง (precision) ของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

นำขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite 3 ขั้ว ไปวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน โดยวัดซ้ำขั้วละ 10 ครั้ง นำข้อมูลที่ได้มาพล็อตกราฟและแสดงค่าความชัน นำไปคำนวณหาค่าความชันเฉลี่ย และ %RSD

8. การหาร้อยละการกลับคืน (percent recovery)

การศึกษาร้อยละการกลับคืนเป็นการตรวจสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ โดยการเติมสารมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นและปริมาตรที่แน่นอนลงในตัวอย่างและทำการวิเคราะห์ตัวอย่างและตัวอย่างที่มีการเติมสารละลายมาตรฐาน ผลต่างของการวิเคราะห์เป็นความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่เติมลงไป ซึ่งสามารถคำนวณเป็นร้อยละการกลับคืนขั้นตอนการทดลองเป็นดังนี้

เก็บน้ำตัวอย่างจากแหล่งน้ำหนึ่งภายในมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ในวันที่ 23 เดือนกรกฎาคม พ. ศ. 2555 นำมากรองด้วยกรวยบุชเนอร์ โดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 40 เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนที่ไม่ต้องการออก และวัด pH ของน้ำตัวอย่างได้เท่ากับ 7.78 แล้วเก็บในภาชนะที่มีฝาปิดสนิท

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ทำการวิเคราะห์ตัวอย่าง 20 มิลลิลิตร โดยใช้ขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite เติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 0.1 M ลงในตัวอย่าง 20 มิลลิลิตร วิเคราะห์ปริมาณซัลไฟด์ในตัวอย่างที่เติมสารละลายมาตรฐาน (spiked sample) จากนั้นนำค่าความเข้มข้นของน้ำตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐานและน้ำตัวอย่างที่ไม่ได้เติมสารมาตรฐาน มาคำนวณหาร้อยละการกลับคืน ได้จากสมการข้างล่าง

$$\% \text{ Recovery} = \left(\frac{C_{sp} - C_s}{C_a} \right) \times 100$$

C_{sp} = ความเข้มข้นของน้ำตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน (spiked sample)

C_s = ความเข้มข้นของน้ำตัวอย่างที่ไม่ได้เติมสารมาตรฐาน (unspiked sample)

C_a = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่เติมลงในตัวอย่าง สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$C_a = \frac{(\text{ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน} \times \text{ปริมาตรของสารละลายมาตรฐาน})}{(\text{ปริมาตรของสารละลายมาตรฐาน} + \text{ปริมาตรของน้ำตัวอย่าง})}$$

ทำการทดลองซ้ำ โดยเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 0.1 M เป็นความเข้มข้น 0.09 และ 0.01 M เพื่อหาร้อยละการกลับคืนที่ความเข้มข้นต่างๆของสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ตลอดช่วงการใช้งาน

9. การศึกษาการตอบสนองต่อแอนไอออนต่างๆของขั้วไฟฟ้า $Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

การศึกษาการตอบสนองต่อแอนไอออนอื่นๆเพื่อเปรียบเทียบกับซัลไฟด์ไอออน (S^{2-}) มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

9.1 เตรียมสารละลายมาตรฐานของแอนไอออน 6 ชนิด ได้แก่ซัลไฟด์ ฟลูออไรด์ (F^-) คลอไรด์ (Cl^-) ไอโอไดด์ (I^-) ไนเทรต (NO_3^-) ซัลเฟต (SO_4^{2-}) ที่ช่วงความเข้มข้นเดียวกันกับสารละลายโซเดียมซัลไฟด์

9.2 นำขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ที่เตรียมได้ต่อเข้ากับเครื่อง Ion meter ที่ตำแหน่งขั้วไฟฟ้าทำงานโดยวัดศักย์ไฟฟ้าเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

9.3 วัดความต่างศักย์ของสารละลายของแอนไอออนแต่ละชนิด เมื่อใช้ 0.1 M Na_2S และ 0.1 M ของแอนไอออนแต่ละชนิดเป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน ด้วยเครื่อง Ion meter โดยใช้โหมดวัดศักย์ไฟฟ้าและวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายจากความเข้มข้นน้อยไปมาก บันทึกผล

9.4 วัดซ้ำ 3 ครั้ง

9.5 สร้างกราฟมาตรฐานระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ กับ log ความเข้มข้นของแอนไอออน (log[Anion]) แต่ละชนิด แสดงผลค่าความชันและค่า R^2 ในกราฟด้วย

9.6 เปรียบเทียบค่าความชันและ R^2 ที่ได้จากการวัดศักย์ไฟฟ้าของแอนไอออนต่างๆเมื่อใช้ 0.1 M Na_2S และ 0.1 M ของไอออนแต่ละชนิดเป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

9.7 บันทึกข้อมูล และวิเคราะห์ผลการทดลอง

การศึกษาการตอบสนองต่อแอนไอออนต่างๆของขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite ก็ทำการทดลองในลักษณะเดียวกัน

10. การวัดซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำด้วยขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

การวิเคราะห์ปริมาณซัลไฟด์ไอออนในน้ำ ทำโดยเก็บน้ำตัวอย่างจากแหล่งน้ำหนึ่งภายในมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ เมื่อวันที่ 1 เดือนพฤษภาคม พ. ศ. 2554 นำมากรองด้วยกรวยบุชเนอร์ โดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 40 เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนที่ไม่ต้องการออก และวัด pH ของน้ำตัวอย่างได้เท่ากับ 7.89 แล้วเก็บในภาชนะที่มีฝาปิดสนิท เพื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณซัลไฟด์ไอออนโดยใช้ขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonit ทำการวิเคราะห์โดยวิธีสร้างกราฟมาตรฐานและวิธีเติมสารมาตรฐาน

10.1 วิธีวัดโดยตรงจากการสร้างกราฟมาตรฐาน มีรายละเอียดดังนี้

สร้างกราฟมาตรฐานระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ $\log[S^{2-}]$ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ปิเปตน้ำตัวอย่างปริมาตร 20 มิลลิลิตร บรรจุในบีกเกอร์ 3 บีกเกอร์ และ วัดศักย์ไฟฟ้าของน้ำตัวอย่าง บันทึกผล นำค่าศักย์ไฟฟ้าของน้ำตัวอย่างที่ได้ไปแทนค่า y ในสมการเส้นตรง ($y = ax + b$) ที่ได้จากกราฟมาตรฐาน เพื่อคำนวณหาค่าความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนหรือค่า x เมื่อ y คือค่าศักย์ไฟฟ้า a คือค่าความชัน และ b คือ ค่าจุดตัดแกน y

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

10.2 วิธีวิเคราะห์โดยเติมสารละลายมาตรฐาน มีรายละเอียดดังนี้

สร้างกราฟมาตรฐานระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ $\log[S^{2-}]$ ที่ความเข้มข้นต่างๆ (ใช้กราฟมาตรฐานเดียวกันกับวิธีวัดโดยตรงจากการสร้างกราฟมาตรฐาน) ปิเปตน้ำตัวอย่างปริมาตร 20 มิลลิลิตร บรรจุในบีกเกอร์ 5 บีกเกอร์ น้ำตัวอย่างบีกเกอร์ที่หนึ่งไม่เติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ บีกเกอร์ที่สอง สาม สี่ และห้า เติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 0.2 0.4 0.6 และ 0.8 มิลลิลิตร ตามลำดับ แล้ววัดศักย์ไฟฟ้า และพล็อตกราฟระหว่าง $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ในน้ำตัวอย่าง (S คือ ค่าความชันที่ได้จากกราฟมาตรฐานในข้อ 10.2.1) ลากเส้นตรงตัดแกน x สามารถหาค่าความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในน้ำตัวอย่างได้จากสมการเส้นตรง เมื่อแทนค่า y = 0

11. การศึกษาความเสถียร (stability) ของขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2´-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite

นำขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2´-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite ที่ประกอบขึ้นเมื่อเดือนพฤษภาคม 2554 (วัดซัลไฟด์ไอออนมาแล้ว 4 ซ้ำ) มาวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน อีกครั้งหนึ่งในเดือนธันวาคม 2554 (ขั้วไฟฟ้านี้เก็บไว้ 7 เดือน) แล้วบันทึกผล เปรียบเทียบกับผลครั้งแรกที่ประกอบขั้วไฟฟ้า

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ผลและวิจารณ์

ผลการทดลอง

1. ผลการเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

เบนทอไนต์ตัวอย่างที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือแคลเซียม-เบนทอไนต์ เมื่อล้างสิ่งปนเปื้อนออก นำมาอบให้แห้งแล้วบด จากนั้นนำมาร่อนผ่านตะแกรงที่มีช่องขนาด 90 ไมโครเมตร (90 μm) ได้แคลเซียม-เบนทอไนต์สีเหลืองอ่อนที่มีลักษณะดังภาพที่ 19(a) นำแคลเซียม-เบนทอไนต์ที่ได้มาเตรียมเป็นสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ ในช่องว่างระหว่างชั้นของ เบนทอไนต์ ($[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite) โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็งซึ่งดัดแปลงมาจากวิธีของ Ogawa *et al.* (1991) ที่ใช้โซเดียม-เบนทอไนต์เป็นสารตั้งต้น แต่ในงานวิจัยนี้ใช้แคลเซียม-เบนทอไนต์เป็นสารตั้งต้น โดยการบดแคลเซียม-เบนทอไนต์กับ 2,2′-ไบพิริดีน (ของแข็งไม่มีสี) สัดส่วน Ca(II) : 2,2′-ไบพิริดีนเท่ากับ 1:3 โดยโมล พบว่าสารประกอบที่เตรียมได้มีความละเอียดมากขึ้นและเปลี่ยนจากสีเหลืองอ่อนเป็นสีชมพูดังแสดงในภาพที่ 19

(a) (b)

ภาพที่ 19 ลักษณะของแคลเซียม-เบนทอไนต์ ก่อนทำปฏิกิริยา (a) และหลังทำปฏิกิริยา (b) กับ 2,2′-ไบพิริดีน สัดส่วน 1:3 โดยโมล

การเปลี่ยนสีของแคลเซียม-เบนทอไนต์หลังจากบดรวมกับ 2,2′-ไบพิริดีน ในสัดส่วน 1:3 โดยโมล แสดงว่ามีปฏิกิริยาเกิดขึ้น ซึ่งควรจะมีสูตร $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite โดย Ca(II) มี

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เลขโคออดิเนชันเท่ากับ 6 เนื่องจาก 2,2′-ไบพิริดีน เป็นลิแกนด์แบบไบเดนเทตและในการเตรียมใช้ Ca(II) : 2,2′-ไบพิริดีน เท่ากับ 1:3 โดยโมล

สำหรับการคำนวณปริมาณแคลเซียมในเบนทอไนต์ และ 2,2′-ไบพิริดีนในสัดส่วน 1:3 โดยโมล เพื่อใช้ในการเตรียม $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite แสดงในภาคผนวก ก

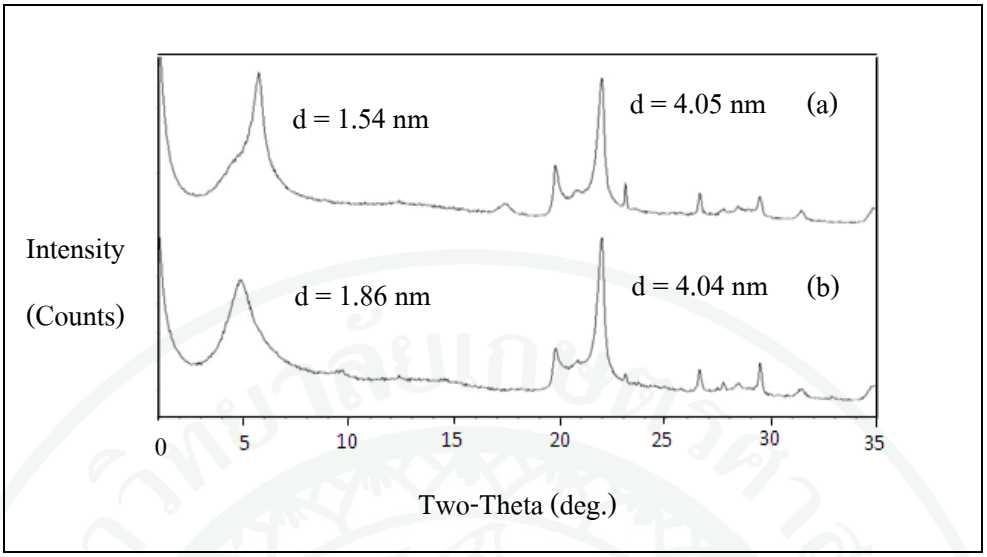
นอกจากนี้ยังมีหลักฐานอื่นๆที่แสดงให้เห็นถึงการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ หรือสารประกอบอินเทอร์คาเลชันเช่น การใช้เทคนิค Powder XRD ศึกษาค่าระยะห่างระหว่างชั้นของแคลเซียม-เบนทอไนต์ ก่อนและหลังทำปฏิกิริยากับ 2,2′-ไบพิริดีน การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ C:N ใน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite เปรียบเทียบกับในโมเลกุล 2,2′-ไบพิริดีน ด้วยเทคนิค CHN analysis เพื่อยืนยันว่ามี 2,2′-ไบพิริดีน ในเบนทอไนต์ การวิเคราะห์การสั่นของพันธะต่างๆใน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ด้วยเทคนิค FT-IR เปรียบเทียบกับแคลเซียม-เบนทอไนต์ การศึกษาการเปลี่ยนแปลงลักษณะพื้นผิวของแคลเซียม-เบนทอไนต์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ก่อนและหลังการแทรกสอด 2,2′-ไบพิริดีน และการวิเคราะห์ความเสถียรต่ออุณหภูมิของ 2,2′-ไบพิริดีน ใน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite เปรียบเทียบกับ 2,2′-ไบพิริดีนอิสระ ด้วยเทคนิค TGA

2. ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของแคลเซียม-เบนทอไนต์และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Powder XRD

การเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชันด้วยการแทรกสอด 2,2′-ไบพิริดีน ซึ่งเป็นลิแกนด์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่เข้าในช่องว่างระหว่างชั้นของแคลเซียม-เบนทอไนต์ โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง ทำให้ช่องว่างระหว่างชั้นของแคลเซียม-เบนทอไนต์ มีการขยายและมีขนาดกว้างขึ้น ทั้งนี้ค่าจะแตกต่างกันไปตาม ขนาด รูปร่าง และปริมาณโมเลกุลของลิแกนด์ ค่าระยะห่างระหว่างชั้นที่เพิ่มขึ้นของแคลเซียม-เบนทอไนต์เป็นอีกหลักฐานหนึ่งที่ใช้ยืนยันการเกิดสารประกอบอินเทอร์คาเลชันที่เตรียมขึ้น ซึ่งสามารถติดตามหรือตรวจสอบได้โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันแบบผง ดังผลการทดลองที่แสดงในภาพที่ 20

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

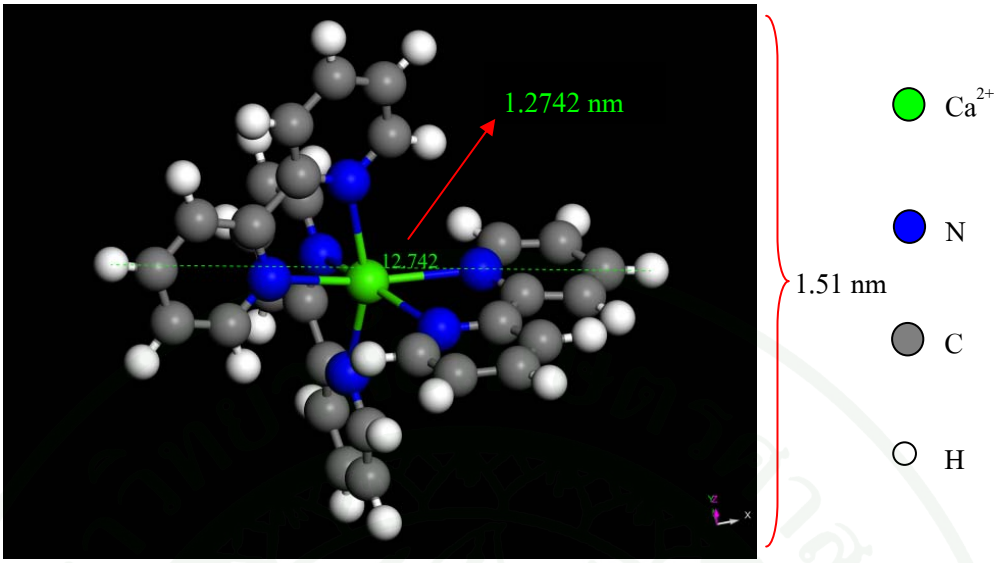


ภาพที่ 20 XRD pattern ของแคลเซียม-เบนทอไนต์ (a) และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite(b)

จากภาพที่ 20 เมื่อพิจารณาพีกหลักของแคลเซียม-เบนทอไนต์ที่ 2-Theta ประมาณ 5 พบว่า ค่า basal spacing (*d*) ของแคลเซียม-เบนทอไนต์ เพิ่มขึ้นจาก 1.54 นาโนเมตร (2-Theta = 5.72) ในแคลซียม-เบนทอไนต์เป็น 1.86 นาโนเมตร (2-Theta =4.86) ใน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite หลังการทำปฏิกิริยากับ 2,2′-ไบพิริดีน นอกจากนี้ XRD pattern ของ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite (ภาพที่ 20b) ยังปรากฏพีกของลิแกนด์ 2,2′-ไบพิริดีน ที่ 2-Theta ประมาณ 9.6 ซึ่งพีกนี้ไม่ปรากฏใน XRD pattern ของแคลเซียม-เบนทอไนต์ (ภาพที่ 20a) การที่ basal spacing ของแคลเซียม-เบนทอไนต์เพิ่มขึ้นนี้เป็นการยืนยันว่าเกิดสารประกอบ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์

การวาดรูปโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ ด้วยโปรแกรม ArgusLab พบว่ามีรูปร่างเป็นแบบออกทะฮีดรัล และเมื่อคำนวณขนาดโครงสร้างด้วยโปรแกรม Gaussian03 และ GaussView พบว่ามีขนาดเท่ากับ 1.27 นาโนเมตร เมื่อรวมกับ Van der Waals radius ของไฮโดรเจน 2 อะตอม (0.12×2 นาโนเมตร) จะได้ขนาดของโครงสร้างนี้เท่ากับ 1.51 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Powder XRD ที่พบว่าแคลเซียม-เบนทอไนต์ มีค่า basal spacing เท่ากับ 1.54 นาโนเมตร จึงกว้างพอที่ 2,2′-ไบพิริดีน จะแทรกสอดเข้าไปทำปฏิกิริยากับ Ca^{2+} เกิดเป็น $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ ซึ่งมีขนาด 1.51 นาโนเมตร ดังที่คำนวณได้ข้างต้น และมีผลให้ basal spacing ของเบนทอไนต์ ที่มี $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ อยู่ด้วยหรือ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite เพิ่มขึ้นเป็น 1.86 นาโนเมตร ตามผลจาก Powder XRD

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



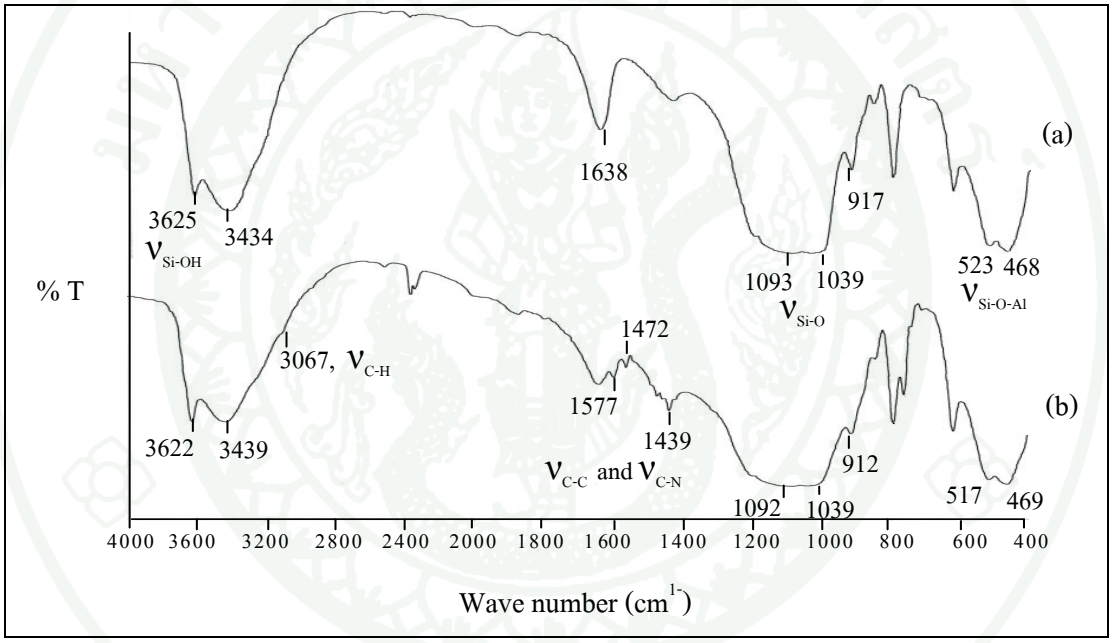
ภาพที่ 21 โครงสร้างและขนาดของ [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$ จากการวาดด้วยโปรแกรม ArgusLab

2.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR

การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี เป็นการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันต่างๆที่ปรากฏอยู่ในสารตัวอย่าง ผลที่ได้สามารถนำมาเปรียบเทียบหาหมู่ฟังก์ชันที่ต่างกันของสารแต่ละชนิดได้ ภาพที่ 22 เป็นการเปรียบเทียบอินฟราเรดสเปกตรัมของแคลเซียม-เบนทอไนต์กับ [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite พบว่าการสั่นเนื่องจาก Si-O และ Si-OH หรือ Si-O-Al ที่บริเวณพื้นผิวของแคลเซียม-เบนทอไนต์ของทั้งสองสเปกตรัมมีเลขคลื่นตรงกันเนื่องจากพันธะเหล่านี้ไม่เกี่ยวกับการเกิดพันธะระหว่าง Ca(II) กับ 2,2′-ไบพิริดีน ในสารประกอบเชิงซ้อน และพบว่าในสเปกตรัมของ [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite (ภาพที่ 22b) มีพีกที่เกี่ยวกับการสั่นของ 2,2′-ไบพิริดีน เช่นการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-H ในวงเบนซีน ($\nu_{C\text{-}H}$ aromatic ring) ปรากฏอยู่ที่ 3067 cm^{-1} และการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-C และ C-N ในวงเบนซีน ($\nu_{C\text{-}C}$ and $\nu_{C\text{-}N}$ aromatic ring) ปรากฏอยู่ที่ 1439 1472 และ 1577 cm^{-1} ดังตารางที่ 1 แต่พีกดังกล่าวไม่ปรากฏในสเปกตรัมของแคลเซียม-เบนทอไนต์ (ภาพที่ 22a) ซึ่งเป็นการยืนยันว่ามี 2,2′-ไบพิริดีนอยู่ในเบนทอไนต์และพีกเหล่านี้เลื่อนไปจากพีกของ 2,2′-ไบพิริดีนอิสระซึ่งแสดงว่ามีการเกิดพันธะระหว่าง 2,2′-ไบพิริดีนกับ Ca(II) ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ (ซึ่งโดยทั่วไป 2,2′-ไบพิริดีน จะใช้ N เป็นอะตอมที่เกิดพันธะ) ผลที่ได้จึงสอดคล้องกับผลจากเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน

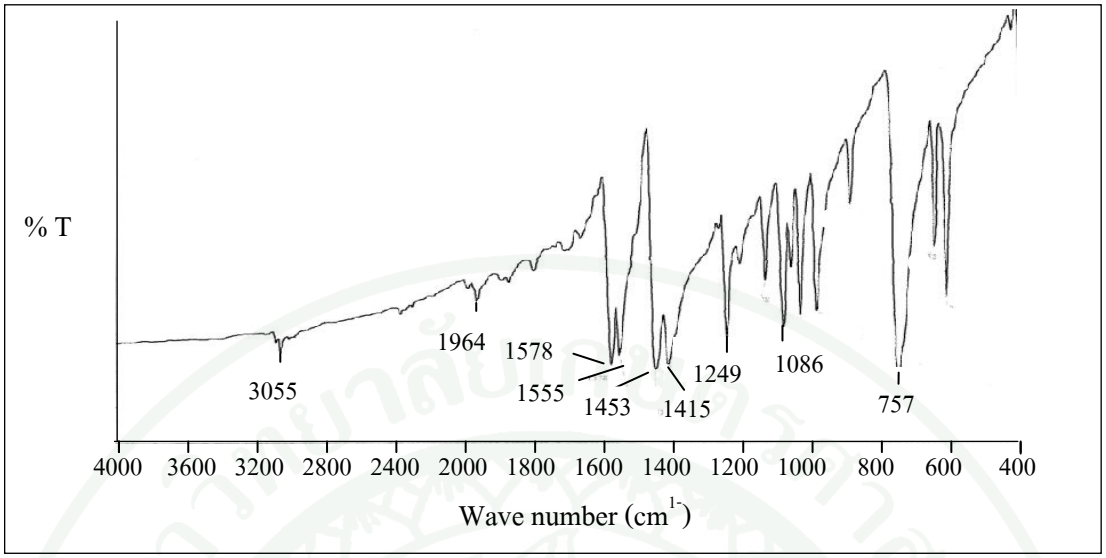
ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

การสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-C และ C-N ใน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ในงานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Erdem *et al.* (2009) ซึ่งศึกษาการนำ 2,2′-bipyridine-bentonite ไปดูดซับ Cu(II) พบหลักฐานการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง Cu(II) กับ 2,2′-bipyridine-bentonite โดยในสเปกตรัมของ 2,2′-bipyridine-bentonite พบพีกที่เกี่ยวกับการสั่นของ 2,2′-ไบพิริดีน เช่นการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-C และ C-N ในวงเบนซีน ($\nu_{C\text{-}C}$ and $\nu_{C\text{-}N}$) ปรากฏอยู่ที่ 1587 1531 1472และ 1459 cm^{-1} เมื่อนำ 2,2′-bipyridine-bentonite ไปดูดซับ Cu(II) พบว่าพีกเหล่านี้เลื่อนตำแหน่งไปที่ 1577 1502 1477 และ 1453 cm^{-1} การลดลงของเลขคลื่นของการสั่นแบบยืดหดของ 2,2′-ไบพิริดีนในเบนทอไนต์นั้นยืนยันการเกิดโคออดิเนชันระหว่าง 2,2′-ไบพิริดีนกับ Cu(II) ในเบนทอไนต์



ภาพที่ 22 อินฟราเรดสเปกตรัมของ แคลเซียม-เบนทอไนต์ (a) และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite (b)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 23 อินฟราเรดสเปกตรัมของ 2,2′-ไบพิริดีน

เลขคลื่นของพีกที่สำคัญในอินฟราเรดสเปกตรัมของ แคลเซียม- เบนทอไนต์ [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite และ 2,2′-ไบพิริดีน เปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Erdem *et al.*(2009) แสดงในตารางที่ 5

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางที่ 5 เลขคลื่นของพีกที่สำคัญในแคลเซียม-เบนทอไนต์ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite Copper(II) loaded 2,2′-bipyridine-bentonite และ 2,2′-ไบพิริดีน

หมู่ฟังก์ชัน	เลขคลื่น (cm^{-1})			
	(a)	(b)	(c)	(d)
$\nu_{Si\text{-}OH}$ (Si-OH ที่บริเวณพื้นผิวของเบนทอไนต์)	3625	3622	3623	-
$\nu_{O\text{-}H}$ (พันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของน้ำในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์)	3434	3439	3433	-
$\nu_{Si\text{-}O}$ การสั่นยืดหดแบบอสมมาตรของ SiO_4 เททระฮีดรัล (นอกระนาบ)	1093	1092	1087	-
$\nu_{Si\text{-}O}$ การสั่นยืดหดแบบอสมมาตรของ SiO_4 (ในระนาบ)	1039	1039	1039	-
$\delta_{Si\text{-}OH}$	917	912	915	-
$\delta_{Si\text{-}O\text{-}Al}$	517	517	523	-
$\delta_{Si\text{-}O\text{-}Si}$	469	469	467	-
$\nu_{C\text{-}H}$ (การสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-H ในวงเบนซีนของ 2,2′-ไบพิริดีน)	-	3067	3101	3055
$\nu_{C\text{-}C}$, $\nu_{C\text{-}N}$ (การสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-C และ C-N ในวงเบนซีน 2,2′-ไบพิริดีน)	-	1577 1472 1439	1577 1502 1477 1453	1578 1555 1453 1415

หมายเหตุ (a) คือ แคลเซียม-เบนทอไนต์

(b) คือ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

(c) คือ Copper(II) loaded 2,2′-bipyridine-bentonite งานวิจัยของ Erdem *et al.* (2009)

(d) คือ 2,2′-ไบพิริดีน

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

2.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Elemental analysis

เทคนิค Elemental analysis เป็นการวิเคราะห์ที่มีหลักการทำงานโดยการเผาไหม้ตัวอย่างอย่างสมบูรณ์ในเตาเผา โดยใช้อุณหภูมิสูงภายใต้บรรยากาศออกซิเจน ตัวอย่างจะถูกออกซิไดซ์และรีดิวส์เป็นก๊าซผสมของ ก๊าซไนโตรเจน (N_2) ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำ ก๊าซเหล่านี้จะถูกพาเข้าไปวัดหาปริมาณของแต่ละธาตุใน Detector โดยไฮโดรเจนและคาร์บอนจะใช้แบบ Infrared Absorption Detector ส่วนไนโตรเจนจะใช้แบบ Thermal Conductivity Detector ควบคุมการทำงานและประมาณผลด้วยคอมพิวเตอร์ ออกมาเป็นร้อยละของคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) และไนโตรเจน(N) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้วัดปริมาณคาร์บอนและไนโตรเจนในแคลเซียม-เบนทอไนต์ และใน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite เทียบกับปริมาณ C และ N ในโมเลกุล 2,2′-ไบพิริดีน ซึ่งทราบอัตราส่วนที่แน่นอนจากสูตรโมเลกุล เพื่อเป็นการยืนยันว่ามี 2,2′-ไบพิริดีนใน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ โดยวัดตัวอย่างละ 6 ซ้ำ ค่าเฉลี่ยของผลการทดลองที่ได้แสดงในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ร้อยละของ C และ N ในแคลเซียม-เบนทอไนต์และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite และอัตราส่วนระหว่าง C:N ใน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

สารตัวอย่าง	% C	% N	อัตราส่วน C:N
แคลเซียม-เบนทอไนต์	1.1348	0.0368	-
$[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite	7.5758	1.5168	5.07:1

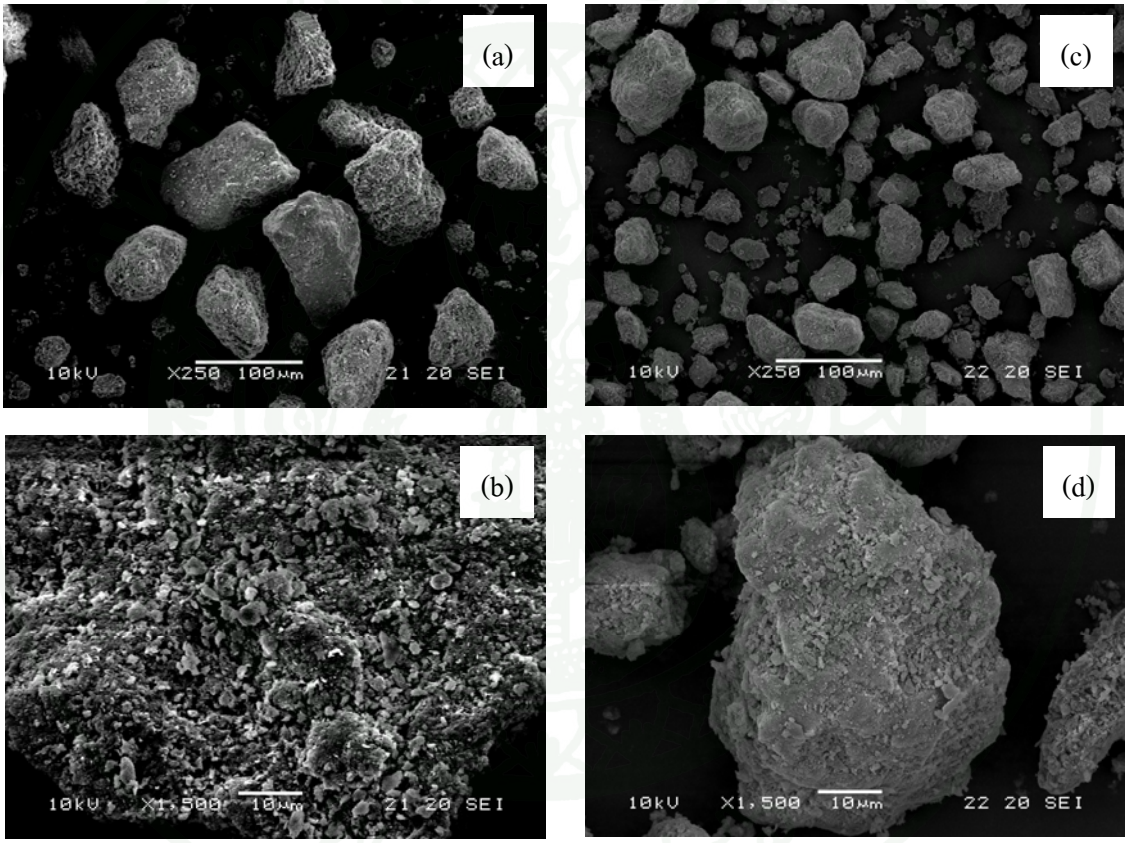
ผลการวิเคราะห์อัตราส่วนระหว่าง C:N ใน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite พบว่ามีค่าเท่ากับ 5.07:1 ซึ่งใกล้เคียงกับอัตราส่วน C:N ในสูตรโมเลกุลของ 2,2′-ไบพิริดีน คือ 5:1 ซึ่งเป็นการสนับสนุนว่ามี 2,2′-ไบพิริดีน อยู่ใน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$

รายละเอียดของผลการวิเคราะห์ ร้อยละของ C และ N ในแคลเซียม-เบนทอไนต์และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite 6 ครั้งและการคำนวณหาอัตราส่วนของจำนวนอะตอม C:N ใน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite แสดงในภาคผนวก ข

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

2.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

การศึกษาโครงสร้างทางกายภาพของสารตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ข้อมูลที่ได้เป็นภาพ 3 มิติ แสดงลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง ผลการศึกษาลักษณะพื้นผิวของแคลเซียม-เบนทอไนต์และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงในภาพที่ 24



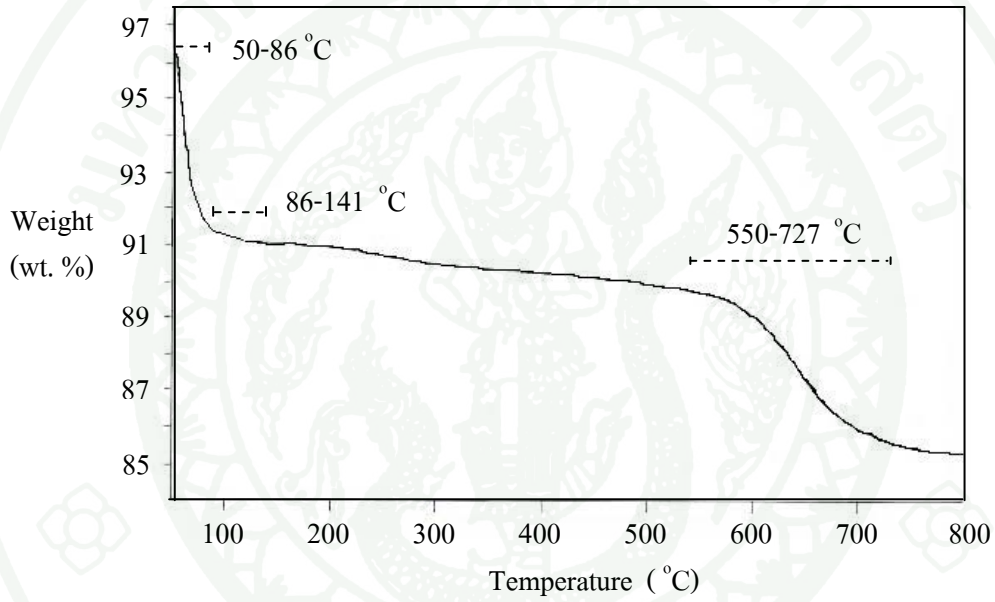
ภาพที่ 24 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงลักษณะพื้นผิวของแคลเซียม-เบนทอไนต์ กำลังขยาย 250 เท่า (a) และ 1500 เท่า (b) และแสดงลักษณะพื้นผิวของ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite กำลังขยาย 250 เท่า (c) และ 1500 เท่า (d)

ภาพถ่ายจาก SEM พบความแตกต่างของลักษณะพื้นผิวของแคลเซียม-เบนทอไนต์และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite เมื่อใช้กำลังขยายเท่ากันคือโดยรวมอนุภาคของแคลเซียม-เบนทอไนต์ มีลักษณะใหญ่กว่าและมีพื้นผิวขรุขระกว่า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

2.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA

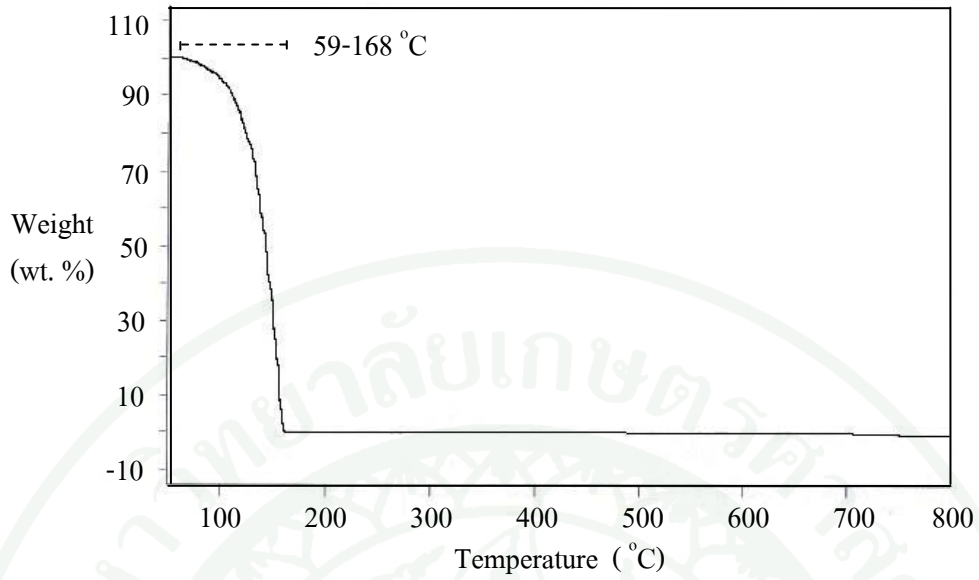
งานวิจัยนี้ได้ศึกษาความเสถียรเชิงความร้อนของสารตัวอย่าง 3 ชนิด คือแคลเซียม-เบนทอไนต์ 2,2′-ไบพิริดีน และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite โดยใช้เทคนิคเทอร์มอแกรวิเมทริก (TGA) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของสารตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อน โดยวัดน้ำหนักของสารตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิ น้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยน แปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด ผลการทดลองที่ได้แสดงในภาพที่ 25-27



ภาพที่ 25 เทอร์โมแกรมของของแคลเซียม-เบนทอไนต์

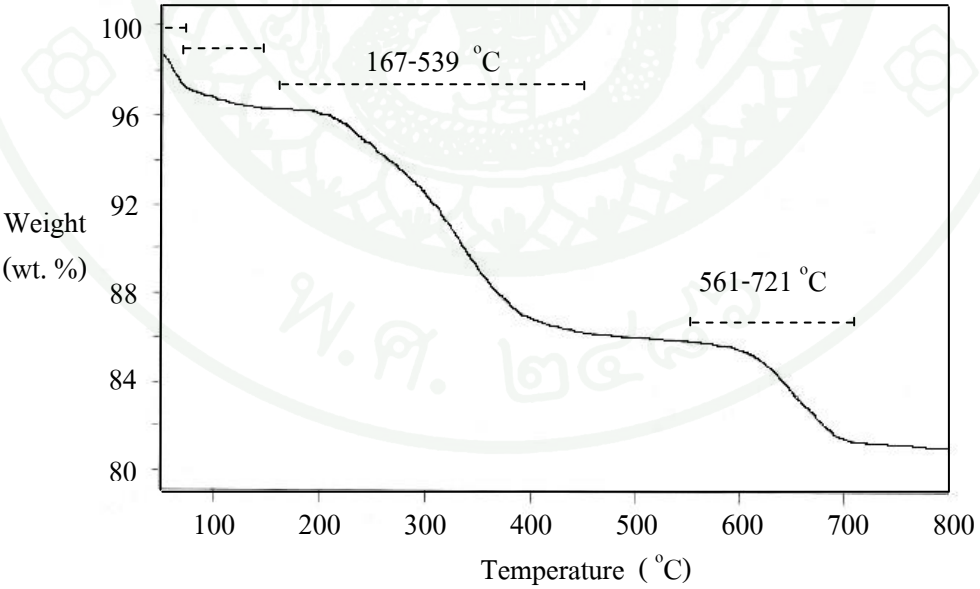
ภาพที่ 25 แสดงเทอร์โมแกรมของแคลเซียม-เบนทอไนต์ พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักอย่างรวดเร็ว 3.892% ที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 50-86 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการสูญเสียน้ำหนักในช่วงแรกของการวิเคราะห์ อาจเกิดจากการคายน้ำ (desorption of water) ที่ดูดซับอยู่ที่ชั้นพื้นผิว (surface layer) ของเบนทอไนต์ จากนั้นพบการสูญเสียน้ำหนักอย่างช้าๆ 1.275% ที่ช่วงอุณหภูมิ 86-141 องศาเซลเซียส เนื่องจากการคายน้ำ (dehydration) ที่ล้อมรอบแคตไอออน (hydrated cations) ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ และพบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักอย่ารวดเร็ว 4.001% ในช่วงอุณหภูมิ 550-727 องศาเซลเซียส เป็นผลมาจากการหลุดออกของหมู่ไฮดรอกซิล (dehydroxylaion) ของชั้นอะลูมิโนซิลิเกต การสูญเสียน้ำหนักขององค์ประกอบในเบนทอไนต์ในช่วงอุณหภูมิต่างๆในงานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yue *et al.* (2007); Sarkar *et al.* (2010)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 26 เทอร์โมแกรมของของ 2,2′-ไบพิริดีน

ภาพที่ 26 แสดงเทอร์โมแกรมของ 2,2′-ไบพิริดีน พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักอย่างรวดเร็ว 99.893 % ที่อุณหภูมิประมาณ 59-168 องศาเซลเซียส



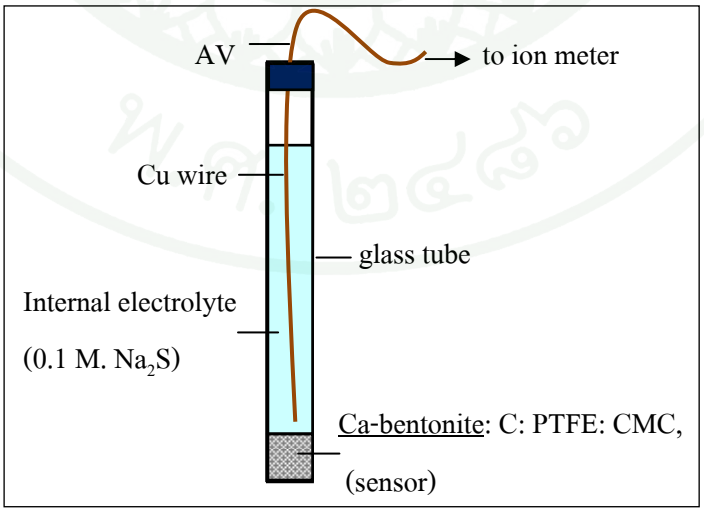
ภาพที่ 27 เทอร์โมแกรมของของ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ภาพที่ 27 แสดงเทอร์โมแกรของ [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนัก 1.730% ที่อุณหภูมิประมาณ 50-86 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการคายน้ำที่ดูดซับอยู่ที่พื้นผิวของเบนทอไนต์ซึ่งน้อยกว่าการคายน้ำในแคลเซียม-เบนทอไนต์ที่ช่วงอุณหภูมิเดียวกัน เนื่องจากในขั้นตอนสุดท้ายของการเตรียมได้ล้าง [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite ด้วยอะซิโทน จึงมีน้ำเหลืออยู่ที่ผิวน้อยลง จากนั้นมีการสูญเสียน้ำหนัก 0.666% ที่อุณหภูมิ 86-161 องศาเซลเซียส เนื่องมาจากการคายน้ำที่ล้อมรอบแคตไอออนในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ นอกจากนี้ยังพบการสูญเสียน้ำหนักที่ช่วงอุณหภูมิ 167-539 องศาเซลเซียส คาดว่าเกิดจากการสลายตัวของ 2,2′-ไบพิริดีน เป็นการสนันสนุนว่า 2,2′-ไบพิริดีน เกิดปฏิกิริยากับ Ca^{2+} ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ได้ ทำให้สลายตัวที่อุณหภูมิสูงขึ้นเมื่อเทียบกับการสลายตัวของโมเลกุล 2,2′-ไบพิริดีน อิสระ และพบการสูญเสียน้ำหนัก 4.201% ที่ช่วงอุณหภูมิ 561-721 องศาเซลเซียส เป็นผลมาจากการหลุดออกของหมู่ไฮดรอกซิล ของชั้นอะลูมิโนซิลิเกต

3. ผลการเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยใช้แคลเซียม-เบนทอไนต์ และ [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite เป็นเซ็นเซอร์

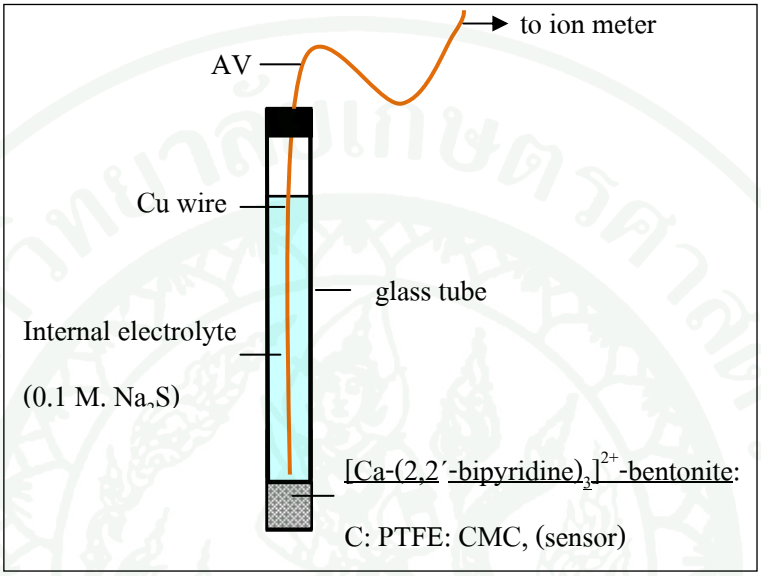
ส่วนประกอบที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite คือแคลเซียม-เบนทอไนต์: แกรไฟต์สังเคราะห์: 3% CMC : 60% PTFE โดยอัตราส่วนที่ใช้เท่ากับ 0.2 : 0.025 : 0.4 : 0.3 กรัม ตามลำดับ แผนภาพของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้แสดงในภาพที่ 28



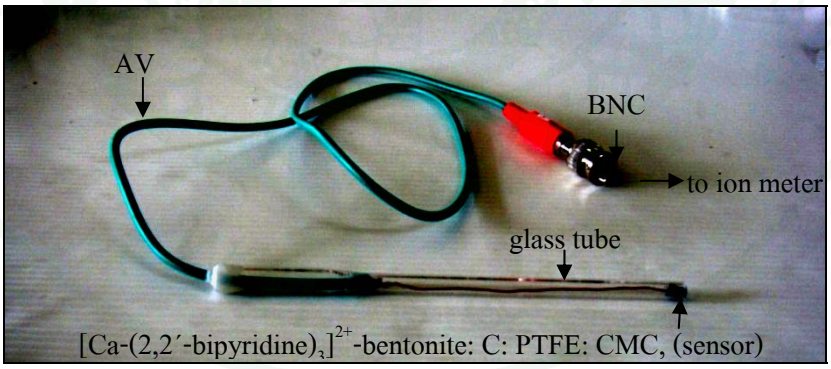
ภาพที่ 28 แผนภาพของขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite ที่เตรียมได้

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

การเตรียมขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite ใช้ส่วนประกอบเหมือนกันและอัตราส่วนเท่ากันกับอัตราส่วนในการเตรียมขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite แต่ใช้ [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite แทนแคลเซียม-เบนทอไนต์ธรรมชาติ แผนภาพขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้แสดงในภาพที่ 29



ภาพที่ 29 แผนภาพของขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite ที่เตรียมได้



ภาพที่ 30 ภาพถ่ายขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite

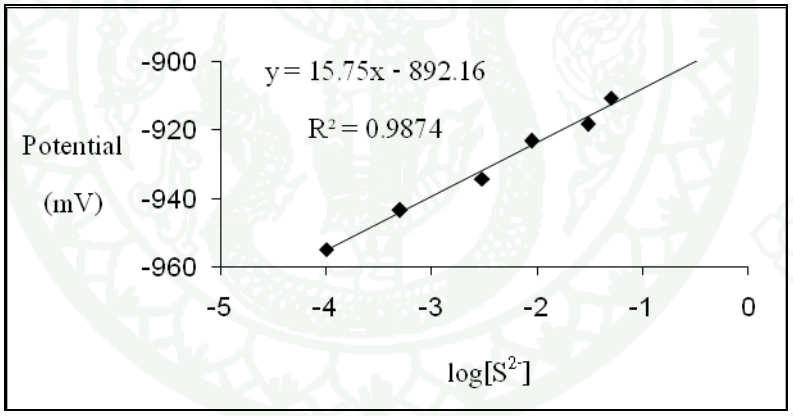
ขั้วไฟฟ้าที่ใช้วัดปริมาณไอออนได้คือขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite ซึ่งมีลักษณะดังแสดงในภาพที่ 30 มีส่วนประกอบหลักคือสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$ ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ ซึ่งเป็นแคตไอออนประจุ +2 จึงคาดว่าขั้วไฟฟ้านี้น่าจะตอบสนองต่อไอออนลบเนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างไอออนที่มีประจุตรงกัน

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ข้าม ผู้ทดลองจึงนำขั้วไฟฟ้านี้ไปวัดศักย์ไฟฟ้าของแอนไอออนต่างๆในน้ำ โดยให้ขั้วไฟฟ้านี้ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ต่อเข้ากับเครื่อง Ion meter ใช้วัดศักย์ไฟฟ้าเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ผลการทดลองที่ได้พบว่าขั้วไฟฟ้าที่ใช้ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite เป็นเซ็นเซอร์มีการตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนได้ดีที่สุด

4. ผลการศึกษาการตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนของขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite โดยวิธีโพเทนชิโอเมทรี

เมื่อนำขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite ไปวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆกัน โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน แล้วนำมาพล็อตกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ $\log[S^{2-}]$ พบว่าได้กราฟเส้นตรง มีค่าความชันเป็นบวกเท่ากับ 15.75 และให้ค่าความเป็นเส้นตรง (linear regression; R^2) เท่ากับ 0.9874 ตัวอย่างของกราฟแสดงในภาพที่ 31



ภาพที่ 31 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ $\log [S^{2-}]$ เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จากแคลเซียม-เบนทอไนต์ธรรมชาติ และใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

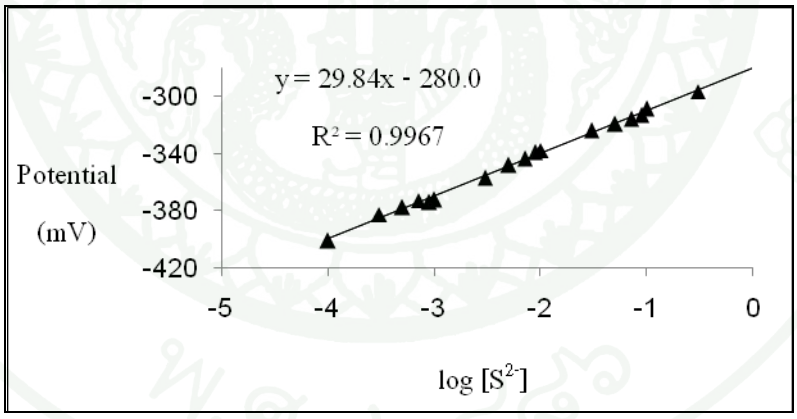
จากการทดลองวัด 3 ครั้ง ผลการทดลองที่ได้แสดงดังตารางที่ 7

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางที่ 7 ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนด้วยขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite 3 ครั้ง

วัดครั้งที่	ความชัน	R^2
1	32.41	0.9742
2	31.85	0.9961
3	31.33	0.9656

เมื่อนำขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ -bentonite ไปวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆกันโดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายในแล้วนำมาพล็อตกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ $\log[S^{2-}]$ พบว่าได้กราฟเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น $1x10^{-4}$-0.1 M มีค่าความชันเป็นบวกเท่ากับ 29.84 ตามสมการเนินสต์ และให้ค่าความเป็นเส้นตรงที่ดีเท่ากับ 0.9967 ตัวอย่างของกราฟแสดงในภาพที่ 32



ภาพที่ 32 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ $\log [S^{2-}]$ เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จาก $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ -bentonite และใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

จากการทดลองวัด 3 ครั้ง ผลการทดลองที่ได้แสดงดังตารางที่ 8

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางที่ 8 ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนด้วยขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ -bentonite 3 ครั้ง

วัดครั้งที่	ความชัน	R^2
1	29.84	0.9967
2	30.06	0.9948
3	30.16	0.9910

เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite วัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ 3 ครั้ง พบว่ามีค่าความชันเท่ากับ 29.84 30.06 และ 30.16 ค่าความชันที่ได้จากการวัดในแต่ละครั้งนั้นมีค่าใกล้เคียงกับค่าตามทฤษฎีคือเท่ากับ 29.5 แต่ความชันที่ได้มีค่าเป็นบวกซึ่งไม่เป็นไปตามสมการเนินสต์ เพราะเมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายของแอนไอออน กราฟที่ได้จากการพล็อตความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ $\log[S^{2-}]$ ควรจะมีค่าความชันเป็นลบ

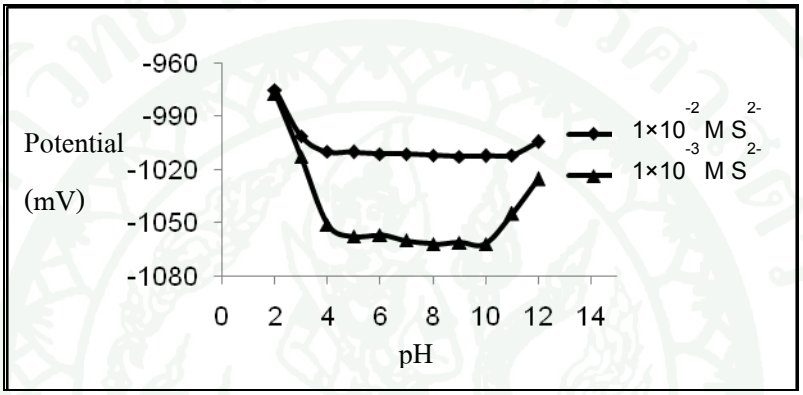
การตอบสนองของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ต่อซัลไฟด์ไอออนนั้นเนื่องมาจากแรงทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic interaction) ระหว่างสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ ซึ่งมีสมบัติเป็นแคตไอออน ประจุ +2 กับซัลไฟด์ไอออนซึ่งเป็นแอนไอออน ประจุ -2 ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้เปลี่ยนไปตามความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนได้ผลตามสมการเนินสต์

การมีสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ ทำให้เบนทอไนต์มีสมบัติการตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนได้ดีกว่าเบนทอไนต์ธรรมชาติ เพราะเมื่อนำขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite ที่ได้จากการเตรียมด้วยอัตราส่วนขององค์ประกอบต่างๆเหมือนขั้ว $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ไปวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆกันโดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน และนำค่าศักย์ไฟฟ้ามาพล็อตกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ $\log[S^{2-}]$ พบว่าขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite สามารถตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนได้และให้ค่าความชันเป็นบวกเหมือนกับผลการทดลองที่ได้จากการวัดด้วยขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite แต่ค่าความชันที่ได้จากการวัดด้วยขั้วไฟฟ้าที่ทำจากแคลเซียม-เบนทอไนต์ธรรมชาติไม่ใกล้เคียงกับค่าตามทฤษฎีและผลการทดลองให้ช่วงความเป็นเส้นตรงแคบกว่าการวัดด้วยขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

5. ผลการศึกษาผลของ pH ต่อการตอบสนองของขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite

การศึกษาผลของ pH ที่มีต่อการตอบสนองทางด้านศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite ในช่วง pH 2-12 ศึกษาโดยใช้สารละลายโซเดียมซัลไฟด์สองความเข้มข้น คือ 1×10^{-2} และ 1×10^{-3} M ในการทดสอบปรับ pH โดยใช้ 0.01-0.1 M HCl หรือ NaOH ผลการทดลองที่ได้แสดงในภาพที่ 33



ภาพที่ 33 ผลของ pH ที่มีต่อการตอบสนองของขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite ในสารละลายซัลไฟด์ไอออนเข้มข้น 1×10^{-2} และ 1×10^{-3} M

พบว่าการตอบสนองของขั้วไฟฟ้ามีค่าคงที่อยู่ในช่วง pH 4-11 สำหรับสารละลายโซเดียมซัลไฟด์เข้มข้น 1×10^{-2} M และในช่วง pH 4-10 สำหรับสารละลายโซเดียมซัลไฟด์เข้มข้น 1×10^{-3} M สำหรับการเปลี่ยนแปลงของค่าศักย์ไฟฟ้านอกช่วง pH ที่กล่าวถึงนั้นน่าจะเกิดจากการที่สารละลายโซเดียมซัลไฟด์มีความเป็นกรดและเบสมากเกินไป ทำให้มีผลต่อผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าหรืออาจจะเกิดจากการรบกวนของคลอไรด์ไอออนและไฮดรอกไซด์ไอออนจากการปรับ pH ด้วยกรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ และการรบกวนเหล่านี้ลดลงเมื่อความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนเพิ่มขึ้นจาก 1×10^{-3} เป็น 1×10^{-2} M การตอบสนองของขั้วไฟฟ้ามีความคงที่ในช่วง pH ที่กว้างขึ้นเล็กน้อย และจะเห็นได้ว่า ช่วง pH 4 ถึง 10 ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ของสองความเข้มข้นมีค่าต่างกันมากที่สุด แสดงว่ามีสภาพไวในการวัดดีที่สุด ในช่วง pH นี้เหมาะสมในการวัดการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าที่ความเข้มข้นต่างๆ

ผลการศึกษา pH 2-12 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่เข้มข้น 1×10^{-2} และ 1×10^{-3} M แสดงในภาคผนวก ค

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เนื่องจากโดยส่วนใหญ่แล้วสารละลายในน้ำจะมี pH 4-8 จึงทดลองต่อไปโดยวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่ pH 4 และ pH 8 เพื่อยืนยันการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าที่มีต่อซัลไฟด์ไอออน โดยนำขั้วไฟฟ้ามาทดสอบ 3 ขั้ว แต่ละขั้วทดสอบในสารละลายแต่ละค่า pH จำนวน 4 ซ้ำ นำค่าความชันเฉลี่ยที่ได้ของแต่ละขั้วไฟฟ้ามาพล็อตกราฟ ได้ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 9

ตารางที่ 9 ค่าความชันเฉลี่ยของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite 3 ขั้วที่ pH 4 และ pH 8

ขั้วที่	pH 4		pH 8	
	ความชัน เฉลี่ย (n = 3)	R^2 เฉลี่ย (n = 3)	ความชัน เฉลี่ย (n = 3)	R^2 เฉลี่ย (n = 3)
1	29.5665	0.9957	30.4638	0.9862
2	30.0115	0.9927	30.4439	0.9893
3	30.5103	0.9915	29.7059	0.9947

ค่าความชันและ R^2 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite วัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ ที่ pH 4 และ pH 8 แสดงในภาคผนวก ค

พบว่าค่าความชันที่ได้จากแต่ละขั้วไฟฟ้าทั้งที่ pH 4 และ pH 8 มีค่าเป็นบวกโดยมีค่าใกล้เคียงกันและมีค่าใกล้เคียงกับค่าตามทฤษฎีในสมการเนินสต์ จึงอนุมานได้ว่าสามารถนำขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite มาใช้ในการตรวจวัดซัลไฟด์ไอออนในสารละลายที่ pH 4 ถึง 8 ได้ดี

6. ผลการทดสอบการทำซ้ำในการเตรียมขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

การศึกษาการทำซ้ำโดยการเตรียมขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite ขึ้นใหม่โดยใช้ อัตราส่วนและวิธีเตรียมแบบเดิม 10 ขั้ว แต่ละขั้วนำไปวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ซ้ำ 3 ครั้ง ใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน ผลการทดลองที่ได้แสดงในตารางที่ 10

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางที่ 10 ค่าความชัน ร้อยละความคลาดเคลื่อนของความชันจากทฤษฎี และ R^2 ของขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite 10 ขั้วเมื่อวัดซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์

ขั้วที่	ความชัน เฉลี่ย (n = 3)	ร้อยละความคลาดเคลื่อน ของความชันจากทฤษฎี	R^2 เฉลี่ย (n = 3)
1	25.06	15.05	0.9913
2	25.43	13.80	0.9842
3	20.70	29.83	0.9880
4	27.41	7.09	0.9855
5	24.49	16.98	0.9948
6	25.11	14.88	0.9933
7	25.38	13.97	0.9972
8	26.26	10.98	0.9893
9	29.95	1.53	0.9942
10	16.96	42.51	0.9809

พบว่าส่วนใหญ่ค่าความชันไม่ใกล้เคียงกับค่าความชันตามทฤษฎี โดยเฉพาะขั้วที่ 3 และ 10 มีค่าความชันไม่อยู่ในช่วง ±20% ของค่าตามทฤษฎีที่จะยอมรับได้ในทางปฏิบัติ และช่วงความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนที่สามารถวัดได้แคบกว่าผลที่ได้จากการใช้ขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

เมื่อได้ศึกษาการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite โดยได้เตรียมขั้ว 10 ขั้วและนำแต่ละขั้วไปวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ซ้ำ 3 ครั้ง ใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน ผลการทดลองที่ได้แสดงในตารางที่ 11

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางที่ 11 ค่าความชัน ร้อยละความคลาดเคลื่อนของความชันจากทฤษฎี และ R^2 ของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite 10 ขั้วเมื่อวัดซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์

ขั้วที่	ความชัน เฉลี่ย (n = 3)	ร้อยละความคลาดเคลื่อนของความชันจากทฤษฎี	R^2 เฉลี่ย (n = 3)
1	29.84	1.15	0.9264
2	30.38	2.98	0.9953
3	29.79	0.98	0.9958
4	29.63	0.44	0.9955
5	32.14	8.95	0.9929
6	29.61	0.37	0.9930
7	29.74	0.80	0.9937
8	34.04	15.39	0.9835
9	30.05	1.86	0.9934
10	29.84	1.15	0.9884

ผลการทดสอบการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite อย่างละ 10 ขั้ว เมื่อใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน แสดงใน ภาคผนวก ง

พบว่าผลการทดสอบการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ส่วนใหญ่มีค่าความชันใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีมากกว่าค่าความชันที่ได้จากการวัดด้วยขั้ว Ca-bentonite และเป็นเส้นตรงที่ดี ยกเว้นขั้วที่ 5 และ 8 มีค่าความชันมากกว่าค่าตามทฤษฎี 8.95% และ 15.39% ตามลำดับ แต่ยังอยู่ในช่วง ± 20% ของค่าตามทฤษฎีที่ยังยอมรับได้ในทางปฏิบัติ และช่วงความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนที่สามารถวัดได้กว้างกว่าผลที่ได้จากการใช้ขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite วัด เป็นการยืนยันว่าขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite มีการตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนได้ดีกว่าขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

7. ผลการทดสอบความเที่ยงของการวัดด้วยขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite

เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว วัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ซ้ำขั้วละ 10 ครั้ง เพื่อทดสอบความเที่ยงของการวัด ผลการทดลองได้ แสดงดังตารางที่ 12

ตารางที่ 12 ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ซ้ำ 10 ครั้ง

วัดครั้งที่	ขั้วที่ 1		ขั้วที่ 2		ขั้วที่ 3	
	ความชัน	R^2	ความชัน	R^2	ความชัน	R^2
1	28.88	0.9929	30.07	0.9944	30.07	0.9932
2	29.46	0.9950	29.55	0.9937	29.03	0.9929
3	29.65	0.9927	31.87	0.9951	27.68	0.9869
4	29.40	0.9901	30.64	0.9968	29.73	0.9939
5	29.46	0.9973	29.79	0.9882	29.82	0.9861
6	30.00	0.9900	29.72	0.9941	29.03	0.9945
7	30.27	0.9955	29.47	0.9937	29.18	0.9926
8	29.43	0.9812	29.83	0.9947	29.51	0.9913
9	29.71	0.9830	30.65	0.9905	30.92	0.9901
10	29.46	0.9886	29.34	0.9845	29.72	0.9929
% RSD	1.2011	-	2.5544	-	2.8599	-

ผลการทดสอบความเที่ยงของการวัดของขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite 3 ขั้ว พบว่าในการวัดแต่ละครั้งได้ค่าความชันเป็นบวก และมีความชันเฉลี่ยเท่ากับ 29.57 ± 0.3744 30.09 ± 0.7687 และ 29.47 ± 0.8428 และ % RSD เท่ากับ 1.2011 2.5544 และ 2.8599 ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลลัพธ์ที่น่าพอใจเนื่องจากค่า %RSD ที่ยอมรับได้ในงานด้านคุณภาพวิเคราะห์ควรมีค่าน้อยกว่าร้อยละ10 (สำนักจัดการคุณภาพน้ำ กรมควบคุมมลพิษ 2547)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

8. ผลการหาร้อยละการกลับคืน

การศึกษาความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ ในรูปร้อยละการกลับคืนของสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ผลการทดลองที่ได้แสดงดังตารางที่ 13

ตารางที่ 13 ร้อยละการกลับคืนที่ความเข้มข้นต่างๆของสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน (M)	ร้อยละการกลับคืน
0.10	97.51
0.09	98.81
0.01	102.35

สำหรับวิธีการคำนวณหาร้อยละการกลับคืนแสดงในภาคผนวก จ

จากการทดลองพบว่าการเติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น 0.1 0.09 และ 0.01 M ในน้ำตัวอย่าง สามารถคำนวณร้อยละการกลับคืนที่มีความคลาดเคลื่อนน้อยกว่าร้อยละ 5 ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ โดยค่าร้อยละการกลับคืนที่ยอมรับมีค่าอยู่ระหว่าง 95% - 105%

9. ผลการศึกษาการตอบสนองต่อแอนไอออนต่างๆ ของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

การตอบสนองของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ต่อแอนไอออนต่างๆ ทำโดยใช้ขั้วไฟฟ้าวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายแอนไอออน 6 ชนิดได้แก่ ซัลไฟด์ ซัลเฟต ฟลูออไรด์ ไนเทรต คลอไรด์ และไอโอไดด์ ไอออน โดยใช้สารละลาย 0.1 M Na_2S และสารละลาย 0.1 M ของไอออนที่ต้องการวัดเป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน เพื่อทดสอบแนวโน้มการเป็นขั้วไฟฟ้าเฉพาะไอออน (ion selective electrode) ของขั้วไฟฟ้านี้ ผลการทดลองที่ได้แสดงในตารางที่ 14

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางที่ 14 ค่าความชันและ R^2 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite วัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายของไอออนชนิดต่างๆ

ชนิดของแอนไอออน	(a)		(b)		ค่าความชันตามทฤษฎี
	ความชัน เฉลี่ย (n = 3)	R^2 เฉลี่ย (n = 3)	ความชัน เฉลี่ย (n = 3)	R^2 เฉลี่ย (n = 3)	
S^{2-}	29.69	0.9956	29.69	0.9956	29.5
SO_4^{2-}	26.84	0.9906	31.91	0.9959	29.5
F^-	34.49	0.9956	38.36	0.9975	59.0
NO_3^-	29.84	0.9819	34.12	0.9971	59.0
Cl^-	36.27	0.9520	30.26	0.9950	59.0
I^-	28.55	0.9865	42.57	0.9975	59.0

หมายเหตุ (a) = ใช้สารละลายโซเดียมซัลไฟด์เข้มข้น 0.1 M เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน
(b) = ใช้สารละลายแอนไอออนที่จะวัดเข้มข้น 0.1 M เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

ผลการศึกษาการตอบสนองต่อแอนไอออนต่างๆของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite และ Ca-bentonite ทั้งที่ใช้ 0.1 M Na_2S และ 0.1 M แอนไอออนที่จะวัดเป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน แสดงในภาคผนวก ฉ

จากการเปรียบเทียบค่าความชันที่ได้จากการทดลองและค่าทางทฤษฎีตามสมการเนินสต์ พบว่าเมื่อใช้ 0.1 M Na_2S เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ภายใน ขั้วไฟฟ้ามีการสอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนได้ดีที่สุด รองลงมาคือ ซัลเฟตไอออน คือค่าความชันที่ได้จากการวัดซัลเฟตไอออนในแต่ละครั้ง (วัดซ้ำ 3 ครั้ง) มีค่าความชันต่างจากค่าทางทฤษฎีมากกว่าค่าความชันที่ได้จากการวัดซัลไฟด์ไอออน ส่วนผลที่ได้จากการวัดแอนไอออนอีก 4 ชนิดคือฟลูออไรด์ ไนเทรต คลอไรด์และไอโอไดด์ไอออน นั้นค่าความชันที่ได้ไม่ใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีตามสมการเนินสต์ คือ 59.0 และเมื่อใช้ 0.1 M ของสารละลายของแอนไอออนแต่ละชนิดเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ภายใน พบว่าค่าความชันที่ได้จากการวัดซัลเฟต ฟลูออไรด์ ไนเทรต และไอโอไดด์ ไอออน นั้นมีค่าใกล้เคียงค่าทางทฤษฎีตามสมการเนินสต์มากขึ้น แต่ก็ยังไม่อยู่ในช่วงที่จะนำมาวัดปริมาณไอออนเหล่านั้นได้ สำหรับคลอไรด์ไอออนให้ค่าความชันต่างจากทฤษฎีมากขึ้น การทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2′-

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite มีแนวโน้มในการเป็นขั้วไฟฟ้าเฉพาะไอออน S^{2-} (sulfide ion selective electrode)

การตอบสนองของขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite ต่อแอนไอออนนั้นอธิบายได้จากแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต ระหว่างสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$ ซึ่งเป็นแคตไอออนที่มีต่อแอนไอออน

จากตารางที่ 14 จะเห็นว่าซัลไฟด์และซัลเฟตไอออน ซึ่งเป็นแอนไอออนประจุ-2 ให้ค่าความชันใกล้เคียงค่าทางทฤษฎีมากกว่า ฟลูออไรด์ ไนเทรต คลอไรด์และไอโอไดด์ ไอออน ซึ่งเป็นแอนไอออนประจุ -1 เป็นไปตามหลักการดึงดูดด้วยแรงทางไฟฟ้าสถิต คือไอออนที่มีประจุเท่ากันจะดึงดูดกันได้ดีกว่าไอออนที่มีประจุแตกต่างกัน แต่การที่ซัลไฟด์ไอออน ให้ความชันใกล้เคียงค่าทางทฤษฎีมากกว่าซัลเฟตไอออน น่าจะอธิบายได้ด้วยหลักการ hard-soft acid-base คือสาร ประกอบอินเทอร์คาเลชัน [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$ เป็นแคตไอออนที่มีขนาดใหญ่จัดเป็น soft acid จึงจับกับซัลไฟด์ไอออนที่มีสมบัติเป็น soft base ได้ดีกว่าซัลเฟตไอออนซึ่งมีสมบัติเป็น hard base แต่อย่างไรก็ตามซัลเฟตไอออนจึงน่าจะเป็นตัวรบกวนที่ควรกำจัดออกก่อนการวัดซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำธรรมชาติแต่วิธีการวัดแบบการเติมสารละลายมาตรฐานจะช่วยให้ถูกต้องได้มากขึ้น

10. ผลการวัดซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำด้วยขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite

นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นมาวัดศักย์ไฟฟ้าเพื่อหาปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ ที่เก็บจากแหล่งน้ำภายในมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ เมื่อวันที่ 1 เดือนพฤษภาคม พ. ศ. 2554 วัด pH ได้เท่ากับ 7.85 โดยใช้วิธีวัดโดยตรงจากการสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve method) และวิธีการเติมสารละลายมาตรฐาน (Standard addition method) ผลการทดลองที่ได้แสดงในตารางที่ 15

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางที่ 15 ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ

วัดครั้งที่	ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ (M)	
	วิธีสร้างกราฟมาตรฐาน	วิธีเติมสารละลายมาตรฐาน
1	0.0228	0.0259
2	0.0266	0.0274
3	0.0249	0.0258
4	0.0234	0.0285
ค่าเฉลี่ย	0.0244±0.0017	0.0269±0.0013

ผลการวัดศักย์ไฟฟ้าและการคำนวณหาปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ ด้วยวิธีวัดโดยตรงจากการสร้างกราฟมาตรฐานและวิธีเติมสารมาตรฐาน แสดงในภาคผนวก ช

จากการทดลองวิธีละ 4 ครั้ง พบว่าขั้วไฟฟ้าสามารถวัดปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำได้จริง เมื่อคำนวณหาปริมาณซัลไฟด์ไอออนของแต่ละวิธี พบว่าความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนที่วัดได้ทั้ง 4 ครั้งมีค่าใกล้เคียงกันโดยวิธีสร้างกราฟมาตรฐานได้ค่าเฉลี่ยเท่ากับ 0.0244±0.0017 M และวิธีเติมสารมาตรฐานได้ค่าเฉลี่ยเท่ากับ 0.0269±0.0013 M และการวัดหาปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำจากทั้งสองวิธีนี้ได้ค่าความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนที่ใกล้เคียงกัน แต่การวิเคราะห์ด้วยวิธีเติมสารมาตรฐานในแต่ละครั้งมีค่าความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนมากกว่าการวิเคราะห์ด้วยวิธีสร้างกราฟมาตรฐาน และผลจากการวิเคราะห์ด้วยวิธีเติมสารมาตรฐานนั้นมีความน่าเชื่อถือมากกว่าเพราะได้เติมสารมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ ลงไปในตัวอย่างน้ำธรรมชาติด้วย ซึ่งเป็นการกำจัดผลของเมทริกซ์ออกไป

จากการวิเคราะห์นี้ทำให้ทราบว่าแหล่งน้ำนี้มีปริมาณซัลไฟด์ไอออน เกินค่ามาตรฐานของปริมาณซัลไฟด์ที่ควรมีในแหล่งน้ำ ซึ่งกระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม (2539) ได้กำหนดให้มีซัลไฟด์ในแหล่งน้ำได้ไม่เกิน 1.0 มิลลิกรัม/ลิตร (3×10^{-5} M) จึงจะปลอดภัย

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

11. ผลการศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

ผู้ทำการทดลองได้เตรียมขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ในเดือนพฤษภาคม 2554 แล้ววัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ ซ้ำ 4 ครั้ง พบว่ากราฟมาตรฐานที่พล็อตความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ $\log[S^{2-}]$ ได้ความชันที่เป็นไปตามสมการเนินสท์ และ R^2 ที่ดี เมื่อเวลาผ่านไป 7 เดือน (เดือนธันวาคม พ.ศ. 2554) นำขั้วไฟฟ้าอันเดิมมาขัดผิวและนำมาวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ซ้ำอีก 4 ครั้ง เพื่อทดสอบประสิทธิภาพและความคงทนของขั้วไฟฟ้า ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 16

ตารางที่ 16 ค่าความชันที่เปลี่ยนแปลงไปจากการใช้ขั้วไฟฟ้าวัดซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ เมื่อเวลาผ่านไป 7 เดือน

วัดครั้งที่	หลังจากประกอบขั้วไฟฟ้า		หลังจาก 7 เดือน	
	ความชัน	R^2	ความชัน	R^2
1	29.58	0.9869	27.43	0.9971
2	29.90	0.9979	29.50	0.9864
3	29.75	0.9909	29.04	0.9936
4	29.50	0.9891	29.98	0.9774
เฉลี่ย	29.68	0.9912	28.99	0.9886

การคำนวณหาความชันที่เปลี่ยนไปของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite แสดงในภาคผนวก ซ

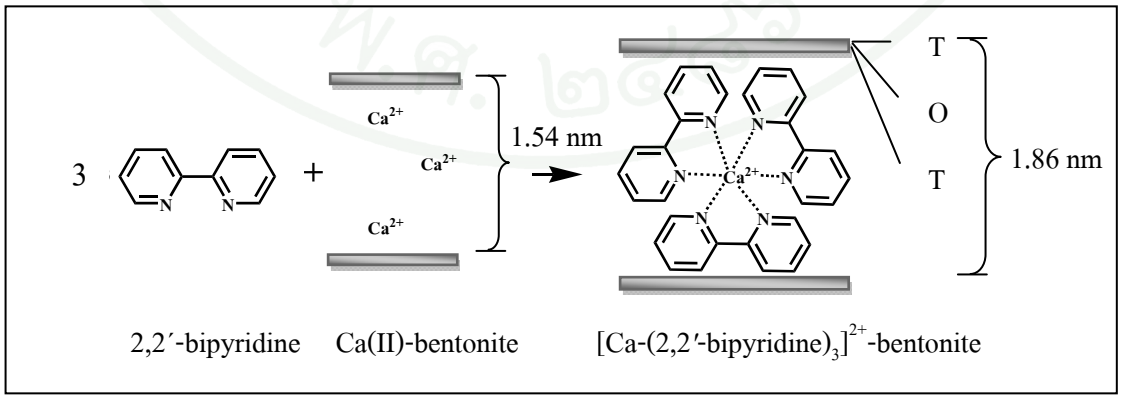
พบว่ากราฟมาตรฐานที่พล็อตความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ $\log[S^{2-}]$ ได้ความชันเท่ากับ 27.43 และค่า R^2 เท่ากับ 0.9971 ซึ่งค่าความชัน ที่ได้ใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีตามสมการเนินสต์ แต่ยังไม่ดีเท่าที่ควร เนื่องมาจากขั้วไฟฟ้าผ่านการใช้งานมาหลายครั้งและเก็บไว้นาน ผิวหน้าของขั้วอาจจะเกิดการอิ่มตัว เมื่อนำขั้วมาขัดผิวหน้าขั้วและเติม 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายในใหม่ แล้วนำมาวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆอีกครั้ง พบว่าได้ค่าความชันและค่า R^2 ที่ใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎี โดยความชันเฉลี่ยเปลี่ยนไปเพียง 2.3% ซึ่งแสดงว่าสามารถนำขั้วนี้กลับมาใช้ได้อีก

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิจารณ์

จากการทดลองเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$ ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ ([Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite) โดยปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็งและนำไปใช้เป็นเซ็นเซอร์ โดยประกอบเป็นขั้วไฟฟ้าเพื่อวัดปริมาณไอออนโดยวิธีทางเคมีไฟฟ้า พบว่ามีปฏิกิริยาเกิดขึ้นเนื่องจากสีเหลืองอ่อนของแคลเซียม-เบนทอไนต์เปลี่ยนเป็นสีชมพูอย่างชัดเจนหลังจากบดรวมกับ 2,2′-ไบพิริดีน (ของแข็งไม่มีสี) ในสัดส่วน 1:3 โดยโมลของ Ca^{2+} ต่อ 2,2′-ไบพิริดีน

เพื่อเป็นการตรวจสอบว่าในการศึกษาครั้งนี้สามารถเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$ ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ได้จริง จึงศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารประกอบอินเทอร์คาเลชันที่เตรียมขึ้นเปรียบเทียบกับแคลเซียม-เบนทอไนต์ ด้วยเทคนิคต่างๆดังนี้ คือการตรวจสอบค่าระยะห่างระหว่างชั้นของแคลเซียม-เบนทอไนต์ เปรียบ เทียบกับ [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite ด้วยเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ พบว่าค่า basal spacing ของแคลเซียม-เบนทอไนต์ เพิ่มขึ้นจาก 1.54 นาโนเมตร เป็น 1.86 นาโนเมตร หลังจากทำปฏิกิริยากับ 2,2′-ไบพิริดีน ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากการคำนวณขนาดโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$ ด้วยโปรแกรม Gaussian 03 และ GaussView พบว่าโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$ มีขนาด 1.51 นาโนเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับช่องว่างระหว่างชั้นของแคลเซียม-เบนทอไนต์ ทำให้สารประกอบเชิงซ้อน [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$ เกิดขึ้นในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ได้ ดังภาพที่ 34



ภาพที่ 34 การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Ca^{2+} ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์กับลิแกนด์ 2,2′-ไบพิริดีน สัดส่วน 1: 3 โดยโมล

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันต่างๆที่ปรากฏอยู่ใน [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite และแคลเซียม-เบนทอไนต์ โดยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ พบว่าในสเปกตรัมของ [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite มีพีกที่เกี่ยวกับการสั่นของ 2,2′-ไบพิริดีนซึ่งไม่ปรากฏพีกดังกล่าวในสเปกตรัมของแคลเซียม-เบนทอไนต์ เป็นการยืนยันว่ามี 2,2′-ไบพิริดีนอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของแคลเซียม-เบนทอไนต์และพีกเหล่านี้เลื่อนไปจากพีกของ 2,2′-ไบพิริดีนอิสระ โดยเฉพาะพีกที่เกิดจากพันธะที่มีอะตอมไนโตรเจนเป็นการยืนยันว่ามีการเกิดพันธะระหว่าง 2,2′-ไบพิริดีน กับ Ca(II) ที่ตำแหน่งของอะตอมไนโตรเจน เป็นไปตามที่คาดไว้ เพราะลิแกนด์ 2,2′-ไบพิริดีน ใช้อะตอมไนโตรเจนในการเกิดพันธะโควาเลนต์โคออร์ดิเนตกับโลหะ

การวิเคราะห์อัตราส่วนระหว่าง C:N ใน [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite พบว่ามีค่าใกล้เคียงกับอัตราส่วนของ C:N ในสูตรโมเลกุลของ 2,2′-ไบพิริดีน ($C_{10}H_8N_2$) ซึ่งเป็นการสนับสนุนว่ามี 2,2′-ไบพิริดีน อยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์

การศึกษาโครงสร้างทางกายภาพของแคลเซียม-เบนทอไนต์และ [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าโดยรวมอนุภาคของแคลเซียม-เบนทอไนต์ มีลักษณะใหญ่กว่าและมีพื้นผิวขรุขระกว่า [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite

จากการวิเคราะห์เทอร์โมแกรมของแคลเซียม-เบนทอไนต์และ [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite โดยใช้เทคนิคเทอร์มอแกรวิเมทริก พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักในช่วงแรกของการวิเคราะห์ซึ่งเกิดจากการคายน้ำที่ดูดซับอยู่บนชั้นพื้นผิวของเบนทอไนต์และน้ำที่อยู่ล้อมรอบแคตไอออนในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ แต่ที่อุณหภูมิสูงมีการสลายตัวของสารตัวอย่าง สำหรับการศึกษาความเสถียรเชิงความร้อนของ 2,2′-ไบพิริดีนอิสระ พบว่ามีการสลายตัวได้เกือบทั้งหมดที่อุณหภูมิประมาณ 59-168 องศาเซลเซียส แต่ใน [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite การสลายตัวเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 167-539 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการยืนยันว่า 2,2′-ไบพิริดีน เกิดพันธะกับ Ca^{2+} จึงสลายตัวที่อุณหภูมิสูงขึ้น

เมื่อนำแคลเซียม-เบนทอไนต์ธรรมชาติ มาเตรียมเป็นเซ็นเซอร์ โดยนำมาผสมกับแกรไฟต์สังเคราะห์โดยการบด เพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้า นำสารผสมที่ได้มาผสมกับตัวยึด คือ 3% CMC และ 60% PTFE เพื่อช่วยทำให้ขั้วไฟฟ้ามีความแข็งแรงและลดการถูกชะล้างจากการนำไปวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลาย จากนั้นจึงนำไปประกอบเป็นขั้วไฟฟ้าใช้วัดปริมาณไอออนเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite พบว่าขั้วไฟฟ้าทั้งสอง

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ชนิดที่เตรียมขึ้นสามารถวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายแอนไอออนด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมทรีได้ ซึ่งเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้เครื่องวัดศักย์ไฟฟ้า ที่วัดความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าสองขั้วที่จุ่มในสารละลาย คือขั้วไฟฟ้าทำงานที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้ และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซึ่งใช้ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์

การใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากแคลเซียม-เบนทอไนต์ธรรมชาติ วัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ พบว่ากราฟที่ได้ มีค่าความชันเป็นค่าบวก แต่ส่วนใหญ่ค่าความชันไม่ใกล้เคียงกับค่าตามทฤษฎีและผลการทดลองให้ช่วงความเป็นเส้นตรงแคบกว่าการวัดด้วยขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite น่าจะเนื่องจากขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite ประกอบ ด้วย Ca^{2+} ซึ่งมีสมบัติเป็น hard acid จึงตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนซึ่งมีสมบัติเป็น soft base ได้ไม่ดีเท่าที่ควร

ผลการตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน พบว่ากราฟที่ได้มีค่าความชันที่ใกล้เคียงกับค่าตามทฤษฎีคือ 29.5 ให้ค่า R^2 ที่ดีและความชันที่ได้มีค่าเป็นบวก ซึ่งอธิบายได้ว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite มีค่าศักย์ไฟฟ้าอยู่แล้วค่าหนึ่ง เมื่อมีซัลไฟด์ไอออนในสารละลายจะเกิดคู่ไอออนระหว่าง $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ กับ S^{2-} จึงทำให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น และเมื่อความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนเพิ่มขึ้นศักย์ไฟฟ้าจึงเพิ่มขึ้นไปในทางบวกมากขึ้น ในงานวิจัยนี้ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนที่สามารถวัดได้อยู่ในช่วง $1x10^{-4}$ - 0.1 M การตอบสนองของขั้วไฟฟ้านี้ต่อซัลไฟด์ไอออนเป็นแรงทางไฟฟ้าสถิตระหว่างสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์กับซัลไฟด์ไอออน

การศึกษาผลของ pH ที่มีต่อการตอบสนองของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite พบว่าการตอบสนองของขั้วไฟฟ้ามีค่าคงที่ในช่วง pH 4-8 ในสารละลายที่มี pH น้อยกว่า 4 หรือมากกว่า 8 เป็นไปได้ว่าสารละลายมีความเป็นกรด-เบสมากเกินไปทำให้ H^+ หรือ OH^- ในสารละลายทำปฏิกิริยากับหมู่ไซลานอล (Si-OH) ที่ผิวหน้าของเบนทอไนต์ จึงวัดค่าศักย์ไฟฟ้าได้ไม่คงที่

การทดสอบการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite ทำโดยเตรียมขั้วไฟฟ้าขึ้นมาใหม่ 10 ขั้ว โดยอัตราส่วนของ แคลเซียม-เบนทอไนต์ธรรมชาติ : แกรไฟต์สังเคราะห์ : 3% CMC : 60% PTFE เท่ากันทุกขั้วคือเท่ากับ 0.2 : 0.025 : 0.4 : 0.3 กรัม ตามลำดับและใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ภายใน แต่ละขั้ววัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ ซ้ำ 3 ครั้ง พบว่าส่วนใหญ่ค่าความชันไม่ใกล้เคียงกับค่าความชันตามทฤษฎี และช่วงความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนที่สามารถวัดได้แคบกว่าผลที่ได้จากการใช้ขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

การทดสอบการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ทำในลักษณะเดียวกันกับการทดสอบการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite แต่เตรียมขั้วไฟฟ้าจากสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์แทนการใช้แคลเซียม-เบนทอไนต์ธรรมชาติ พบว่าส่วนใหญ่มีค่าความชันใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีมากกว่าค่าความชันที่ได้จากการวัดด้วยขั้ว Ca-bentonite และเป็นเส้นตรงที่ดี ยกเว้นขั้วที่ 5 และ 8 มีค่าความชันเกินค่าทางทฤษฎีไป 8.95% และ 15.39% ตาม ลำดับ แต่ยังอยู่ในช่วง ± 20% ของค่าทางทฤษฎีที่ยังยอมรับได้ในทางปฏิบัติ

การทดสอบความเที่ยงของความชันที่ได้จากการใช้ขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite วัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ ซ้ำ 10 ครั้ง พบว่ากราฟที่ได้จากการพล็อตความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ $\log[S^{2-}]$ ในการวัดแต่ละครั้งนั้น มีค่าความชันเป็นค่าบวก โดยได้ค่าความชันที่ใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีตามสมการเนินสต์ และได้ค่า %RSD น้อยกว่า 10%

การหาร้อยละการกลับคืน ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตลอดช่วงการใช้งาน เพื่อตรวจสอบความถูกต้องของวิธีการ พบว่าที่ความเข้มข้น 0.1 0.09 และ 0.01 M สามารถคำนวณร้อยละการกลับคืน ได้ในช่วง 100 ± 5 ซึ่งเป็นค่าที่สามารถยอมรับได้

การศึกษาการตอบสนองของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ต่อไอออนต่างๆ 6 ชนิดคือ ซัลไฟด์ ซัลเฟต ฟลูออไรด์ ไนเทรต คลอไรด์ และไอโอไดด์ ไอออน เมื่อใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน พบว่าขั้วไฟฟ้าสามารถตอบสนองต่อแอนไอออนทั้ง 6 ชนิดโดยมีความชันเป็นค่าบวก แต่มีการตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนได้ดีที่สุดโดยให้ค่าความชันใกล้เคียงกับค่าความชันตามสมการเนินสต์มากที่สุด กล่าวได้ว่าขั้วไฟฟ้านี้มีแนวโน้มสูงในการใช้เป็นขั้วไฟฟ้าเฉพาะไอออนซัลไฟด์ รองลงมาคือ ซัลเฟตไอออน ส่วนค่าความชันที่ได้จากการวัดแอนไอออนอีก 4 นั้นไม่ใกล้เคียงกับค่าความชันตามสมการเนินสต์ และเมื่อใช้ 0.1 M ของสารละลายของแอนไอออนแต่ละชนิดเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ภายใน พบว่าค่าความชันที่ได้จากการวัดซัลเฟตไอออนมีค่า

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ใกล้เคียงค่าทางทฤษฎีมากขึ้น ดังนั้นก่อนนำขั้วไฟฟ้านี้ไปวิเคราะห์ซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำควรแยกซัลเฟตไอออนออกจากน้ำตัวอย่างด้วยวิธีทางเคมีหรือวิธีอื่นๆก่อน

การทดลองใช้ขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite วัดปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ โดยใช้วิธีวัดโดยตรงจากการสร้างกราฟมาตรฐานและวิธีการเติมสารละลายมาตรฐาน พบว่าได้ค่าความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนใกล้เคียงกัน โดยการวิเคราะห์ด้วยวิธีเติมสารมาตรฐานได้ค่าความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนมากกว่าวิธีวัดโดยตรงเล็กน้อย อาจเนื่องมาจากผลของเมทริกซ์ และผลจากการวิเคราะห์ด้วยวิธีเติมสารมาตรฐานนั้นมีความน่าเชื่อถือมากกว่าเพราะได้เติมสารมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ลงไปในตัวอย่างน้ำด้วย ซึ่งเป็นการกำจัดผลของเมทริกซ์ออกไป

การทดสอบความคงทนของขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite พบว่าเมื่อเก็บขั้วไฟฟ้าไว้เป็นเวลา 7 เดือน (เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้งานมาแล้ว) นำมาวัดศักย์ ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์อีกครั้ง ได้ค่าความชันเป็นบวกและมีค่าใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีตามสมการเนินสต์ แต่ไม่ดีเท่าที่ควร เมื่อนำขั้วไฟฟ้านี้มาขัดผิวหน้าขั้วและเติม 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายในใหม่ แล้วนำมาวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆอีกครั้ง พบว่าได้ค่าความชันและค่า R^2 ที่ใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีมากขึ้น จึงกล่าวได้ว่าขั้วไฟฟ้านี้มีความคงทนดีเก็บไว้ได้นานไม่ต่ำกว่า 7 เดือน และนำกลับมาใช้ใหม่ได้

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

แคลเซียม-เบนทอไนต์ที่นำมาศึกษาในงานวิจัยนี้ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทคลองยาง อ.ชัยบาดาล จ.ลพบุรี สามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็งที่อุณหภูมิห้องได้ ซึ่งสามารถยืนยันการเกิดสารดังกล่าวได้จากการสังเกตการเปลี่ยนสีของแคลเซียม-เบนทอไนต์ที่มีสีเหลืองอ่อนเปลี่ยนเป็นสีชมพูหลังจากทำปฏิกิริยากับ 2,2′-ไบพิริดีน สามารถยืนยันการเกิดสารประกอบอินเทอร์คาเลชันนี้โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Powder XRD และเทคนิค FT-IR สามารถยืนยันการมีอยู่ของ 2,2′- ไบพิริดีน ในเบนทอไนต์ได้โดยการหาอัตราส่วน C:N ด้วยเทคนิค Elemental analysis สามารถศึกษาความแตกต่างลักษณะพื้นผิวของแคลเซียมเบนทอไนต์เทียบกับ [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite ได้ด้วยเทคนิค SEM และสามารถศึกษาความเสถียรเชิงความร้อนของสารประกอบอินเทอร์คาชัน [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$ ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์เปรียบเทียบกับ 2,2′- ไบพิริดีนอิสระ ด้วยเทคนิค TGA

การประกอบขั้วไฟฟ้าสำหรับใช้วัดปริมาณซัลไฟด์ไอออนในน้ำ โดยวิธีโพเทนชิโอเมทรี สามารถทำได้โดยนำสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite ผสมกับแกรไฟต์สังเคราะห์ และใช้ตัวยึดจับ 2 ชนิด คือ 3% CMC และ 60% PTFE พบว่าขั้วไฟฟ้าสามารถตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนได้ดีที่สุดโดยหลักการดึงดูดด้วยแรงทางไฟฟ้าสถิตระหว่างสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน [Ca(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$ ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ ซึ่งเป็นแคตไอออนประจุ +2 กับซัลไฟด์ไอออนซึ่งเป็นแอนไอออนประจุ -2 เมื่อเทียบกับการตอบ สนองต่อแอนไอออนอื่น พบว่าสามารถนำหลักการ Hard-Soft Acid-Base มาอธิบายได้ด้วย ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนที่สามารถวัดได้อยู่ในช่วง 10^{-4}-10^{-1} M (3.2- 3.2×10^{3} ppm) และจากการ ศึกษาประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้านี้ พบว่าผลการทดสอบการทำซ้ำ ความเที่ยง ร้อยละการกลับคืนมีแนวโน้มสูงในการใช้เป็นขั้วไฟฟ้าเฉพาะซัลไฟด์ไอออน และสามารถนำขั้วไฟฟ้านี้ไปวัดตัวอย่างน้ำได้ ขั้วไฟฟ้านี้ทำงานได้ดีในช่วง pH 4-8 และพบว่าซัลเฟตไอออนเป็นไอออนรบกวนที่ควรแยกออกก่อนนำขั้วขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite ไปวิเคราะห์ซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ข้อเสนอแนะ

1. ควรมีการศึกษาความจำเพาะ (selectivity) ของขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite ที่มีต่อแอนไอออน เช่นศึกษาค่า selectivity coefficient (K) โดยการกำหนดความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนให้คงที่ และเติมตัวรบกวนในปริมาณต่างๆกัน สังเกตค่าความชันและ R^2 เพื่อดูว่าปริมาณเท่าใดมีผลต่อค่าความชันและ R^2

2. ควรมีการศึกษาความเร็วในการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าเพราะสมบัติหนึ่งของขั้วไฟฟ้าเฉพาะไอออนทั้งหลายคือความเร็วในการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนที่สนใจตรวจวัด หรือเวลาที่ขั้วไฟฟ้าต้องใช้ในการให้ได้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่คงที่ ซึ่งขึ้นอยู่กับจลนพลศาสตร์ของการแลกเปลี่ยนไอออนที่เกิดขึ้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า ถ้าการแลกเปลี่ยนไอออนเข้าถึงจุดสมดุล (equilibrium) ได้เร็วเวลาในการตอบสนองของขั้วไฟฟ้านั้นจะสั้น

3. ศึกษาผลของ ionic strength ในสารละลายด้วย

4. การศึกษาความคงทนของขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite ควรนำขั้วไฟฟ้ามาทดลองวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ ทุกเดือนหรืออย่างน้อยทุกๆ สองเดือน

5. การวิเคราะห์ซัลไฟด์ในน้ำตัวอย่าง ควรวิเคราะห์ด้วยเทคนิคหรือวิธีวิเคราะห์อื่นๆ เปรียบเทียบกับวิธีโพเทนชิโอเมทรีด้วย

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม. 2539. **ประกาศกระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม เรื่องกำหนดมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากแหล่งกำเนิดประเภทโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม**. 3 มกราคม 2539

กิตติศักดิ์ชัย แนมจันทร์. 2547. **การศึกษาเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพื่อวิเคราะห์ทางธรณีเคมีของดิน.** วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

ชาญ จรรยาวนิช. 2535. **การวิจัยการใช้ประโยชน์เบนทอไนต์ จ. ลพบุรี**. เอกสารงานวิจัยและพัฒนา ฝ่ายแต่งแร่และใช้ประโยชน์ กองการเหมืองแร่ กรมทรัพยากรธรณีม, กรุงเทพฯ. 83 น.

นิธิมา เคารพาพงศ์. 2545. วัสดุนาโนคอมโพสิตและสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน. **วารสารวิทยาศาสตร์ มข.** 30(3): 169-179.

————2549. พอลิเมอร์-เคลย์นาโนคอมโพสิท ออร์แกโนฟิลิกเคลย์. **วารสารวิทยาศาสตร์ มข.** 60(3): 240-245.

เลิศลักษณ์ สุพฤฒิพานิชย์. 2539. เบนทอไนต์. **ข่าวสารการธรณี.** 1: 2-4.

สำนักจัดการคุณภาพน้ำ กรมควบคุมมลพิษ 2547**. คู่มือการประกันและควบคุมคุณภาพ การติดตามตรวจสอบคุณภาพน้ำทะเล ส่วนแหล่งน้ำทะเล**. ม.ป.ท. กรุงเทพฯ.

Abbaspour, A. and A. Izadyar. 2006. Platinum electrode coated with a bentonite-carbon composite as an environmental sensor for detection of lead. **Anal. Bioanal. Chem.** 386: 1559-1565.

Bouwe, R.G.B., I.K. Tonle, S. Letaief, E. Ngameni and C. Detellier. 2011. Structural characterisation of 1,10-phenanthroline–montmorillonite intercalation compounds and their application as low-cost electrochemical sensors for Pb(II) detection at the sub-nanomolar level. **Appl. Clay Sci.** 52: 258-265.

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Darder, M., M. Colilla and E.R. Hitzky. 2005. Chitosan-clay nanocomposites: application as electrochemical sensors. **Appl. Clay Sci.** 28: 199-208.

Erdem, B., A. Özcan, Ö. Gök and A.S. Özcan. 2009. Immobilization of 2,2´-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions. **J. Hazard. Mater.** 163: 418-426.

Khaorapapong, N. 2010. In situ complexation of thiourea in the interlayer space of copper(II)-montmorillonite. **Appl. Clay Sci.** 50: 414-417.

Khaorapapong, N. and M. Ogawa. 2007. Solid-state intercalation of 8-Hydroxyquinoline into Li(I)-, Zn(II)- and Mn(II)-montmorillonites. **Appl. Clay Sci.** 35: 31-38.

Khaorapapong, N. and M. Ogawa. 2008. In situ formation of bis(8-hydroxyquinoline) zinc(II) complex in the interlayer spaces of smectites by solid-solid reactions. **J. Phys. Chem. Solids.** 69: 941-948.

Khaorapapong, N. and M. Ogawa. 2010. Formation of mono(8-hydroxyquinoline) lithium(I) complex in smectites by solid-solid reactions. **J. Phys. Chem. Solids.** 71: 1644-1650.

Khaorapapong, N., A. Ontam and M. Ogawa. 2010. Formation of ZnS and CdS in the interlayer spaces of montmorillonite. **Appl. Clay Sci.** 50: 19-24.

Khaorapapong, N., A. Ontam, J. Khemprasit and M. Ogawa. 2009. Formation of MnS- and NiS-montmorillonites by solid-solid reactions. **Appl. Clay Sci.** 43: 238-242.

Khaorapapong, N., A. Ontam, S. Youngme and M. Ogawa. 2008. Solid-state intercalation and in situ formation of cadmium sulfide in the interlayer space of montmorillonite. **J. Phys. Chem. Solids.** 69: 1107-1111.

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Khaorapapong, N., K. Kuroda, H. Hashizume and M. Ogawa. 2001. Solid-state intercalation of 4,4′-bipyridine and 1,2-di(4-pyridine)ethylene into the interlayer spaces of Co(II) -, Ni(II)- and Cu(II)-montmorillonites. **Appl. Clay Sci.** 19: 69-76.

Ogawa, M., K. Kuroda and C. Kato. 1989. Preparation of Montmorillonite-Organic Intercalation Compounds by Solid-Solid Reactions. **Chem. Lett.** 1659-1662.

Ogawa, M., T. Hashizume, K. Kuroda and C. Kato. 1991. Intercalation of 2,2′-Bipyridine and Complex Formation in the Interlayer Space of Montmorillonite by Solid-Solid Reactions. **Inorg. Chem**. 30: 584-585.

Rezaei, B., M. Ghiaci and M. Ebrahim Sedaghat. 2008. A selective modified bentonite- porphyrin carbon paste electrode for determination of Mn(II) by using anodic stripping voltammetry. **Sensor Actuat. B-Chem.** 131: 439-447.

Rodriguez, I. N., J. A. Munoz Leyva and J. L. Hidalgo de Cisneros. 1997. Use of a bentonite-modified carbon paste electrode for determination of some phenols in flow system by differential pulse voltammetry. **The analyst**. 122: 601-604.

Ross, J.S. 1964. **Bentonite in Canada.** Dept. Mines& Tech. Sure, Ottawa, Monograph. 873p.

Sarkar, B., Y. Xi, M. Megharaj, G. S. R. Krishnamurti, D. Rajarathnam and R. Naidu. 2010. Remediation of hexavalent chromium through adsorption by bentonite based Arquad® 2HT-75 organoclays. **J. Hazard. Mater.** 183: 87-97.

Yue, Q., Q. Li, B.Y. Gao, A. J. Yuan and Y. Wang. 2010. Formation and characteristics of cationic-polymer/bentonite complexes as adsorbents for dyes. **Appl. Clay Sci.** 35: 268-275.

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ภาคผนวก

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณแคลเซียมในเบนทอไนต์ และ 2,2′-ไบพิริดีนในสัดส่วน 1:3 โดยโมล เพื่อใช้ในการเตรียม $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

การคำนวณปริมาณแคลเซียมในเบนทอไนต์ และ 2,2′-ไบพิริดีนในสัดส่วน 1:3 โดยโมล เพื่อใช้ในการเตรียม $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

มวลโมเลกุล 2,2′-ไบพิริดีน = 156.19 g/mol และมวลอะตอม Ca(II) = 40 g/mol ในการเตรียม $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ใช้แคลเซียม-เบนทอไนต์เริ่มต้น 5 กรัม

ความจุในการแลกเปลี่ยนแคตไอออน (cation exchange capacity, CEC) ของเบนทอไนต์ เท่ากับ 64 milli equivalent/100 กรัม (วิเคราะห์โดยกรมพัฒนาที่ดิน)

แคลเซียม-เบนทอไนต์ 100 กรัม มีค่า CEC เท่ากับ 64×10^{-3} eq.
ถ้าใช้แคลเซียม-เบนทอไนต์ 5 กรัมจะมีค่า CEC เท่ากับ $\left((64 \times 10^{-3}) \times 5\right) / 100 = 3.2 \times 10^{-3}$ eq.
จะได้ว่าแคลเซียม-เบนทอไนต์ 5 กรัมจะมีค่า CEC เท่ากับ 3.2×10^{-3} eq.

เนื่องจาก 1 eq. = น้ำหนักอะตอม/ประจุไอออน

ดังนั้น 1 eq. ของ แคลเซียม-เบนทอไนต์ = $\frac{40.08}{2} = 20.04$ กรัม
จะได้ว่า แคลเซียม-เบนทอไนต์ 1 eq. เท่ากับ 20.04 กรัม

แคลเซียม-เบนทอไนต์ 1 eq. หนัก 20.04 กรัม
ดังนั้นแคลเซียม-เบนทอไนต์ 3.2×10^{-3} eq. จะมีน้ำหนัก $= \left(20.04 \times (3.2 \times 10^{-3})\right) / 1 = 0.0641$ กรัม
จะได้ว่า แคลเซียม-เบนทอไนต์ 3.2×10^{-3} eq. เท่ากับ 0.0641 กรัม

เนื่องจากจำนวนโมล = มวลกรัม/มวลโมเลกุล

ดังนั้นใช้แคลเซียม-เบนทอไนต์ $= \frac{0.0641}{40.08} = 1.6 \times 10^{-3}$ โมล
จะได้ว่าแคลเซียม-เบนทอไนต์ 0.0641 กรัม มีค่าเท่ากับ 1.6×10^{-3} โมล

จากการเตรียมแคลเซียม-เบนทอไนต์ 1 โมลต่อ 2,2′-ไบพิริดีน 3 โมล (1:3 โดยโมล)
ดังนั้นแคลเซียม-เบนทอไนต์ 1.6×10^{-3} โมล จะเท่ากับ 2,2′-ไบพิริดีน 4.8×10^{-3} โมล

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

จะได้ว่า 2,2′-ไบพิริดีน 4.8×10^{-3} โมล เท่ากับ $\left(4.8 \times 10^{-3}\right) \times 156.19 = 0.7497$ กรัม

ดังนั้นในการเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite จากแคลเซียม-เบนทอไนต์และ2,2′-ไบพิริดีน สัดส่วน 1:3 โดยโมล เมื่อใช้แคลเซียม-เบนทอไนต์เริ่มต้น 5 กรัม ดังนั้นต้องชั่ง 2,2′-ไบพิริดีน 0.7494 กรัม

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ภาคผนวก ข

ผลการวิเคราะห์ ร้อยละของ C และ N และการคำนวณหาอัตราส่วนของจำนวนอะตอม C:N ในแคลเซียม-เบนทอไนต์และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ผลการวิเคราะห์ร้อยละของ C และ N ในแคลเซียม-เบนทอไนต์ และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

การวิเคราะห์ร้อยละ C และ N ในแคลเซียม-เบนทอไนต์ และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite เทียบกับร้อยละ C และ N ใน 2,2′-ไบพิริดีน เพื่อยืนยันการมีอยู่ของ 2,2′-ไบพิริดีนใน$[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ โดยวัดตัวอย่างละ 6 ซ้ำ ดังแสดงในตารางผนวกที่ ข1

ตารางผนวกที่ ข1 ร้อยละ C และ N ใน แคลเซียม-เบนทอไนต์ และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

ครั้งที่	แคลเซียม-เบนทอไนต์		$[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite	
	%C	%N	%C	%N
1	1.362	0.021	7.040	1.221
2	1.362	0.011	7.036	1.230
3	1.363	-0.007	7.085	1.250
4	0.907	0.065	8.085	1.803
5	0.879	0.066	8.149	1.806
6	0.936	0.065	8.060	1.791
เฉลี่ย	1.1348	0.0368	7.5758	1.5168

ผลการวิเคราะห์ร้อยละ C และ N ในแคลเซียม-เบนทอไนต์ และ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite พบว่าแคลเซียมเบนทอไนต์หลังจากบดรวมกับ 2,2′-ไบพิริดีน ผลที่ได้คือมีร้อยละ C และ N เพิ่มขึ้น

การคำนวณหาอัตราส่วนของจำนวนอะตอม C:N ใน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

นำเอาร้อยละ C ของ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ลบร้อยละ C ของแคลเซียม-เบนทอไนต์ (7.5758-1.1348 = 6.441) และนำเอาร้อยละ N ของ $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ลบร้อยละ N ของแคลเซียม-เบนทอไนต์ (1.5168-0.0368 = 1.480) ซึ่งค่า %C และ %N ที่ได้นี้เป็นค่าที่เพิ่มมา

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

หลัง จากบด 2,2′-ไบพิริดีนรวมกับแคลเซียม-เบนทอไนต์ นำค่าที่ได้มาคำนวณหาอัตราส่วนของจำนวนอะตอม C:N ใน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

น้ำหนักอะตอม C = 12.0107 และ N = 14.0067

	C	:	N
อัตราส่วนโดยมวลของธาตุ	6.441	:	1.480
อัตราส่วนโดยโมลของธาตุ	$\frac{6.441}{12.0107}$	:	$\frac{1.480}{14.0067}$
อัตราส่วนของจำนวนอะตอม	0.5363	:	0.1057
	$\frac{0.5363}{0.1057}$	:	$\frac{0.1057}{0.1057}$
	5.0738	:	1

ฉะนั้นจะได้อัตราส่วน C:N ใน $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite เท่ากับ 5.0738 : 1

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ภาคผนวก ค

การศึกษาผลของ pH ต่อการตอบสนองของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite ต่อซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ผลของ pH ต่อการตอบสนองของขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite ต่อซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์

การวัดศักย์ไฟฟ้าของ 1×10^{-2} และ 1×10^{-3} M Na_2S หลังจากปรับ pH เป็น pH 2-12 โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้แสดงในตารางผนวกที่ ค1

ตารางผนวกที่ ค1 ค่าศักย์ไฟฟ้าของ 1×10^{-2} และ 1×10^{-3} M Na_2S ที่ pH2-12

pH	ศักย์ไฟฟ้า (mV)	
	1×10^{-2} M Na_2S	1×10^{-3} M Na_2S
2	-975.0	-977.5
3	-1001.1	-1012.5
4	-1010.0	-1050.8
5	-1010.1	-1057.3
6	-1011.1	-1056.8
7	-1011.3	-1059.7
8	-1012.0	-1061.8
9	-1012.8	-1060.9
10	-1012.2	-1061.7
11	-1011.9	-1044.8
12	-1004.4	-1025.3

เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite 3 ขั้ววัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่เข้มข้นต่างๆ ที่ pH เท่ากับ 4 โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน ผลจากการทดลองวัดซ้ำขั้วละ 4 ครั้ง แสดงดังตารางผนวกที่ ค2

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางผนวกที่ ค2 ค่าความชันและ R^2 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite วัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออน ในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ ที่ pH 4

วัดครั้งที่	ขั้วที่ 1		ขั้วที่ 2		ขั้วที่ 3	
	ความชัน	R^2	ความชัน	R^2	ความชัน	R^2
1	29.6430	0.9956	29.5734	0.9939	30.9713	0.9902
2	29.3194	0.9988	29.6131	0.9941	30.2317	0.9929
3	29.5940	0.9976	29.5913	0.9924	30.6099	0.9935
4	29.7095	0.9909	31.2682	0.9902	30.2284	0.9892
ค่าเฉลี่ย	29.5665	0.9957	30.0115	0.9927	30.5103	0.9915

เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite 3 ขั้ววัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่เข้มข้นต่างๆ ที่ pH เท่ากับ 8 โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน ผลจากการทดลองวัดซ้ำขั้วละ 4 ครั้ง แสดงดังตารางผนวกที่ ค3

ตารางผนวกที่ ค3 ค่าความชันและ R^2 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite วัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออน ในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ ที่ pH 8

วัดครั้งที่	ขั้วที่ 1		ขั้วที่ 2		ขั้วที่ 3	
	ความชัน	R^2	ความชัน	R^2	ความชัน	R^2
1	29.7455	0.9803	30.0313	0.9903	30.0381	0.9947
2	30.1841	0.9861	30.1025	0.9884	29.5964	0.9940
3	31.4117	0.9896	31.5951	0.9883	29.6185	0.9961
4	30.5137	0.9887	30.0465	0.9900	29.5706	0.9939
ค่าเฉลี่ย	30.4638	0.9862	30.4439	0.9893	29.7059	0.9947

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ภาคผนวก ง

ผลการทดสอบการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite และ $[Ca(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ผลการทดสอบการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite

ตารางผนวกที่ ง1 ผลการทดสอบการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite

ขั้วที่		วัดครั้งที่ 2	วัดครั้งที่ 1	วัดครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
1	ความชัน	29.7360	15.7459	29.7025	25.06
	R^2	0.9954	0.9874	0.9911	0.9913
2	ความชัน	26.6582	16.9392	32.6877	25.43
	R^2	0.9931	0.9613	0.9982	0.9842
3	ความชัน	30.0028	13.3070	18.7797	20.70
	R^2	0.9857	0.9962	0.9820	0.9880
4	ความชัน	34.6069	25.1432	22.4811	27.41
	R^2	0.9907	0.9945	0.9713	0.9855
5	ความชัน	21.9176	24.0638	27.4867	24.49
	R^2	0.9934	0.9945	0.9966	0.9948
6	ความชัน	25.1313	29.8763	20.3278	25.11
	R^2	0.9919	0.9979	0.9901	0.9933
7	ความชัน	22.3662	25.8476	27.9166	25.38
	R^2	0.9974	0.9965	0.9976	0.9972
8	ความชัน	33.7920	20.3246	24.6752	26.26
	R^2	0.9988	0.9853	0.9839	0.9893
9	ความชัน	33.2365	36.6129	20.0078	29.95
	R^2	0.9976	0.9988	0.9863	0.9942
10	ความชัน	24.5530	13.0352	13.2928	16.96
	R^2	0.9771	0.9816	0.9840	0.9809

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ผลการทดสอบการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า $[Ca(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

ตารางผนวกที่ ง2 ผลการทดสอบการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า $[Ca(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

ขั้วที่		วัดครั้งที่ 1	วัดครั้งที่ 2	วัดครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
1	ความชัน	28.4549	30.8169	30.2264	29.84
	R^2	0.7925	0.9916	0.9950	0.9264
2	ความชัน	29.8683	30.7816	30.4871	30.38
	R^2	0.9969	0.9935	0.9954	0.9953
3	ความชัน	29.6625	29.7256	29.9758	29.79
	R^2	0.9977	0.9964	0.9934	0.9958
4	ความชัน	29.3129	29.8798	29.6948	29.63
	R^2	0.9975	0.9937	0.9954	0.9955
5	ความชัน	28.2500	30.1130	38.0753	32.14
	R^2	0.9910	0.9922	0.9956	0.9929
6	ความชัน	28.7839	29.7945	30.2395	29.61
	R^2	0.9955	0.9901	0.9933	0.9930
7	ความชัน	30.0927	29.4918	29.6249	29.74
	R^2	0.9943	0.9936	0.9932	0.9937
8	ความชัน	29.1398	38.5325	34.4446	34.04
	R^2	0.9579	0.9971	0.9955	0.9835
9	ความชัน	30.8236	29.4450	29.8777	30.05
	R^2	0.9961	0.9919	0.9921	0.9934
10	ความชัน	30.6481	29.6276	29.2515	29.84
	R^2	0.9837	0.9913	0.9902	0.9884

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

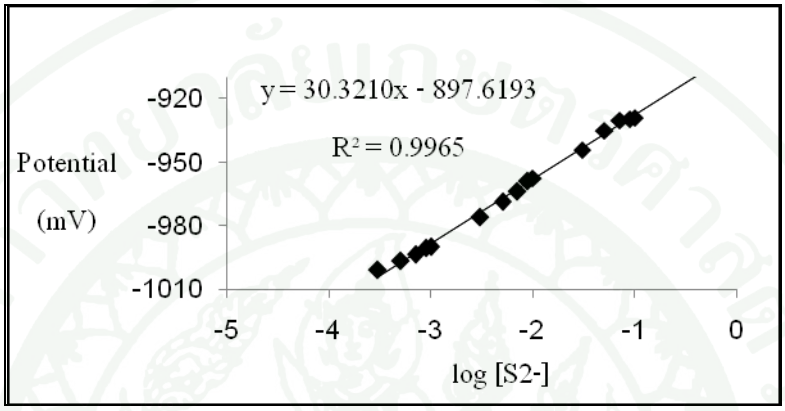
ภาคผนวก จ

กราฟ และการคำนวณหาร้อยละการกลับคืน

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

การคำนวณหาร้อยละการกลับคืน

กราฟมาตรฐานที่ใช้ในการคำนวณหาร้อยละการกลับคืนในที่นี้ค่าความชันที่ได้มีค่าเท่ากับ 30.32 และมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9965 ดังแสดงในภาพผนวกที่ จ1



ภาพผนวกที่ จ1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ log $[S^{2-}]$ เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์

1. การหาร้อยละการกลับคืนที่ความเข้มข้น 0.1 M ของสารละลายโซเดียมซัลไฟด์

ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากการวัดน้ำตัวอย่าง และน้ำตัวอย่างที่มีการเติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 3 มิลลิลิตร เท่ากับ -948.4 และ -942.2 นำมาคำนวณหาความเข้มข้นหรือค่า x ได้ดังนี้

จากสมการเส้นตรงที่ได้จากกราฟมาตรฐาน $y = 30.3210x - 897.6193$

$$x = \left(\frac{-948.4 + 897.6193}{30.321} \right)$$

$$= -1.6748$$

$$= 10^{-1.6748}$$

$$= 0.0211$$

$$x = \left(\frac{-942.2 + 897.6193}{30.321} \right)$$

$$= -1.4703$$

$$= 10^{-1.4703}$$

$$= 0.0339$$

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

นำค่าค่า x ที่ได้มาแทนค่าในสมการด้านล่าง เพื่อคำนวณหาร้อยละการกลับคืน

$$\% \text{ Recovery } = \left(\frac{C_{sp} - C_s}{C_a} \right) \times 100$$

$$= \left(\frac{0.0339 - 0.0211}{\left(0.1 \times 3\right) \div \left(3 + 20\right)} \right) \times 100$$

$$= 97.51\,\%$$

2. การหาร้อยละการกลับคืนที่ความเข้มข้น 0.09 M ของสารละลายโซเดียมซัลไฟด์

ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากการวัดน้ำตัวอย่าง และน้ำตัวอย่างที่มีการเติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น 0.09 M ปริมาตร 5 มิลลิลิตร เท่ากับ -951.8 และ -942.1 นำมาคำนวณหาความเข้มข้นหรือค่า x ได้ดังนี้

จากสมการเส้นตรงที่ได้จากกราฟมาตรฐาน $y = 30.3210x - 897.6193$

$x = \left(\frac{-951.8 + 897.6193}{30.321} \right)$	$x = \left(\frac{-942.1 + 897.6193}{30.321} \right)$
$= -1.7869$	$= -1.4670$
$= 10^{-1.7869}$	$= 10^{-1.4670}$
$= 0.0163$	$= 0.0341$

นำค่าค่า x ที่ได้มาแทนค่าในสมการด้านล่าง เพื่อคำนวณหาร้อยละการกลับคืน

$$\% \text{ Recovery } = \left(\frac{C_{sp} - C_s}{C_a} \right) \times 100$$

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

$$= \left(\frac{0.0341 - 0.0163}{\left(0.09 \times 5\right) \div \left(5 + 20\right)} \right) \times 100$$

$$= 98.81\,\%$$

3. การหาร้อยละการกลับคืนที่ความเข้มข้น 0.01 M ของสารละลายโซเดียมซัลไฟด์

ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากการวัดน้ำตัวอย่าง และน้ำตัวอย่างที่มีการเติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น 0.01 M ปริมาตร 5 มิลลิลิตร เท่ากับ -951.3 และ –949.8 นำมาคำนวณหาความเข้มข้นหรือค่า x ได้ดังนี้

จากสมการเส้นตรงที่ได้จากกราฟมาตรฐาน $y = 30.3210x - 897.6193$

$$x = \left(\frac{-951.3 + 897.6193}{30.321} \right)$$

$$= -1.7704$$

$$= 10^{-1.7704}$$

$$= 0.0170$$

$$x = \left(\frac{-949.8 + 897.6193}{30.321} \right)$$

$$= -1.7209$$

$$= 10^{-1.7209}$$

$$= 0.0190$$

นำค่าค่า x ที่ได้มาแทนค่าในสมการด้านล่าง เพื่อคำนวณหาร้อยละการกลับคืน

$$\%\ \text{Recovery} = \left(\frac{C_{sp} - C_s}{C_a} \right) \times 100$$

$$= \left(\frac{0.0190 - 0.0170}{\left(0.01 \times 5\right) \div \left(5 + 20\right)} \right) \times 100$$

$$= 102.35\,\%$$

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ภาคผนวก ฉ

ผลการศึกษาการตอบสนองต่อแอนไอออนต่างๆของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite และ Ca-bentonite ทั้งที่ใช้ 0.1 M Na_2S และ 0.1 M แอนไอออนที่จะวัดเป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ผลการตอบสนองต่อแอนไอออนต่างๆ ของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ -bentonite

1. ผลการศึกษาการตอบสนองต่อแอนไอออนอื่นๆ 5 ชนิดเทียบกับซัลไฟด์ไอออน เมื่อใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน ผลการทดลองวัด 3 ครั้ง แสดงในดังตารางผนวกที่ ฉ1

ตารางผนวกที่ ฉ1 ค่าความชัน และ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

วัดครั้งที่	ความชัน	R^2	ช่วงความเข้มข้น (M)
1	29.4845	0.9939	$1x10^{-4}$-0.3
2	29.8885	0.9960	$3x10^{-4}$-0.1
3	29.7028	0.9968	$1x10^{-4}$-0.1
ค่าเฉลี่ย	29.6919	0.9956	-

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลเฟตไอออนในสารละลายลิเทียมซัลเฟต โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน ผลการทดลองวัด 3 ครั้ง ได้ผลดังตารางผนวกที่ ฉ2

ตารางผนวกที่ ฉ2 ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลเฟตไอออนในสารละลายลิเทียมซัลเฟต โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

วัดครั้งที่	ความชัน	R^2	ช่วงความเข้มข้น (M)
1	24.9638	0.9935	$1x10^{-4}$-0.5
2	25.2924	0.9880	$3x10^{-4}$-1.0
3	30.2676	0.9902	$7x10^{-5}$-0.3
ค่าเฉลี่ย	26.8413	0.9906	-

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของฟลูออไรด์ไอออนในสารละลายโพแทสเซียมฟลูออไรด์ โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน ผลการทดลองวัด 3 ครั้ง ได้ผลดังตารางผนวกที่ ฉ3

ตารางผนวกที่ ฉ3 ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของฟลูออไรด์ไอออนในสารละลายโพแทสเซียมฟลูออไรด์ โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

วัดครั้งที่	ความชัน	R^2	ช่วงความเข้มข้น (M)
1	34.8658	0.9963	$9x10^{-5}$-1.0
2	35.5165	0.9952	$5x10^{-4}$-1.0
3	33.0800	0.9953	$5x10^{-4}$-1.0
ค่าเฉลี่ย	34.4874	0.9956	-

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของไนเทรตไอออนในสารละลายแอมโมเนียมไนเทรต โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน ผลการทดลองวัด 3 ครั้ง ได้ผลดังตารางผนวกที่ ฉ4

ตารางผนวกที่ ฉ4 ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของไนเทรตไอออนในสารละลายแอมโมเนียมไนเทรต โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

วัดครั้งที่	ความชัน	R^2	ช่วงความเข้มข้น (M)
1	32.9398	0.9852	$7x10^{-5}$-0.7
2	25.4254	0.9801	$7x10^{-4}$-1.0
3	31.1557	0.9804	$9x10^{-5}$-1.0
ค่าเฉลี่ย	29.8403	0.9819	-

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของคลอไรด์ไอออนในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน ผลการทดลองวัด 3 ครั้ง ได้ผลดังตารางผนวกที่ ฉ5

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางผนวกที่ ฉ5 ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของคลอไรด์ไอออนในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

วัดครั้งที่	ความชัน	R^2	ช่วงความเข้มข้น (M)
1	33.1146	0.9585	$5x10^{-5}$-0.1
2	40.1683	0.9898	$3x10^{-4}$-0.1
3	35.5334	0.9076	$5x10^{-5}$-0.5
ค่าเฉลี่ย	36.2721	0.9520	-

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของไอโอไดด์ไอออนในสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน ผลการทดลองวัด 3 ครั้ง ได้ผลดังตารางผนวกที่ ฉ6

ตารางผนวกที่ ฉ6 ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของไอโอไดด์ไอออนในสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

วัดครั้งที่	ความชัน	R^2	ช่วงความเข้มข้น (M)
1	32.1628	0.9937	$3x10^{-4}$-0.7
2	24.1289	0.9787	$7x10^{-5}$-0.9
3	29.3527	0.9870	$3x10^{-4}$-0.5
ค่าเฉลี่ย	28.5481	0.9865	-

2. ผลการศึกษาการตอบสนองต่อแอนไอออนอื่นๆ ของขั้วไฟฟ้า $[Ca(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite เมื่อใช้สารละลายแอนไอออนที่ต้องการวัดเข้มข้น 0.1 M เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลเฟตไอออนในสารละลายลิเทียมซัลเฟต โดยใช้ 0.1 M Li_2SO_4 เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน ผลการทดลองวัด 3 ครั้งได้ผลดังตารางผนวกที่ ฉ7

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางผนวกที่ ฉ7 ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลเฟตไอออนในสารละลายลิเทียมซัลเฟต โดยใช้ 0.1 M Li_2SO_4 เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

วัดครั้งที่	ความชัน	R^2	ช่วงความเข้มข้น (M)
1	35.2807	0.9944	$3x10^{-4}$-0.9
2	24.5985	0.9965	$1x10^{-3}$-0.9
3	35.8442	0.9968	$3x10^{-4}$-0.1
ค่าเฉลี่ย	31.9078	0.9959	-

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของฟลูออไรด์ไอออนในสารละลายโพแทสเซียมฟลูออไรด์ โดยใช้ 0.1 M KF เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน ผลการทดลองวัด 3 ครั้ง ได้ผลดังตารางผนวกที่ ฉ8

ตารางผนวกที่ ฉ8 ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของฟลูออไรด์ไอออนในสารละลายโพแทสเซียมฟลูออไรด์ โดยใช้ 0.1 M KF เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

วัดครั้งที่	ความชัน	R^2	ช่วงความเข้มข้น (M)
1	40.3528	0.9983	$9x10^{-3}$-0.1
2	38.5618	0.9985	$7x10^{-4}$-0.1
3	36.1636	0.9957	$3x10^{-4}$-0.07
ค่าเฉลี่ย	38.3594	0.9975	-

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของไนเทรตไอออนในสารละลายแอมโมเนียมไนเทรต โดยใช้ 0.1 M NH_4NO_3 เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน ผลจากการทดลองวัด 3 ครั้ง ได้ผลดังตารางผนวกที่ ฉ9

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางผนวกที่ ฉ9 ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของไนเทรตไอออนในสารละลายแอมโมเนียมไนเทรต โดยใช้ 0.1 M NH_4NO_3 เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

วัดครั้งที่	ความชัน	R^2	ช่วงความเข้มข้น (M)
1	36.4214	0.9969	$3x10^{-4}$-0.1
2	28.6988	0.9974	$7x10^{-4}$-0.1
3	37.2464	0.9971	$5x10^{-4}$-0.1
ค่าเฉลี่ย	34.1222	0.9971	-

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของคลอไรด์ไอออนในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ โดยใช้ 0.1 M KCl เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน ผลการทดลองวัด 3 ครั้ง ได้ผลดังตารางผนวกที่ ฉ10

ตารางผนวกที่ ฉ10 ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของคลอไรด์ไอออนในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ โดยใช้ 0.1 M KCl เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

วัดครั้งที่	ความชัน	R^2	ช่วงความเข้มข้น (M)
1	28.3104	0.9915	$9x10^{-3}$-0.1
2	28.3787	0.9981	$7x10^{-4}$-0.1
3	34.0988	0.9955	$3x10^{-4}$-0.1
ค่าเฉลี่ย	30.2626	0.9950	-

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของไอโอไดด์ไอออนในสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ โดยใช้ 0.1 M KI เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน ผลการทดลองวัด 3 ครั้ง ได้ผลดังตารางผนวกที่ ฉ11

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางผนวกที่ ฉ11 ค่าความชันและ R^2 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของไอโอไดด์ไอออนในสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ โดยใช้ 0.1 M KI เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

วัดครั้งที่	ความชัน	R^2	ช่วงความเข้มข้น (M)
1	42.6835	0.9974	$3x10^{-4}$-0.1
2	42.2782	0.9975	$5x10^{-4}$-0.1
3	42.7569	0.9975	$5x10^{-4}$-0.1
ค่าเฉลี่ย	42.5729	0.9975	-

ผลการตอบสนองต่อไอออนต่างๆ ของขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite

การศึกษาการตอบสนองของขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite ต่อแอนไอออนต่างๆ 5 ชนิด ผลการทดลองที่ได้แสดงในตารางผนวกที่ ฉ12

ตารางผนวกที่ ฉ12 ค่าความชันและ R^2 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้า Ca-bentonite วัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายของไอออนชนิดต่างๆ

ชนิดของแอนไอออน	(a)		(b)		ค่าความชันตามทฤษฎี
	ความชันเฉลี่ย (n = 3)	R^2 เฉลี่ย (n = 3)	ความชันเฉลี่ย (n = 3)	R^2 เฉลี่ย (n = 3)	
SO_4^{2-}	32.12	0.9917	26.05	0.9625	29.5
F^-	16.82	0.9598	15.58	0.9802	59.0
NO_3^-	14.33	0.9789	14.60	0.9826	59.0
Cl^-	13.44	0.9970	11.67	0.9910	59.0
I^-	14.40	0.9528	22.27	0.9299	59.0

หมายเหตุ (a) = ใช้สารละลายโซเดียมซัลไฟด์เข้มข้น 0.1 M เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน
(b) = ใช้สารละลายแอนไอออนที่จะวัดเข้มข้น 0.1 M เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ภาคผนวก ช

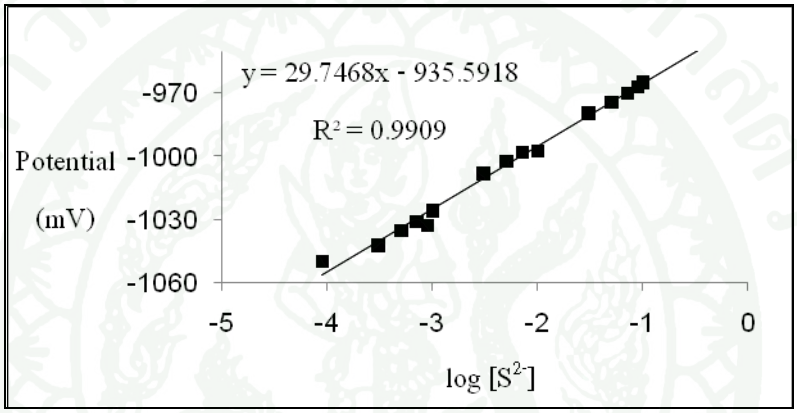
ผลการวัดศักย์ไฟฟ้าและวิธีการคำนวณปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ
ด้วยวิธีวัดโดยตรงจากการสร้างกราฟมาตรฐานและวิธีเติมสารมาตรฐาน

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ผลการวัดซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำด้วยขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

1. ผลการวัดปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ ครั้งที่ 1

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน พล็อตกราฟมาตรฐานระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับ $\log[S^{2-}]$ พบว่าได้กราฟ เส้นตรงที่มีค่าความชันเท่ากับ 29.74 และ R^2 เท่ากับ 0.9909 กราฟมาตรฐานที่ได้แสดงดังภาพผนวกที่ ช1



ภาพผนวกที่ ช1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ $\log [S^{2-}]$ เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์

1.1 วิธีสร้างกราฟมาตรฐาน

วัดศักย์ไฟฟ้าของตัวอย่างน้ำเทียบกับกราฟมาตรฐาน เพื่อหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ 3 ครั้ง มีค่าเท่ากับ -983.7 -984.4 และ -984.9 mV

นำค่าศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำไปแทนค่า y ในสมการเส้นตรงที่ได้จากกราฟมาตรฐาน เพื่อคำนวณหาค่าความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ หรือค่า x เมื่อ y คือค่าศักย์ไฟฟ้า a คือค่าความชัน และ b คือค่าจุดตัดแกน y

$$y = 29.7468x - 935.5918$$

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

$$x = [(-983.7) + 935.5918] / 29.7468$$

$$= 10^{-1.6173}$$

$$= 0.0240 \text{ M}$$

ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำที่ได้ แสดงดังตารางผนวกที่ ช1

ตารางผนวกที่ ช1 ความเข้มข้นเฉลี่ยของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำเมื่อเทียบกับกราฟมาตรฐาน

วัดครั้งที่	mV ของตัวอย่างน้ำ	ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออน (M)
1	-983.7	0.0240
2	-984.4	0.0227
3	-984.9	0.0218
ค่าเฉลี่ย	-984.3	0.0228

1.2 วิธีการเติมสารละลายมาตรฐาน

วัดศักย์ไฟฟ้าของตัวอย่างน้ำในบีกเกอร์แรกที่ไม่ได้เติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ บีกเกอร์ที่สอง สาม สี่ และห้า เติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 0.2 0.4 0.6 และ 0.8 มิลลิลิตร และคำนวณหาค่า $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ ค่าที่ได้แสดงในตารางผนวกที่ ช2

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางผนวกที่ ช2 ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่า $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ ของตัวอย่างน้ำ เมื่อเติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ เข้มข้น 0.1 M

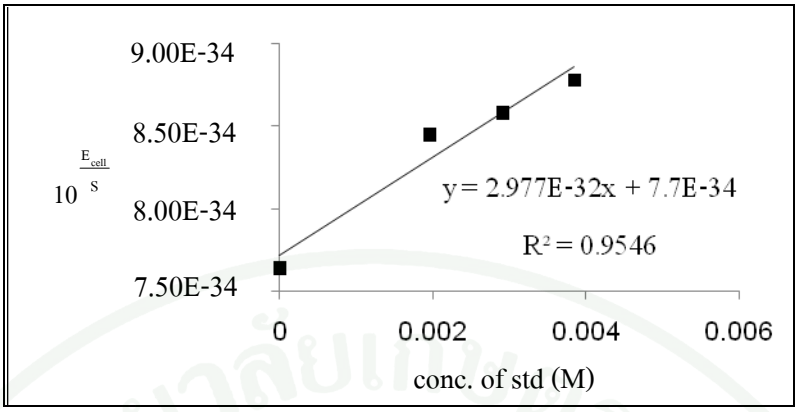
เติม Na_2S 0.1 M (ml)	E_{cell} (V)	$\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$
0	-0.9849	7.64E-34
0.2	-0.9852	7.46E-34
0.4	-0.9836	8.45E-34
0.6	-0.9834	8.58E-34
0.8	-0.9831	8.78E-34

พล็อตกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานในตัวอย่างน้ำ (conc. of std (M)) กับ antilog ค่าดังกล่าวแสดงดังตารางผนวกที่ ช3 และกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานในตัวอย่างน้ำกับค่า $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ แสดงในภาพผนวกที่ ช2

ตารางผนวกที่ ช3 ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานในตัวอย่างน้ำ กับค่า $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$

conc. of std (M)	$\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$
0	7.64E-34
0.00196	8.45E-34
0.00291	8.58E-34
0.00385	8.78E-34

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพผนวกที่ ช2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานในตัวอย่างน้ำกับ $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$

จากสมการเส้นตรง y = (2.977E-32x) + (7.7E-34) เมื่อแทน y = 0 สามารถคำนวณหาค่า x ได้คือ

$$x = (7.7E\text{-}34) / (2.977E\text{-}32)$$

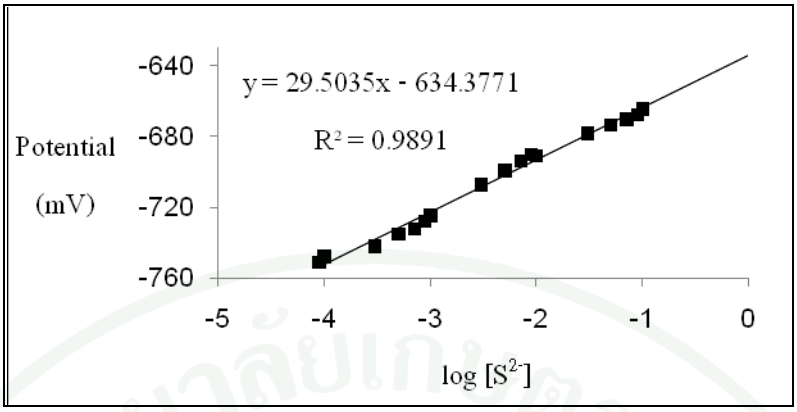
$$= 0.0259 \text{ M}$$

เพราะฉะนั้นปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ เมื่อวัดด้วยวิธีเติมสารละลาย มาตรฐาน จะมีค่าเท่ากับ 0.0259 M

2. ผลการวัดปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ ครั้งที่ 2

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน พล็อตกราฟมาตรฐานระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับ $\log[S^{2-}]$ พบว่าได้กราฟเส้นตรงที่มีค่าความชันเท่ากับ 29.50 และ R^2 เท่ากับ 0.9891 กราฟมาตรฐานที่ได้แสดงดังภาพผนวกที่ ช3

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพผนวกที่ ช3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ log $[S^{2-}]$ เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์

2.1 วิธีการสร้างกราฟเทียบมาตรฐาน

วัดศักย์ไฟฟ้าของตัวอย่างน้ำเทียบกับกราฟมาตรฐาน เพื่อหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ 3 ครั้ง มีค่าเท่ากับ -680.7 -680.7 และ -681.2 mV

นำค่าศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำไปแทนค่า y ในสมการเส้นตรงที่ได้จากกราฟมาตรฐาน เพื่อคำนวณหาค่าความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำหรือค่า x เมื่อ y คือค่าศักย์ไฟฟ้า a คือค่าความชัน และ b คือค่าจุดตัดแกน y

$$y = 29.5035x - 634.3771$$

$$x = [(-680.7) + 634.3771] / 29.5035$$

$$= 10^{-1.5701}$$

$$= 0.0267 \text{ M}$$

ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำที่ได้ แสดงดังตารางผนวกที่ ช4

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางผนวกที่ ช4 ความเข้มข้นเฉลี่ยของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ เมื่อเทียบกับกราฟมาตรฐาน

วัดครั้งที่	mV ของตัวอย่างน้ำ	ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออน (M)
1	-680.7	0.0267
2	-680.7	0.0267
3	-681.2	0.0257
ค่าเฉลี่ย	-680.9	0.0266

2.2 วิธีการเติมสารละลายมาตรฐาน

วัดศักย์ไฟฟ้าของตัวอย่างน้ำในบีกเกอร์แรกที่ไม่ได้เติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ บีกเกอร์ที่สอง สาม สี่ และห้า เติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 0.2 0.4 0.6 และ 0.8 มิลลิลิตร และคำนวณหาค่า $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ ค่าที่ได้แสดงในตารางผนวกที่ ช5

ตารางผนวกที่ ช5 ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่า $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ ของตัวอย่างน้ำ เมื่อเติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ เข้มข้น 0.1 M

เติม Na_2S 0.1 M (ml)	E_{cell} (V)	$\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$
0	-0.6807	8.42E-24
0.2	-0.6803	8.69E-24
0.4	-0.6798	9.04E-24
0.6	-0.6795	9.25E-24
0.8	-0.679	9.62E-24

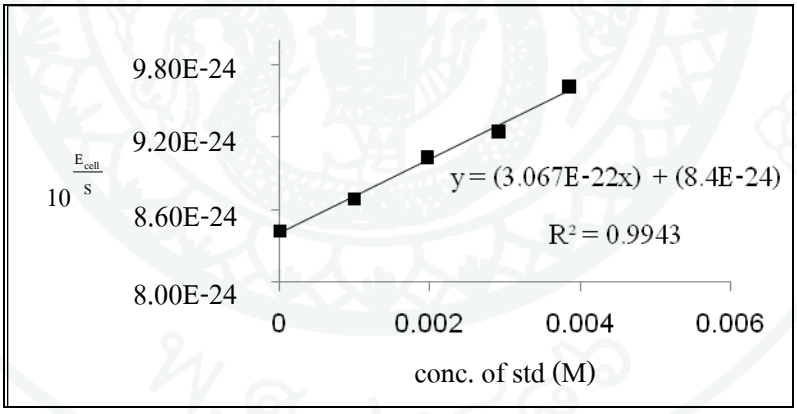
พล็อตกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานในตัวอย่างน้ำ กับ $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ ค่าดังกล่าวแสดงดังตารางผนวกที่ ช6

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางผนวกที่ ซ6 ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานในตัวอย่างน้ำ กับค่า $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$

conc. of std (M)	$\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$
0	8.42E-24
0.00099	8.69E-24
0.00196	9.04E-24
0.00291	9.25E-24
0.00385	9.62E-24

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานในตัวอย่างน้ำกับค่า $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ แสดงในภาพผนวกที่ ช4



ภาพผนวกที่ ช4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานในตัวอย่างน้ำกับ $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$

จากสมการเส้นตรง y = (3.067E-22x) + (8.4E-24) เมื่อแทน y = 0 สามารถคำนวณหาค่า x ได้คือ

x = (8.4E-24) / (3.067E-22)

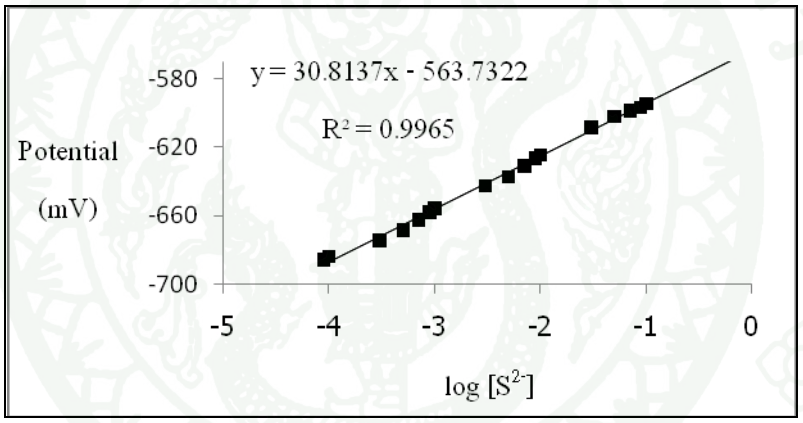
ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

= 0.0274 M

เพราะฉะนั้นปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ เมื่อวัดด้วยวิธีเติมสารละลาย มาตรฐานจะมีค่าเท่ากับ 0.0274 M

3. ผลการวัดปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ ครั้งที่ 3

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน พล็อตกราฟมาตรฐานระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับ $\log[S^{2-}]$ พบว่าได้กราฟเส้นตรงที่มีค่าความชันเท่ากับ 30.81 และ R^2 เท่ากับ 0.9965 กราฟมาตรฐานที่ได้แสดงดังภาพผนวกที่ ช5



ภาพผนวกที่ ช5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ $\log [S^{2-}]$ เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์

3.1 วิธีการสร้างกราฟมาตรฐาน

วัดศักย์ไฟฟ้าของตัวอย่างน้ำเทียบกับกราฟมาตรฐาน เพื่อหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ 3 ครั้ง มีค่าเท่ากับ -613.1 -612.9 และ -613.3 mV

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

นำค่าศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำที่ได้ไปแทนค่า y ในสมการเส้นตรงที่ได้จากกราฟมาตรฐาน เพื่อคำนวณหาค่าความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ หรือค่า x เมื่อ y คือค่าศักย์ไฟฟ้า a คือค่าความชัน และ b คือ ค่าจุดตัดแกน y

$$y = 30.8137x - 563.7322$$

$$x = [(-613.1) + 563.7322] / 30.8137$$

$$= 10^{-1.6021}$$

$$= 0.0249 \text{ M}$$

ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำที่ได้ แสดงดังตารางผนวกที่ ช7

ตารางผนวกที่ ช7 ความเข้มข้นเฉลี่ยของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ เมื่อเทียบกับกราฟมาตรฐาน

วัดครั้งที่	mV ของตัวอย่างน้ำ	ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออน (M)
1	-613.1	0.0249
2	-612.9	0.0253
3	-613.3	0.0246
ค่าเฉลี่ย	-613.1	0.0249

3.2 วิธีการเติมสารละลายมาตรฐาน

วัดศักย์ไฟฟ้าของตัวอย่างน้ำในบีกเกอร์แรกที่ไม่ได้เติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ บีกเกอร์ที่สอง สาม สี่ และห้า เติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 0.2 0.4 0.6 และ 0.8 มิลลิลิตร และคำนวณหาค่า $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ ค่าที่ได้แสดงในตารางผนวกที่ ช8

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางผนวกที่ ช8 ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่า $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ ของตัวอย่างน้ำ เมื่อเติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ เข้มข้น 0.1 M

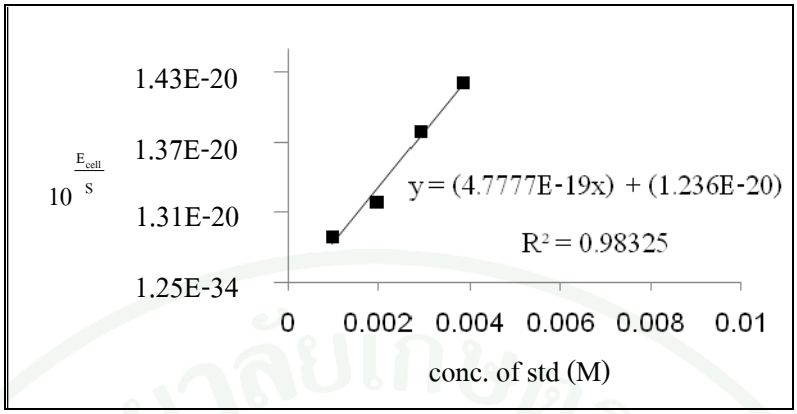
เติม Na_2S 0.1 M (ml)	E_{cell} (V)	$\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$
0	-0.6118	1.39E-20
0.2	-0.6128	1.29E-20
0.4	-0.6125	1.32E-20
0.6	-0.6119	1.38E-20
0.8	-0.6115	1.42E-20

พล็อตกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานในตัวอย่างน้ำ กับ $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ ค่าดังกล่าวแสดงดังตารางผนวกที่ ช9 และกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานในตัวอย่างน้ำกับค่า $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ แสดงในภาพผนวกที่ ช6

ตารางผนวกที่ ช9 ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานในตัวอย่างน้ำ กับค่า $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$

conc. of std (M)	$\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$
0.00099	1.29E-20
0.00196	1.32E-20
0.00291	1.38E-20
0.00385	1.42E-20

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพผนวกที่ ช6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานในตัวอย่างน้ำกับ $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$

จากสมการเส้นตรง y = (4.7777E-19x) + (1.236E-20) เมื่อแทน y = 0 สามารถคำนวณหาค่า x ได้ คือ

$$x = (1.236E\text{-}20) / (4.7777E\text{-}19)$$

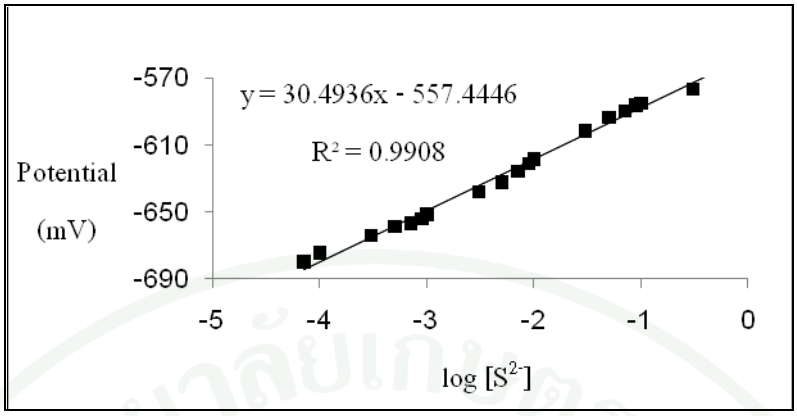
$$= 0.0258 \text{ M}$$

เพราะฉะนั้นปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ เมื่อวัดด้วยวิธีเติมสารมาตรฐานจะมีค่าเท่ากับ 0.0258 M

4. ผลการวัดปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ ครั้งที่ 4

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์โดยใช้ 0.1 M Na_2S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน พล็อตกราฟมาตรฐานระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับ $\log[S^{2-}]$ พบว่าได้กราฟเส้นตรงที่มีค่าความชันเท่ากับ 30.49 และ R^2 เท่ากับ 0.9900 กราฟมาตรฐานที่ได้แสดงดังภาพผนวกที่ ช7

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพผนวกที่ ช7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ log $[S^{2-}]$ เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์

4.1 วิธีการสร้างกราฟมาตรฐาน

วัดศักย์ไฟฟ้าของตัวอย่างน้ำเทียบกับกราฟมาตรฐาน เพื่อหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ 3 ครั้ง มีค่าเท่ากับ -607.2 -607.5 และ -606.7 mV

นำค่าศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำที่ได้ไปแทนค่า y ในสมการเส้นตรงที่ได้จากกราฟมาตรฐาน เพื่อคำนวณหาค่าความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ หรือค่า x เมื่อ y คือค่าศักย์ไฟฟ้า a คือค่าความชัน และ b คือค่าจุดตัดแกน y

$$y = 30.4936x - 557.4446$$

$$x = [(-607.2) + 557.4446] / 29.7468$$

$$= 10^{-1.6317}$$

$$= 0.0233 \text{ M}$$

ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำที่ได้ แสดงดังตารางผนวกที่ ช10

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางผนวกที่ ช10 ความเข้มข้นเฉลี่ยของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำเมื่อเทียบกับกราฟมาตรฐาน

วัดครั้งที่	mV ของตัวอย่างน้ำ	ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออน (M)
1	-607.2	0.0233
2	-607.5	0.0227
3	-606.7	0.0242
ค่าเฉลี่ย	-607.1	0.0234

4.2 วิธีการเติมสารละลายมาตรฐาน

วัดศักย์ไฟฟ้าของตัวอย่างน้ำในบีกเกอร์แรกที่ไม่ได้เติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ บีกเกอร์ที่สอง สาม สี่ และห้า เติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 0.2 0.4 0.6 และ 0.8 มิลลิลิตร และคำนวณหาค่า $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ ค่าที่ได้แสดงในตารางผนวกที่ ช11

ตารางผนวกที่ ช11 ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่า $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ ของตัวอย่างน้ำ เมื่อเติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ เข้มข้น 0.1 M

เติม Na_2S 0.1 M (ml)	E_{cell} (V)	$\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$
0	-0.6063	1.30E-20
0.2	-0.6058	1.35E-20
0.4	-0.6054	1.39E-20
0.6	-0.6050	1.44E-20
0.8	-0.6043	1.51E-20

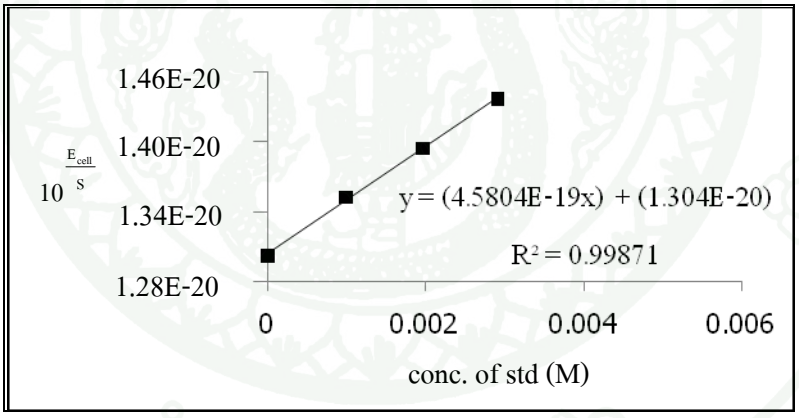
พล็อตกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานในตัวอย่างน้ำ กับ $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ ค่าดังกล่าวแสดงดังตารางผนวกที่ ช12

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางผนวกที่ ช12 ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่เติมในตัวอย่างน้ำ กับค่า $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$

conc. of std (M)	$\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$
0	1.30E-20
0.00099	1.35E-20
0.00196	1.39E-20
0.00291	1.44E-20

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานในตัวอย่างน้ำกับค่า $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$ แสดงในภาพผนวกที่ ช8



ภาพผนวกที่ ช8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานในตัวอย่างน้ำกับ $\text{antilog}\frac{E_{cell}}{S}$

จากสมการเส้นตรง y = (4.5804E-19x) + (1.304E-20) เมื่อแทน y = 0 สามารถคำนวณหาค่า x ได้ คือ

x = (1.304E-20) / (4.5804E-19)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

= 0.0285 M

เพราะฉะนั้นปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ เมื่อวัดด้วยวิธีเติมสารมาตรฐานจะมีค่าเท่ากับ 0.0285 M

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ภาคผนวก ซ

การคำนวณหาความชันที่เปลี่ยนไปของขั้วไฟฟ้า [Ca-(2,2′-bipyridine)$_3$]$^{2+}$-bentonite

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

การคำนวณหาความชันที่เปลี่ยนไปของขั้วไฟฟ้า $[Ca\text{-}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$-bentonite

ค่าความชันเฉลี่ยที่ได้จากการวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์หลังจากเตรียมขั้วได้ทันที 4 ครั้ง มีค่าเท่ากับ 29.68 และวัดหลังจากเตรียมขั้วแล้ว 7 เดือนมีค่าเท่ากับ 28.99 นำค่าเฉลี่ยทั้งสองมาคำนวณหาร้อยละของความชันที่เปลี่ยนไปได้ดังนี้

$$[(28.99 - 29.68) / 29.68] \times 100 = 2.3\%$$

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ –นามสกุล	นางสาวสุนันท์ พยุงศักดิ์
วัน เดือน ปี ที่เกิด	วันที่ 13 กันยายน 2530
สถานที่เกิด	อ. บัวเชด จ. สุรินทร์
ประวัติการศึกษา	วท.บ. เคมี มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
ตำแหน่งหน้าที่การงานปัจจุบัน	นิสิตระดับปริญญาโท
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ได้รับทุนวิจัยจากศูนย์วิทยาการขั้นสูงด้านทรัพยากรธรรมชาติเขตร้อน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์