



ใบรับรองวิทยานิพนธ์  
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (เคมี)

ปริญญา

เคมี

เคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การเตรียมสารประกอบอินเทอร์คัลเลชันซิงค์ซัลไฟด์ในเบนทอไนต์ และประยุกต์เป็น  
เซ็นเซอร์แบบโพเทนชิโอเมทรี ที่มีราคาถูก

Preparation of ZnS-Intercalated Bentonite and Application as a Low Cost Potentiometric  
Sensor

นามผู้วิจัย นางสาวศิริพร อุดขาว

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

( รองศาสตราจารย์ลัดดา มีสุข, Ph.D. )

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

( รองศาสตราจารย์อัจฉนา วงศ์ชัยสุวัฒน์, M.S. )

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

( ผู้ช่วยศาสตราจารย์มารีสา อรัญชัยยะ, Ph.D. )

หัวหน้าภาควิชา

( รองศาสตราจารย์สุภา หารหนองบัว, Dr.rer.nat. )

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

( รองศาสตราจารย์กัญญา ชีระกุล, D.Agr. )

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ ..... เดือน ..... พ.ศ. ....

สิงสิงห์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชันซิงค์ซัลไฟด์ในเบนทอไนต์ และประยุกต์เป็นเซ็นเซอร์  
แบบโพเทนชิโอเมทรี ที่มีราคาถูกลง

Preparation of ZnS-Intercalated Bentonite and Application as a Low Cost Potentiometric Sensor

โดย

นางสาวศิริพร อุดขาว

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์  
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)

พ.ศ. 2555

สิงสิงห์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ศิริพร อุดขาว 2555: การเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาลิชั่นซิงค์ซัลไฟด์ในเบนทอไนต์ และ  
ประยุกต์เป็นเซ็นเซอร์แบบโพเทนซิโอเมทรีที่มีราคาถูกลง ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)  
สาขาเคมี ภาควิชาเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์ลัดดา มีสุข, Ph.D.  
118 หน้า

การศึกษาขั้วไฟฟ้าที่ปรับแต่งด้วยเคลย์ (clay-modified electrode) มีขึ้นอย่างกว้างขวาง ซึ่งเตรียม  
ได้จากสารประกอบอินเทอร์คาลิชั่นต่างๆเพื่อใช้ตรวจหาสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ โดยขั้วไฟฟ้าที่  
ปรับแต่งด้วยเคลย์นั้นใช้วิเคราะห์สารได้ด้วยเทคนิคต่างๆ ทางเคมีไฟฟ้า สำหรับในงานวิจัยนี้ได้เตรียม  
สารประกอบอินเทอร์คาลิชั่นซิงค์ซัลไฟด์ในเบนทอไนต์เพื่อประกอบเป็นเซ็นเซอร์ในขั้วไฟฟ้าแบบ  
โพเทนซิโอเมทรี

การเตรียมซิงค์ซัลไฟด์ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ใช้ปฏิกิริยาของแข็งกับของแข็ง  
ระหว่างซิงค์(II)-เบนทอไนต์กับโซเดียมซัลไฟด์ ณ อุณหภูมิห้อง สารประกอบที่เตรียมได้นำไปตรวจ  
สอบคุณลักษณะด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรเมทรี (AAS) เทคนิคการดูดซับแก๊ส  
ในโตรเจนโดยวิธีของ BET และศึกษาพื้นที่ผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

การเตรียมขั้วไฟฟ้าใช้สารประกอบอินเทอร์คาลิชั่นซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ผสมกับแกรไฟต์  
สังเคราะห์ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส (CMC) และพอลิเทตระฟลูออโรเอทีลีน (PTFE) ในอัตราส่วน  
0.2: 0.025: 0.4: 0.3 โดยน้ำหนัก จากการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้าตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนได้ดีที่สุด  
เมื่อเปรียบเทียบกับไอออนอื่น กราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้า (mV) กับลอการิทึมของความเข้มข้นซัลไฟด์  
ไอออนให้ค่าความชันใกล้เคียงกับ 29.5 ตามสมการเนินสต์ ช่วงความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนที่  
สามารถวัดได้ คือ  $3 \times 10^{-1}$  -  $3 \times 10^{-4}$  M การศึกษาผลของ pH พบว่าขั้วไฟฟ้านี้สามารถทำงานได้ดีในช่วง pH  
4-10 การให้ความร้อนสารประกอบอินเทอร์คาลิชั่นที่อุณหภูมิ 150-200 องศาเซลเซียสพบว่าไม่มีผลต่อ  
ประสิทธิภาพการทำงานของขั้วไฟฟ้า และขั้วไฟฟ้านี้มีความแม่นยำที่ดี มีความเสถียรสูง และราคาถูกลง  
สามารถใช้วัดซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำได้

Siriphorn Udkhao 2012: Preparation of ZnS-Intercalated Bentonite and Application as a Low Cost Potentiometric Sensor. Master of Science (Chemistry), Major Field: Chemistry, Department of Chemistry. Thesis Advisor: Associate Professor Ladda Meesuk, Ph.D. 118 pages.

Sensors based on clay-modified electrode have been studied extensively. They have been made from different intercalation compounds to determine both organic and inorganic species. Various electrochemical techniques have been applied for clay-modified electrodes. In this work, we prepared ZnS-intercalated bentonite as a sensor of a potentiometric electrode.

ZnS was formed in the interlayer spaces of bentonite by solid-solid reaction between Zn(II)-bentonite and sodium sulfide at room temperature. The intercalation compound was characterized by Atomic Absorption Spectrometry (AAS), nitrogen sorption analysis by BET method and surface morphology was studied by scanning electron microscope (SEM).

The electrode was constructed by mixing ZnS-intercalated bentonite, 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 electrode gave best response to sulfide compared to other ions. The graph plotted between potential in mV against  $\log[S^{2-}]$  gave slope closed to 29.5 following Nernst equation. The linear concentration range was around  $3 \times 10^{-1}$  to  $3 \times 10^{-4}$  M of  $S^{2-}$ . The pH study showed that, this electrode worked well in pH range 4-10. The heat treatment of the intercalated product at 150-200°C did not affect efficiency of the electrode. The electrode also gave good precision, stability and low cost. The practical analytical utility of the electrode was demonstrated by measurement of sulfide ion in water samples.

---

Student's signature

Thesis Advisor's signature

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ รศ.ดร. ลัดดา มีสุข อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
รศ.อัจฉนา วงศ์ชัยสุวัฒน์ และผศ.ดร. มาริสา อรัญชัยยะ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วมที่ให้  
คำปรึกษา แนะนำข้อคิดเห็น ตลอดจนความช่วยเหลือต่างๆ รวมทั้งสละเวลาในการตรวจแก้ไข  
วิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณบริษัทคลองยางที่ให้ความอนุเคราะห์ตัวอย่างเบนทอไนด์ในการวิจัย ขอขอบคุณ  
ศูนย์นาโนเทคโนโลยี (Center of Nanotechnology) และสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัย  
เกษตรศาสตร์ ที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิจัยนี้

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่และบุคลากรทุกท่านของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ให้ความช่วยเหลือและคำแนะนำในด้านต่างๆ

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และญาติพี่น้องทุกท่าน ที่ให้การสนับสนุนและคอย  
ให้ความช่วยเหลือ รวมทั้งเป็นกำลังใจในการศึกษาโดยตลอดจนสำเร็จการศึกษา

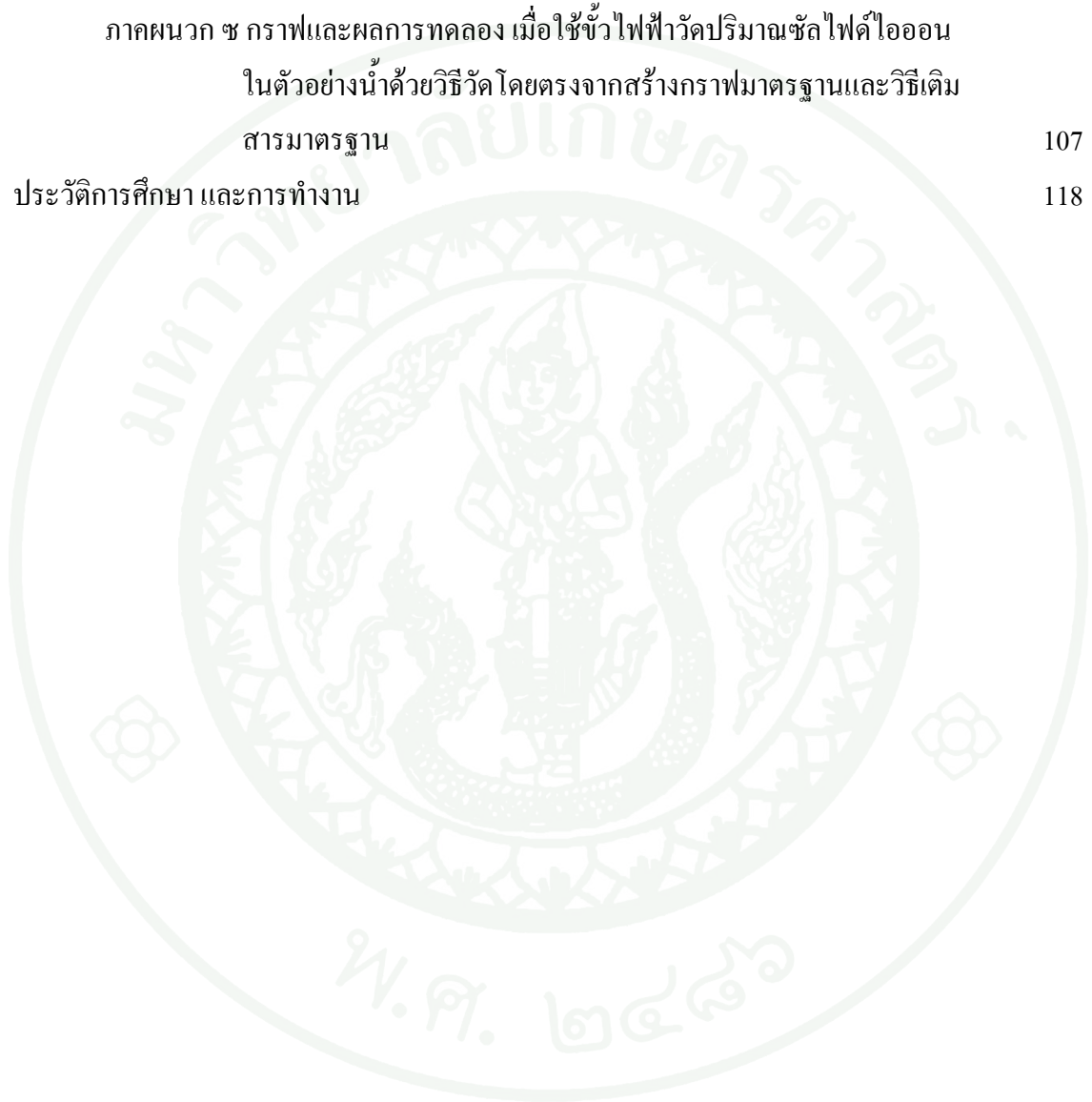
ศิริพร อุดขาว  
กันยายน 2555

## สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(3)
สารบัญภาพ	(6)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการ	33
อุปกรณ์	33
วิธีการ	35
ผลและวิจารณ์	43
ผล	43
วิจารณ์	68
สรุปและข้อเสนอแนะ	74
สรุป	74
ข้อเสนอแนะ	75
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	76
ภาคผนวก	80
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการทดลองและการวิเคราะห์ปริมาณ ไอออนโลหะในเบนทอไนต์	81
ภาคผนวก ข กราฟและผลของ pH ต่อการตอบสนองซัลไฟด์ไอออนของขี้ไฟฟ้า	90
ภาคผนวก ค กราฟและผลการทดลอง เมื่อใช้ขี้ไฟฟ้าทดสอบการทำซ้ำ	92
ภาคผนวก ง กราฟและผลการทดลองการทดสอบความเที่ยงของขี้ไฟฟ้า	95
ภาคผนวก จ กราฟและผลการทดลองของการทดสอบหาเปอร์เซ็นต์การกลับคืน	97
ภาคผนวก ฉ ผลการศึกษาการตอบสนองต่อไอออนอื่นๆ	101
ภาคผนวก ช กราฟและผลการทดสอบความเสถียรของขี้ไฟฟ้า	105

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก ซ กราฟและผลการทดลอง เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดปริมาณซัลไฟด์ไอออน ในตัวอย่างน้ำด้วยวิธีวัดโดยตรงจากสร้างกราฟมาตรฐานและวิธีเติม สารมาตรฐาน	107
ประวัติการศึกษา และการทำงาน	118



## สารบัญตาราง

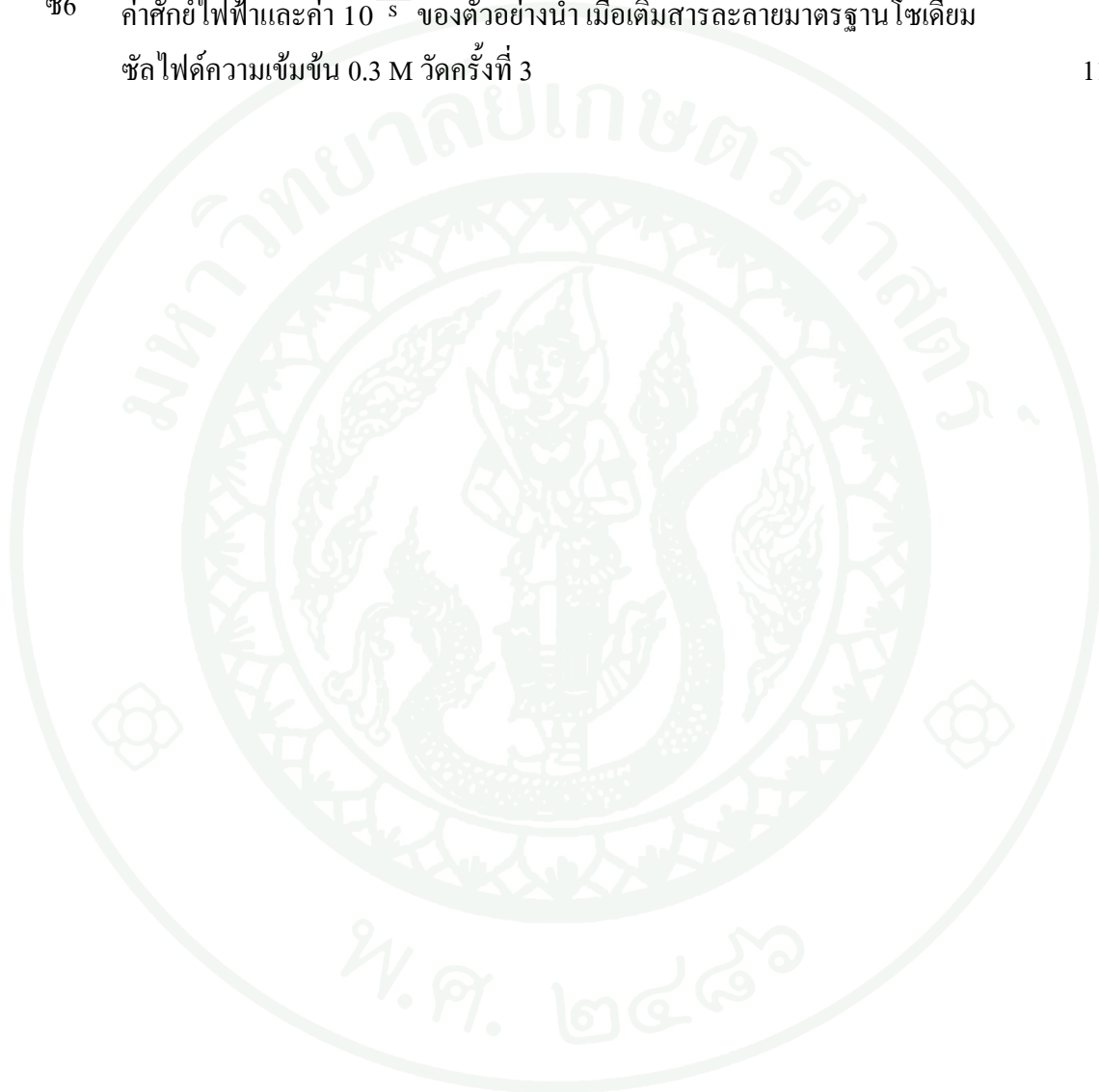
ตารางที่		หน้า
1	องค์ประกอบทางเคมีของแคลเซียมเบนทอไนต์ หาโดยเทคนิคเอกซ์-เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโทรสโกปี	5
2	สถานะที่ใช้ย่อยตัวอย่างเบนทอไนต์	35
3	ปริมาณแคลเซียมไอออน และซิงค์ไอออนในเบนทอไนต์ วิเคราะห์ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์บชัน สเปกโทรมิเตอร์	44
4	ขนาดของแคตไอออนเมื่อมีน้ำล้อมรอบ	45
5	ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของเบนทอไนต์ด้วยเทคนิคเบต	45
6	ค่าความชันและ $R^2$ เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซิงค์ไอออนในสารละลายซิงค์ซัลเฟต โดยใช้ $0.1 \text{ M ZnSO}_4$ เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน	55
7	ค่าความชันและ $R^2$ เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ โดยใช้ $0.1 \text{ M Na}_2\text{S}$ เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน	56
8	ค่าความชันและ $R^2$ ของขั้วไฟฟ้าซิงค์-เบนทอไนต์ เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายซิงค์ไอออนและซัลไฟด์ไอออน	56
9	เปรียบเทียบความชันของขั้วไฟฟ้าต่อการตอบสนองของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่เตรียมจากซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ณ อุณหภูมิห้อง 150 และ 200 °C	59
10	ค่าความชันและ $R^2$ ของขั้วไฟฟ้า 3 ขั้วเมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ขั้วละ 5 ชั่วโมง	61
11	ร้อยละการกลับคืนที่คำนวณได้ที่ความเข้มข้นต่างๆ	62
12	ค่าความชันและ $R^2$ เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายของไอออนต่างๆ	63
13	ค่าความชันที่เปลี่ยนแปลงไป จากการใช้ขั้วไฟฟ้าขั้วหนึ่งวัดศักย์ไฟฟ้าไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ เมื่อเวลาผ่านไป 1 ปี	64
14	ปริมาณซัลไฟด์ไอออนในน้ำที่วัดด้วยวิธีเทียบจากกราฟมาตรฐาน	65
15	ปริมาณซัลไฟด์ไอออนในน้ำที่วัดด้วยวิธีเติมสารมาตรฐาน	66

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่	หน้า
ข1 ค่าความชันและ $R^2$ เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่ pH 4 6 8 และ 10	91
ค1 ค่าความชันและ $R^2$ เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ ของขั้วไฟฟ้าหมายเลข 1-10	93
ง1 ค่าความชันและ $R^2$ ของขั้วไฟฟ้า 3 ขั้วเมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ขั้วละ 5 ขั้ว	96
จ1 ค่าศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นของสารละลายเมื่อเติมสารมาตรฐาน โซเดียมซัลไฟด์ ความเข้มข้น $7 \times 10^{-2}$ M	99
จ2 ค่าศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นของสารละลายเมื่อเติมสารมาตรฐาน โซเดียมซัลไฟด์ ความเข้มข้น $9 \times 10^{-2}$ M	99
จ3 ค่าศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นของสารละลายเมื่อเติมสารมาตรฐาน โซเดียมซัลไฟด์ ความเข้มข้น $1 \times 10^{-1}$ M	100
ฉ1 ค่าความชันและ $R^2$ เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายของไอออนต่างๆ	102
ช1 ค่าความชันและ $R^2$ ที่เปลี่ยนแปลงไป จากการใช้ขั้วไฟฟ้าขั้วหนึ่งวัดเซลล์ไฟฟ้าไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ เมื่อเวลาผ่านไป 1 ปี	106
ช1 ค่าศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นของเซลล์ไฟฟ้าไอออนเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดตัวอย่างน้ำเทียบกับกราฟมาตรฐาน วัดครั้งที่ 1	108
ช2 ค่าศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นของเซลล์ไฟฟ้าไอออนเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดตัวอย่างน้ำเทียบกับกราฟมาตรฐาน วัดครั้งที่ 2	109
ช3 ค่าศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นของเซลล์ไฟฟ้าไอออนเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดตัวอย่างน้ำเทียบกับกราฟมาตรฐาน วัดครั้งที่ 3	110
ช4 ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่า $10^{\frac{E_{cell}}{S}}$ ของตัวอย่างน้ำ เมื่อเติมสารละลายมาตรฐาน โซเดียมซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.3 M วัดครั้งที่ 1	112
ช5 ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่า $10^{\frac{E_{cell}}{S}}$ ของตัวอย่างน้ำ เมื่อเติมสารละลายมาตรฐาน โซเดียมซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.3 M วัดครั้งที่ 2	114

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่	หน้า
ช6 ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่า $10 \frac{E_{\text{cell}}}{S}$ ของตัวอย่างน้ำ เมื่อเติมสารละลายมาตรฐาน โซเดียมซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.3 M วัดครั้งที่ 3	116



## สารบัญญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	โครงสร้างย่อยของแร่ดินกลุ่มสมกไทต์ ที่มีการจัดเรียงตัวแบบTOT	4
2	การเกิดปฏิกิริยาอินเทอร์คาเลชัน	7
3	ตัวอย่างการเกิดสารประกอบอินเทอร์คาเลชันซิงค์ซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์	8
4	ตัวอย่างการเกิดสารประกอบอินเทอร์คาเลชันซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์	8
5	การเกิดสารประกอบอินเทอร์คาเลชันซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์	9
6	XRD สเปกตรัมของซิงค์ซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์หลังให้ความร้อนที่200°C (a) ซิงค์ซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์ (b) ซิงค์(II)-มอนต์มอริลโลไนต์ (c)	10
7	TEM ของซิงค์ซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์ (200°C)	11
8	แผนภาพขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากสารประกอบอินเทอร์คาเลชันซิงค์ซัลไฟด์ในเบนทอไนต์	11
9	เซลล์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมทรี	12
10	ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมล	14
11	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์	15
12	ตัวอย่างลักษณะขั้วไฟฟ้าชนิดที่หนึ่ง	16
13	ตัวอย่างลักษณะขั้วไฟฟ้าชนิดที่สอง	17
14	ตัวอย่างลักษณะขั้วไฟฟ้าเมมเบรนแก้ว	19
15	ตัวอย่างลักษณะขั้วไฟฟ้าเมมเบรนผลึกของแข็ง	20
16	ตัวอย่างลักษณะขั้วไฟฟ้าเมมเบรนของเหลว	20
17	แผนภาพองค์ประกอบของขั้วไฟฟ้าซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ที่เตรียมได้	21
18	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $E_{cell}$ กับ $\log$ ความเข้มข้น เมื่อวิเคราะห์ด้วยวิธีวัดโดยตรงจากกราฟมาตรฐาน	24
19	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\text{antilog} \frac{E_{cell}}{S}$ กับ $C_s$ เมื่อวิเคราะห์ด้วยวิธีเติมสารมาตรฐาน	26
20	ภาพถ่ายขั้วไฟฟ้าซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์	38
21	ภาพถ่ายการติดตั้งอุปกรณ์กับเครื่องวัดด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า	39

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
22	ภาพถ่ายแคลเซียม-เบนทอไนต์(a) ซิงค์-เบนทอไนต์(b) และซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์(c)	43
23	ลักษณะของ hysteresis loop	47
24	กราฟไอโซเทอร์มของแคลเซียม-เบนทอไนต์	48
25	กราฟไอโซเทอร์มของซิงค์-เบนทอไนต์	49
26	กราฟไอโซเทอร์มของซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์	49
27	ลักษณะพื้นผิวของแคลเซียม-เบนทอไนต์ และซิงค์-เบนทอไนต์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด กำลังขยาย 250 (ซ้าย) และ 1,500 เท่า (ขวา)	50
28	ลักษณะพื้นผิวของซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด กำลังขยาย 250 (ซ้าย) และ 1,500 เท่า (ขวา)	51
29	แผนภาพองค์ประกอบของขั้วไฟฟ้าซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ที่เตรียมได้ (a) และแผนภาพการต่อขั้วไฟฟ้าซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเข้ากับเครื่องไอออนมิเตอร์ (b)	52
30	เซลล์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมทรี	53
31	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ $\log[Zn^{2+}]$ เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซิงค์ไอออน ในสารละลายซิงค์ซัลเฟต ที่มี 0.1 M $ZnSO_4$ เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน	54
32	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ $\log[S^{2-}]$ เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ ที่มี 0.1 M $Na_2S$ เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน	55
33	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ pH เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ 0.01 และ 0.001M โดยแต่ละความเข้มข้นปรับ pH ตั้งแต่ 2-13	57
34	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความชันเฉลี่ย( $n=4$ ) กับค่า pH เมื่อวัดซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ $3 \times 10^{-5}$ ถึง $3 \times 10^{-1}$ M ที่ปรับ pH ตั้งแต่ 4-10	58
35	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าเฉลี่ยความชัน ( $n=3$ ) ของขั้วไฟฟ้า 10 ขั้ว เมื่อวัดซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์	60

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
36	71
<p>การเกิด double layer ระหว่างขั้วไฟฟ้าเชิงครึ่งเซลล์ไฟต์-เบนทอไนต์กับสารละลาย ซัลไฟด์</p>	
<p><b>ภาพผนวกที่</b></p>	
ก1	84
ก2	87
จ1	98
ช1	108
ช2	109
ช3	110
ช4	111
ช5	112
ช6	113
ช7	114
ช8	115

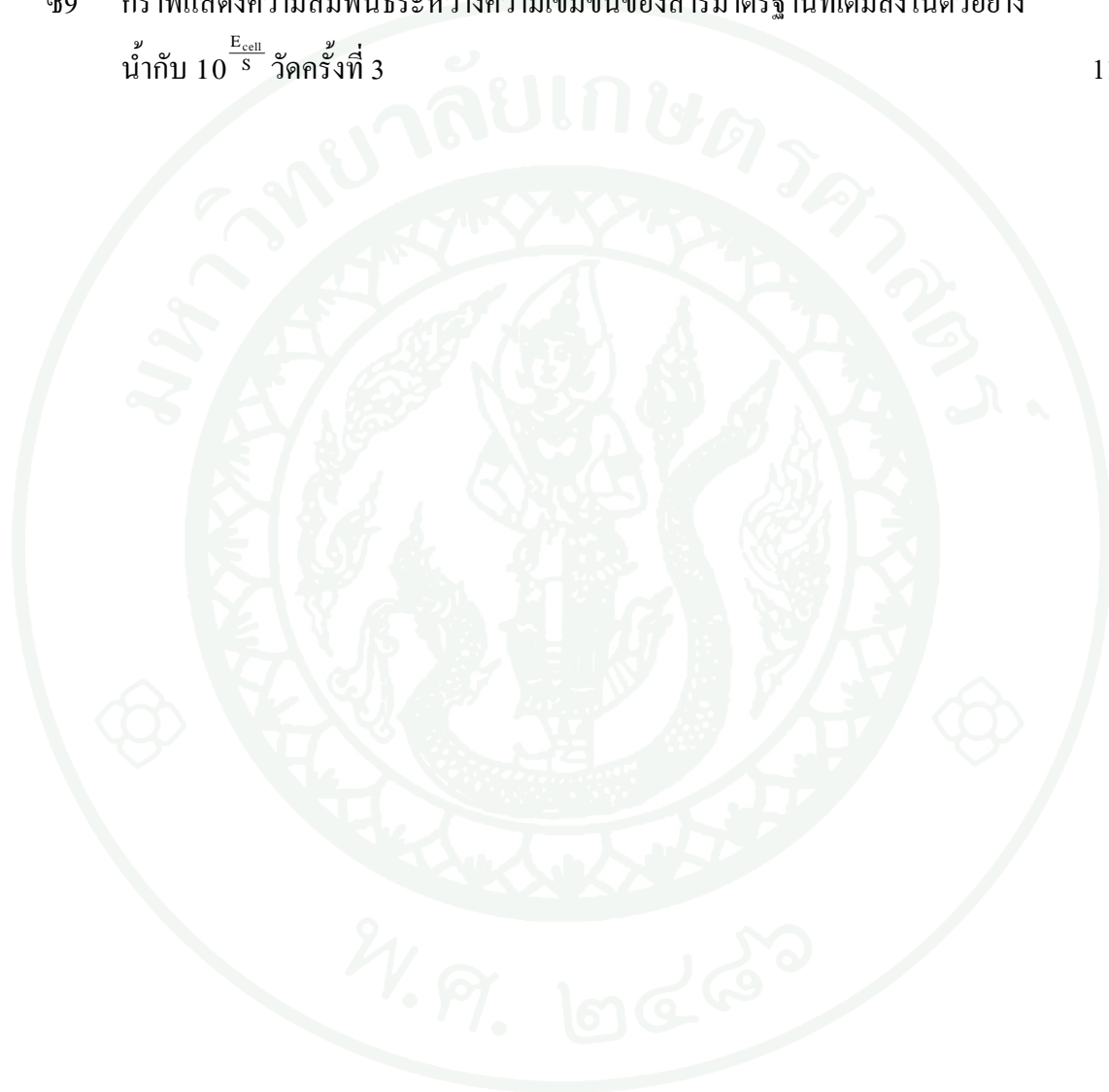
## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่

หน้า

- ช9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติมลงในตัวอย่าง  
น้ำกับ  $10 \frac{E_{cell}}{s}$  วัดครั้งที่ 3

116



# การเตรียมสารประกอบอินเทอร์คัลชันซิงค์ซัลไฟด์ในเบนทอไนต์ และประยุกต์เป็น เซ็นเซอร์แบบโพเทนชิโอเมทรี ที่มีราคาถูกลง

## Preparation of ZnS-Intercalated Bentonite and Application as a Low Cost Potentiometric Sensor

### คำนำ

ความต้องการใช้เซ็นเซอร์เพื่อการตรวจวัดและการควบคุมเพิ่มมากขึ้นในสาขาต่าง ๆ เช่นด้านพลังงาน ความปลอดภัย สุขภาพ และสิ่งแวดล้อม ดังนั้นการพัฒนารูปแบบเทคโนโลยีเซ็นเซอร์จึงมีความสำคัญเพื่อสร้างขีดความสามารถทางด้านเทคโนโลยีเซ็นเซอร์ และนำไปสู่การลดการพึ่งพาเทคโนโลยีที่เกินความจำเป็นจากต่างประเทศ

เซ็นเซอร์ทางเคมี(chemical sensor) เป็นอุปกรณ์ขนาดเล็กที่อาศัยการเกิดอันตรกิริยาทางเคมี (chemical interaction) เซ็นเซอร์ที่ใช้หลักการทางเคมีไฟฟ้า(electrochemical sensor) จะมีความไวตรวจวัดได้ง่าย มีความน่าเชื่อถือและมีราคาถูกลง เช่น โพเทนชิโอเมทริกเซ็นเซอร์ (potentiometric sensor) แอมเพอโรเมทริกเซ็นเซอร์ (amperometric sensor) และโวลแทมเมทริกเซ็นเซอร์ (voltammetric sensor) โดยทั่วไปเซ็นเซอร์ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่รับสัญญาณ (receptor) และส่วนที่แปลงสัญญาณ (transducer) สัญญาณที่ได้ อาจอยู่ในรูปของกระแสไฟฟ้า (current) ความต่างศักย์ (voltage) หรือการเปลี่ยนแปลงความต้านทาน (impedance change)

โพเทนชิโอเมทริกเซ็นเซอร์เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดปริมาณสารที่ใช้หลักการวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายซึ่งสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารที่วัด ปัจจุบันมีการวิจัยพัฒนาโพเทนชิโอเมทริกเซ็นเซอร์ เพื่อวิเคราะห์สารต่างๆมากมาย ทั้งวัดแก๊ส สารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์ โดยการพัฒนาขั้วไฟฟ้าที่ปรับแต่งด้วยสารจำเพาะต่างๆ ที่สามารถตอบสนองต่อปริมาณสารที่เราสนใจ

วัสดุที่ใช้เป็นเซ็นเซอร์มีหลายชนิด เช่น สารพอลิเมอร์ สารชีวโมเลกุล สารอินทรีย์ และเคลย์ (clay) หรือแร่ดิน เนื่องจากเคลย์มีลักษณะโครงสร้างที่เป็นชั้นจึงทำให้อิเล็กตรอนหรือไอออนสามารถเคลื่อนที่ได้ และจากการตรวจเอกสารพบว่าการปรับแต่งเคลย์ด้วยสารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์

เพื่อให้มีสมบัติที่จำเพาะแล้วประกอบเป็นขั้วไฟฟ้า (clay modified electrode, CLME) เช่นการเตรียมขั้วไฟฟ้าจากเบนทอไนต์ที่ปรับแต่งด้วยสารลดแรงตึงผิว เพื่อใช้ตรวจวัดฟีนอล (Mojovic *et al.*, 2011) การเตรียมขั้วไฟฟ้าจากเบนทอไนต์ที่ปรับแต่งด้วย porphyrin เพื่อใช้ตรวจวัดแมงกานีส (Rezaei *et al.*, 2008) และการเตรียมขั้วไฟฟ้าจากมอนต์มอริลโลไนต์ที่ปรับแต่งด้วย 1,10- phenantroline เพื่อใช้ตรวจวัดตะกั่ว (Bouwé *et al.*, 2011) เป็นต้น

เบนทอไนต์เป็นแร่ดินที่มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นแร่กลุ่มสเมกไทต์ (smectite) ซึ่งประกอบด้วยแร่หลักคือมอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite) มีสมบัติในการดูดซับสาร การแลกเปลี่ยนไอออน และมีความเสถียร ลักษณะของโครงสร้างจะเป็นชั้นๆ และมีช่องว่างระหว่างชั้น (interlayer space) จึงสามารถแทรกหรือใส่ guest ต่างๆ เช่น ไอออน โมเลกุล หรือพอลิเมอร์ เข้าไปอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ได้ เรียกว่า ปฏิกริยาอินเทอร์คาเลชัน (intercalation reaction) ด้วยวิธีนี้ทำให้ได้สารที่เรียกว่าสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน ที่มีสมบัติต่าง ๆ กัน

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชันซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ โดยใช้ปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) และปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง (solid-solid reaction) แล้วนำมาประกอบเป็นขั้วไฟฟ้าเพื่อใช้ตรวจวัดไอออนโดยเทคนิคโพเทนชิโอเมทรี

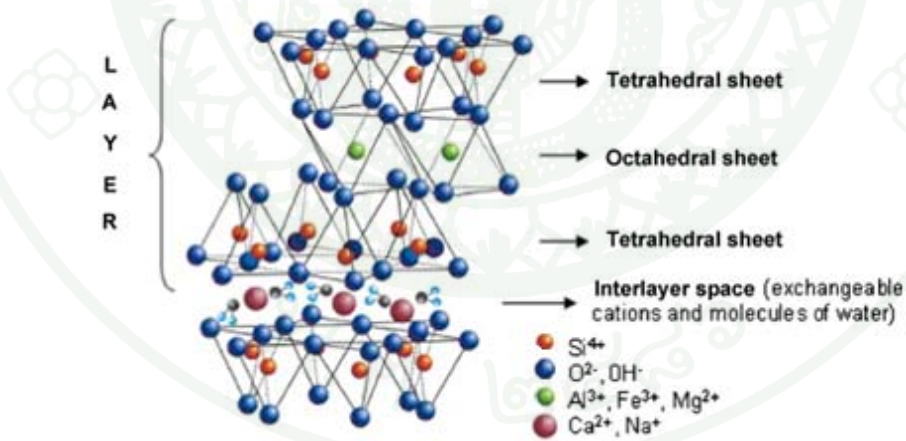
## วัตถุประสงค์

1. เตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชันซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ โดยใช้ปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนและปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง เพื่อใช้ประกอบเป็นเซ็นเซอร์ในขั้วไฟฟ้า
2. ศึกษาการตอบสนองต่อไอออนต่างๆ เพื่อหาไอออนที่ตอบสนองดีที่สุด และผลของ pH ต่อการตอบสนองไอออนของขั้วไฟฟ้า
3. ศึกษาความถูกต้อง ความแม่นยำ ความเสถียรของขั้วไฟฟ้า และทดลองใช้ขั้วไฟฟ้าวัดไอออนในตัวอย่างน้ำ

## การตรวจเอกสาร

### เบนทอไนต์

เบนทอไนต์เป็นแร่ดินที่มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นแร่กลุ่มสมกไทต์ ซึ่งประกอบด้วยแร่หลักคือมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีโครงสร้างเป็นอะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate) ชนิดเป็นแผ่นและภายในโครงสร้างมีลักษณะเป็นชั้นๆ โครงสร้างย่อย 1 หน่วยประกอบด้วยชั้นเทตระฮีดรัล 2 ชั้น ประกบกับชั้นออกตะฮีดรัล 1 ชั้น (tetrahedral-octahedral-tetrahedral, TOT) โดยทั่วไปแร่ดินกลุ่ม สมกไทต์จะมีสูตรโครงสร้างแตกต่างไปจากทฤษฎี เนื่องจากการแทนที่ของไอออนชนิดต่างๆ ในโครงสร้าง เช่น  $Al^{3+}$  แทนที่  $Si^{4+}$  ในชั้นเทตระฮีดรัลหรือชั้นซิลิเกต และ  $Mg^{2+}$  หรือ  $Fe^{2+}$  แทนที่  $Al^{3+}$  ในชั้นออกตะฮีดรัลหรือชั้นอะลูมิโน การแทนที่ด้วยไอออนที่มีวาเลนซ์ไม่กันทำให้ประจุรวมของโครงสร้างเป็นลบ และเกิดความไม่สมดุลขึ้น ดังนั้นเพื่อให้ประจุรวมเป็นกลาง จึงมีแคตไอออนจากข้างนอกเข้ามาเกาะทั้งบริเวณขอบรอบนอกและภายในช่องว่างระหว่างชั้น แคตไอออนเหล่านี้สามารถเปลี่ยนแปลงหรือแทนที่กันได้ เรียกว่า exchangeable cation ที่พบบ่อยคือ  $Na^+$  และ  $Ca^{2+}$  โครงสร้างของแร่กลุ่มสมกไทต์แสดงในภาพที่ 1



ภาพที่ 1 โครงสร้างย่อยของแร่ดินกลุ่มสมกไทต์ ที่มีการจัดเรียงตัวแบบTOT

คำว่าเบนทอไนต์และมอนต์มอริลโลไนต์มักมีการใช้ร่วมกัน สำหรับเรียกแร่ดินกลุ่มสมกไทต์ แต่นักธรณีวิทยาบางท่านจัดเบนทอไนต์เป็นหิน (ซึ่งเกิดจากแร่หลายชนิดรวมกัน) และมอนต์มอริลโลไนต์เป็นแร่ซึ่งมีโครงสร้างเป็นชั้นๆ และส่วนใหญ่เป็นแร่สมกไทต์ แต่บางท่านจัดว่าเบนทอไนต์เป็นเพียงชื่อทางการค้าของแร่ดินกลุ่มนี้ อย่างไรก็ตามส่วนใหญ่ยอมรับกันว่าเบนทอไนต์และ

มอนต์มอริลโลไนต์ สามารถใช้แทนกันได้ (synonymous terms) สำหรับประเทศไทยนิยมเรียกแร่ชนิดนี้ว่า เบนทอไนต์

เบนทอไนต์หรือมอนต์มอริลโลไนต์ มีสมบัติในการแลกเปลี่ยนแคตไอออน การดูดซับ การบวมตัวในน้ำ และมีพื้นที่ผิวมาก ด้วยสมบัติดังกล่าวเบนทอไนต์จึงใช้ประโยชน์ได้หลายด้าน เช่น เป็นส่วนผสมของแบบหล่อโลหะ เพื่อช่วยทำให้แบบหล่อโลหะมีความคงทนต่อความร้อน ใช้ผสมกับเหล็กก่อนหลอมในเตาถลุง ใช้เป็นส่วนผสมในการฟอกสีและกำจัดมลทินในน้ำมัน ใช้เป็นสารผสมในยาฆ่าแมลงและกำจัดศัตรูพืช หรือใช้เป็นสารปรับสภาพดิน นอกจากนี้ยังใช้ในอุตสาหกรรมอื่นๆ เช่น ใช้เป็นส่วนผสมในสีทาบ้าน เครื่องสำอาง และยา หรือใช้เป็นสารดูดซับน้ำมันและไขมันจากพื้น เป็นต้น (เลิศลักษณ์, 2539)

โดยทั่วไปสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของเบนทอไนต์มีความแตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณและชนิดของแคตไอออนที่แลกเปลี่ยนได้ในเบนทอไนต์ จึงทำให้การนำมาใช้ประโยชน์ต่างกันด้วย

ในการทดลองนี้เลือกใช้แคลเซียมเบนทอไนต์ที่มีอยู่ในประเทศไทยจาก อำเภอชัยบาดาล จังหวัดลพบุรี ซึ่งมีองค์ประกอบทางเคมี ดังตารางที่ 1

**ตารางที่ 1** องค์ประกอบทางเคมีของแคลเซียมเบนทอไนต์ โดยเทคนิคเอกซ์-เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโทรสโกปี

องค์ประกอบทางเคมี	ร้อยละ
SiO <sub>2</sub>	68.65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.73
TiO <sub>2</sub>	0.14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.18
MnO	0.07
MgO	2.22
CaO	2.79
Na <sub>2</sub> O	< 0.10

## ตารางที่ 1 (ต่อ)

องค์ประกอบทางเคมี	ร้อยละ
K <sub>2</sub> O	0.06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0.05
*LOI	7.20

\* LOI : loss on ignition

ที่มา: นิรมล (2547)

### การแลกเปลี่ยนแคตไอออน ในเคลย์

การแทนที่ของไอออนที่มีวาเลนซ์ไม่เท่ากันในโครงสร้างของเคลย์ ทำให้เคลย์มีประจุรวมเป็นลบและสามารถดึงดูดแคตไอออนที่อยู่บริเวณรอบๆ ให้เข้ามาเกาะบนผิวได้ แคตไอออนที่ดูดซับไว้บนผิวนี้นี้สามารถถูกแทนที่หรือมีการแลกเปลี่ยนได้ การแลกเปลี่ยนแคตไอออนมีหลักการที่สำคัญ 2 ข้อ คือ

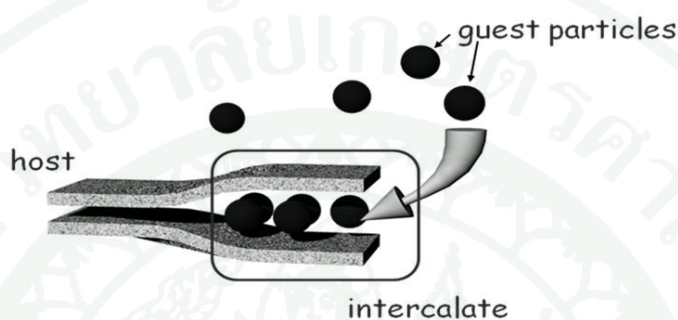
1. วาเลนซ์ (valency) ของแคตไอออน โดยทั่วไปแคตไอออนที่มีวาเลนซ์สูงจะมีอำนาจการแทนที่สูง และสามารถดูดซับกับเคลย์ด้วยแรงที่มากกว่าแคตไอออนที่มีวาเลนซ์ต่ำ

2. ขนาดของแคตไอออนเมื่อมีน้ำล้อมรอบ (hydrated size) ไฮเดรตแคตไอออนที่มีขนาดเล็กมีอำนาจการแทนที่สูงกว่าไฮเดรตแคตไอออนขนาดใหญ่ (เมื่อวาเลนซ์เท่ากัน) เพราะไฮเดรตแคตไอออนที่มีขนาดเล็กสามารถแนบสนิทกับผิวของเคลย์ได้ดี ระยะห่างระหว่างไฮเดรตแคตไอออนกับผิวของเคลย์จึงมีค่าน้อย ทำให้มีแรงดึงดูดมาก

นอกจากสมบัติการแลกเปลี่ยนแคตไอออนของเบนทอไนต์แล้ว ในปัจจุบันพบว่ามีการใช้ประโยชน์จากช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ได้ด้วย โดยการแทรกสอดโมเลกุลเข้าไปในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ ทำให้ได้สารประกอบอินเทอร์คาเลชัน ที่อาจมีสมบัติเปลี่ยนแปลงไปจากสารเดียวกันที่ไม่ใช่สารประกอบอินเทอร์คาเลชัน

## สารประกอบอินเทอร์คาเลชัน (intercalation compound)

สารประกอบอินเทอร์คาเลชันเกิดจากการแทรกสอดเกสต์ (guest) เช่นสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์เข้าไปในช่องว่างระหว่างชั้นของโฮสต์ (host) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นชั้นๆ เช่น เบนทอไนต์ เรียกปฏิกิริยานี้ว่าปฏิกิริยาอินเทอร์คาเลชัน (intercalation reaction) ดังแสดงในภาพที่ 2



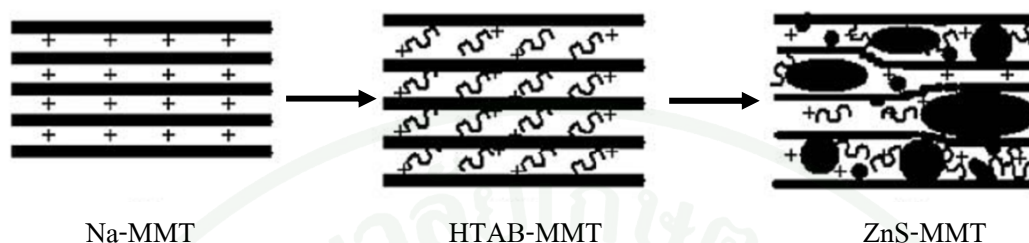
ภาพที่ 2 การเกิดปฏิกิริยาอินเทอร์คาเลชัน

ปัจจุบัน โลหะซัลไฟด์เป็นที่นิยมใช้มากในด้านอุตสาหกรรม เนื่องจากมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) จึงนำไปใช้ประโยชน์มากทางด้านออปโทอิเล็กทรอนิกส์ (optoelectronic) โฟโตแคตาไลซิส (photocatalysis) และเซลล์สุริยะ (solar cell) จากการตรวจสอบเอกสารพบว่าสามารถเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชันของโลหะซัลไฟด์ในมอนต์มอริลโลไนต์ได้ เช่น แมงกานีสซัลไฟด์ (MnS) นิกเกิลซัลไฟด์ (NiS) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) และซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS) (Khaorapong *et al.*, 2010)

ซิงค์ซัลไฟด์ มีลักษณะเป็นผงสีขาวและเป็นเกลือที่ละลายน้ำได้น้อย มีค่าคงที่ผลคูณการละลาย (solubility product constant,  $K_{sp}$ ) เท่ากับ  $1.2 \times 10^{-23}$  ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ในธรรมชาติมีโครงสร้างผลึกสองแบบคือ ซิงค์เบลนด์ (zinc blend) และเวิร์ตไซต์ (wurtzite) จากการตรวจสอบเอกสารพบว่า การเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชันซิงค์ซัลไฟด์ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ มีดังต่อไปนี้

Miao *et al.* (2006) เตรียมสารประกอบนาโนคอมโพสิตซิงค์ซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์ จากโซเดียม-มอนต์มอริลโลไนต์ (Na-MMT) ทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนกับสารลดแรงดึงผิวที่มีประจุบวก hexadecyltrimethyl ammonium bromide (HTAB) เพื่อทำให้ช่องว่างระหว่างชั้นของ

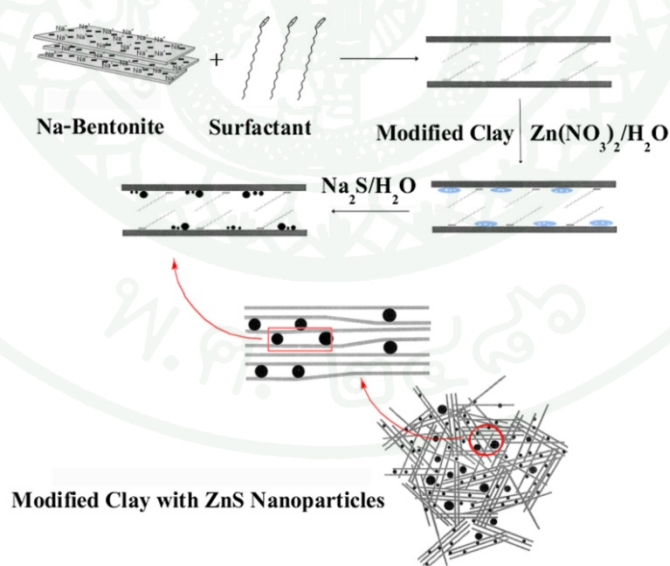
มอนต์มอริลโลไนต์เพิ่มขึ้น จากนั้นนำสารประกอบ HTAB-MMT ที่ได้ซึ่งมีประจุเป็นบวก ทำปฏิกิริยากับสารละลายไทโอยูเรีย ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) และซิงค์อะซิเตต ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ดังภาพที่ 3



ภาพที่ 3 ตัวอย่างการเกิดสารประกอบอินเทอร์คาล์ซันซิงค์ซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์

ที่มา: Miao *et al.* (2006)

Ghiaci *et al.* (2009) เตรียมซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ จากโซเดียม-เบนทอไนต์ทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนกับสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวก HTAB และนำสารประกอบ HTAB-MMT ที่ได้ทำปฏิกิริยากับสารละลายซิงค์ไนเตรตและโซเดียมซัลไฟด์ ดังภาพที่ 4

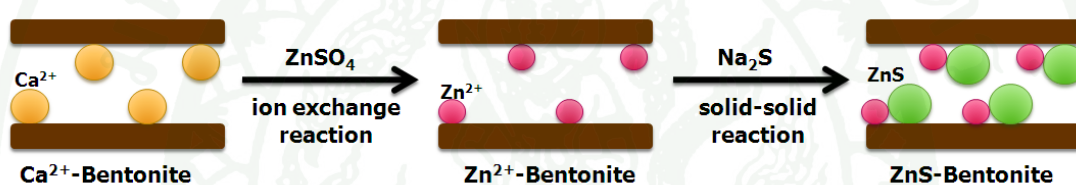


ภาพที่ 4 ตัวอย่างการเกิดสารประกอบอินเทอร์คาล์ซันซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์

ที่มา: Ghiaci *et al.* (2009)

Jankovic *et al.* (2010) เตรียมอนุภาคซิงค์ซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์ ด้วยกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างโซเดียม-มอนต์มอริลโลไนต์กับสารละลายซิงค์คลอไรด์ และนำซิงค์-มอนต์มอริลโลไนต์ไปทำปฏิกิริยาต่อกับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์

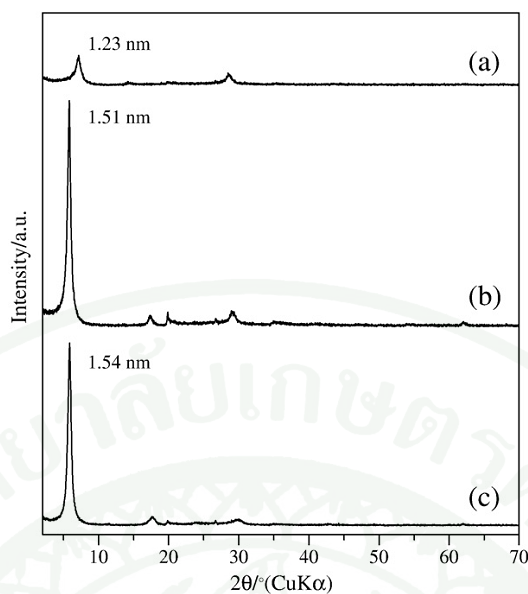
ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมสารประกอบอินเทอร์คาลชันซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ด้วยปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนและปฏิกิริยาระหว่างของแข็ง-ของแข็ง ที่ดัดแปลงมาจากวิธีของ Khaorapapong *et al.* (2010) โดยนำแคลเซียม-เบนทอไนต์ ซึ่งเป็นเบนทอไนต์ที่มีอยู่ในประเทศไทยทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนกับซิงค์ไอออนในสารละลายซิงค์ซัลเฟตได้เป็นซิงค์-เบนทอไนต์ จากนั้นทำปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็งด้วยการบดซิงค์-เบนทอไนต์ร่วมกับโซเดียมซัลไฟด์ได้เป็นสารประกอบอินเทอร์คาลชันซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ แสดงในภาพที่ 5



ภาพที่ 5 การเกิดสารประกอบอินเทอร์คาลชันซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์

Khaorapapong *et al.* (2010) ได้ตรวจสอบคุณลักษณะของสารประกอบอินเทอร์คาลชันซิงค์ซัลไฟด์ ที่เตรียมจากปฏิกิริยาของแข็งกับของแข็งระหว่างซิงค์ (II) ในมอนต์มอริลโลไนต์ (ที่ได้จากการแทนที่โซเดียมในโซเดียม-มอนต์มอริลโลไนต์ด้วยซิงค์) กับโซเดียมซัลไฟด์ ณ อุณหภูมิห้อง ด้วยเทคนิค XRD, TG-DTA และ TG-MS ยืนยันว่ามีซิงค์ซัลไฟด์แทรกสอดอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์ได้ เมื่อศึกษาการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่าการดูดกลืนแสงของอนุภาคซิงค์ซัลไฟด์ในมอนต์มอริลโลไนต์ ปรากฏที่ความยาวคลื่น 345 นาโนเมตร และเมื่อศึกษาด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนซ์ พบว่าการเปล่งแสงของซิงค์ซัลไฟด์ ในมอนต์มอริลโลไนต์ ปรากฏที่ความยาวคลื่น 583 นาโนเมตร

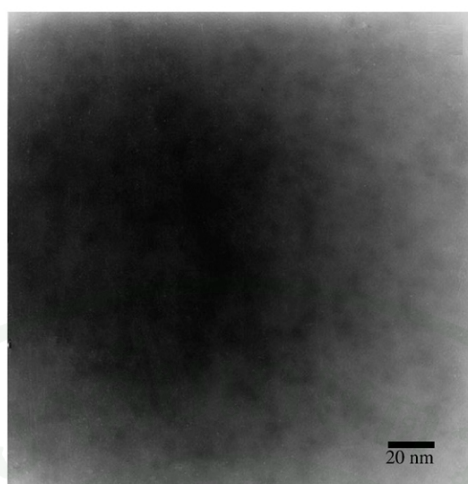
นอกจากนี้เมื่อนำซิงค์ซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์มาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200°C พบว่าค่า d-spacing ของซิงค์ซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์ลดลงจาก 1.51 นาโนเมตร เป็น 1.23 นาโนเมตร ดังภาพที่ 6 การลดลงของค่า d-spacing แสดงว่าโมเลกุลน้ำภายในช่องว่างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์ หลุดออกจากโครงสร้าง แต่ออนุภาคซิงค์ซัลไฟด์ยังคงอยู่ในโครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์



ภาพที่ 6 XRD สเปกตรัมของซิงค์ซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์หลังให้ความร้อนที่ 200°C (a) ซิงค์ซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์ (b) ซิงค์(II)-มอนต์มอริลโลไนต์ (c)

ที่มา: Khaorapong et al. (2010)

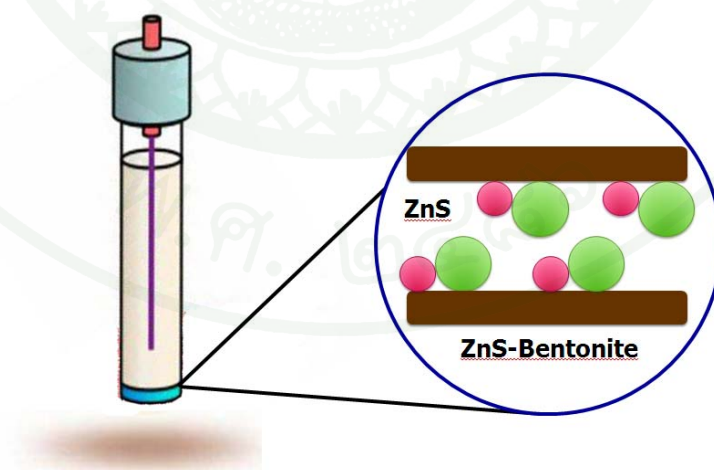
ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของซิงค์ซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์(200°C) เป็นภาพ 2 มิติ โดยความเข้มของภาพจะขึ้นอยู่กับเลขเชิงอะตอมของวัตถุที่ถูกแสงอิเล็กตรอนส่องผ่าน คือ วัตถุที่มีเลขเชิงอะตอมมากภาพที่เห็นจะเป็นสีดำ ส่วนวัตถุที่มีเลขเชิงอะตอมน้อย ภาพที่เห็นจะเป็นสีขาว ในภาพที่ 7 ส่วนที่เห็นเป็นสีดำ แสดงถึงอนุภาคซิงค์ซัลไฟด์ที่กระจายตัวในช่องว่างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 2-7 นาโนเมตร และส่วนที่เห็นเป็นสีขาว แสดงถึงชั้นของซิลิเกตในโครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์



ภาพที่ 7 ภาพจาก TEM ของซิงค์ซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์ (200°C)

ที่มา: Khaorapong et al. (2010)

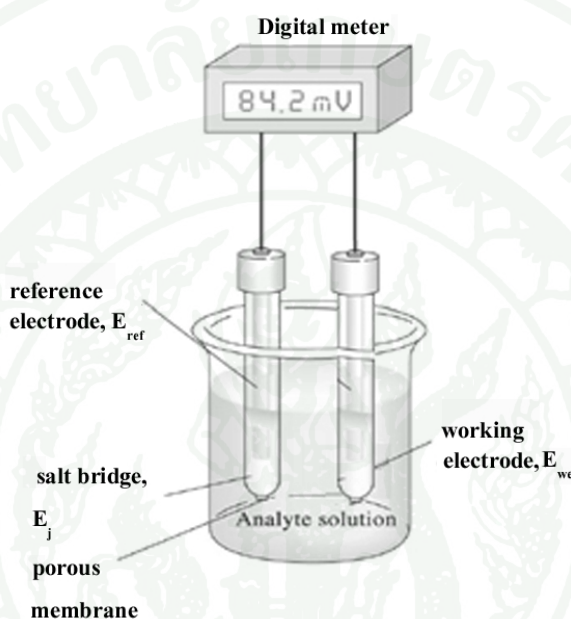
จากการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคดังกล่าว สามารถยืนยันได้ว่าเกิดซิงค์ซัลไฟด์ในมอนต์มอริลโลไนต์ได้จริง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงนำสารประกอบอินเทอร์คาเลชันซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ มาเตรียมเป็นเซ็นเซอร์และประกอบเป็นขั้วไฟฟ้าเพื่อใช้ตรวจวัดไอออนโดยอาศัยหลักการโพเทนชิโอเมทรี แสดงดังรูปที่ 8



ภาพที่ 8 แผนภาพขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากสารประกอบอินเทอร์คาเลชันซิงค์ซัลไฟด์ในเบนทอไนต์

## หลักการของเทคนิคโพเทนชิโอเมทรี

เทคนิคโพเทนชิโอเมทรี เป็นวิธีวิเคราะห์หาปริมาณสารตัวอย่างจากการวัดค่าความต่างศักย์ของเซลล์ไฟฟ้าเคมี ที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วคือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) หรือ ขั้วไฟฟ้าชี้บอก (indicator electrode) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) ดังรูปที่ 9



ภาพที่ 9 เซลล์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมทรี

เมื่อนำขั้วไฟฟ้าทั้งสองจุ่มอยู่ในสารละลายตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ คือ ผลต่างของค่าศักย์ไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าทั้งสอง รวมกับค่าศักย์ไฟฟารอยต่อสารละลาย (liquid-junction potentials) ดังแสดงในสมการที่ (1)

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{WE}} - E_{\text{ref}} + E_j \quad (1)$$

เมื่อ  $E_{\text{cell}}$  = ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้า (mV หรือ V)

$E_{\text{WE}}$  = ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงาน (mV หรือ V)

$E_{\text{ref}}$  = ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (mV หรือ V)

$E_j$  = ค่าศักย์ไฟฟ้าของรอยต่อระหว่างสารละลาย (mV หรือ V)

หลักการของเทคนิคโพเทนชิโอเมทรีในการวิเคราะห์สารตัวอย่าง คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานสามารถหาได้จากค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้ เมื่อกำหนดให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและค่าศักย์ไฟฟ้ารอยต่อสารละลายมีค่าคงที่ ดังนั้นเมื่อสารตัวอย่างสามารถเกิดปฏิกิริยาขึ้นได้เองที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงาน ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานจะสัมพันธ์กับความเข้มข้นของตัวอย่างตามสมการเนินสต์ สำหรับสมการเคมีทั่วไปเป็นดังนี้



ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์สามารถคำนวณได้จากสมการเนินสต์ คือ

$$E_{\text{cell}} = E^0 - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (3)$$

เมื่อ  $E_{\text{cell}}$  = ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

$E^0$  = ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์

R = ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 จูลต่อ โมลต่อเคลวิน)

T = อุณหภูมิ (เคลวิน)

F = ค่าคงที่ฟาราเดย์ (96500 คูลอมบ์ต่อ โมล)

n = จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

ที่ 25 องศาเซลเซียส (298 เคลวิน)

$$E_{\text{cell}} = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (4)$$

**ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในเทคนิคโพเทนชิโอเมทรี**

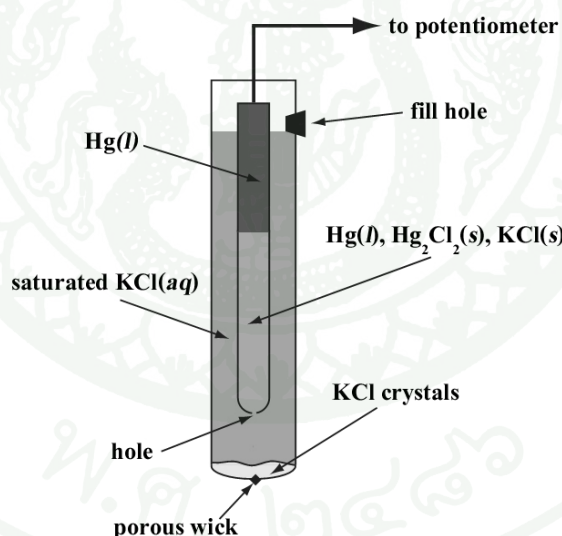
การวัดศักย์ไฟฟ้าด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมทรีประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ชนิดคือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟ้าทำงาน

## 1. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

ทำหน้าที่เป็นครึ่งเซลล์ที่ทราบค่าศักย์ไฟฟ้าแน่นอน และมีค่าคงที่ไม่เปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของสารละลายที่ทำการวิเคราะห์ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ใช้กันแพร่หลายได้แก่ ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมล และขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์

### 1.1 ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมล (Standard Calomel Electrode, SCE)

ประกอบด้วยหลอดแก้วสองชั้น หลอดแก้วชั้นในบรรจุแท่งโลหะที่จุ่มอยู่ในสารผสมของโลหะปรอทกับสารละลายอิมตัวปรอท (II) คลอไรด์ ซึ่งสารผสมนี้จะสัมผัสกับสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ ในหลอดแก้วชั้นนอกผ่านรูเล็กๆ (hole) ที่อยู่ส่วนก้นของหลอดแก้วชั้นใน ส่วนก้นของหลอดแก้วชั้นนอกมีรูพรุน (porous wick) ซึ่งทำหน้าที่เป็นสะพานเกลือ ป้องกันการผสมของสารละลายในหลอดแก้ว กับสารละลายด้านนอกหลอดแก้วในขณะใช้งาน ดังภาพที่ 10

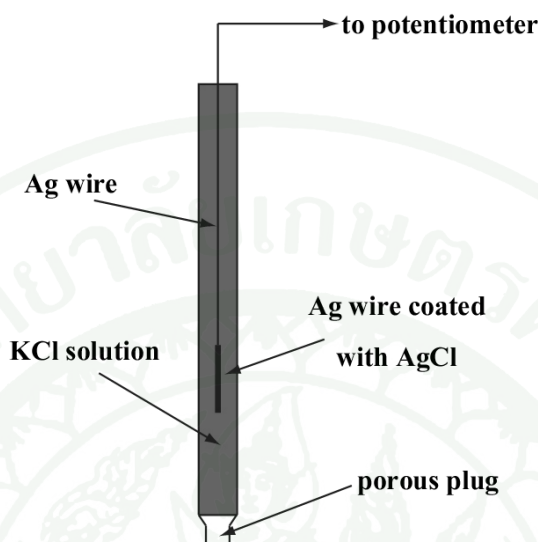


ภาพที่ 10 ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมล

### 1.2 ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Silver/Silver chloride Electrode, Ag/AgCl)

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดนี้นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน ทำจากหลอดแก้วไพเร็กซ์ ซึ่งภายในบรรจุแท่งโลหะเงินที่เคลือบด้วยซิลเวอร์คลอไรด์ จุ่มอยู่ในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ที่

อิมตัวด้วยซิลเวอร์คลอไรด์ และที่ก้นหลอดจะมีแผ่นแก้วรูพรุน (porous plug) อุดอยู่ เพื่อป้องกันไม่ให้สารละลายในหลอดแก้วไหลออกไปจากหลอดได้ ดังภาพที่ 11



ภาพที่ 11 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์

## 2. ขั้วไฟฟ้าทำงาน (ขั้วไฟฟ้าชี้บอก)

เป็นขั้วไฟฟ้าที่ตอบสนองต่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น สมบัติที่ดีของขั้วไฟฟ้าทำงานนี้ คือมีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่ทำการวิเคราะห์ และให้ค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ เมื่อวัดสารละลายชนิดเดียวกัน ในสถานะเดียวกัน และที่ความเข้มข้นเดียวกัน ขั้วไฟฟ้าทำงานแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ขั้วไฟฟ้าชี้บอกที่เป็นโลหะ และขั้วไฟฟ้าชี้บอกชนิดเยื่อหรือเมมเบรน

### 2.1 ขั้วไฟฟ้าชี้บอกที่เป็นโลหะ (Metallic Indicator Electrode) แบ่งเป็น 3 ชนิดคือ

#### 2.1.1 ขั้วไฟฟ้าชนิดที่หนึ่ง (electrode of the first kind)

ขั้วไฟฟ้านี้เตรียมได้จากชิ้นของโลหะบริสุทธิ์ (M) ที่เกิดสมดุลโดยตรงกับแคตไอออนของโลหะนั้นในสารละลาย ( $M^{n+}$ ) ดังสมการที่ (5) ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะมีค่ามากน้อยเพียงไรขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของแคตไอออน



ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานหาได้จาก

$$E_{WE} = E_{M^{n+}/M}^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]} \quad (6)$$

$$E_{WE} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0.0591}{n} \log [M^{n+}] \quad (7)$$

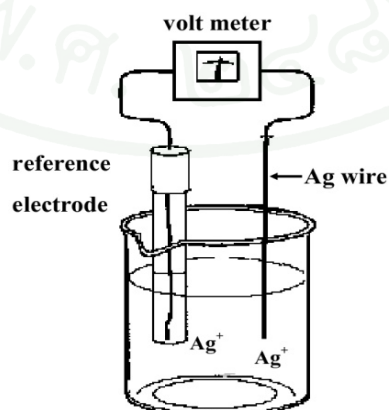
ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์หาได้จาก

$$E_{cell} = E_{WE} - E_{ref} + E_j$$

ให้  $L$  เป็นค่าคงที่ของศักย์ไฟฟ้าที่มาตรฐาน ( $E^0$ ) ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ( $E_{ref}$ ) และศักย์ไฟฟารอยต่อของเหลว ( $E_j$ )

$$E_{cell} = L + \frac{0.0591}{n} \log [M^{n+}] \quad (8)$$

ตัวอย่างเช่น เมื่อนำขั้วไฟฟ้าโลหะซิลเวอร์ ( $Ag$ ) จุ่มอยู่ในสารละลายซิลเวอร์ ( $Ag^+$ ) ดังภาพที่ 12



ภาพที่ 12 ตัวอย่างลักษณะขั้วไฟฟ้าชนิดที่หนึ่ง

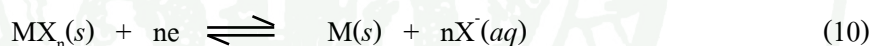
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนขั้วไฟฟ้าคือ  $\text{Ag}^+(aq) + e \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$   
ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์หาได้จาก

$$E_{\text{cell}} = L + \frac{0.0591}{1} \log[\text{Ag}^+] \quad (9)$$

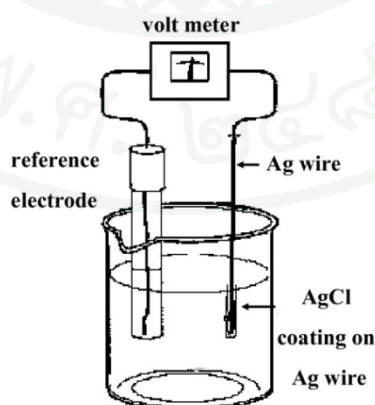
ขั้วไฟฟ้าชนิดที่หนึ่งไม่เป็นที่นิยมสำหรับการวิเคราะห์แบบโพเทนชิโอเมตรี เนื่องจากมีความจำเพาะต่อสารที่ต้องการวิเคราะห์ต่ำ แท่งโลหะส่วนใหญ่ละลายในสารละลายที่มีสถานะเป็นกรด และผิวโลหะถูกออกซิไดส์ได้ง่าย

### 2.1.2 ขั้วไฟฟ้าชนิดที่สอง (electrode of the second kind)

เป็นขั้วไฟฟ้าโลหะที่ตอบสนองต่อแอนไอออน โดยเฉพาะแอนไอออนที่สามารถเกิดตะกอนกับไอออนของขั้วโลหะ หรือเกิดไอออนเชิงซ้อนที่เสถียรกับไอออนของขั้วโลหะได้ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะมีค่าน้อยเพียงไรขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของแอนไอออน ดังสมการที่ (10)



ตัวอย่างเช่น ขั้วซิลเวอร์ที่เคลือบด้วยซิลเวอร์คลอไรด์ จะมีค่าศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนในสารละลาย ดังภาพที่ 13



ภาพที่ 13 ตัวอย่างลักษณะขั้วไฟฟ้าชนิดที่สอง

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนขั้วไฟฟ้าคือ  $\text{AgCl}(s) + e \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(aq)$

ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์หาได้จาก

$$E_{\text{cell}} = L + \frac{0.0591}{1} \log Ag^+ \quad (11)$$

$$E_{\text{cell}} = L + 0.0591 \log \frac{K_{\text{sp}}}{[Cl^-]} \quad (12)$$

$$E_{\text{cell}} = L - \frac{0.0591}{1} \log [Cl^-] \quad (13)$$

### 2.1.3 ขั้วไฟฟ้าเฉื่อย (inert electrode)

ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้จะไม่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมี แต่ทำหน้าที่เป็นสะพานที่ให้ อิเล็กตรอนวิ่งเข้าออกผ่านขั้วเท่านั้น ใช้สำหรับระบบปฏิกิริยาผันกลับได้ของปฏิกิริยารีดอกซ์ ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่แท่งโลหะซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลายมีความสัมพันธ์กับอัตราส่วนโดยโมลของสารทั้งสองรูป ตัวอย่างของขั้วไฟฟ้าเฉื่อย ได้แก่ แพลทินัม (Pt) ทองคำ (Au) และแพลเลเดียม (Pd)

## 2.2. ขั้วไฟฟ้าทำงานชนิดเยื่อหรือเมมเบรน

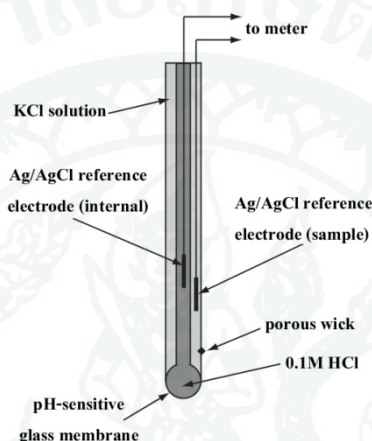
ขั้วไฟฟ้าทำงานชนิดนี้จัดอยู่ในประเภทขั้วไฟฟ้าที่ประกอบด้วยเมมเบรน สารละลาย อิเล็กโทรไลต์ภายใน และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงภายในจุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยเมมเบรนจะทำหน้าที่เป็นตัวตอบสนองต่อสารตัวอย่าง ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จึงมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสาร ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าเมมเบรน แบ่งออกเป็น 3 ประเภทคือ

### 2.2.1 ขั้วไฟฟ้าเมมเบรนแก้ว (glass membrane electrode)

ขั้วไฟฟ้าเมมเบรนแก้วส่วนใหญ่ใช้ในการวัด pH แต่ก็มีขั้วไฟฟ้าเมมเบรนแก้ว บางชนิดที่ใช้วัดแอกทิวิตี้ของไอออนอื่นๆ เช่น โซเดียมไอออน และโพแทสเซียมไอออน เป็นต้น การที่เมมเบรนแก้วตอบสนองต่อไอออนอื่น ได้ก็ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของแก้ว เช่น เมมเบรนแก้วที่ใช้วัด

pH อาจจะมีองค์ประกอบของ  $\text{Li}_2\text{O}$   $\text{CaO}$  และ  $\text{SiO}_2$  หรือเมมเบรนแก้วที่ใช้วัสดุซิลิคัมไดออกไซด์จะมีองค์ประกอบของ  $\text{Na}_2\text{O}$  และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  เพิ่มเข้ามา

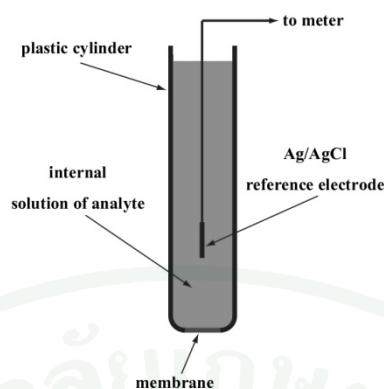
ขั้วไฟฟ้าเมมเบรนแก้วจะประกอบด้วยเมมเบรนบางเป็นกระเปาะที่ส่วนปลายของขั้วไฟฟ้า ภายในประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์จุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1M ดังภาพที่ 14



ภาพที่ 14 ตัวอย่างลักษณะขั้วไฟฟ้าเมมเบรนแก้ว

### 2.2.2 ขั้วไฟฟ้าเมมเบรนผลึกของแข็ง (solid state membrane electrode)

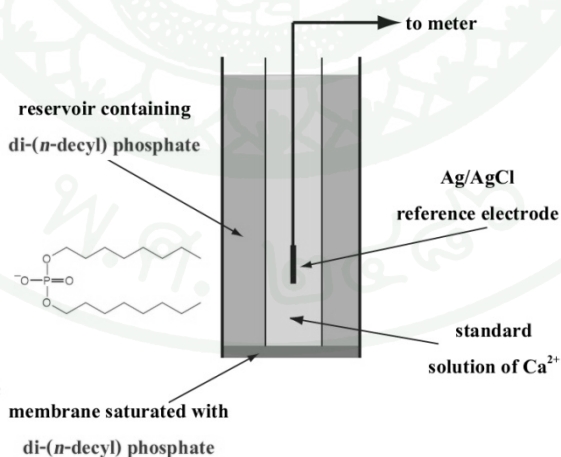
ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ประกอบด้วยเมมเบรนผลึกของแข็ง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงภายใน และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ภายใน โดยเมมเบรนจะเป็นสารประกอบไอออนิกมีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยวหรือผลึกผสมอัดเป็นแผ่น การเชื่อมผลึกกับอุปกรณ์วัดศักย์ไฟฟ้าทำได้โดยเชื่อมระหว่างลวดนำไฟฟ้ากับผลึก หรือเชื่อมผ่านสารละลาย ดังภาพที่ 15



ภาพที่ 15 ตัวอย่างลักษณะขั้วไฟฟ้าเมมเบรนผลึกของแข็ง

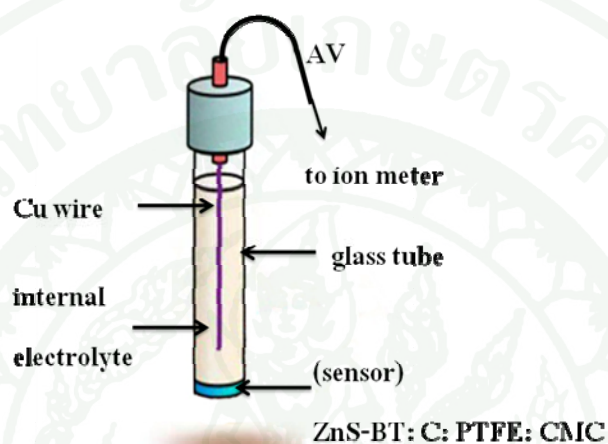
### 2.2.3 ขั้วไฟฟ้าเมมเบรนของเหลว

ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ประกอบด้วยสารไอโอโนฟอร์ (ionophore) ซึ่งมีสมบัติแลกเปลี่ยนไอออน มีประจุหรือเป็นกลาง โดยส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลใหญ่สารไอโอโนฟอร์จะตรึงอยู่ในวัสดุต่างๆ เช่น เมมเบรนพีวีซี โพลียูรีเทน เป็นต้น โดยอาจเติมสารเติมแต่งที่ช่วยละลายไอโอโนฟอร์ และป้องกันการชะล้างไอโอโนฟอร์ ตัวอย่างไอโอโนฟอร์ที่ใช้วัดปริมาณแคลเซียมไอออน คือ di-(*n*-decyl) phosphate ดังภาพที่ 16



ภาพที่ 16 ตัวอย่างลักษณะขั้วไฟฟ้าเมมเบรนของเหลว

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงานชนิดเมมเบรนผลึกของแข็ง ซึ่งเตรียมจากสารประกอบอินเทอร์คาล์ชันซิงค์ซัลไฟด์-เบนโทไนด์ ผสมกับกับแกรไฟต์สังเคราะห์ เพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้า และผสมกับตัวยึด 2 ชนิดคือ 3% CMC และ 60% PTFE เพื่อช่วยทำให้ขั้วไฟฟ้ามีความแข็งแรง ลักษณะของขั้วไฟฟ้าจะประกอบด้วยเมมเบรนที่เป็นผลึกผสมอัดแน่น และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ภายใน ดังรูปที่ 17



ภาพที่ 17 แผนภาพองค์ประกอบของขั้วไฟฟ้าซิงค์ซัลไฟด์-เบนโทไนด์ที่เตรียมได้

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมตรีโดยการวัดศักย์ไฟฟ้าโดยตรง (Direct Potentiometry)

หลักการวิเคราะห์ไอออนด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมตรี

เมื่อพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับความเข้มข้นของไอออน ความชันที่ได้จะเป็นตัวบ่งบอกถึงการตอบสนองระหว่างขั้วไฟฟ้ากับไอออนที่เราสนใจ คือเมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายแคตไอออน ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของแคตไอออน  $A^{n+}$  สมการเนินสต์สำหรับแคตไอออน คือ



ที่  $25^{\circ}\text{C}$  ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานมีค่าเท่ากับ

$$E_{\text{WE}} = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{A}]}{[\text{A}^{n+}]} \quad (15)$$

$$E_{\text{WE}} = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{[\text{A}^{n+}]} \quad (16)$$

$$E_{\text{WE}} = E^0 + \frac{0.0591}{n} \log [\text{A}^{n+}] \quad (17)$$

แทนค่า  $E_{\text{WE}}$  ในสมการที่ (1)

$$E_{\text{cell}} = L + \frac{0.0591}{n} \log [\text{A}^{n+}] \quad (18)$$

พล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับความเข้มข้นของแคตไอออน จะได้เส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ  $+\frac{0.0591}{n}$  โดยแคตไอออนที่มีประจุ +1 และ +2 ความชันจะมีค่าเป็นบวกซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.0591 และ 0.0295 ตามลำดับ

ในทำนองเดียวกัน เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายแอนไอออน ค่าศักย์ไฟฟ้าทำงานจะมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของแอนไอออน  $\text{B}^{n-}$  สมการเนินสต์สำหรับแอนไอออน คือ



ที่  $25^{\circ}\text{C}$  ค่าศักย์ไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ

$$E_{\text{WE}} = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{B}^{n-}]}{[\text{B}]} \quad (20)$$

$$E_{\text{WE}} = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log[B^{n-}] \quad (21)$$

แทนค่า  $E_{\text{WE}}$  ในสมการที่ (1)

$$E_{\text{cell}} = L - \frac{0.0591}{n} \log[B^{n-}] \quad (22)$$

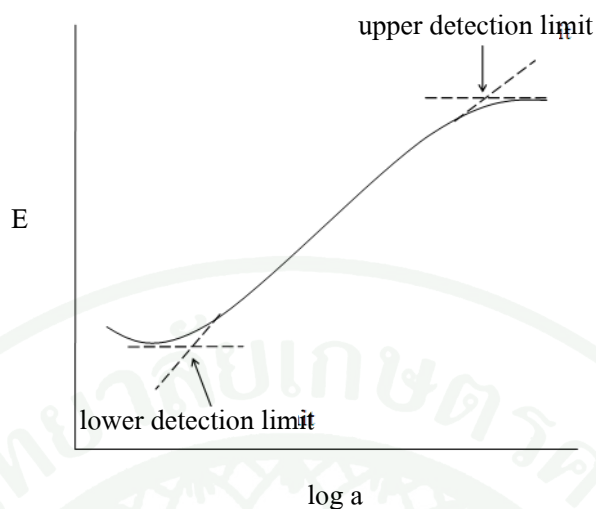
พล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับความเข้มข้นของแอนไอออน จะได้เส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ  $-\frac{0.0591}{n}$  โดยแอนไอออนที่มีประจุ -1 และ -2 ความชันจะมีค่าเป็นลบซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.0591 และ 0.0295 ตามลำดับ

วิธีการวิเคราะห์ปริมาณไอออนด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมตรี

วิธีการวิเคราะห์ปริมาณ โดยการวัดศักย์ไฟฟ้าโดยตรงอาจจะใช้วิธีเทียบจากกราฟมาตรฐาน (calibration curve method) หรือวิธีการเติมสารละลายมาตรฐาน (standard addition) เพื่อไปเพิ่มหรือลดปริมาณของสารตัวอย่าง

#### 1. วิธีวัดโดยเทียบจากกราฟมาตรฐาน

การวิเคราะห์ปริมาณไอออนในสารละลายด้วยวิธีเทียบจากกราฟมาตรฐาน คือวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน แล้วนำค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้กับค่า  $\log$  ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานสร้างเป็นกราฟมาตรฐาน (calibration curve) จากนั้นจึงวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ นำค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้เทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่อหาค่าความเข้มข้นของสารตัวอย่างจากเส้นกราฟมาตรฐาน



ภาพที่ 18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $E_{\text{cell}}$  กับ  $\log$  ความเข้มข้น เมื่อวิเคราะห์ด้วยวิธีวัดโดยตรงจากกราฟมาตรฐาน

จากกราฟมาตรฐานดังภาพที่ 18 ช่วงกราฟที่เป็นเส้นตรง (linear range) จะใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณไอออนในสารตัวอย่างและจุดที่เบี่ยงเบนจากเส้นตรงในช่วงความเข้มข้นต่ำและสูงคือจุดที่สามารถตรวจวัดได้ต่ำสุด (lower detection limit) และจุดที่สามารถวัดได้สูงสุด (upper detection limit) ซึ่งข้อผิดพลาดไม่สามารถตอบสนองต่อความเข้มข้นของสารที่ต่ำกว่าจุดต่ำสุด หรือสูงกว่าจุดสูงสุดนี้

## 2. วิธีวัดโดยการเติมสารละลายมาตรฐาน

เป็นวิธีการวิเคราะห์โดยการเติมสารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นและปริมาตรที่แน่นอนลงไปในการละลายตัวอย่างที่จะทำการวิเคราะห์ 1 เท่า หรือ 2 เท่าของความเข้มข้นของไอออนที่คาดว่าจะมีในสารละลายตัวอย่าง การวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายตัวอย่างจะวัดทั้งก่อนและหลังการเติมสารละลายมาตรฐาน การหาปริมาณไอออนในสารละลายตัวอย่างโดยวิธีการเติมสารมาตรฐานสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$E_1 = L + S \log C_x \quad (23)$$

$$E_2 = L + S \log \left[ \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s} \right] \quad (24)$$

(21) - (22)

$$E_2 - E_1 = S \log \left[ \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s} \right] - S \log C_x \quad (25)$$

$$\Delta E = S \log \left[ \left( \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s} \right) / C_x \right] \quad (26)$$

เมื่อ  $V_t = V_x + V_s$ 

$$\Delta E = S \log \left[ \left( \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_t} \right) / C_x \right] \quad (27)$$

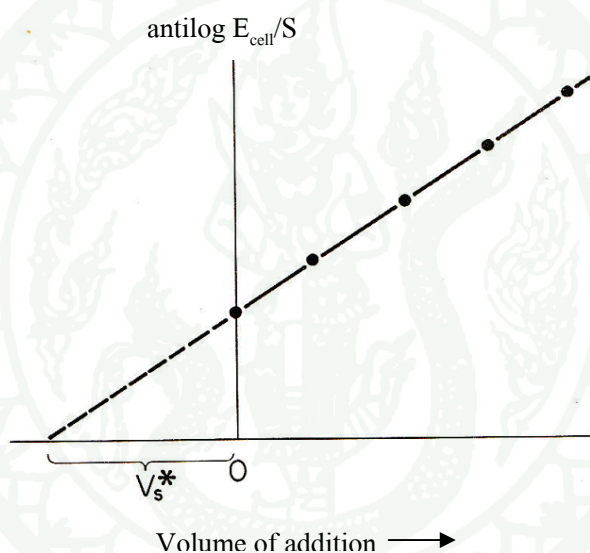
$$\text{antilog} \frac{E}{S} = \left[ \left( \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_t} \right) / C_x \right] \quad (28)$$

กำหนดให้

 $E_1$  = ศักย์ไฟฟ้าของสารตัวอย่างก่อนเติมสารมาตรฐาน $E_2$  = ศักย์ไฟฟ้าของสารตัวอย่างหลังเติมสารมาตรฐาน $E^0$  = ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน $C_x$  = ความเข้มข้นของสารตัวอย่าง $C_s$  = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน $V_x$  = ปริมาตรของตัวอย่าง $V_s$  = ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานที่เติม $V_t$  = ปริมาตรรวมของสารละลายทั้งหมด ( $V_x + V_s$ ) $\Delta E$  = ผลต่างของค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้ เมื่อเติมสารละลายมาตรฐานกับไม่ได้เติมสารละลายมาตรฐาน

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

ในกรณีที่เติมสารละลายมาตรฐานลงไปหลายครั้ง (multiple standard addition) เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง  $\text{antilog} \frac{E_{\text{cell}}}{S}$  กับปริมาณสารละลายมาตรฐานที่เติม ( $V_s$ ) จะได้สมการเส้นตรงที่ตัดแกน  $x$  ที่  $-V_s^*$  จากจุดตัดด้านซ้ายมือซึ่งสามารถนำค่า  $V_s^*$  ไปคำนวณหาความเข้มข้นของสารตัวอย่างได้ ดังภาพที่ 19 (Evans, 1987)



ภาพที่ 19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\text{antilog} \frac{E_{\text{cell}}}{S}$  กับ  $V_s$  เมื่อวิเคราะห์ด้วยวิธีเติมสารมาตรฐาน

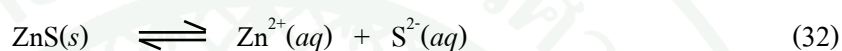
ที่จุดตัดแกน  $x$  ค่า  $\text{antilog} \frac{E_{\text{cell}}}{S} = 0$  เมื่อแทนค่าจะได้

$$0 = \frac{C_x V_x + C_s V_s^*}{V_t} \quad (29)$$

$$C_x V_x = -C_s V_s^* \quad (30)$$

$$C_x = \frac{-C_s V_s^*}{V_x} \quad (31)$$

ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ประกอบเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยทำงานรวมกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ในการตรวจวัดไอออนด้วยเครื่องไอออนมิเตอร์ซึ่งการทำงานของขั้วไฟฟ้านี้อธิบายได้ว่า ซิงค์ซัลไฟด์ซึ่งอยู่ในชั้นของเบนทอไนต์เป็นเกลือที่ละลายน้ำได้น้อย จึงมีสมดุลระหว่างเกลือที่ไม่ละลายและไอออนในสารละลาย ดังสมการที่ (32)



เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายของซิงค์ไอออนหรือซัลไฟด์ไอออนที่ความเข้มข้นต่างกันจะมีผลต่อสมดุล ทำให้เกิดความต่างศักย์ที่ขั้วซึ่งสัมพันธ์กับแอกทิวิตี้ (a) ตามสมการเนินสต์ ดังสมการที่ (33)

$$E_{\text{cell}} = L - \frac{0.0591}{n} \log a_i \quad (33)$$

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายซิงค์ไอออน การตอบสนองต่อซิงค์ไอออนของขั้วไฟฟ้า จะทำให้เกิดความต่างศักย์ขึ้นซึ่งสัมพันธ์กับความเข้มข้นของซิงค์ไอออน จากสมการเนินสต์สำหรับแคตไอออน คือ

$$E_{\text{cell}} = L + \frac{0.0591}{n} \log [A^{n+}]$$

ดังนั้น สมการเนินสต์ที่ตอบสนองต่อซิงค์ไอออน คือ

$$E_{\text{cell}} = L + 0.0295 \log [\text{Zn}^{2+}] \quad (34)$$

เมื่อพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับความเข้มข้นของซิงค์ไอออน จะได้เส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ +0.0295

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายซัลไฟด์ไอออน การตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนของขั้วไฟฟ้า จะทำให้เกิดความต่างศักย์ขึ้นซึ่งสัมพันธ์กับความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออน จากสมการเนินสต์สำหรับ แอนไอออน คือ

$$E_{\text{cell}} = L - \frac{0.0591}{n} \log[B^{n-}]$$

ดังนั้น สมการเนินสต์ที่ตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออน คือ

$$E_{\text{cell}} = L - 0.0295 \log[S^{2-}] \quad (35)$$

เมื่อพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออน จะได้เส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ -0.0295

#### งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Atta *et al.* (1998) ศึกษาเซ็นเซอร์แบบโพเทนซิโอเมตริกสำหรับตรวจวัดซัลไฟด์ไอออน โดยเตรียมขั้วไฟฟ้าจากพอลิเมอร์ที่มีสมบัตินำไฟฟ้าได้ (conducting polymer) คือ poly(3-methylthiophene) และ poly(dibenzo-18-crown-6) บนอัลลอยด์ พบว่าขั้วไฟฟ้าสามารถตรวจวัดซัลไฟด์ไอออนได้ในช่วงความเข้มข้น  $1.0 \times 10^{-7}$  ถึง  $1.0 \times 10^{-2}$  M และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวัดได้คือ  $2 \times 10^{-9}$  M เมื่อศึกษาผลของอุณหภูมิและ pH ที่มีต่อการทำงานของขั้วไฟฟ้า พบว่าที่อุณหภูมิ 10-40°C และที่ pH 1-13 ขั้วไฟฟ้าจะตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนได้ดีที่สุด จึงสรุปว่าขั้วไฟฟ้านี้มีความจำเพาะต่อซัลไฟด์ไอออน และสามารถนำไปวัดซัลไฟด์ไอออนในระบบสิ่งแวดล้อมได้จริง

Kula *et al.* (1999) ศึกษาการตรวจวัดปรอทในรูปแอนไอออน  $[HgCl_4]^{2-}$  ด้วยเทคนิค voltammetry โดยเตรียมขั้วไฟฟ้าจากเคลือบที่ปรับแต่งทางเคมี คือมอนต์มอริลโลไนต์กับคาร์บอนเพสต์ CPE(MMT) และไบโอไทท์กับคาร์บอนเพสต์ CPE(Bt) จากการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้า CPE(MMT) ดูดซับปรอทได้ดีกว่า CPE(Bt) โดยช่วงความเข้มข้นที่สามารถวัดได้คือ  $1.24 \times 10^{-7}$  ถึง  $9.86 \times 10^{-7}$  M และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวัดได้คือ  $4.98 \times 10^{-8}$  M นอกจากนี้พบว่าขั้วไฟฟ้า CPE(MMT) มีความไวต่อการตรวจวัดปรอทดีกว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากแร่ซีโอไลต์กับคาร์บอนเพสต์ ซึ่งมีผู้รายงานก่อนหน้านี้

Mousty (2004) รายงานการออกแบบเซ็นเซอร์จากเคลย์เพื่อวิเคราะห์โลหะหนัก สารฆ่าแมลง ยา และสารชีวโมเลกุล โดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า เนื่องจากเคลย์มีสมบัติที่น่าสนใจ คือมีความเสถียร มีสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนและการดูดซับ นอกจากนี้ยังออกแบบเซ็นเซอร์จากการปรับแต่งเคลย์ด้วย สารอินทรีย์ หรือสารอนินทรีย์ เช่น polymer-clay nanocomposite เพื่อเพิ่มสมบัติทางไฟฟ้าและการดูดซับของเคลย์ โดยพัฒนาเป็นเซ็นเซอร์ที่มีราคาถูก ทำได้ง่าย และตรวจวัดได้รวดเร็ว

Abbaspour and Izadyar (2006) ศึกษาการเตรียมเซ็นเซอร์โดยผสมเบนทอนไนต์กับผงคาร์บอน และพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) แล้วนำสารผสมที่ได้เคลือบลงบนลวดแพลทินัมเพื่อประกอบเป็น ขั้วไฟฟ้าทำงาน และมีขั้วไฟฟ้าคาโบลเมตเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง เขียนเป็นสัญญาณได้ดังนี้ SCE//Pb<sup>2+</sup> solution/membrane/Pt wire จากการวัดศักย์ไฟฟ้าของไอออนต่างๆในสารละลาย พบว่า ขั้วไฟฟ้านี้ตอบสนองต่อตะกั่วได้ดีที่สุด คือมีความชันเท่ากับ  $29.42 \pm 0.50$  ซึ่งใกล้เคียงกับความชันตาม สมการเนินสต์ ความเข้มข้นของตะกั่วที่วัดได้อยู่ในช่วง  $1.0 \times 10^{-7}$  ถึง  $1.0 \times 10^{-3}$  M และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวัดได้คือ  $5.0 \times 10^{-8}$  M เมื่อศึกษาผลของ pH พบว่าขั้วไฟฟ้านี้สามารถทำงานได้ดีในช่วง pH 3-6.7 ใช้งานได้นาน 3 เดือน มีความเสถียร ราคาถูก และนำไปใช้ตรวจวัดตะกั่วในแหล่งน้ำ อุตสาหกรรมได้จริง

Huang *et al.* (2006) ศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าจากโซเดียม-มอนต์มอริลโลไนต์ที่ปรับแต่งด้วย คาร์บอนเพสต์ (m-CPE) และขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสต์ (CPE) เพื่อใช้ตรวจวัดกวานีน (guanine) ด้วยวิธี ทางเคมีไฟฟ้า โดยศึกษาปัจจัยของ pH ปริมาณโซเดียม-มอนต์มอริลโลไนต์ accumulation potential และเวลา พบว่าภายใต้สภาวะที่เหมาะสมขั้วไฟฟ้า m-CPE ตอบสนองต่อกวานีนได้ดีกว่าขั้วไฟฟ้า CPE โดยความเข้มข้นของกวานีนที่ตรวจวัดได้อยู่ในช่วง  $5 \times 10^{-8}$  ถึง  $2.0 \times 10^{-5}$  M และความเข้มข้นต่ำสุดที่วัดได้ เท่ากับ  $2.0 \times 10^{-8}$  M จึงสรุปว่าขั้วไฟฟ้า m-CPE ใช้ตรวจวัดสารกวานีนในน้ำปัสสาวะตัวอย่างได้จริง ซึ่งมีความจำเพาะสูง มีความไว และราคาถูก

Rezaei *et al.* (2008) ศึกษาขั้วไฟฟ้าเบนทอนไนต์ที่ปรับแต่งด้วย porphyrin บนคาร์บอนเพสต์ (MBPCE) เพื่อใช้ตรวจวัดแมงกานีส(II) ด้วยเทคนิค anodic stripping voltammetry ตรวจ สอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคเทอร์โมแกรวิเมตรี และยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี จากการทดลองพบว่า เมื่อให้ ศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่  $-0.200$  V นาน 240 วินาที แมงกานีส(II)ในสารละลายจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกลายเป็น แมงกานีส(0) และไปเกาะที่ผิวของขั้วไฟฟ้า MBPCE ซึ่งประกอบด้วย porphyrin ที่มีตำแหน่งของ ไนโตรเจนจึงสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแมงกานีสได้ โดยปริมาณสารที่เกิดปฏิกิริยาจะแปรผันตามความเข้มข้นของสาร หลังจากนั้นให้ศักย์ไฟฟ้าตรงกันข้ามเพื่อให้สารเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ คือ

แมงกานีส(0) เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นแมงกานีส(II) อยู่ในสารละลาย แล้ววัฏกระแสนี้ที่ได้จะแปรผันตามความเข้มข้นของแมงกานีส ช่วงความเข้มข้นของแมงกานีสไอออนที่สามารถวัดได้คือ  $6 \times 10^{-7}$  ถึง  $5 \times 10^{-4}$  M และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวัดได้คือ  $1 \times 10^{-7}$  M เมื่อศึกษาไอออนรบกวน พบว่าการเปลี่ยนแปลงของกระแสเกิดได้น้อย และมีร้อยละของไอออนรบกวนน้อยกว่า 1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ขั้วไฟฟ้า MBPCE มีความจำเพาะต่อแมงกานีสสูง และไม่มีไอออนอื่นรบกวนการทำงาน

Ejhieh *et al.* (2010, 2011, 2012) ศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าที่มีความจำเพาะกับแอนไอออน โดยเตรียมเซ็นเซอร์จากซีโอไลต์ชนิดต่างๆที่ปรับแต่งด้วยสารลดแรงตึงผิวชนิด HDTMA-Br (surfactant modified zeolite, SMZ) แล้วนำ SMZ ดังกล่าวผสมกับผงแกรไฟต์ และนุจอล (nujol) ในครกบด จากนั้นนำสารผสมบรรจุลงในหลอดฉีดยา (polyethylene tube) แล้วใช้ลวดทองแดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตรเป็นนำตัวสัญญาณไฟฟ้าให้กับขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน และต่อเข้ากับเครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์โดยมีขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง แล้ววัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายแอนไอออนต่างๆ ดังนี้

ปี 2010 ศึกษาขั้วไฟฟ้าที่มีความจำเพาะกับไฮโดรเจนฟอสเฟตไอออน โดยเตรียมเซ็นเซอร์จากซีโอไลต์ชนิด Na-Y zeolite (Cat No. 33444-8) ซึ่งปรับแต่งด้วยสารลดแรงตึงผิวชนิด HDTMA-Br บนคาร์บอนเพสต์ จากการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้าที่ประกอบด้วย HDTMA-Br 20% ตอบสนองต่อไฮโดรเจนฟอสเฟตไอออนได้ดีที่สุดคือมีความชันเท่ากับ  $29.9 \pm 0.9$  ซึ่งใกล้เคียงกับความชันตามสมการเนินสต์ โดยช่วงความเข้มข้นของฟอสเฟตที่ตรวจวัดได้เท่ากับ  $1.58 \times 10^{-5}$  ถึง  $1.00 \times 10^{-2}$  M และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวัดได้คือ  $1.28 \times 10^{-5}$  M การศึกษาผลของ pH พบว่าขั้วไฟฟ้านี้สามารถทำงานได้ดีในช่วง pH 4-12 เมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์ความจำเพาะเลือกพบว่า คลอไรด์ โบรไมด์ ไอโอดีน ไนเตรต ซัลเฟต และโคโครเมตไอออน มีผลรบกวนเพียงเล็กน้อยแต่อาร์เซนเตจจะรบกวนมากกว่า นอกจากนี้ยังใช้ขั้วไฟฟ้านี้ได้จริงในตัวอย่างปฏึกซึ่งมีไฮโดรเจนฟอสเฟตไอออนเป็นส่วนประกอบ โดยใช้เทคนิคโพเทนชิโอมิทริกไทเทรชัน

ปี 2011 ศึกษาขั้วไฟฟ้าที่มีความจำเพาะกับไนเตรต โดยเตรียมเซ็นเซอร์จากซีโอไลต์ชนิด 5A (Cat No. 33444-8) ซึ่งปรับแต่งด้วยสารลดแรงตึงผิวชนิด HDTMA-Br บนคาร์บอนเพสต์ จากการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้าที่ประกอบด้วย HDTMA-Br 10% ตอบสนองต่อไนเตรตได้ดีที่สุดคือมีความชันเท่ากับ  $59.4 \pm 0.7$  ซึ่งใกล้เคียงกับความชันตามสมการเนินสต์ โดยช่วงความเข้มข้นของไนเตรตที่ตรวจวัดได้เท่ากับ  $1.00 \times 10^{-6}$  ถึง  $1.00 \times 10^{-3}$  M และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวัดได้คือ  $1.00 \times 10^{-6}$  M

การศึกษาผลของ pH พบว่าขั้วไฟฟ้านี้สามารถทำงานได้ดีในช่วง pH 3.5-9.8 ในสารละลายไนเตรตที่มีความเข้มข้น  $1.00 \times 10^{-4}$  M และในช่วง pH 1.7-10.5 ในสารละลายไนเตรตที่มีความเข้มข้น  $1.00 \times 10^{-2}$  M เมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์ความจำเพาะเลือกพบว่าแอนไอออนที่มีประจุมากกว่าหนึ่ง เช่น อาร์เซเนต ไดโครเมต และซัลเฟต จะรบกวนการตรวจวัดไนเตรตมากกว่าแอนไอออนประจุหนึ่ง เช่น ไอโอไดด์ ฟลูออไรด์ โบรไมด์ คลอไรด์ และไทโอไซยาเนตนอกจากนี้ยังใช้ขั้วไฟฟ้านี้ได้จริงในตัวอย่างปฏึกซึ่งมีแอมโมเนียมไนเตรตโดยใช้เทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน

ปี 2012 ศึกษาขั้วไฟฟ้าที่มีความจำเพาะกับซัลเฟตโดยเตรียมจากซีโอไลต์ชนิด 13X (Cat No. 1820-CY) ที่ปรับแต่งด้วยโมเลกุลของสารลดแรงดึงผิวชนิด HDTMA-Br บนคาร์บอนเพสต์ จากการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้าที่ประกอบด้วย HDTMA-Br 10% ตอบสนองต่อซัลเฟตได้ดีที่สุดคือมีความชันเท่ากับ  $29.8 \pm 0.8$  ซึ่งใกล้เคียงกับความชันตามสมการเนินสต์ โดยช่วงความเข้มข้นของซัลเฟตที่ตรวจวัดได้เท่ากับ  $2.0 \times 10^{-6}$  ถึง  $3.1 \times 10^{-3}$  M และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวัดได้คือ  $2.0 \times 10^{-6}$  M การศึกษาผลของ pH พบว่าขั้วไฟฟ้านี้สามารถทำงานได้ดีในช่วง pH 4-10 และประยุกต์ใช้ขั้วไฟฟ้านี้ได้จริงในตัวอย่างยาแคปซูลที่มีซิงค์ซัลเฟต โดยใช้เทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน

Bouwé *et al.* (2011) ศึกษาเซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัดตะกั่ว โดยเตรียมจาก 1,10-phenantroline (OP) แทรกสอดภายในช่องว่างระหว่างชั้นมอนต์มอริลโลไนต์ (MMT) ที่สภาวะ pH 3, 5 และ 8 ได้เป็นสารประกอบอินเทอร์คาลชัน OP-MMT นำสารประกอบดังกล่าวผสมกับผงคาร์บอน และใช้สารอินทรีย์ (นุจอล) เป็นตัวเชื่อมเพื่อประกอบเป็นขั้วไฟฟ้าทำงานร่วมกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟ้าเคาน์เตอร์ โดยใช้เทคนิค anodic stripping voltammetry จากการวิเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่าในสภาวะที่เป็นกรด OP จะถูก protonate ทำให้โปรตอนแลกเปลี่ยนไอออนกับโซเดียมภายในช่องว่างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์ สำหรับในสภาวะที่เป็นเบส OP จะเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลน้ำที่ล้อมรอบโซเดียมไอออน ดังนั้นสารประกอบอินเทอร์คาลชัน OP-MMT ในสภาวะที่เป็นเบสจึงมีความเหมาะสมสำหรับตรวจวัดตะกั่วด้วยเทคนิค adsorptive stripping voltammetry เพราะตะกั่วจะไปสะสมที่ผิวของ OP-MMT ทำให้ตะกั่วแลกเปลี่ยนไอออนกับโซเดียมและเกิดพันธะโคเวเลนต์โคออร์ดิเนตกับไนโตรเจนของ OP โดยความเข้มข้นต่ำสุดของตะกั่วที่สามารถตรวจวัดได้คือ  $4 \times 10^{-10}$  M และจากการศึกษาไอออนรบกวนคือ คอปเปอร์ ซิลเวอร์ และเมอคิวรีพบว่าเมอคิวรีรบกวนการตรวจวัดตะกั่วมากที่สุด

Gomez *et al.* (2011) ศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าจากแร่เคลโอไลไนต์ที่ปรับแต่งด้วย tripoly phosphate (TPP) บนคาร์บอนเพสต์ (TPP-kaolinite/CPE) และขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้ปรับแต่งด้วย TPP (kaolinite/CPE) เพื่อใช้ตรวจวัดตะกั่วในแหล่งน้ำด้วยเทคนิค differential pulse voltammetry จากการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้า TPP-kaolinite/CPE ตอบสนองต่อตะกั่วได้ในช่วงความเข้มข้น  $3.0 \times 10^{-7}$  ถึง  $2.0 \times 10^{-5}$  M ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวัดได้คือ  $8.4 \times 10^{-8}$  M และไม่มีผลรบกวนของคอปเปอร์ แคลเมียม และซิลเวอร์ไอออน ดังนั้นขั้วไฟฟ้านี้จึงมีความจำเพาะในการตรวจวัดตะกั่วและมีประสิทธิภาพดีกว่าขั้วไฟฟ้า kaolinite/CPE

Mojovic *et al.* (2011) ศึกษาการเตรียมสารประกอบออร์กาโน-เบนทอนไนต์ โดยใช้สารลดแรงตึงผิว hexadecyltrimethyl ammonium bromide (HDTMA-Br) แลกเปลี่ยนไอออนกับโซเดียมในเบนทอนไนต์ (B) ได้เป็น HDTMA-B ตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD และ BET พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณสารลดแรงตึงผิว HDTMA จะไม่มีผลต่อช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอนไนต์แต่จะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของเบนทอนไนต์ลดลง และเมื่อนำสารประกอบดังกล่าวเตรียมเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ซึ่งทำหน้าที่ร่วมกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ และขั้วไฟฟ้าเคาน์เตอร์ที่ทำจากลวดแพลทินัม เพื่อใช้ตรวจวัดฟีนอล (phenol) ด้วยเทคนิค multisweep cyclic voltammetry พบว่าปริมาณของ HDTMA มีผลต่อการแลกเปลี่ยนไอออนกับโซเดียมในเบนทอนไนต์ และการดูดซับฟีนอลบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า โดยอัตราส่วนที่เหมาะสมของเบนทอนไนต์ต่อ HDTMA เท่ากับ 2.0 จะทำให้ฟีนอลถูกดูดซับบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้ามากที่สุด และขั้วไฟฟ้านี้จะตอบสนองต่อฟีนอลได้ดีในสภาวะเบส ความเข้มข้นของฟีนอลที่ตรวจวัดได้อยู่ในช่วง 0.1 ถึง 5 mM และความเข้มข้นต่ำสุดที่วัดได้เท่ากับ 18  $\mu$ M

## อุปกรณ์และวิธีการ

### อุปกรณ์

1. เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์บชัน สเปกโทรมิเตอร์ (atomic absorption spectrometer, AAS) รุ่น 800 ผลิตโดยบริษัท Perkin-Elmer ใช้วิเคราะห์หาปริมาณไอออนในเบนทอไนต์
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) รุ่น JSM 56000LV ผลิตโดยบริษัท Jeol ใช้ศึกษาลักษณะรูปร่างและพื้นผิวของเบนทอไนต์
3. เครื่องวัดพื้นที่ผิวโดยวิธีของ BET รุ่น ASAP 2020 ผลิตโดยบริษัท Micromeritics ใช้วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรและค่าเฉลี่ยขนาดรูพรุนของเบนทอไนต์
4. เครื่องย่อยสารแบบไมโครเวฟผลิตโดยบริษัท MARSK
5. เครื่องไอออนมิเตอร์ รุ่น 420A ผลิตโดยบริษัท ORION
6. เครื่อง pH meter รุ่น 744 ผลิตโดยบริษัท Metrohm
7. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl)
8. เครื่องกวนแบบแม่เหล็ก
9. เครื่องชั่งละเอียด
10. ตู้อบ
11. ครกบด (agate mortar)
12. แท่งแก้วไฟเร็กซ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 มิลลิเมตร ยาว 1 เซนติเมตร และ 15 เซนติเมตร
13. ลวดทองแดง
14. สายนำสัญญาณ (AV cable)
15. หัว BNC
16. กระดาษทราย
17. ลูกแก้ว (glass bead)
18. เครื่องแก้ว และอุปกรณ์พื้นฐานในการทดลองทางเคมี

### สารเคมี

1. แคลเซียม-เบนทอไนต์ จากอ.ชัยบาดาล จ.ลพบุรี ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทคลอง  
ยาง
2. 3% คาร์บอกซีเมททิล เซลลูโลส (carboxymethyl cellulose, CMC)
3. 60% พอลิเททระฟลูออโรเอทิลีน (60% polytetrafluoroethylene, PTFE)
4. แกร์ไฟต์สังเคราะห์ บริษัท ไทยคาร์บอนและแกร์ไฟต์ (artificial graphite, Thai carbon and  
graphite)
5. กาวซิลิโคน ยี่ห้อ นีโอบอนด์ (Neobond)
6. โซเดียมซัลไฟด์ บริษัท แพนรีแอค (Sodium sulfide;  $\text{Na}_2\text{S}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Panreac)
7. ซิงค์ซัลเฟต บริษัท ยูนิวาร์ (Zinc sulphate;  $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Univar)
8. แบเรียมคลอไรด์ บริษัท เอเจคไฟน์เคมี (Barium chloride;  $\text{BaCl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ , Ajax finechem)
9. โพแทสเซียมฟลูออไรด์ บริษัท ยูนิแลบ (Potassium fluoride; KF, Unilab)
10. โพแทสเซียมคลอไรด์ บริษัท เมิร์ค (Potassium chloride; KCl, Merck)
11. โพแทสเซียมไอโอไดด์ บริษัท ยูนิวาร์ (Potassium iodide; KI, Univar)
12. แอมโมเนียมไนเตรต บริษัท ยูนิแลบ (Ammonium nitrate;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , Unilab)
13. ลิเทียมซัลเฟต บริษัท บีดีเอส (Lithium sulfate;  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ , BDH)
14. แคดเมียมคลอไรด์ บริษัท ยูนิวาร์ (Cadmium chloride;  $\text{CdCl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ , Univar)
15. ซิลเวอร์ไนเตรต บริษัท คาร์โล เออร์บา (Silver nitrate;  $\text{AgNO}_3$ , Carlo Erba)
16. โคบอลต์คลอไรด์ บริษัท ยูนิวาร์ (Cobalt chloride;  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Univar)
17. คอปเปอร์คลอไรด์ บริษัท คิวเรค (Copper chloride;  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , QRëC)
18. เมอร์คิวรีไนเตรต บริษัท คาร์โล เออร์บา (Mercury nitrate;  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ , Carlo Erba)
19. แมงกานีสคลอไรด์ บริษัท ยูนิวาร์ (Manganese chloride;  $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Univar)
20. นิกเกิลคลอไรด์ บริษัท คาร์โล เออร์บา (Nikel chloride;  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Carlo Erba)
21. กรดไฮโดรคลอริก บริษัท คาร์โล เออร์บา (Hydrochloric acid; HCl, Carlo Erba)
22. โซเดียมไฮดรอกไซด์ บริษัท คาร์โล เออร์บา (Sodium hydroxide; NaOH, Carlo Erba)
23. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)
24. น้ำกลั่น

## วิธีการ

### 1. การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของเบนทอไนต์

การศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของแคลเซียม-เบนทอไนต์ ซิงค์-เบนทอไนต์ และซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้

#### 1.1 การวิเคราะห์หาปริมาณไอออนในเบนทอไนต์ ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรมิเตอร์

ก่อนวิเคราะห์ปริมาณไอออนในเบนทอไนต์ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรเมทรี ต้องย่อยเบนทอไนต์ด้วยเตาอบไมโครเวฟ โดยใช้ตัวอย่างเบนทอไนต์ 0.2 กรัม สารเคมีที่ใช้ย่อย คือ กรดไฮโดรคลอริก (37%) 7 มิลลิลิตร และกรดไนตริก (70%) 3 มิลลิลิตร สภาวะที่ใช้ย่อยตัวอย่างเบนทอไนต์ ดังตารางที่ 2

#### ตารางที่ 2 สภาวะที่ใช้ย่อยตัวอย่างเบนทอไนต์

Heating program			Standard control			
Stage	Max pw.	% Pw	Time (min)	P (psi)	Temp (°C)	Hold
1	600 W	100	15.00	130	210	10:00

เมื่อย่อยตัวอย่างแล้วจะได้สารละลายใส นำไปปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้ปริมาตรรวมเป็น 100 มิลลิลิตร

เตรียมสารละลายมาตรฐานแคลเซียมและซิงค์ความเข้มข้น 1- 5 ppm เพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน และนำสารละลายตัวอย่างเบนทอไนต์ที่ย่อยแล้ว ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรมิเตอร์

## 1.2 การศึกษาลักษณะและเนื้อผิวของเบนทอไนต์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การศึกษาด้วยเทคนิคนี้อาศัยหลักการเกิดอันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนกับพื้นผิวของสารตัวอย่างที่ให้อิเล็กตรอนทุติยภูมิจากแต่ละบริเวณของพื้นผิวดังตัวอย่าง ซึ่งแต่ละบริเวณนั้นจะให้ความเข้ม (intensity) ต่างกัน ทำให้ได้ภาพในลักษณะ 3 มิติ จึงสามารถเห็นรูปร่างลักษณะ และพื้นผิวของตัวอย่างได้

การเตรียมตัวอย่างเบนทอไนต์ ทำโดยอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส โรยผงตัวอย่างลงบนสตัป (stub) ให้มีการกระจายตัวของผงตัวอย่างสม่ำเสมอในปริมาณที่พอเหมาะ แล้วเคลือบผิวด้วยทองเพื่อให้มีสมบัติการนำไฟฟ้า จากนั้นนำไปศึกษาพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ความต่างศักย์เร่ง (accelerating voltage) 10 kV และกำลังขยาย 250 และ 1500 เท่า

## 1.3 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวด้วยเครื่อง Micromeritics ASAP 2020

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวใช้หลักการวัดปริมาตรแก๊สในโตรเจนที่เข้าไปแทนที่ในรูพรุน รวมทั้งเคลือบส่วนที่เป็นรูพรุนของสารตัวอย่าง จากนั้นนำผลที่ได้ไปคำนวณหาปริมาตรและพื้นที่ผิวของรูพรุนในอนุภาคของสารนั้นจากสมการของเบต (Brunauer Emmett Teller, BET)

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของแคลเซียม-เบนทอไนต์ ซิงค์-เบนทอไนต์ และซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ด้วยเทคนิคเบต ทำโดยชั่งตัวอย่างเบนทอไนต์ดังกล่าวประมาณ 0.1 กรัม บรรจุลงในหลอดใส่ตัวอย่าง และวัดพื้นที่ผิวของตัวอย่างด้วยเครื่อง Micromeritics ASAP 2020 จากนั้นใช้แก๊สไนโตรเจนซึ่งจำกัดค่าความดันสัมพัทธ์ในช่วง 0.05-0.20 เป็นตัวดูดซับบนผิวของสารตัวอย่าง วัดปริมาตรการดูดซับ และการคายของแก๊สไนโตรเจนทั้งหมด แล้วนำผลที่ได้ไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรและค่าเฉลี่ยขนาดรูพรุนของเบนทอไนต์จากสมการของเบต

## 2. การเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาลเซชัน

2.1 การแลกเปลี่ยนไอออนจากแคลเซียม-เบนทอไนต์ เป็นซิงค์-เบนทอไนต์

2.1.1 นำแคลเซียม-เบนทอไนต์ ล้างให้สะอาดเพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนที่ไม่ต้องการออกให้หมด โดยใช้น้ำปราศจากไอออนและอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2.1.2 นำมาบดละเอียด

2.1.3 นำแคลเซียม-เบนทอไนต์ 6 กรัม ที่บดละเอียดมาร้อนผ่านตะแกรงที่มีขนาด 90 ไมโครเมตร ผสมกับสารละลายซิงค์ซัลเฟต 1 M ในอัตราส่วน 1 กรัม ต่อ 15 มิลลิลิตร ปิดฝาขวดด้วยอลูมิเนียมฟอยล์ จากนั้นเข้าเครื่องกวนแบบแม่เหล็กเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2.1.4 ล้างเบนทอไนต์ในข้อ 2.1.3 ซึ่งเปลี่ยนเป็นซิงค์-เบนทอไนต์แล้วด้วยน้ำปราศจากไอออน หลายๆ ครั้งเพื่อกำจัดซัลเฟตส่วนเกินออก และทดสอบโดยใช้สารละลายเบเรียมคลอไรด์ 0.1M จนไม่มีตะกอนสีขาวเกิดขึ้น

2.1.5 อบซิงค์-เบนทอไนต์ ที่ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้น

2.2 การเตรียมซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง เป็นวิธีที่ดัดแปลงมาจากวิธีของ Khaorapapong *et al.* (2010) มีวิธีการดังนี้

2.2.1 นำซิงค์-เบนทอไนต์บดกับโซเดียมซัลไฟด์ เป็นเวลาประมาณ 15 นาที เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ ใช้อัตราส่วนซิงค์-เบนทอไนต์ต่อโซเดียมซัลไฟด์ 1:1 โดยโมล (การคำนวณน้ำหนักเบนทอไนต์และโซเดียมซัลไฟด์แสดงไว้ในภาคผนวก ก) สังเกตสีของเบนทอไนต์จะเปลี่ยนจากสีเหลืองอ่อนเป็นเทาขาวแสดงว่าเกิดสารประกอบอินเทอร์คาลเซชันซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์

2.2.2 ล้างซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ด้วยน้ำปราศจากไอออนที่มากเกินพอ เพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีโซเดียมซัลไฟด์ส่วนเกินเหลืออยู่ และนำสารประกอบอินเทอร์คาลเซชันที่เตรียมได้อบที่ 110 องศาเซลเซียส เพื่อระเหยน้ำออกก่อนนำไปศึกษาสมบัติต่างๆ

## 3. การเตรียมขั้วไฟฟ้า

3.1 ผสมซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ 0.2 กรัมกับแกรไฟต์ 0.025 กรัมในครกบดแล้วบดให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำสารผสมที่ได้ใส่ในขวดขนาดเล็กที่มีลูกแก้วบรรจุอยู่ปิดฝาขวด และเขย่านาน 1½ ชั่วโมง

3.2 ผสม 3%CMC กับ 60%PTFE ในอัตราส่วน 0.4 กรัม: 0.3 กรัม ในถ้วยพลาสติกขนาดเล็ก แล้วคนให้เป็นเนื้อเดียวกัน

3.3 ผสมซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ที่รวมกับแกร์ไฟต์สังเคราะห์ในข้อ 3.1 กับ 3%CMC และ 60%PTFE ในข้อ 3.2 ให้เป็นเนื้อเดียวกัน

3.4 นำสารผสมที่ได้ใส่ลงแม่พิมพ์ ซึ่งเป็นแก้วไพเร็กซ์ขนาด 0.6×1 เซนติเมตร อบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส นาน 15 นาที

3.5 แกะสารจากข้อ 3.4 ออกจากแม่พิมพ์ อบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส นาน 6 ชั่วโมง และขัดผิวด้วยกระดาษทราย เพื่อให้ผิวหน้าเรียบ จะได้เซ็นเซอร์ที่เตรียมจากซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์

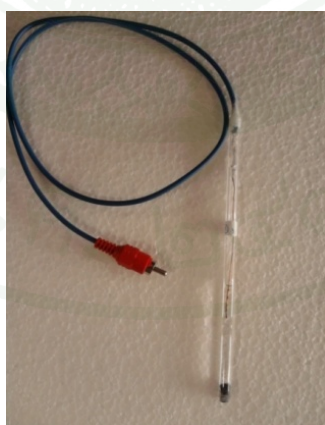
3.6 นำเซ็นเซอร์ที่เตรียมได้ใส่ลงแท่งแก้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.6 มิลลิเมตร ยาวประมาณ 15 เซนติเมตร ให้เซ็นเซอร์อยู่ที่ปลายแท่งแก้วพอดี

3.7 ทากาวซิลิโคนตรงช่องว่างระหว่างเซ็นเซอร์กับแท่งแก้ว เพื่อป้องกันไม่ให้สารละลายเข้าไปข้างในระหว่างการวัด

3.8 เตรียมสารละลาย 0.1 M โซเดียมซัลไฟด์หรือสารละลายของไอออนที่ต้องการจะวัด เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายในใส่ลงไปในแท่งแก้วที่มีเซ็นเซอร์อยู่

3.9 ใช้ตะกั่วจากหัวแร้งเชื่อมลวดทองแดงกับสายนำสัญญาณแล้วปิดทับรอยเชื่อมด้วยกาวซิลิโคน

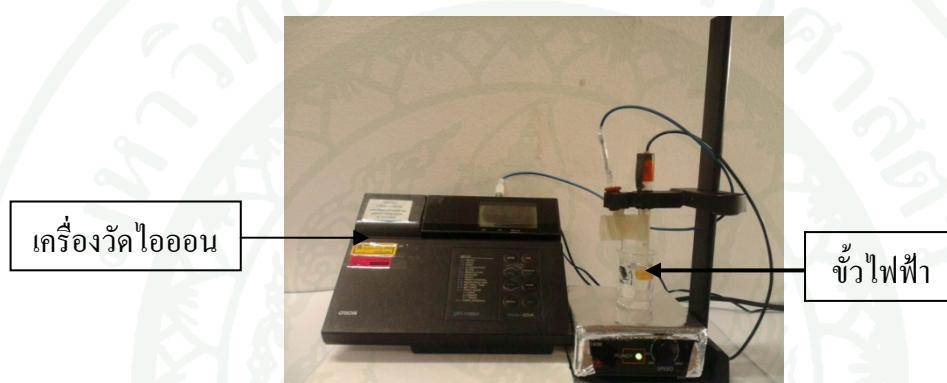
3.10 นำแท่งแก้วที่ประกอบด้วยเซ็นเซอร์และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ภายในมาต่อกับสายนำสัญญาณในข้อ 3.9 ด้วยพาราฟิน จะได้ขั้วไฟฟ้าดังรูปที่ 20



ภาพที่ 20 ภาพถ่ายขั้วไฟฟ้าซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์

#### 4. วิธีวัดความต่างศักย์ในสารละลายด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า

- 4.1 นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นและขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ต่อเข้ากับเครื่องไอออนมิเตอร์
- 4.2 จุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสองลงในสารละลายที่จะวิเคราะห์เพื่อวัดค่าศักย์ไฟฟ้า
- 4.3 ล้างขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิงด้วยน้ำกลั่น ใช้กระดาษทิชชูซับให้แห้ง ก่อนวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายอื่นๆต่อไป การติดตั้งอุปกรณ์กับเครื่องวัดแสดงในภาพที่ 21



ภาพที่ 21 ภาพถ่ายการติดตั้งอุปกรณ์กับเครื่องวัดด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า

#### 5. การศึกษาผลของ pH ต่อการตอบสนองของเซลล์ไฟฟ้าไอออนของขั้วไฟฟ้า

การศึกษาผลของ pH ของสารละลายในการตอบสนองต่อเซลล์ไฟฟ้าไอออนของขั้วไฟฟ้า ทำโดยเตรียมสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-2}$  และ  $1 \times 10^{-3}$  M ปรับ pH ตั้งแต่ 2-13 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1-0.001M วัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายดังกล่าว และพล็อตกราฟระหว่างค่า pH และค่าศักย์ไฟฟ้า

#### 6. การศึกษาผลการตอบสนองของเซลล์ไฟฟ้าไอออนของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ที่อุณหภูมิต่างๆ

การศึกษาผลของความร้อนในปฏิกิริยาของแข็ง-ของแข็งระหว่างซิงค์-เบนทอไนต์กับโซเดียมซัลไฟด์ ทำโดยนำซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ไปให้ความร้อนที่ 150 และ 200 °C ก่อนนำไปเตรียมเป็น

เซ็นเซอร์และประกอบเป็นขั้วไฟฟ้าเพื่อวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายซัลไฟด์ไอออน และนำข้อมูลที่ได้มาพล็อตกราฟเปรียบเทียบการทำงานของขั้วไฟฟ้าเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปจากอุณหภูมิห้อง

### 7. การศึกษาการทำซ้ำ (reproducibility)

การศึกษาการทำซ้ำทำโดยเตรียมขั้วไฟฟ้าจำนวน 10 ขั้ว ในอัตราส่วนเดียวกัน ซึ่งประกอบด้วยซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอนไนต์ แกร์ไฟต์สังเคราะห์ 3% CMC และ 60% PTFE เท่ากับ 0.2 : 0.025 : 0.4 : 0.3 กรัม ตามลำดับ จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้วัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายซัลไฟด์ไอออน ขั้วละ 3 ชั่วโมง นำข้อมูลที่ได้มาพล็อตกราฟ เพื่อหาค่าความชันและ  $R^2$

### 8. การศึกษาความเที่ยงของการวัด (precision)

การศึกษาความเที่ยงของการวัดซัลไฟด์ไอออน ทำโดยเลือกขั้วไฟฟ้า 3 ขั้วจากการทดสอบการทำซ้ำข้างต้น มาวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายซัลไฟด์ไอออนขั้วละ 5 ชั่วโมง และคำนวณหาค่าเฉลี่ย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) ของแต่ละขั้ว

### 9. การศึกษาร้อยละการกลับคืน (recovery)

การศึกษาร้อยละการกลับคืน ทำโดยเติมสารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน ลงไปปริมาณเล็กน้อยในสารตัวอย่างเพื่อดูค่าคืนกลับของสารมาตรฐานนั้นๆ โดยคำนวณจากสูตรที่ (36) ค่าร้อยละการกลับคืนที่ยอมรับได้โดยทั่วไปมีค่าอยู่ระหว่าง 95% - 105%

$$\% \text{ Recovery} = \left( \frac{C_{sp} - C_s}{C_a} \right) \times 100 \quad (36)$$

$C_{sp}$  = ความเข้มข้นของตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐานแล้ว (spiked sample)

$C_s$  = ความเข้มข้นของตัวอย่างที่ไม่ได้เติมสารมาตรฐาน (unspiked sample)

$C_a$  = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่เติมลงไป

การหาร้อยละการกลับคืนของงานวิจัยนี้ทำโดยเติมสารละลายตัวอย่างปริมาณ 20 มิลลิลิตร นำไปวัดค่าศักย์ไฟฟ้าและเทียบค่าที่ได้กับกราฟมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ในสารละลาย

ตัวอย่าง ( $C_s$ ) จากนั้นนำสารละลายดังกล่าวเติมสารมาตรฐาน โซเดียมซัลไฟด์ความเข้มข้น ( $C_s$ )  $7 \times 10^{-2} M$  ปริมาณ 5 มิลลิลิตร นำสารละลายผสมที่ได้ไปวัดค่าศักย์ไฟฟ้าและเทียบค่าดังกล่าวกับกราฟมาตรฐาน เพื่อหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ในสารละลายตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน ( $C_{sp}$ ) ความเข้มข้นที่ได้นำไปแทนค่าในสมการที่ (1) เพื่อคำนวณหาร้อยละการกลับคืน และเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน โซเดียมซัลไฟด์  $7 \times 10^{-2} M$  เป็น  $9 \times 10^{-2}$  และ  $1 \times 10^{-1} M$

## 10. การศึกษาการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าต่อไอออนอื่นๆ

การศึกษาการตอบสนองต่อไอออนอื่นๆ ทำโดยนำขั้วไฟฟ้าวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายแอนไอออนและแคตไอออนอื่นๆ ได้แก่ ซัลเฟต คลอไรด์ ไนเตรต ไอโอไดด์ ฟลูออไรด์ ซิงค์ แมงกานีส คอปเปอร์ โคบอลต์ นิกเกิล เมอคิวรี และซิลเวอร์ โดยใช้ทั้ง  $0.1 M$  โซเดียมซัลไฟด์และไอออนที่ต้องการจะวัดเป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน นำข้อมูลที่ได้มาพล็อตกราฟเปรียบเทียบค่าความชันและ  $R^2$

## 11. การทดสอบความเสถียร (stability) ของขั้วไฟฟ้า

การทดสอบความเสถียรของขั้วไฟฟ้า โดยนำขั้วไฟฟ้าที่เคยใช้วัดซัลไฟด์ไอออน มาขัดผิวหน้าของขั้วแล้วนำมาวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายซัลไฟด์ไอออนอีกครั้ง เปรียบเทียบความชันที่เปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาผ่านไป 1 ปี

## 12. การใช้ขั้วไฟฟ้าวัดปริมาณซัลไฟด์ไอออนในน้ำ

เก็บตัวอย่างน้ำจากแหล่งน้ำภายในมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (วันที่ 8 มิถุนายน 2554) กรองตะกอนด้วยกรวยบุชเนอร์แล้วแช่ไว้ในตู้เย็น ก่อนการวัดน้ำตัวอย่างปรับอุณหภูมิของน้ำให้เท่ากับอุณหภูมิห้องแล้วนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นมามาวัดศักย์ไฟฟ้าเพื่อหาปริมาณซัลไฟด์ไอออนในน้ำ ซึ่งทำ 2 วิธีคือจากการสร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve method) ซึ่งเป็นวิธีวัดโดยตรง และวิธีเติมสารมาตรฐาน (standard addition method)

### 12.1 วิธีเทียบจากกราฟมาตรฐาน ทำการทดลองเป็นขั้นๆดังนี้

12.1.1 วัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายมาตรฐานซัลไฟด์ไอออน ที่ความเข้มข้นตั้งแต่  $1 \times 10^{-5}$  ถึง  $1 M$  เพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน

12.1.2 วัดศักย์ไฟฟ้าของน้ำตัวอย่าง 3 ซ้ำ เทียบกับค่าศักย์ไฟฟ้าในกราฟมาตรฐาน เพื่อหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในน้ำตัวอย่าง

## 12.2 วิธีเตรียมสารมาตรฐาน

12.2.1 วัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายมาตรฐานซัลไฟด์ไอออน ที่ความเข้มข้นตั้งแต่  $1 \times 10^{-5}$  ถึง 1 M เพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน

12.2.2 เตรียมน้ำตัวอย่างปริมาตร 20 มิลลิลิตร 5 บีกเกอร์ เตรียมสารละลายมาตรฐานซัลไฟด์ไอออน ความเข้มข้น 0.3M ปริมาตร 0, 0.2, 0.4 0.6 และ 0.8 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ที่ 1 2 3 4 และ 5 ตามลำดับ

12.2.3 วัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายผสมข้อ 12.2.2

12.2.4 พล็อตกราฟระหว่าง ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานซัลไฟด์ไอออนที่เติม กับ  $\text{antilog} \frac{E_{\text{cell}}}{S}$  แทนค่า  $y=0$  ในสมการเส้นตรง เพื่อหาเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในน้ำตัวอย่าง

## ผลและวิจารณ์

### ผล

#### 1. ผลการทดลองลักษณะทางกายภาพของสารประกอบอินเทอร์คาเลชันซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์

การเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชันซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ด้วยปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนและปฏิกิริยาระหว่างของแข็ง-ของแข็ง ที่ดัดแปลงมาจากวิธีของ Khaorapapong *et al.* (2010) พบว่าสีของเบนทอไนต์เปลี่ยนจากสีเหลืองอ่อนเป็นสีเทาขาว ดังแสดงในภาพที่ 22 โดยซิงค์ซัลเฟตและโซเดียมซัลไฟด์ที่ใช้ในปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นผลึกที่ไม่มีสี



ภาพที่ 22 ภาพถ่ายแคลเซียม-เบนทอไนต์(a) ซิงค์-เบนทอไนต์(b) และซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์(c)

การเปลี่ยนแปลงสีของเบนทอไนต์เมื่อบดซิงค์-เบนทอไนต์กับ โซเดียมซัลไฟด์ เป็นการยืนยันเบื้องต้นได้ว่าเกิดอนุภาคซิงค์ซัลไฟด์ในเบนทอไนต์ได้จริง ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองโดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ที่พบว่าอนุภาคซิงค์ซัลไฟด์ในมอนต์มอริลโลไนต์ (เบนทอไนต์) มีความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงสูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) ที่ 345 นาโนเมตร (Khaorapapong *et al.*, 2010) คือดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ต แต่ไม่ดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงวิสิเบิล ทำให้ทุกความยาวคลื่นสะท้อนออกไปหมด จึงมองเห็นวัตถุนั้นเป็นสีขาว ดังนั้นสารประกอบอินเทอร์คาเลชันซิงค์ซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์จึงมีสีขาว

## 2. ผลการวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียม และซิงค์ในเบนทอไนต์ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรเมทรี

การเปลี่ยนแคลเซียม-เบนทอไนต์เป็นซิงค์-เบนทอไนต์ทำโดยใช้ปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนซึ่งใช้ซิงค์ไอออนจากสารละลายซิงค์ซัลเฟต การหาปริมาณแคลเซียมที่แลกเปลี่ยนกับซิงค์ได้ คิดหน่วยเป็นจำนวนมิลลิสมมูล (milliequivalent, meq) ต่อเบนทอไนต์ 100 กรัม (หน่วย: meq/100 g) ผลการทดลองหาปริมาณแคลเซียมและซิงค์ในเบนทอไนต์ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรมิเตอร์แสดงในตารางที่ 3 และวิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก ก

ตารางที่ 3 ปริมาณแคลเซียมไอออน และซิงค์ไอออนในเบนทอไนต์ วิเคราะห์ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์บชัน สเปกโทรมิเตอร์

ตัวอย่างเบนทอไนต์	ปริมาณแคตไอออน (meq/100 g)	
	แคลเซียม	ซิงค์
แคลเซียม-เบนทอไนต์	66.90	0.64
ซิงค์-เบนทอไนต์	2.18	173.10

หมายเหตุ: ความจุในการแลกเปลี่ยนแคตไอออนของเบนทอไนต์ (CEC) เท่ากับ 64 meq/100g (วิเคราะห์โดยกรมพัฒนาที่ดิน)

แคลเซียม-เบนทอไนต์เริ่มต้นมีปริมาณแคลเซียมไอออน 66.90 meq หลังจากผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน ด้วยสารละลายซิงค์ซัลเฟตได้เป็น ซิงค์-เบนทอไนต์ พบว่ามีปริมาณแคลเซียมไอออนเหลืออยู่ในซิงค์-เบนทอไนต์ 2.18 meq ดังนั้นปริมาณการแลกเปลี่ยนไอออนจากแคลเซียมเป็นซิงค์ในเบนทอไนต์เท่ากับ 64.72 meq คิดเป็นการแลกเปลี่ยนไอออนในเบนทอไนต์เท่ากับร้อยละ 96.74

จากการวิเคราะห์พบว่า ซิงค์-เบนทอไนต์ มีปริมาณซิงค์ไอออน 173.10 meq แต่ปริมาณการแลกเปลี่ยนไอออนของแคลเซียมและซิงค์ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ มีค่าเท่ากับ 64.72 meq แสดงว่ามีซิงค์ไอออน 108.38 meq ที่เกาะอยู่บนพื้นผิวของเบนทอไนต์ นอกจากสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออน เบนทอไนต์ยังมีสมบัติดูดซับไอออนได้ดีด้วย (Sen and Gomez., 2011)

ดังได้กล่าวไว้ในบทนำ เบนทอไนต์มีสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนและเป็นสารดูดซับได้ ซึ่งจึงสามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับแคลเซียมได้ดี เพราะซิงค์ไอออนเมื่อน้ำล้อมรอบ (hydrated size) มีขนาดเล็กกว่าแคลเซียมไอออน ดังตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ขนาดของแคตไอออนเมื่อน้ำล้อมรอบ

Hydrated size (ระยะห่างระหว่าง M-O)	
แคลเซียมไอออน	ซิงค์ไอออน
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 2.37 Å	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 2.01 Å
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 2.48 Å	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 2.12 Å

ที่มา: Pavlov *et al.* (1998)

### 3. ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเทคนิคเบต

การวัดค่าพื้นที่ผิวของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคเบต มีหลักการคือ วัดปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่เข้าไปแทนที่ในรูพรุน รวมทั้งเคลือบส่วนที่เป็นรูพรุนของเบนทอไนต์แล้วนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิว และปริมาตรของรูพรุนในเบนทอไนต์ ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตร และค่าเฉลี่ยขนาดรูพรุนของแคลเซียม-เบนทอไนต์ ซิงค์-เบนทอไนต์ และซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ แสดงในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของเบนทอไนต์ด้วยเทคนิคเบต

สารตัวอย่าง	ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	ปริมาตรของรูพรุน ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	ค่าเฉลี่ยของขนาดรูพรุน (Å)
แคลเซียม-เบนทอไนต์	36.3	0.13	104.5
ซิงค์-เบนทอไนต์	32.3	0.13	122.3
ซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์	27.3	0.14	144.2

จากผลการทดลองพบว่าแคลเซียม-เบนทอไนต์มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ  $36.3 \text{ m}^2/\text{g}$  เมื่อทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนกับสารละลายซิงค์ซัลเฟต ได้เป็นซิงค์-เบนทอไนต์ พบว่าค่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงจาก  $36.3 \text{ m}^2/\text{g}$  เป็น  $32.3 \text{ m}^2/\text{g}$  และลดลงเป็น  $27.3 \text{ m}^2/\text{g}$  เมื่อนำซิงค์-เบนทอไนต์ทำปฏิกิริยากับโซเดียมซัลไฟด์ สอดคล้องกับที่มีผู้ศึกษาไว้แล้วคือ Miao *et al.* (2006) เตรียมนาโนคอมโพสิตซิงค์ซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์ และใช้ย้อมสลาย eosin B พบว่ามอนต์มอริลโลไนต์ซึ่งมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ  $39.2 \text{ m}^2/\text{g}$  ลดลงเป็น  $5.9 \text{ m}^2/\text{g}$  เมื่อเปลี่ยนเป็นซิงค์ซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์ เพราะอนุภาคซิงค์ซัลไฟด์มีการจัดเรียงตัวหนาแน่นบริเวณช่องว่างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์ ทำให้ซิงค์ซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อย

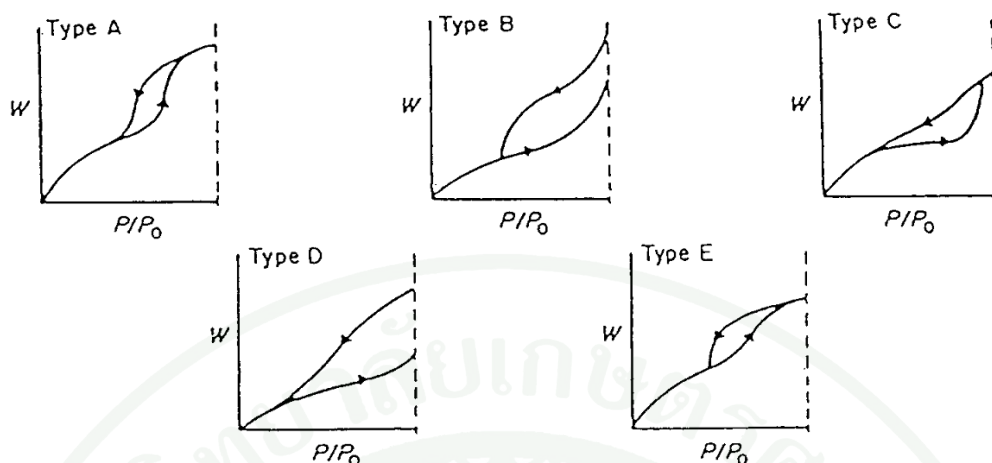
เมื่อเปรียบเทียบปริมาตรรูพรุนของแคลเซียม-เบนทอไนต์ ซิงค์-เบนทอไนต์ และซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ พบว่ามีค่าใกล้เคียงกันคือ  $0.13\text{-}0.14 \text{ cm}^3/\text{g}$  และค่าเฉลี่ยขนาดรูพรุนของแคลเซียม-เบนทอไนต์เท่ากับ  $104.5 \text{ \AA}$  ซึ่งน้อยกว่าซิงค์-เบนทอไนต์และซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ที่มีค่าเท่ากับ  $122.3$  และ  $144.2 \text{ \AA}$  ตามลำดับ สอดคล้องกับพื้นที่ผิวจำเพาะที่ลดลงและผลจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังจะได้กล่าวต่อไป

กนกวรรณ และ กาญจนา (2539) สรุปประเภทของรูพรุนจากขนาดของรูพรุนไว้ดังนี้

รูพรุนขนาดเล็ก	มีค่าน้อยกว่า $20 \text{ \AA}$
รูพรุนขนาดกลาง	มีค่า $20\text{-}500 \text{ \AA}$
รูพรุนขนาดใหญ่	มีค่ามากกว่า $500 \text{ \AA}$

จากผลการทดลองขนาดรูพรุนของแคลเซียม-เบนทอไนต์ ซิงค์-เบนทอไนต์ และซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ในงานวิจัยนี้จัดอยู่ในประเภทรูพรุนขนาดกลาง และสอดคล้องกับงานวิจัยของ Miao *et al.* (2006) ที่พบว่ารูพรุนของซิงค์ซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์ จัดอยู่ในประเภทของรูพรุนขนาดกลางด้วย

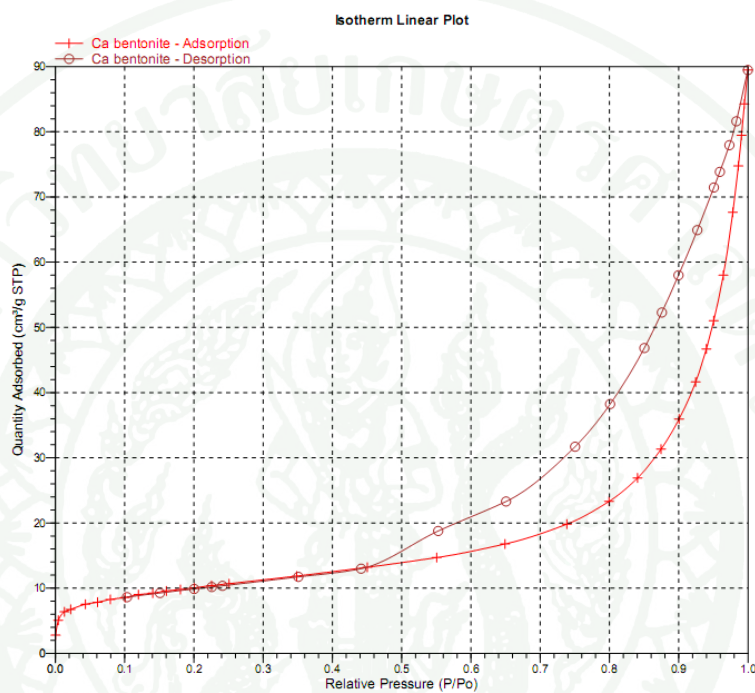
นอกจากนี้การวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยวิธีเบต ยังให้ข้อมูลเกี่ยวกับรูปร่างของรูพรุนได้ด้วย โดยพิจารณาจากรูปแบบของกราฟ hysteresis loop ซึ่งกราฟดังกล่าวจะเกิดขึ้นเมื่อสารตัวอย่างมีลักษณะเป็นรูพรุนเท่านั้น และจะเกิด hysteresis loop ที่ความดันสัมพัทธ์สูงกว่า  $0.3$  นักวิทยาศาสตร์ชื่อ เดอบอห์ร์ เป็นผู้เสนอ hysteresis loop 5 แบบ ดังแสดงในภาพที่ 23



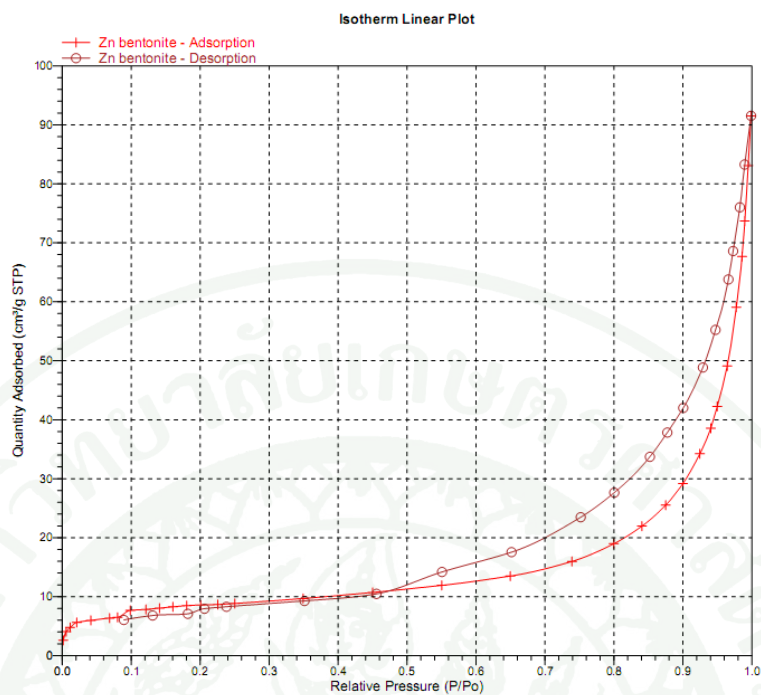
ภาพที่ 23 ลักษณะของ hysteresis loop

- hysteresis loop ชนิด A พบในสารที่มีรูพรุนเป็นทรงกระบอกปลายเปิดทั้งสองด้าน (cylindrical)
- hysteresis loop ชนิด B พบในสารที่มีรูพรุนเป็นรูปร่างแบน (slit-shape) หรือสารที่มีช่องว่างระหว่างแผ่นขนาน
- hysteresis loop ชนิด C พบในสารที่มีรูพรุนเป็นรูปลิ้มแหลมปลายเปิด 2 ด้าน (wedge-shape with open ends)
- hysteresis loop ชนิด D พบในสารที่มีรูพรุนเป็นรูปลิ้มแหลมที่มีคอแคบที่ปลายด้านใดด้านหนึ่ง หรือทั้งสองด้าน (wedge-shape with narrow neck at one or both open end)
- hysteresis loop ชนิด E พบในสารที่มีปากรูพรุนเป็นรูปขวด (bottle-neck) หรือเรียกรูพรุนรูปขวดหมึก (ink-bottle shaped) ในรูปแบบนี้จะเกิดการระเหยจากรูพรุนช้าและจะต้องใช้ความดันที่ต่ำมากพอ ที่จะทำให้ของเหลวที่ปากรูพรุนเกิดการระเหยได้ ดังนั้นเส้นไอโซเทอร์มการปล่อยออกจะมีความชันน้อยที่ความดันสัมพัทธ์สูง และมีความชันมากที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ ซึ่งทำให้อนุภาคของสารที่อยู่ที่ปากรูพรุนหลุดออกมา และอนุภาคทั้งหมดในรูพรุนออกมาได้ด้วย

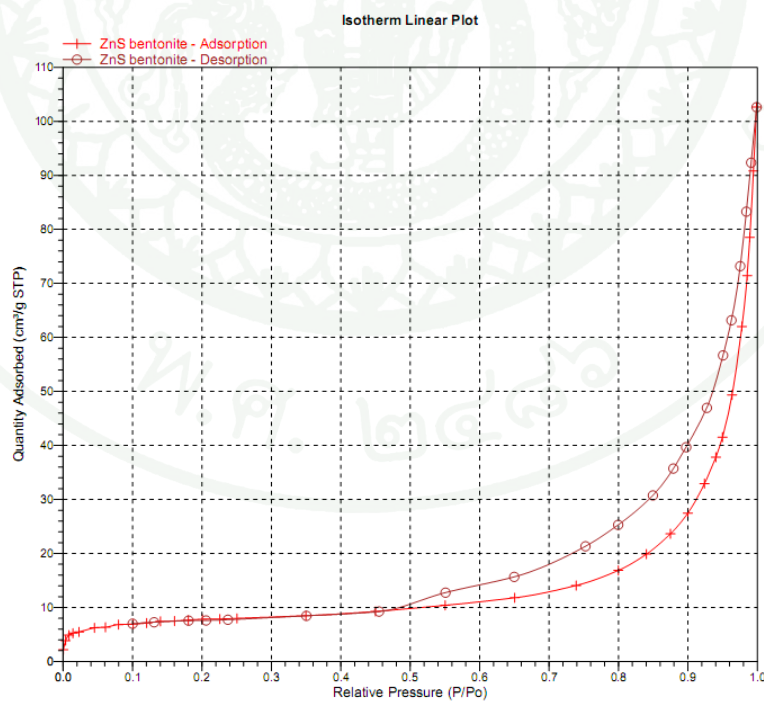
ผลการวิเคราะห์แคลเซียม-เบนทอไนต์ ซิงค์-เบนทอไนต์ และซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ในงานวิจัยนี้ได้กราฟไอโซเทอร์ม ดังแสดงในภาพที่ 24 25 และ 26 ตามลำดับ ซึ่งจัดว่าเบนทอไนต์ที่ใช้ในการทดลองมีรูพรุนแบบรูปลิ่มแหลมปลายเปิด 2 ด้าน (hysteresis loop C) สอดคล้องกับงานวิจัยของ มาฆบดี (2543)



ภาพที่ 24 กราฟไอโซเทอร์มของแคลเซียม-เบนทอไนต์



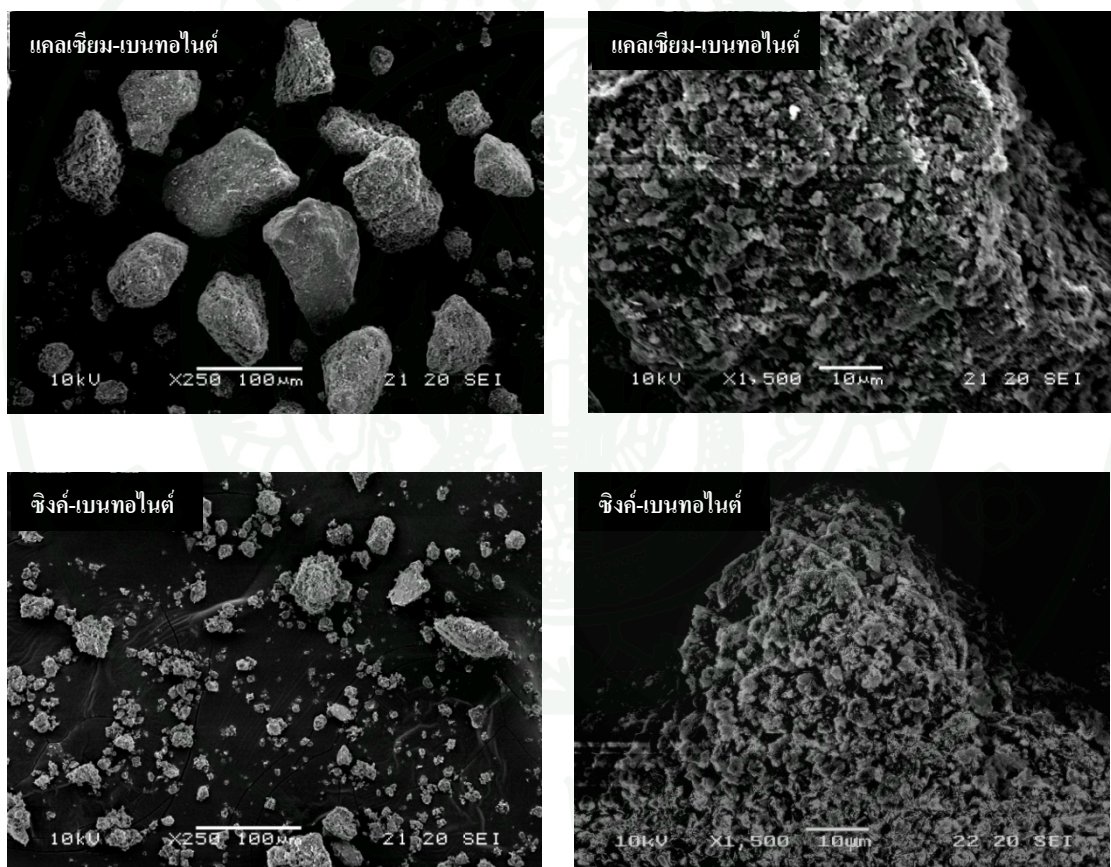
ภาพที่ 25 กราฟไอโซเทอร์มของซิงค์-เบนทอไนต์



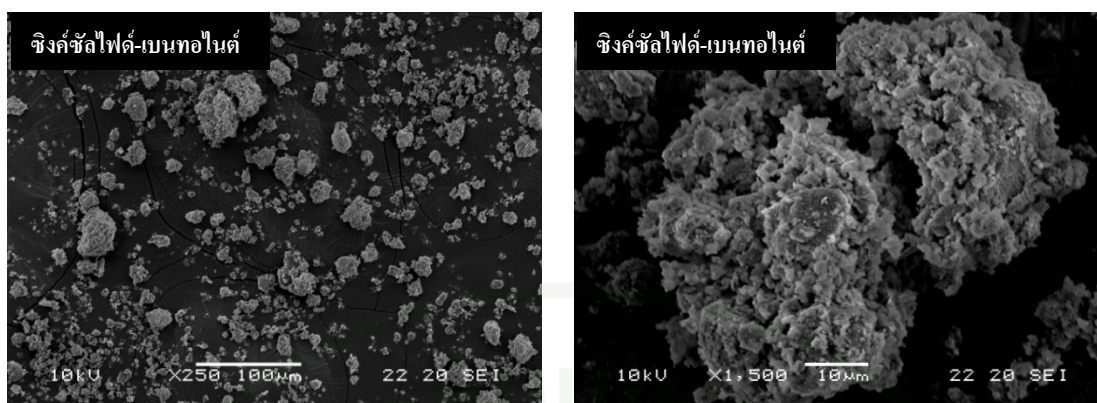
ภาพที่ 26 กราฟไอโซเทอร์มของซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์

#### 4. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างลักษณะพื้นผิวของแคลเซียม-เบนทอไนต์ ซิงค์-เบนทอไนต์ และซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นวิธีหนึ่งที่ใช้ศึกษาโครงสร้างทางกายภาพของสารตัวอย่าง ซึ่งจะให้ข้อมูลเป็นภาพ 3 มิติ แสดงลักษณะรูปร่างและพื้นผิวของสารตัวอย่าง ผลการศึกษาแคลเซียม-เบนทอไนต์ ซิงค์-เบนทอไนต์ และซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากรูปเป็นภาพถ่ายด้วยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ กำลังขยาย 250 และ 1500 เท่า แสดงในภาพที่ 27 และ 28



ภาพที่ 27 ลักษณะพื้นผิวของแคลเซียม-เบนทอไนต์ และซิงค์-เบนทอไนต์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด กำลังขยาย 250 (ซ้าย) และ 1,500 เท่า (ขวา)



ภาพที่ 28 ลักษณะพื้นผิวของซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด กำลังขยาย 250 (ขวา) และ 1,500เท่า (ซ้าย)

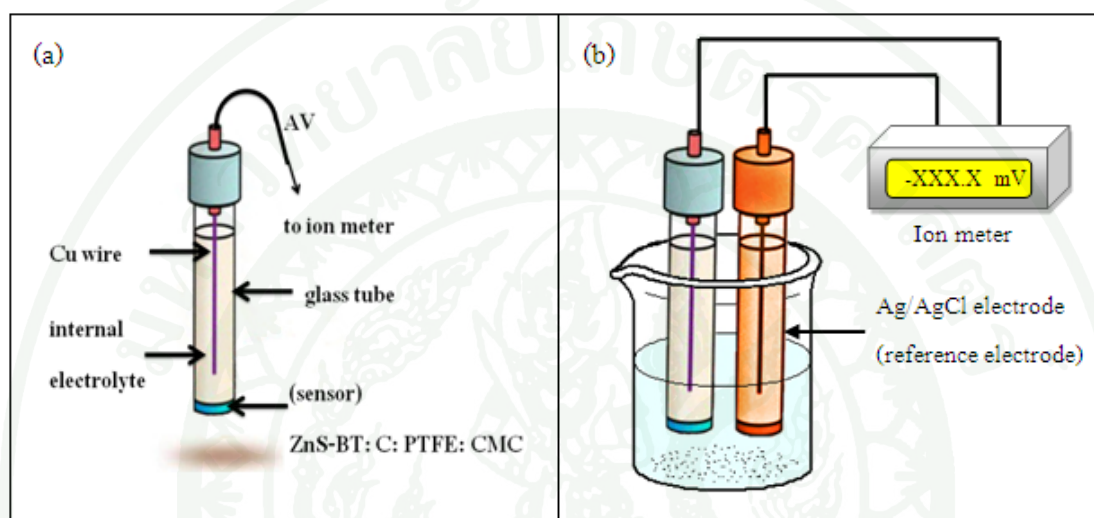
จากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะเห็นความแตกต่างของพื้นผิวของแคลเซียม-เบนทอไนต์ ซิงค์-เบนทอไนต์ และซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ เมื่อใช้กำลังขยายเท่ากัน คือผิวของแคลเซียม-เบนทอไนต์ มีส่วนที่เรียบและเป็นรูพรุนบางส่วน แต่ซิงค์-เบนทอไนต์และซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์มีขนาดรูพรุนกว้างขึ้นจากผลการทดลองด้วยเทคนิคเบดที่กล่าวไว้ข้างต้นพื้นผิวจึงมีลักษณะฟูและเป็นรูพรุนมากกว่าแคลเซียม-เบนทอไนต์ การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวจึงสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิคเบด

จากงานวิจัยของ Zhang *et al.* (2011) ซึ่งศึกษาการดูดซับซิงค์ไอออนจากสารละลายด้วยแอลคาไลน์ แคลเซียม-เบนทอไนต์ (ACB) พบว่าภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ ACB และซิงค์-ACB มีลักษณะพื้นผิว ACB แตกต่างจากซิงค์-ACB จึงสรุปว่ามีอนุภาคของซิงค์ไอออนบนผิวด้านนอกของ ACB

จากงานวิจัยของ Jankovic *et al.* (2010) ศึกษาการเตรียมอนุภาคซิงค์ซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์ ด้วยกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างโซเดียม-มอนต์มอริลโลไนต์กับสารละลายซิงค์คลอไรด์ และนำซิงค์-มอนต์มอริลโลไนต์ไปทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ จากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า ซิงค์ซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์ มีลักษณะเป็นทรงกลมขนาด 20 ไมโครเมตรและมีรูพรุน

## 5. ผลการเตรียมขั้วไฟฟ้า

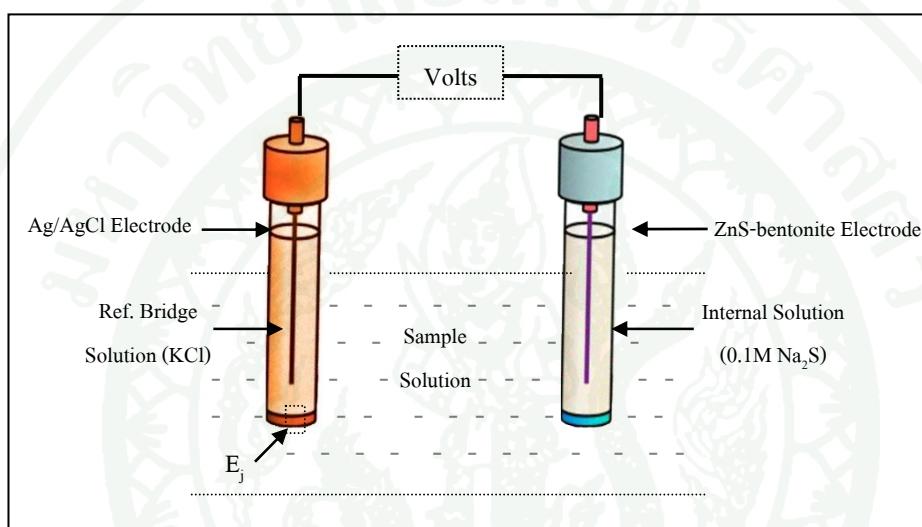
ในการเตรียมเซ็นเซอร์จากซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ (ZnS-BT) แกรไฟต์สังเคราะห์ 60% polytetrafluoroethylene (PTFE) และ 3% carboxymethyl cellulose (CMC) ใช้อัตราส่วน 0.2: 0.025: 0.3: 0.4 กรัม ตามลำดับ ภาพที่ 29(a) แสดงแผนภาพของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้



ภาพที่ 29 แผนภาพองค์ประกอบของขั้วไฟฟ้าซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ที่เตรียมได้ (a) และแผนภาพการต่อขั้วไฟฟ้าซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเข้ากับเครื่องไอออนมิเตอร์ (b)

นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้และขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ต่อเข้ากับเครื่องไอออนมิเตอร์ จากนั้นจุ่มขั้วทั้งสองลงในสารละลายที่ต้องการวัด เนื่องจากขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นนั้นประกอบด้วยซิงค์ซัลไฟด์ซึ่งเป็นเกลือที่ละลายน้ำได้น้อย การตอบสนองของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นอาจจะตอบสนองได้ทั้งซิงค์ไอออนและซัลไฟด์ไอออน ดังนั้นในทดลองจึงวัดการตอบสนองต่อซิงค์ไอออนด้วยการวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายซิงค์ซัลเฟต และวัดการตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออน ด้วยการวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ ซึ่งการตอบสนองต่อซิงค์และซัลไฟด์ไอออนนั้น ดูได้จากความชันที่ได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้า (mV) กับ  $\log[\text{Zn}^{2+}]$  หรือ  $\log[\text{S}^{2-}]$  การที่จะนำขั้วไฟฟ้าไปหาปริมาณไอออนดังกล่าวได้ ควรมีความชันเป็นไปตามสมการเนินสต์ คือมีค่าเท่ากับ 29.5

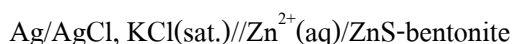
เซลล์เคมีไฟฟ้าที่สร้างขึ้นจากขั้วไฟฟ้าซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอนไนต์(ขั้วไฟฟ้าทำงาน) และขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์(ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง) เป็นเซลล์ที่มีรอยต่อของเหลวแบบหนึ่งรอยต่อ (cell with one liquid junction) รอยต่อของเหลว หมายถึง ส่วนที่เชื่อมระหว่างสารละลายสองชนิด ทำให้เกิดความต่างศักย์ระหว่างสารละลายสองชนิดที่ต่างกัน ในการทดลองนี้จะเกิดความต่างศักย์ระหว่างสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์อิ่มตัวซึ่งเป็นสารละลายของสะพานเกลือ กับสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ และซิงค์ซัลไฟด์ซึ่งเป็นสารละลายตัวอย่าง ดังแผนภาพที่ 30



ภาพที่ 30 เซลล์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมตรี

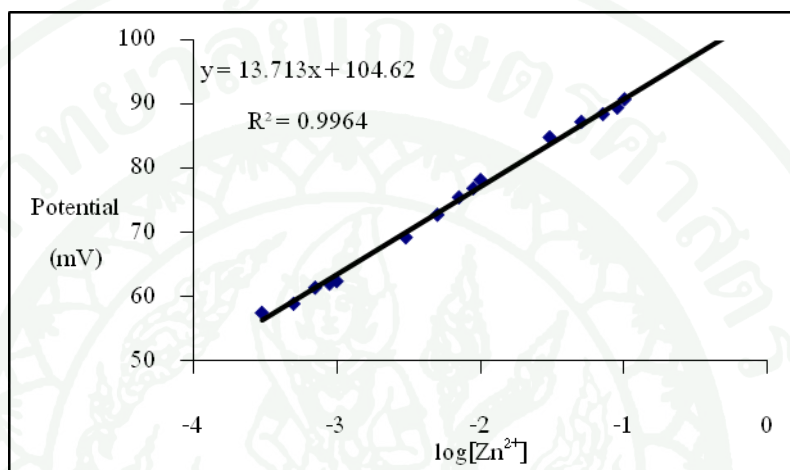
ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจะทำหน้าที่เป็นครึ่งเซลล์ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ ส่วนขั้วไฟฟ้าทำงานจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงขึ้นอยู่กับปริมาณของไอออนที่ต้องการวัด สามารถเขียนเป็นสัญลักษณ์ได้ดังนี้

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง// สารละลายที่มีไอออนที่วัด (สารละลายตัวอย่าง)/ขั้วไฟฟ้าทำงาน



## 6. ผลการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าต่อซิงค์ไอออน

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซิงค์ไอออนในสารละลายซิงค์ซัลเฟตที่มีความเข้มข้นต่างๆกัน โดยใช้ 0.1M  $\text{ZnSO}_4$  เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน นำผลการทดลองที่ได้มาพล็อตกราฟระหว่างศักย์ไฟฟ้า กับ  $\log[\text{Zn}^{2+}]$  จะได้กราฟเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น  $3 \times 10^{-4}$  -  $1 \times 10^{-1}$  M และมีความชันเป็นบวก ดังภาพที่ 31



ภาพที่ 31 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ  $\log[\text{Zn}^{2+}]$  เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซิงค์ไอออนในสารละลายซิงค์ซัลเฟต ที่มี 0.1 M  $\text{ZnSO}_4$  เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

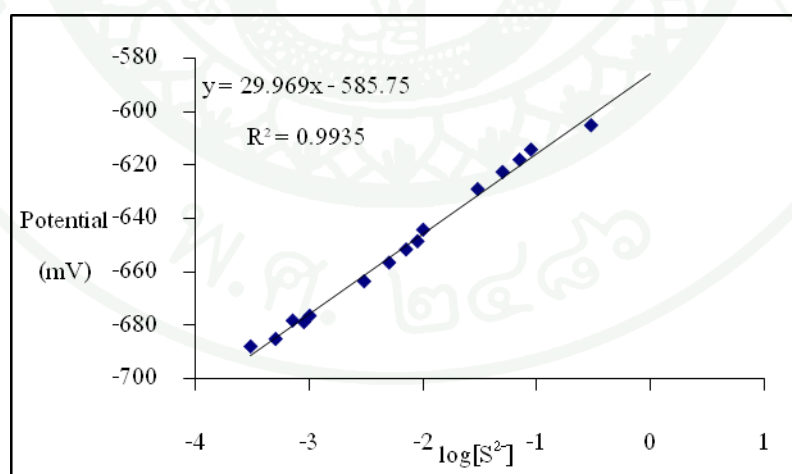
การทดลองวัดศักย์ไฟฟ้าของซิงค์ไอออนในสารละลายซิงค์ซัลเฟต 3 ครั้ง พบว่ามีค่าความชันเฉลี่ยเท่ากับ 13.138 ความชันที่เป็นบวกเป็นไปตามสมการเนินสต์สำหรับแคตไอออน แต่ค่าความชันไม่เป็นไปตามสมการเนินสต์ จึงไม่สามารถนำขั้วไฟฟ้านี้ไปวัดหาปริมาณซิงค์ไอออนได้ ค่าความชันที่ได้แต่ละครั้งและค่าเฉลี่ยแสดงในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ค่าความชันและ  $R^2$  เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซิงค์ไอออนในสารละลายซิงค์ซัลเฟต โดยใช้  $0.1 \text{ M ZnSO}_4$  เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

วัดครั้งที่	ความชัน	$R^2$
1	13.713	0.9964
2	12.719	0.9904
3	12.983	0.9966
เฉลี่ย	13.138	0.9945

### 7. ผลการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าต่อซัลไฟด์ไอออน

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่เตรียมในน้ำกลั่น และไม่ได้ปรับ pH ซึ่งจะมี pH อยู่ในช่วง 6-12 และใช้  $0.1 \text{ M Na}_2\text{S}$  เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน ผลการทดลองที่ได้นำมาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ  $\log[S^{2-}]$  จะได้กราฟเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น  $3 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-1} \text{ M}$  และมีความชันเท่ากับ 29.969 ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับสมการเนินสต์ (29.5) ดังภาพที่ 32



ภาพที่ 32 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ  $\log[S^{2-}]$  เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ ที่มี  $0.1 \text{ M Na}_2\text{S}$  เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

การทดลองวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ 3 ครั้ง โดยใช้ 0.1 M  $\text{Na}_2\text{S}$  เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน แสดงในตารางที่ 7

ตารางที่ 7 ค่าความชันและ  $R^2$  เมื่อวัดเซลล์ไฟฟ้าไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ โดยใช้ 0.1 M  $\text{Na}_2\text{S}$  เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน

วัดครั้งที่	ความชัน	$R^2$
1	29.969	0.9935
2	29.888	0.9908
3	28.940	0.9893
ค่าเฉลี่ย	29.599	0.9912

จากผลการทดลองพบว่ากราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ  $\log[S^{2-}]$  ให้ค่า  $R^2$  เฉลี่ยเท่ากับ 0.9912 และมีค่าความชันเท่ากับ 29.599 ซึ่งสอดคล้องกับสมการเนินสต์ แต่ความชันที่ได้มีค่าเป็นบวกซึ่งไม่เป็นไปตามทฤษฎี เพราะเมื่อวัดในสารละลายของแอนไอออนควรจะมีค่าความชันเป็นลบ

นอกจากนี้ เมื่อเปรียบเทียบโดยนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากซิงค์-เบนทอไนต์ วัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายซิงค์ไอออนและซัลไฟด์ไอออนเช่นเดียวกับขั้วซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ค่าความชันที่ได้แต่ละครั้งและค่าเฉลี่ยแสดงในตารางที่ 8

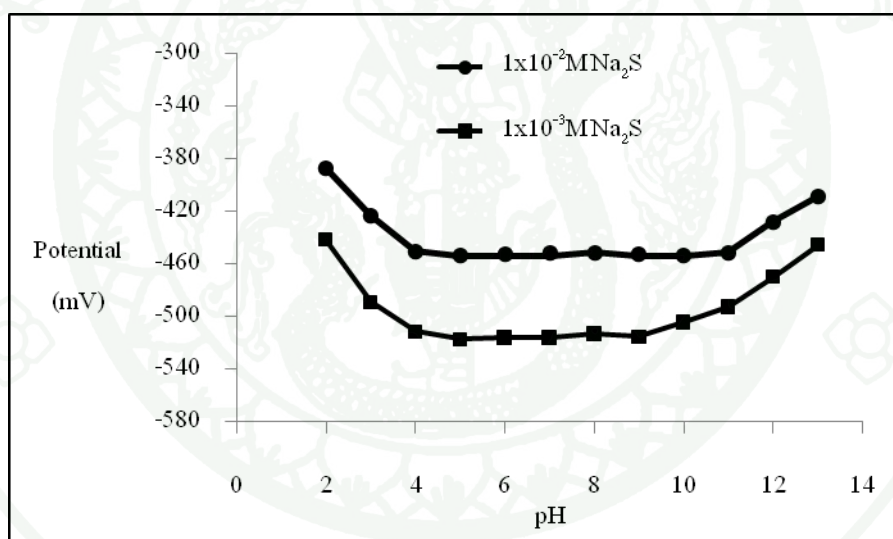
ตารางที่ 8 ค่าความชันของขั้วไฟฟ้าซิงค์-เบนทอไนต์ เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายซิงค์ไอออนและซัลไฟด์ไอออน

วัดครั้งที่	ความชันของขั้วไฟฟ้าซิงค์-เบนทอไนต์	
	สารละลายซิงค์ไอออน	สารละลายซัลไฟด์ไอออน
1	19.319	37.716
2	20.476	36.410
3	18.446	38.982
เฉลี่ย	19.438	37.703

จากผลการทดลอง พบว่าค่าความชันไม่เป็นไปตามสมการเนินสต์คือ  $+29.5$  และ  $-29.5$  สำหรับซิงค์ไอออนและซัลไฟด์ไอออน ตามลำดับ ดังนั้นจึงไม่สามารถนำขั้วไฟฟ้าซิงค์-เบนทอไนต์นี้ไปวัดหาปริมาณซิงค์และซัลไฟด์ไอออนได้ จึงสรุปได้ว่าขั้วไฟฟ้าซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนได้ดีกว่าขั้วไฟฟ้าซิงค์-เบนทอไนต์ และสามารถนำขั้วไฟฟ้านี้ไปวัดหาปริมาณซัลไฟด์ไอออนได้

#### 8. ผลของ pH ต่อการตอบสนองซัลไฟด์ไอออนของขั้วไฟฟ้าซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์

การศึกษาผลของ pH ในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-2}$  และ  $1 \times 10^{-3}$  M ซึ่งปรับ pH ตั้งแต่ 2-13 ด้วยกรดไฮโดรคลอริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ เมื่อนำมาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ pH จะได้ผลการทดลองดังภาพที่ 33



ภาพที่ 33 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ pH เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์  $1 \times 10^{-2}$  และ  $1 \times 10^{-3}$  M โดยแต่ละความเข้มข้นปรับ pH ตั้งแต่ 2-13

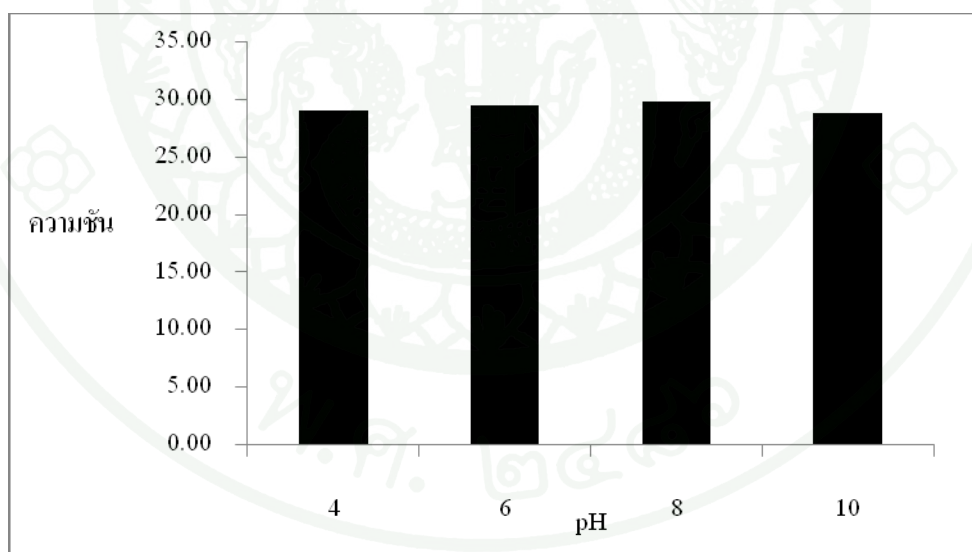
จากกราฟแสดงผลของ pH ที่มีต่อค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-2}$  M และ  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{S}$  พบว่าเมื่อซัลไฟด์ไอออนมีความเข้มข้น  $1 \times 10^{-2}$  M ค่าศักย์ไฟฟ้าจะคงที่ในช่วง pH 4-11 ซึ่งกว้างกว่าค่าของ  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{S}$  ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ในช่วง pH 5-9 แสดงว่าไฮโดรเจนไอออนและไฮดรอกไซด์ไอออนไม่รบกวนการทำงานของขั้วไฟฟ้าในช่วง pH ดังกล่าว สำหรับช่วง pH ที่มี

ศักย์ไฟฟ้าไม่คงที่ แสดงว่าไฮโดรเจนไอออนและไฮดรอกไซด์ไอออนรบกวนการทำงานของขั้วไฟฟ้าในสถานะที่เป็นกรดและเบสมากเกินไป

ดังนั้นการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานซัลไฟด์ไอออน หรือสารละลายตัวอย่างซัลไฟด์ไอออน จะสามารถวัดศักย์ไฟฟ้าได้ในช่วง pH 4-10 ซึ่งเป็นช่วง pH ที่เหมาะสม และอยู่ในช่วง pH ของสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่เตรียมขึ้นมาที่มี pH ประมาณ 6-12

### 8.1 ผลการศึกษาการทำงานของขั้วไฟฟ้าในสารละลาย pH 4-10

จากการศึกษาการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าในสารละลาย pH ต่างๆ พบว่าขั้วไฟฟ้าสามารถตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนได้ดี ที่ pH 4-10 จึงเตรียมสารละลายซัลไฟด์ไอออนความเข้มข้น  $3 \times 10^{-5}$  ถึง  $3 \times 10^{-1}$  M ที่มี pH 4 6 8 และ 10 มาวัดศักย์ไฟฟ้าเพื่อเปรียบเทียบค่าความชัน ได้ผลดังภาพที่ 34 ค่าเฉลี่ยความชันและ  $R^2$  เมื่อวัดซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่ปรับ pH 4 6 8 และ 10 แสดงในภาคผนวก ข



ภาพที่ 34 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความชันเฉลี่ย ( $n=4$ ) กับค่า pH เมื่อวัดซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์  $3 \times 10^{-5}$  ถึง  $3 \times 10^{-1}$  M ที่ปรับ pH ตั้งแต่ 4-10

## 9. ผลการตอบสนองของซัลไฟด์ ไอออนของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ที่อุณหภูมิต่างๆ

การศึกษาผลของความร้อนที่มีต่อการทำงานของขั้วไฟฟ้า ทำโดยเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ด้วยปฏิกิริยาของแข็ง-ของแข็งระหว่างซิงค์-เบนทอไนต์กับโซเดียมซัลไฟด์ ณ อุณหภูมิห้อง 150 °C และ 200 °C แล้วนำไปประกอบเป็นขั้วไฟฟ้าเพื่อวัดซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ พบว่าได้ผลการทดลองดังตารางที่ 9

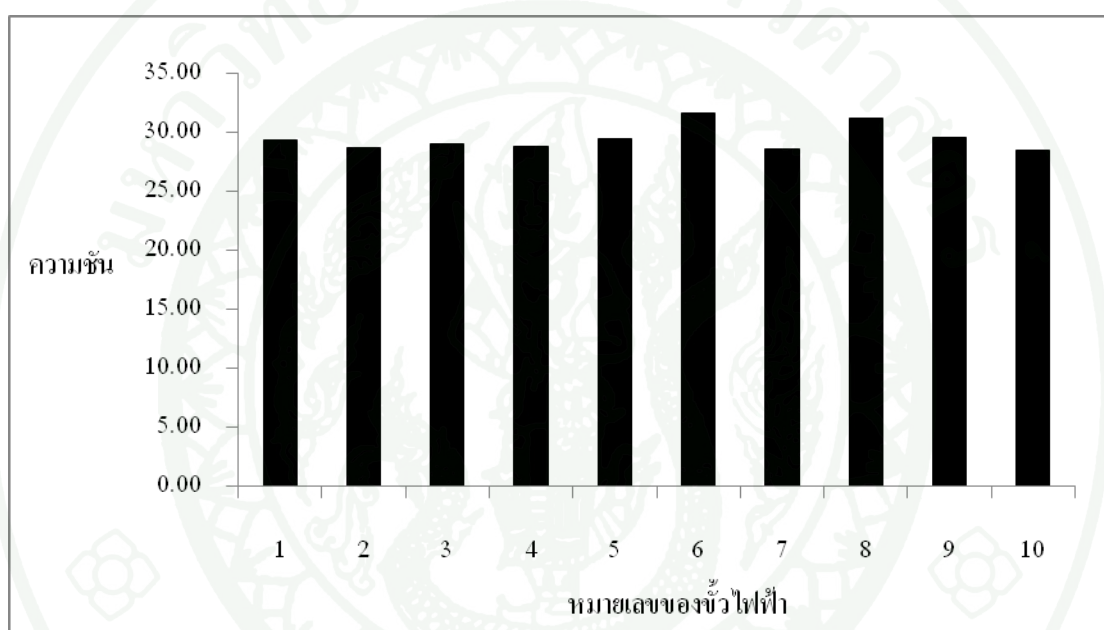
ตารางที่ 9 เปรียบเทียบความชันของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ณ อุณหภูมิห้อง 150 และ 200 °C ต่อการตอบสนองของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์

วัดครั้งที่	อุณหภูมิห้อง		150 °C		200 °C	
	ความชัน	R <sup>2</sup>	ความชัน	R <sup>2</sup>	ความชัน	R <sup>2</sup>
1	29.511	0.9924	28.783	0.9957	29.314	0.9973
2	29.286	0.987	28.609	0.9916	29.735	0.9879
3	29.773	0.9897	28.754	0.9954	28.783	0.9868
ค่าเฉลี่ย	29.52	0.990	28.72	0.994	29.28	0.991

จากการใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน พบว่า ความชันมีค่าใกล้เคียงกัน และเป็นไปตามสมการเนินสต์ ดังนั้นอิทธิพลของอุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิห้อง ถึง 200°C จึงไม่มีผลต่ออนุภาคซิงค์ซัลไฟด์ในโครงสร้างเบนทอไนต์ และการตอบสนองของซัลไฟด์ไอออนของขั้วไฟฟ้า สอดคล้องกับผลของ Khaorapapong et al. (2010) ที่พบว่า การเปลี่ยนแปลงความร้อนที่อุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิห้อง ถึง 400 °C อนุภาคซิงค์ซัลไฟด์ยังคงอยู่ในโครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์ ยืนยันได้จากผลภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy; TEM) และจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction; XRD) พบว่าที่อุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 600-800 °C อนุภาคซิงค์ซัลไฟด์จะหลุดออกจากโครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์ และโครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์ก็ถูกทำลาย

## 10. ผลการทดสอบการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า

การศึกษาการทำซ้ำเป็นการบ่งบอกถึงประสิทธิภาพการเตรียมขั้วไฟฟ้าหลายๆ ครั้งที่ทำให้ผลการทดลองดีเหมือนเดิม คือ ได้ความชันมีค่าเท่ากับ 29.5 ตามสมการเนินสต์ ซึ่งส่วนประกอบของขั้วคือซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอนไนต์ แกรไฟต์สังเคราะห์ 3%CMC และ PTFE ในอัตราส่วน 0.2: 0.025: 0.4: 0.3 กรัมตามลำดับ โดยใช้ 0.1 M  $\text{Na}_2\text{S}$  เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน จากการทดลองเตรียมขั้วไฟฟ้า 10 ขั้วใช้วัดซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ แสดงผลทดลองดังภาพที่ 35



ภาพที่ 35 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าเฉลี่ยความชัน ( $n=3$ ) ของขั้วไฟฟ้า 10 ขั้ว เมื่อวัดซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์

จากภาพที่ 35 เมื่อเตรียมขั้วไฟฟ้า 10 ขั้วแต่ละขั้ววัด 3 ซ้ำแล้วหาค่าเฉลี่ย พบว่ามีขั้วไฟฟ้าจำนวน 8 ขั้ว ที่มีความชันใกล้เคียงกับค่าตามสมการเนินสต์คือ 29.5 และเป็นเส้นตรงที่ดี ( $R^2$  มีค่าใกล้ 1.0) ยกเว้นขั้วที่ 6 และ 8 ที่มีค่าความชันสูงเล็กน้อยแสดงว่าวิธีการและอัตราส่วนที่ใช้ประกอบขั้วไฟฟ้านั้นมีความเหมาะสมและมีประสิทธิภาพในการเตรียมขั้วใหม่คิดเป็นร้อยละ 80 ค่าเฉลี่ยความชันและ  $R^2$  ของขั้วไฟฟ้า 10 ขั้ว แสดงในภาคผนวก ค

## 11. ผลการทดสอบความเที่ยงของการวัด

การศึกษาความเที่ยงเป็นการบ่งบอกถึงความใกล้เคียงกันของข้อมูลที่ได้จากการวัดซ้ำ หรือมีความแปรปรวนน้อย การทดสอบโดยเลือกข้าวไฟฟ้าจากการทำซ้ำข้างต้นมา 3 ครั้ง แล้ววัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟต์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ซ้ำละ 5 ซ้ำ และนำความชันที่ได้คำนวณค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) ของแต่ละซ้ำ แสดงในตารางที่ 10

ตารางที่ 10 ค่าความชันและ  $R^2$  ของข้าวไฟฟ้า 3 ครั้งเมื่อวัดเซลล์ไฟต์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ซ้ำละ 5 ซ้ำ

วัดครั้งที่	ความชัน		
	ข้าวไฟฟ้าหมายเลข 1	ข้าวไฟฟ้าหมายเลข 2	ข้าวไฟฟ้าหมายเลข 3
1	29.655	29.153	29.235
2	29.103	29.098	30.090
3	29.191	29.659	28.528
4	29.556	29.740	29.549
5	29.493	30.471	29.406
ค่าเฉลี่ย	29.40	29.62	29.36
SD	0.24	0.55	0.57
RSD	0.0082	0.0187	0.0193
%RSD	0.82	1.87	1.93

จากการทดลอง พบว่าข้าวไฟฟ้าทั้ง 3 ครั้งมีความชันเฉลี่ยเท่ากับ  $29.40 \pm 0.24$   $29.62 \pm 0.55$  และ  $29.36 \pm 0.57$  ตามลำดับ และร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ เท่ากับ 0.80 1.87 และ 1.93 ตามลำดับ แสดงว่าการวัดมีความแม่นยำสูง เพราะมีค่าความคลาดเคลื่อนของข้อมูลน้อย ค่าเฉลี่ยความชันและ  $R^2$  ของแต่ละซ้ำไฟฟ้าแสดงในภาคผนวก ง

## 12. ผลการหาร้อยละการกลับคืน

การหาร้อยละการกลับคืนเป็นการเติมสารมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน ลงไปในตัวอย่างที่ทราบความเข้มข้นเพื่อคู่ค่าความเข้มข้นกลับคืนของสารมาตรฐาน เป็นการบ่งบอกว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นนั้นสามารถวิเคราะห์ได้อย่างถูกต้อง และค่าที่ได้ใกล้เคียงกับค่าที่แท้จริง (true value) มากน้อยอย่างไร ทำได้โดยเติมสารมาตรฐาน โซเดียมซัลไฟด์ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนลงในสารตัวอย่าง และนำสารละลายผสมดังกล่าวไปวัดค่าศักย์ไฟฟ้า เพื่อหาความเข้มข้นของซัลไฟด์เทียบกับกราฟมาตรฐานและคำนวณร้อยละการกลับคืน ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 11

ตารางที่ 11 ร้อยละการกลับคืนที่คำนวณได้ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน (M)	ร้อยละการกลับคืนที่คำนวณได้
$7 \times 10^{-2}$	99.38
$9 \times 10^{-2}$	96.40
$1 \times 10^{-1}$	103.06

จากการทดลองพบว่าที่ความเข้มข้น  $7 \times 10^{-2}$ ,  $9 \times 10^{-2}$  และ  $1 \times 10^{-1}$  M สามารถคำนวณร้อยละการกลับคืนได้อยู่ในช่วง  $100 \pm 5$  ซึ่งเป็นค่าที่สามารถยอมรับได้ (วิธีการคำนวณร้อยละการกลับคืน แสดงในภาคผนวก จ)

## 13. ผลการศึกษาการตอบสนองต่อไอออนอื่นๆ

การศึกษาการตอบสนองต่อไอออนอื่นๆ เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายแอนไอออนและแคตไอออน ได้แก่ ซัลเฟต คลอไรด์ ไนเตรต ไอโอไดด์ ฟลูออไรด์ ซิงค์ แมงกานีส คอปเปอร์ โคบอลต์ นิกเกิล เมอคิวรี และซิลเวอร์ เทียบกับซัลไฟด์ไอออน ทดลองโดยใช้ 0.1 M  $\text{Na}_2\text{S}$  และไอออนที่ต้องการจะวัดเป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน พบว่าให้ผลการทดลองดังตารางที่ 12 และแสดงในภาคผนวก ฉ

ตารางที่ 12 ค่าความชื้นและ  $R^2$  เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายของไอออนต่างๆ

ชนิดของ ไอออน	ค่าความชื้นตาม ทฤษฎี	อิเล็กโทรไลต์ภายใน			
		ไอออนชนิดเดียวกับ สารละลายที่วัด		โซเดียมซัลไฟด์	
		ความชื้น	$R^2$	ความชื้น	$R^2$
$S^{2-}$	29.5	29.76	0.989	29.76	0.989
$SO_4^{2-}$	29.5	32.58	0.992	38.03	0.993
$Cl^-$	59.0	41.33	0.991	36.35	0.998
$NO_3^-$	59.0	36.19	0.994	48.10	0.997
$I^-$	59.0	22.80	0.991	49.88	0.997
$F^-$	59.0	37.13	0.994	46.43	0.997
$Zn^{2+}$	29.5	13.14	0.994	16.70	0.994
$Mn^{2+}$	29.5	15.14	0.994	16.75	0.986
$Cu^{2+}$	29.5	9.57	0.960	41.23	0.976
$Co^{2+}$	29.5	19.45	0.9934	20.63	0.986
$Ni^{2+}$	29.5	12.86	0.994	21.95	0.983
$Hg^{2+}$	29.5	32.76	0.992	34.41	0.964
$Ag^+$	59.0	33.69	0.949	40.43	0.989

จากการทดลองพบว่า เมื่อใช้ 0.1 M  $Na_2S$  และสารละลายของไอออนแต่ละชนิดเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ภายใน ค่าความชื้นที่ได้จากการวัดศักย์ไฟฟ้าของไอออนต่างๆ (ยกเว้น ซัลเฟตและเมอคิวรีไอออน) ไม่เป็นไปตามสมการเนินสต์ จึงกล่าวได้ว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นนี้ตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนได้ดีและยังตอบสนองต่อซัลเฟต และเมอคิวรีไอออนได้ดีด้วย ( $\pm 10$  ถึง  $\pm 11\%$ ) ดังนั้นถ้าต้องการนำขั้วไฟฟ้านี้ไปวัดตัวอย่างน้ำที่มีซัลเฟต และเมอคิวรี ไอออน ควรกำจัดไอออนเหล่านี้ออกไปก่อน เช่น โดยวิธีการตกตะกอน

#### 14. ผลการทดสอบความเสถียรของขั้วไฟฟ้า

ผลการพิจารณาความเสถียรของขั้วไฟฟ้า โดยดูจากค่าความชันที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเวลาผ่านไป 1 ปี ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 13

ตารางที่ 13 ค่าความชันที่เปลี่ยนแปลงไป จากการใช้ขั้วไฟฟ้าขั้วหนึ่งวัดค่าพีดีไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ เมื่อเวลาผ่านไป 1 ปี

วัดครั้งที่	ความชัน	
	หลังจากประกอบขั้ว	หลังจากผ่านไป 1 ปี
1	30.548	31.473
2	29.664	30.657
3	28.868	30.364
ค่าเฉลี่ย	29.693	30.831
ความเสถียร	3.86%	

จากการทดลองพบว่า เมื่อระยะเวลาผ่านไป 1 ปี ความเสถียรของขั้วไฟฟ้าในการตอบสนองพีดีไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ ลดลง 3.86% (วิธีการคำนวณความเสถียรของขั้วไฟฟ้าแสดงในภาคผนวก ข)

#### 15. ผลการทดลองใช้ขั้วไฟฟ้าวัดปริมาณซัลไฟด์ไอออนในน้ำ

เก็บตัวอย่างน้ำจากแหล่งน้ำภายในมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ เมื่อวันที่ 8 มิถุนายน 2554 วัดค่า pH ได้เท่ากับ 7.95 ซึ่งอยู่ในช่วง pH ที่ขั้วไฟฟ้านี้สามารถทำงานได้ดีดังที่กล่าวไว้แล้วข้างต้น นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้นั้นวัดศักย์ไฟฟ้าเพื่อหาปริมาณซัลไฟด์ไอออนในน้ำ ด้วยวิธีเทียบจากกราฟมาตรฐาน และวิธีเติมสารมาตรฐาน

### 15.1 ผลการวัดด้วยวิธีเทียบจากกราฟมาตรฐาน

ผลการทดลองเมื่อใช้วิธีวัดโดยตรงเทียบจากกราฟมาตรฐาน พบว่าขั้วไฟฟ้าวัดศักย์ไฟฟ้าของน้ำได้จริงและจากการวัดศักย์ไฟฟ้า 3 ครั้ง แล้วคำนวณหาปริมาณซัลไฟด์ไอออน พบว่าความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนมีค่าใกล้เคียงกันโดยมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ  $0.052 \pm 0.006$  M แสดงดังตารางที่ 14 และการคำนวณหาปริมาณซัลไฟด์ไอออนจากน้ำ ด้วยวิธีเทียบจากกราฟมาตรฐานแสดงในภาคผนวก ซ

ตารางที่ 14 ปริมาณซัลไฟด์ไอออนในน้ำวัดด้วยวิธีเทียบจากกราฟมาตรฐาน

วัดครั้งที่	ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออน (M)
1	$5.62 \times 10^{-2}$
2	$5.38 \times 10^{-2}$
3	$4.46 \times 10^{-2}$
ค่าเฉลี่ย	$0.052 \pm 0.006$

### 15.2 ผลการวัดด้วยวิธีเติมสารมาตรฐาน

ผลการทดลองเมื่อใช้วิธีเติมสารมาตรฐาน พบว่าขั้วไฟฟ้าวัดศักย์ไฟฟ้าของน้ำได้จริงและจากการวัดศักย์ไฟฟ้า 3 ครั้ง แล้วคำนวณหาปริมาณซัลไฟด์ไอออนพบว่าความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนมีค่าใกล้เคียงกันโดยมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ  $0.056 \pm 0.005$  M ดังตารางที่ 15 และการคำนวณหาปริมาณซัลไฟด์ไอออนจากน้ำด้วยวิธีเติมสารมาตรฐาน แสดงในภาคผนวก ซ

### ตารางที่ 15 ปริมาณซัลไฟด์ไอออนในน้ำที่วัดด้วยวิธีเติมสารมาตรฐาน

วัดครั้งที่	ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออน (M)
1	$5.71 \times 10^{-2}$
2	$6.00 \times 10^{-2}$
3	$5.00 \times 10^{-2}$
ค่าเฉลี่ย	$0.056 \pm 0.005$

ผลการทดลองเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ ด้วยวิธีเทียบจากกราฟมาตรฐานและวิธีเติมสารมาตรฐานได้ผลต่างกันคือ ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนที่คำนวณได้จากวิธีเทียบกราฟมาตรฐานมีค่าน้อยกว่าวิธีเติมสารมาตรฐาน ซึ่งน่าจะมาจาก matrix effect และผลจากวิธีเติมสารมาตรฐานเชื่อถือได้มากกว่าเพราะได้เติมสารมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ลงไปในตัวอย่งน้ำด้วย ซึ่งเป็นการกำจัด matrix effect ออกไปทำให้ผลการทดลองมีความถูกต้องและมีความเที่ยงมากกว่าวิธีเทียบจากกราฟมาตรฐาน และถ้าน้ำมี pH ไม่ได้อยู่ในช่วง 4-10 จำเป็นต้องปรับ pH ให้อยู่ในช่วงดังกล่าว

จากผลการทดลองวัดซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ จากแหล่งน้ำภายในมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ โดยวิธีเทียบจากกราฟมาตรฐานและวิธีเติมสารมาตรฐาน พบว่ามีปริมาณซัลไฟด์เฉลี่ยประมาณ 0.05M (1600 ppm) ซึ่งเกินค่ามาตรฐานการระบายน้ำทิ้งจากอาคาร ตามกรมควบคุมมลพิษระบุว่าปริมาณซัลไฟด์ไอออนที่อยู่ในรูปของไฮโดรเจนซัลไฟด์ และสารประกอบโลหะซัลไฟด์ในแหล่งน้ำทิ้งจากอาคารควรมีค่าไม่เกิน 4 ppm ( $1.25 \times 10^{-4}$  M)

### 16. ผลการเปรียบเทียบต้นทุนค่าใช้จ่ายของการเตรียมขั้วไฟฟ้าเชิงซัลไฟด์-เบนทอไนต์ กับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานซิลเวอร์ซัลไฟด์

ต้นทุนค่าใช้จ่ายในการเตรียมเชิงซัลไฟด์-เบนทอไนต์ แล้วประกอบเป็นขั้วไฟฟ้าเพื่อวัดซัลไฟด์ไอออนในสารละลาย เปรียบเทียบกับขั้วมาตรฐานซิลเวอร์ซัลไฟด์ยี่ห้อ Orion ซึ่งมีราคา 21,455 บาท มีดังนี้

การเตรียมขั้วไฟฟ้า 1 ขั้ว ใช้ซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ แกร์ไฟต์สังเคราะห์ 60% PTFE และ 3% CMC ในอัตราส่วน 0.2: 0.025: 0.3: 0.4 โดยน้ำหนัก

ต้นทุนที่ใช้ในการเตรียมซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ 0.2 กรัม ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า 1 ขั้ว

แคลเซียม-เบนทอไนต์ 4000 บาท/ตัน ใช้ 6 กรัม	=	0.024	บาท
ซิงค์ซัลเฟต 420 บาท/500กรัม ใช้ 28.754 กรัม	=	24.15	บาท
ค่าไฟฟ้าที่ใช้เมื่อคนสารละลาย (ราคาโดยประมาณ)	=	4.96	บาท
ซิงค์-เบนทอไนต์ 6 กรัม ราคารวม	=	29.13	บาท
ในการทดลองพบว่า ซิงค์-เบนทอไนต์สูญเสียน้ำหนักบางส่วนในระหว่างการล้างเพื่อกำจัดซัลเฟตส่วนเกิน ทำให้เหลือซิงค์-เบนทอไนต์ ประมาณ 5 กรัม			
ดังนั้นซิงค์-เบนทอไนต์ 5 กรัม ราคา	=	29.13	บาท
โซเดียมซัลไฟด์ 1160 บาท/500กรัม ใช้ 0.1249 กรัม	=	0.29	บาท
ซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ 5 กรัม ราคารวม	=	29.42	บาท
ดังนั้นซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ 0.2 กรัม ราคา	=	1.18	บาท

ต้นทุนที่ใช้ในการเตรียมเซ็นเซอร์ซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์

ซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ 0.2 กรัม	=	1.18	บาท
แกร์ไฟต์ ราคา 19.128 บาท/กิโลกรัม ใช้ 0.025 กรัม	=	0.00048	บาท
3%CMC 20.40 บาท/กิโลกรัม ใช้ 0.4 กรัม	=	0.00082	บาท
PTFE 3188 บาท/กิโลกรัม ใช้ 0.3 กรัม	=	0.9564	บาท
เซ็นเซอร์ซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ราคารวม	=	2.14	บาท

ต้นทุนที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ 1 ขั้ว

เซ็นเซอร์ซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ราคารวม	=	2.14	บาท
สายไฟAV 25บาท/4เส้น เส้นละ	=	6.25	บาท
หลอดแก้วขนาด 0.6x15cm	=	5	บาท
หัว BNC	=	15	บาท
ลวดทองแดง 300/กก ใช้ 10 ซม.หนัก 0.1875 กรัม	=	0.0563	บาท

อุปกรณ์อื่นๆ เช่น ถ้วยพลาสติก ไม้เสียบลูกชิ้น กาวซิลิโคน			
ช้อนพลาสติก (ราคาโดยประมาณ)	=	10	บาท
รวม	=	38.45	บาท

### วิจารณ์

สารประกอบอินเทอร์คาเลชันซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ เตรียมได้จากปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างแคลเซียมไอออนในเบนทอไนต์ กับซิงค์ไอออนในสารละลายซิงค์ซัลเฟตได้เป็นซิงค์-เบนทอไนต์ ปริมาณซิงค์ที่เข้าไปแทนที่แคลเซียมในเบนทอไนต์ตรวจสอบได้ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรเมทรี หลังจากนั้นนำซิงค์-เบนทอไนต์มาทำปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง โดยบดซิงค์-เบนทอไนต์ร่วมกับโซเดียมซัลไฟด์ ณ อุณหภูมิห้อง นาน 10-15 นาที เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ได้เป็นซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ยืนยันการเกิดสารประกอบดังกล่าวได้จากสีของเบนทอไนต์ที่เปลี่ยนจากสีเหลืองอ่อนเป็นสีเทาขาว ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะของซิงค์ซัลไฟด์คือมีสีขาว และวิธีเตรียมนี้ได้ดัดแปลงมาจากวิธีที่มีผู้ทำมาก่อน (Khaorapong *et al.*, 2010) ซึ่งได้ศึกษาด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เทอร์มอกราวิเมตริก-ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มัลอะนาไลซิส (TG-DTA) เทอร์มอกราวิเมตริก-แมสสเปกโทรเมทรี (TG-MS) ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี และโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโทรสโกปี เพื่อยืนยันการเกิดซิงค์ซัลไฟด์ในเบนทอไนต์ แล้วยังศึกษาลักษณะพื้นผิวของเบนทอไนต์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และหาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของเบนทอไนต์ด้วยเทคนิคเบด การเตรียมซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ในงานวิจัยนี้เพื่อใช้เป็นเซ็นเซอร์ในขั้วไฟฟ้าแบบโพเทนชิโอเมทรี

ผลการวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมไอออนและซิงค์ไอออนในเบนทอไนต์ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์บชัน สเปกโทรมิเตอร์ พบว่า ปริมาณการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างแคลเซียมและซิงค์ในเบนทอไนต์มีค่าเท่ากับ 64.72 meq /100 g bentonite (กรมพัฒนาที่ดินหาค่าความจุในการแลกเปลี่ยนแคตไอออน (CEC) ของเบนทอไนต์นี้ได้ค่าเท่ากับ 64 meq/100 g bentonite) และมีซิงค์ไอออน 108.38 meq /100 g bentonite ถูกดูดซับบนพื้นผิวของเบนทอไนต์

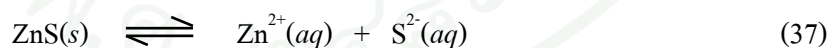
ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแคลเซียม-เบนทอไนต์ ซิงค์-เบนทอไนต์และซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ พบว่าลักษณะพื้นผิวของซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ มีความพรุนมากกว่าซิงค์-เบนทอไนต์ และแคลเซียม-เบนทอไนต์ ซึ่งสอดคล้องกับผลจากเทคนิคเบดที่พบว่าซิงค์

ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ มีค่าขนาดรูพรุนเฉลี่ยมากกว่าแคลเซียม-เบนทอไนต์ ทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยลง เป็นไปได้ว่าอนุภาคซิงค์ซัลไฟด์มีการรวมตัวกันอย่างหนาแน่นบริเวณช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์

การเตรียมเซ็นเซอร์ทำโดยใช้ ซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ 0.2 กรัม ผสมกับแกรไฟต์สังเคราะห์ 0.025 กรัม บดนาน 10-15 นาทีเพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้า และเขย่าด้วยมือ นาน 1½ ชั่วโมง จากนั้นนำมา ผสมกับตัวยึด คือ 3% CMC 0.4 กรัม และ 60% PTFE 0.3 กรัม เพื่อช่วยทำให้ขั้วไฟฟ้ามีความแข็งแรง พบว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นนี้สามารถวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายได้ด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมทรี

การทดสอบการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าต่อซิงค์ไอออน พบว่าเมื่อนำขั้วไฟฟ้าที่มี 0.1 M ZnSO<sub>4</sub> เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน วัดศักย์ไฟฟ้าของซิงค์ไอออนในสารละลายซิงค์ซัลเฟต ขั้วไฟฟ้านี้ตอบสนองต่อซิงค์ไอออนและได้ค่าความชันเป็นบวกตามทฤษฎี แต่ค่าความชันที่ได้ไม่เป็นไปตามสมการเนินสต์

ผลการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าต่อซัลไฟด์ไอออน เมื่อนำขั้วไฟฟ้าที่มี 0.1 M Na<sub>2</sub>S เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน วัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ พบว่าขั้วไฟฟ้าตอบสนองต่อซัลไฟด์ได้ดี ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนที่สามารถวัดได้อยู่ในช่วง 10<sup>-4</sup>-10<sup>-1</sup>M (3.2-3200 ppm S<sup>2-</sup>) การทำงานของขั้วไฟฟ้านี้อธิบายได้ว่า ซิงค์ซัลไฟด์ซึ่งอยู่ในชั้นของเบนทอไนต์เป็นเกลือที่ละลายน้ำได้น้อยและมีค่าคงที่ผลคูณการละลายเท่ากับ 1.2 x 10<sup>-23</sup> จึงมีสมดุลระหว่างเกลือซิงค์ซัลไฟด์ที่ไม่ละลาย กับซิงค์และซัลไฟด์ไอออนในสารละลาย ดังสมการที่ (37) เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายของซิงค์ไอออนหรือซัลไฟด์ไอออนที่ความเข้มข้นต่างกันจะมีผลต่อสมดุล จึงทำให้เกิดความต่างศักย์ที่ขั้วซึ่งสัมพันธ์กับแอกทิวิตี้ (a) ตามสมการเนินสต์



เมื่อ K<sub>sp</sub> หมายถึง ค่าคงที่ผลคูณการละลายของเกลือที่ละลายน้ำได้น้อย

$$K_{sp} = [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] \quad (38)$$

เพราะฉะนั้น

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[\text{S}^{2-}]} \quad (39)$$

สมการเนินสต์ที่ตอบสนองต่อซิงค์ไอออน ( $Zn^{2+}$ ) ของขั้วไฟฟ้าทำงาน ( $E_{we}$ ) คือ

$$E_{we} = E^0 + \frac{0.0591}{2} \log[Zn^{2+}] \quad (40)$$

แทนค่า  $[Zn^{2+}]$  จาก (40)

$$E_{we} = E^0 + \frac{0.0591}{2} \log \frac{K_{sp}}{[S^{2-}]} \quad (41)$$

$$E_{we} = E^0 + 0.0295 \log K_{sp} - 0.0295 \log [S^{2-}] \quad (42)$$

เมื่อ  $0.0295 \log K_{sp}$  เป็นค่าคงที่ ดังนั้นสมการเนินสต์ที่ตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนที่อุณหภูมิ 25 °C (Evans, 1987) คือ

$$E_{we} = E^0 - 0.0295 \log [S^{2-}] \quad (43)$$

เมื่อนำขั้วไฟฟ้าทำงานไปวัดคู่กับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์หาได้ดังนี้

$$E_{cell} = E_{we} - E_{ref} + E_j \quad (44)$$

แทนค่า

$$E_{cell} = E^0 - 0.0295 \log [S^{2-}] - E_{ref} + E_j \quad (45)$$

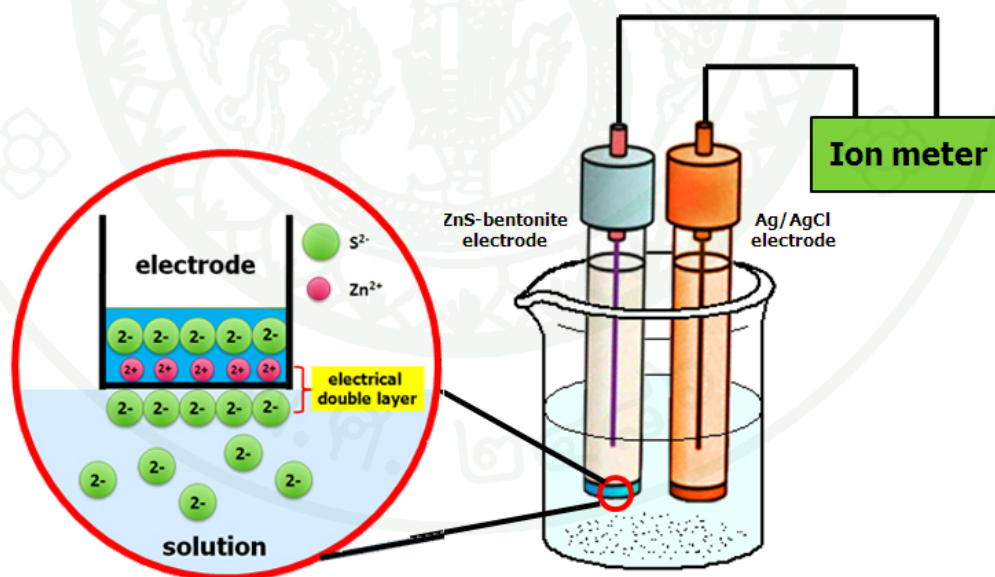
ให้  $L$  เป็นค่าคงที่ของศักย์ขั้วไฟฟ้าที่มาตรฐาน ( $E^0$ ) ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ( $E_{ref}$ ) และศักย์ไฟฟ้ารอยต่อของเหลว ( $E_j$ )

$$E_{cell} = L - 0.0295 \log [S^{2-}] \quad (46)$$

ดังนั้นการวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ในสารละลายซัลไฟด์ไอออน ควรจะได้ค่าความชันที่เป็นลบตามสมการที่ (46) แต่จากผลการทดลอง พบว่าความชันมีค่าเป็นบวก ซึ่งอธิบายได้ 2 กรณี คือ

กรณีแรก ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วทำงาน จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของซิงค์ไอออนในสารละลาย แต่มีความเป็นไปได้ที่ความเข้มข้นของซิงค์ไอออนสัมพันธ์กับความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออน ตามหลักค่า  $K_{sp}$  ดังสมการที่ (38) ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วทำงานจึงแปรตามความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนโดยทางอ้อม

กรณีที่สอง อาจเป็นไปได้ว่าเมื่อนำขั้วไฟฟ้าซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอนไนต์วัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายซัลไฟด์ไอออน ซิงค์ไอออนในขั้วไฟฟ้าซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอนไนต์ มีการจัดเรียงตัวอยู่ที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า ซึ่งทำให้ผิวของขั้วไฟฟ้ามีประจุเป็นบวกและมีค่าศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่ง เมื่อซัลไฟด์ไอออนซึ่งมีประจุลบในสารละลายเคลื่อนที่เข้ามาคลุมประจุบวก จึงมีการเรียงตัวของประจุบวกและลบที่เป็นแนวคู่กันบริเวณรอยต่อ เรียกว่า electrical double layer ทำให้เกิดค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าเปลี่ยนแปลง ดังภาพที่ 36 เมื่อความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนเปลี่ยนแปลง ค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าที่เกิดจาก electrical double layer ก็เปลี่ยนแปลงตามไปด้วย และจากการทดลองพบว่า ศักย์ขั้วไฟฟ้านี้จะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนเพิ่มขึ้น โดยอาจเป็นไปได้ว่าเกิดได้ทั้งสองกรณีพร้อมกัน ดังนั้นควรมีการวิจัยและศึกษาเชิงลึกเพิ่มเติม



ภาพที่ 36 การเกิด double layer ระหว่างขั้วไฟฟ้าซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอนไนต์กับสารละลายซัลไฟด์

การศึกษาอิทธิพลของ pH และความร้อนที่มีต่อการทำงานของขั้วไฟฟ้า และศึกษาประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าทำได้โดยทดสอบการทำซ้ำ ความเที่ยง ความเสถียร ร้อยละการกลับคืน และการตอบสนองต่อไอออนอื่นๆ นอกจากนี้ยังใช้ขั้วไฟฟ้าดังกล่าวหาปริมาณซัลไฟด์ไอออนในน้ำ

การศึกษาผลของ pH ในสารละลายต่อการทำงานของขั้วไฟฟ้า พบว่าการตอบสนองของขั้วไฟฟ้ามีค่าคงที่ในช่วง pH 4-10 ในสารละลายที่มี pH น้อยกว่า 4 หรือมากกว่า 10 เป็นไปได้ว่าสารละลายมีความเป็นกรด-เบสมากเกินไปทำให้  $H^+$  หรือ  $OH^-$  ในสารละลายทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิล ( $Si-OH$ ) ที่ผิวหน้าของเบนทอไนต์ จึงวัดค่าศักย์ไฟฟ้าได้ไม่คงที่

การให้ความร้อนซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ที่  $150^{\circ}C$  และ  $200^{\circ}C$  แล้วนำมาประกอบเป็นขั้วไฟฟ้าเพื่อวัดซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ พบว่าความร้อนทำให้โมเลกุลน้ำหลุดออกจากช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ แต่ไม่มีผลต่ออนุภาคซิงค์ซัลไฟด์ในโครงสร้างเบนทอไนต์ และการตอบสนองซัลไฟด์ไอออนของขั้วไฟฟ้า

ผลการทดสอบการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า คือการเตรียมขั้วซ้ำในอัตราส่วนเดียวกัน ประกอบด้วยซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ 0.2 กรัม แกรไฟต์สังเคราะห์ 0.025 กรัม 3%CMC 0.4 กรัม และ 60% PTFE 0.3 กรัม โดยใช้ 0.1 M  $Na_2S$  เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน แล้วนำไปวัดซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ จากการทดลองพบว่าวิธีการและอัตราส่วนที่ใช้ประกอบขั้วไฟฟ้านั้นมีความเหมาะสมในการทำงานของขั้วไฟฟ้า และมีประสิทธิภาพในการเตรียมขั้วใหม่คิดเป็นร้อยละ 80

ผลการทดสอบความเที่ยงของขั้วไฟฟ้า คือ การวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ด้วยขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว วัดซ้ำๆ แล้วได้ค่าความชันที่ใกล้เคียงกัน หรือมีความแปรปรวนน้อย จากการทดลองพบว่าค่าความชันที่ได้เป็นบวกและมีค่าใกล้เคียงกับสมการเนินสต์ คือ 29.5 แสดงว่าขั้วไฟฟ้ามีความเที่ยงที่ดี

ผลการหาร้อยละการกลับคืน เพื่อเป็นการยืนยันค่าที่ได้จากวิธีการทดลองมีความถูกต้องตรงกับค่าที่แท้จริง พบว่าเมื่อวัดสารตัวอย่างที่เดิมสารมาตรฐาน โซเดียมซัลไฟด์ความเข้มข้นเท่ากับ  $7 \times 10^{-2}$   $9 \times 10^{-2}$  และ  $1 \times 10^{-1} M$  ร้อยละการกลับคืนอยู่ในช่วงที่สามารถยอมรับได้ คือ ไม่เกิน  $100 \pm 5$

ผลการตอบสนองต่อไอออนอื่นของขั้วไฟฟ้าเมื่อใช้ 0.1 M  $Na_2S$  และไอออนที่ต้องการจะวัดเป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน วัดศักย์ไฟฟ้าของไอออนต่างๆ ทั้งแอนไอออนและแคตไอออน พบว่าความชัน

ที่วัดได้จากไอออนอื่นๆ ยกเว้นซัลเฟตและเมอคิวรีไอออนได้ไม่เป็นไปตามสมการเนินสต์ แสดงว่า  
 ขั้วไฟฟ้าไม่ตอบสนองต่อปริมาณไอออนเหล่านั้นตามสมการเนินสต์ แต่ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นนี้  
 ตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนได้ดี มีค่าความชันเป็นไปตามสมการเนินสต์จึงกล่าวได้ว่าขั้วไฟฟ้านี้มี  
 แนวโน้มในการใช้เป็นขั้วไฟฟ้าเฉพาะซัลไฟด์ไอออนได้ และถ้าสารละลายมีซัลเฟตและเมอคิวรี  
 ไอออนต้องกำจัดออกก่อน

ผลการทดสอบความเสถียรของขั้วไฟฟ้า เมื่อเวลาผ่านไป 1 ปี นำขั้วไฟฟ้ามาขัดผิวหน้าและวัด  
 การตอบสนองของขั้วไฟฟ้าต่อซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ พบว่าความชันที่ได้  
 เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา ทำให้ความเสถียรของขั้วไฟฟ้าในการตอบสนองซัลไฟด์ไอออน ลดลง 3.86%  
 แสดงว่าขั้วไฟฟ้านี้มีเสถียรภาพสูงพอที่จะเก็บไว้สำหรับตรวจวัดซัลไฟด์ไอออนได้นานประมาณ 1 ปี

ผลการใช้ขั้วไฟฟ้าวัดปริมาณซัลไฟด์ไอออนในน้ำด้วยวิธีเทียบจากกราฟมาตรฐาน และวิธีเติม  
 สารมาตรฐาน พบว่าความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนที่ได้จากวิธีเทียบกราฟมาตรฐานมีค่าเท่ากับ  
 $0.0052 \text{ M}$  ซึ่งมีค่าน้อยกว่าวิธีเติมสารมาตรฐานเล็กน้อย ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $0.0056 \text{ M}$  เพราะวิธีเทียบจาก  
 กราฟมาตรฐานเป็นการวัดโดยตรงจะมีผลของ matrix effect เข้ามารบกวน การกำจัด matrix effect โดย  
 การเติมสารมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ลงไปในตัวอย่งน้ำ จะทำให้ผลการทดลองมีความถูกต้องและ  
 น่าเชื่อถือมากกว่า สารรบกวนที่สำคัญที่ต้องพิจารณาคือ ซัลเฟตและเมอคิวรีไอออน ถ้ามีอยู่ปริมาณมาก  
 และ pH ของสารละลายตัวอย่างซัลไฟด์ไอออน ก็ต้องปรับให้อยู่ในช่วง 4-10

ราคาต้นทุนในการเตรียมขั้วไฟฟ้าซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ เปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน  
 ซิลเวอร์ซัลไฟด์ พบว่าขั้วไฟฟ้าซิงค์ซัลไฟด์มีราคาที่ถูกกว่าขั้วไฟฟ้ามาตรฐานซิลเวอร์ซัลไฟด์

## สรุปและข้อเสนอแนะ

### สรุป

ในงานวิจัยนี้สามารถเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชันซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ จากปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออน และปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง ยืนยันการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออน ได้จากเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรเมทรี พบว่าซิงค์ไอออนสามารถแลกเปลี่ยนกับแคลเซียมในเบนทอไนต์ได้ 96% และมีซิงค์ไอออนบางส่วนกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของเบนทอไนต์ การทำปฏิกิริยาระหว่างซิงค์-เบนทอไนต์กับโซเดียมซัลไฟด์โดยการบดสารทั้งสองที่เป็นของแข็งในอัตราส่วนซิงค์ไอออนต่อซัลไฟด์ไอออน เท่ากับ 1:1 ได้เป็นอนุภาคซิงค์ซัลไฟด์ในช่องว่างระหว่างชั้นและบนพื้นผิวของเบนทอไนต์ ยืนยันด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงบนพื้นผิวของเบนทอไนต์ พบว่าพื้นผิวของซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์มีความพรุนมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับแคลเซียม-เบนทอไนต์ โดยผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิคเบต

การเตรียมขั้วไฟฟ้าตรวจวัดปริมาณซัลไฟด์ไอออนโดยอาศัยหลักการโพเทนชิโอเมทรี ประกอบด้วยสารประกอบอินเทอร์คาเลชันซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ แกร์ไฟต์สังเคราะห์ 60% PTFE และ 3% CMC พบว่าขั้วไฟฟ้านี้ตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนได้ดีกว่าไอออนอื่นๆ คือความชันมีค่าใกล้เคียงกับ 29.5 ตามสมการเนินสต์ และในช่วงความเข้มข้น  $10^{-4}$ - $10^{-1}$ M แต่ความชันที่ได้นั้นมีค่าเป็นบวกซึ่งอธิบายได้สองกรณี คือกรณีแรกความเข้มข้นของซิงค์ไอออนสัมพันธ์กับความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออน ตามหลักค่า  $K_{sp}$  ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วทำงานจึงแปรตามความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนโดยทางอ้อม และอีกกรณีหนึ่งคือ อาจเป็นไปได้ว่าซิงค์ไอออนในขั้วไฟฟ้าซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ และซัลไฟด์ไอออนในสารละลาย มีการเรียงตัวแบบ electrical double layer เมื่อความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนเปลี่ยนแปลง ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจาก electrical double layer ก็เปลี่ยนแปลงตามไปด้วย

ผลการทดสอบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าด้วยการทำซ้ำ ความเที่ยง ความเสถียร ร้อยละการกลับคืน การตอบสนองต่อไอออนอื่นๆ และอิทธิพลของ pH และความร้อน พบว่าขั้วไฟฟ้านี้ตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนได้ดีในช่วง pH ประมาณ 4-10 และมีโครงสร้างที่ทนต่อความร้อนนอกจากนี้ยังสามารถใช้ขั้วไฟฟ้านี้ตรวจวัดปริมาณซัลไฟด์ไอออนในน้ำได้จริง

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาอุปกรณ์ตรวจวัดไอออนที่มีความเสถียร อายุการใช้งานนาน และต้นทุนการผลิตต่ำ (1 ชั่วโมงค่าใช้จ่ายโดยประมาณเท่ากับ 38.45 บาท) การนำสารประกอบอินเทอร์คาเลชันซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ มาประยุกต์เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้หลักการโพเทนซิโอเมตริกตรวจวัดซัลไฟด์ไอออนในน้ำนี้เป็นการทำครั้งแรกโดยไม่พบรายงานว่ามีผู้ทำมาก่อน

### ข้อเสนอแนะ

1. ปรับปรุงการเตรียมขั้วหรือองค์ประกอบของสารเช่นเซอร์ ให้สามารถวัดได้ในช่วงความเข้มข้นต่ำกว่า  $10^{-4} \text{ M}$  (3.2 ppm) และให้ได้ช่วงความเข้มข้นที่กว้างขึ้น
2. ศึกษาการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสารละลายซัลไฟด์ไอออนที่มีผลต่อการทำงานของขั้วไฟฟ้าเนื่องจากสมการเนินสต์มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอาจจะทำให้ค่าความชันเปลี่ยนแปลงไปด้วย เช่นการใช้ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานซิลเวอร์ซัลไฟด์ ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) วัดปริมาณซัลไฟด์ไอออนในน้ำที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าความชันของการวัดซัลไฟด์ไอออนในแต่ละอุณหภูมิมิมีค่าแตกต่างกัน (OMEGA Technologies Company)
3. ศึกษาชนิดของสารยึดจับอื่นๆ เช่น polyvinyl chloride (PVC) เพื่อเพิ่มความแข็งแรงและอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า
4. ศึกษาความจำเพาะของขั้วไฟฟ้าต่อการตอบสนองต่อซัลไฟด์ไอออนในสภาวะที่มีไอออนรบกวนต่างๆ เพื่อสามารถใช้งานได้จริงในน้ำธรรมชาติ เช่นพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์ความจำเพาะเลือก (selectivity coefficient,  $K_{ij}$ ) ที่ได้จากวิธี mixed solution method (MSM) และ matched potential method (MPM) (Abbaspour and Izadyar, 2006)

## เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- กนกวรรณ วินไชสง และ กาญจนา จันทร์เด่นดวง. 2539. โครงการเรื่อง การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติอนุภาคผงโดยเครื่องออโทซอร์บวัน (AUTOSORB-I). ภาควิชาวิศวกรรมเคมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- กรมควบคุมมลพิษ กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม. 2548. ประกาศกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม เรื่อง กำหนดมาตรฐานควบคุม การระบายน้ำทิ้งจากอาคารบางประเภทและบางขนาด. 29 ธันวาคม 2548
- นิรมล วรสิษฐ์. 2547. การใช้เบนทอไนต์ฟอกสีคัลในน้ำมันปาล์มที่ใช้ทอดแล้วหลายครั้ง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- มาขบดี รวยทรัพย์. 2543. การปรับปรุงเบนทอไนต์ด้วยกรด เพื่อฟอกสีน้ำมันถั่วเหลือง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- เลิศลักษณ์ สุพถพิพานิชย์. 2539. เบนทอไนต์. เอกสารวิชาการกรมทรัพยากรธรณี. กรมทรัพยากรธรณี, 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.
- Atta, N.F., A. Galal, H.B. Mark Jr., T.Yu and P.L. Bishop. 1998. Conducting polymer ion sensor electrodes-III. Potentiometric sulfide ion selective electrode. **Talanta** 47: 987-999.
- Bouwé, R., I.K. Tonlé, S. Letaief, E. Ngameni and C. Detellier. 2011. Structural characterization 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.** 53: 258-265.

- Ejhieh, A.N. and A. Esmailian. 2012. Application of surfactant modified zeolite carbon paste electrode (SMZ-CPE) towards potentiometric determination of sulfate. **Micropor. Mesopor. Mater.** 147: 302-309.
- \_\_\_\_\_ and N. Masoudipour. 2010. Application of a new potentiometric method for determination of phosphate based on a surfactant-modified zeolite carbon-paste electrode (SMZ-CPE). **Anal. Chim. Acta** 658: 68-74.
- \_\_\_\_\_ and Z. Nematollahi. 2011. Surfactant modified zeolite carbon paste electrode (SMZ-CPE) as a nitrate selective electrode. **Electrochim. Acta** 56: 8334-8341.
- Evans, A. 1987. **Potentiometry and ion selective electrode**. Thames polytechnique, London.
- Ghiaci, M., M.E. Sedaghat, H. Aghaei and A. Gil. 2009. Synthesis of CdS- and ZnS-modified bentonite nanoparticles and their applications to the degradation of eosin B. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** 84: 1908-1915.
- Gómez, Y., L. Fernández, C. Borrás, J. Mostany and B. Scharifker. 2011. Characterization of a carbon paste electrode modified with tripolyphosphate-modified kaolinite clay for the detection of lead. **Talanta** 85: 1357-1363.
- Huang, W., S. Zhang and Y. Wu. 2006. Electrochemical Behavior and detection of guanine using a sodium montmorillonite-modified carbon paste electrode. **Russian Journal of Electrochemistry** 42: 153-156.
- Jankovic, L., K. Dimos, J. Bujdak, I. Koutselas, J. Madejova, D. Gournis, M.A. Karakassides and P. Komadel. 2010. Synthesis and characterization of low dimensional ZnS- and PbS-semiconductor particles on a montmorillonite template. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 12: 14236-14244.

- Khaorapong, N., A. Ontam and M. Ogawa. 2010. Formation of ZnS and CdS in the interlayer spaces of montmorillonite. **Appl. Clay Sci.** 50: 19-24.
- Kula, P., Z. Navratilova, P. Kulova and M. Kotoucek. 1999. Sorption and determination of Hg(II) on clay modified carbon paste electrodes. **Anal. Chim. Acta** 385: 91-101.
- Miao, S., Zh. Liu, B. Han, H. Yang, Zh. Miao and Zh. Sun. 2006. Synthesis and characterization of ZnS-montmorillonite nanocomposites and their application for degrading eosin B. **J. Colloid Interface Sci.** 301: 116-122.
- Mojovic, Z., N.J. Jovicic, A.M. Nikolic, P. Bankovic, A.A.R. Stankovic and D. Jovanovic. 2011. Phenol determination on HDTMA-bentonite-based electrodes. **J. Hazard. Mater.** 194: 178-184.
- Mousty, C. 2004. Sensors and biosensors based on clay-modified electrodes-new trends. **Appl. Clay Sci.** 27: 159-177.
- OMEGA Technologies Comp. n.d. **Silver/Sulfide ion electrodes**. Available Source: <http://www.omega.com>, June 16, 2011.
- Pavlov, M., P.E.M. Siegbahn and M. Sandstrom. 1998. Hydration of Beryllium, Magnesium, Calcium, and Zinc Ions Using Density Functional Theory. **J. Phys. Chem. A.** 102: 219- 228.
- 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. **Sensors and actuators B** 131: 439-447.
- Sen, T.K. and D. Gomez. 2011. Adsorption of zinc ( $Zn^{2+}$ ) from aqueous solution on natural bentonite. **Desalination** 267: 286-294.

Zhang, H., Z. Tong, T. Wei and Y. Tang. 2011. Removal characteristics of Zn(II) from aqueous solution by alkaline Ca-bentonite. **Desalination** 276: 103-108.







**ภาคผนวก ก**

การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการทดลองและการวิเคราะห์ปริมาณไอออนโลหะในเบนทอไนต์

## 1. การคำนวณสารที่ใช้ในขั้นตอนการแลกเปลี่ยนไอออน

ซิงค์-เบนทอไนต์เตรียมได้จากนำแคลเซียม-เบนทอไนต์ที่ผ่านการร่อนด้วยตะแกรงขนาด 90 ไมโครเมตร ผสมกับสารละลายซิงค์ซัลเฟต ความเข้มข้น 1 M โดยใช้อัตราส่วนแคลเซียม-เบนทอไนต์ต่อสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ เท่ากับ 1 กรัม ต่อ 15 มิลลิลิตร จากนั้นเข้าเครื่องกวนแบบแม่เหล็กเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

### วิธีการคำนวณ

เตรียมสารละลายซิงค์ซัลเฟต 1 M ปริมาตร 100 ml จาก  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

จาก

$$\frac{g}{m} = \frac{CV}{1000}$$

$$\frac{g}{287.54} = \frac{1 \times 100}{1000}$$

$$g = \frac{1 \times 100 \times 287.54}{1000} = 28.754 \text{ g}$$

ดังนั้นในการเตรียมสารละลายซิงค์ซัลเฟต 1 M ปริมาตร 100 ml จะต้องชั่ง  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  เท่ากับ 28.754 กรัม

## 2. การคำนวณน้ำหนักซิงค์-เบนทอไนต์และโซเดียมซัลไฟด์ในอัตราส่วน 1:1 โดยโมลเพื่อเตรียม ซิงค์ซัลไฟด์ -เบนทอไนต์

มวลสูตร  $\text{Na}_2\text{S} = 78.04$

มวลอะตอม  $\text{Zn(II)} = 65.38$

ความจุในการแลกเปลี่ยนแคตไอออนของเบนทอไนต์เท่ากับ  $64 \text{ meq}/100 \text{ g}$  (วิเคราะห์โดยกรมพัฒนาที่ดิน) กำหนดให้ซิงค์ไอออนเกิดการแลกเปลี่ยนกับแคลเซียมไอออนในเบนทอไนต์ได้หมด และเตรียมซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ 5 กรัม

แคลเซียม-เบนทอไนต์ 100 g มีแคลเซียมไอออน  $64 \times 10^{-3} \text{ eq}$ .

$$\text{แคลเซียม-เบนทอไนต์ 5 g มีแคลเซียมไอออน } \left( \frac{64 \times 10^{-3} \text{ eq.} \times 5 \text{ g}}{100 \text{ g}} \right) = 3.2 \times 10^{-3} \text{ eq.}$$

ดังนั้น ซิงค์-เบนทอไนต์ 5 กรัม จึงมีซิงค์ไอออน  $3.2 \times 10^{-3} \text{ eq}$ .

$$\text{กำหนดให้ ซิงค์ไอออน 1 eq.} = \frac{\text{น้ำหนักอะตอม}}{\text{ประจุ}} = \frac{65.4094}{2} = 32.7047 \text{ g}$$

ซิงค์ไอออน 1 eq. มีน้ำหนัก 32.7047 g

$$\text{ซิงค์ไอออน } 3.2 \times 10^{-3} \text{ eq. มีน้ำหนัก } \left( \frac{32.7047 \text{ g} \times 3.2 \times 10^{-3} \text{ eq.}}{1 \text{ eq.}} \right) = 0.1046 \text{ g}$$

ซิงค์หนัก 65.38 g คิดเป็น 1 mol

$$\text{ซิงค์หนัก 0.1046 g คิดเป็น } \left( \frac{1 \text{ mol} \times 0.1046 \text{ g}}{65.38 \text{ g}} \right) = 1.60 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

กำหนดให้ ซิงค์-เบนทอไนต์ : โซเดียมซัลไฟด์

1 mol : 1 mol

ดังนั้น  $1.60 \times 10^{-3} \text{ mol} : 1.60 \times 10^{-3} \text{ mol}$

โซเดียมซัลไฟด์ 1 mol มีน้ำหนัก 78.04 g

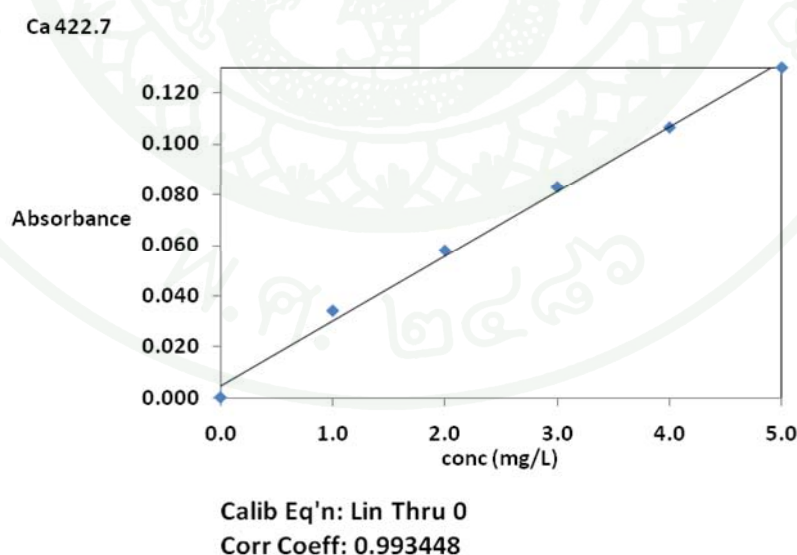
$$\text{โซเดียมซัลไฟด์ } 1.60 \times 10^{-3} \text{ mol มีน้ำหนัก } \left( \frac{78.04 \text{ g} \times 1.60 \times 10^{-3} \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.1249 \text{ g}$$

ดังนั้น ในการเตรียมสารประกอบอินเทอร์คัลเลชัน ซิงค์ซัลไฟด์-เบนทอไนต์ ซึ่งมีอัตรา ส่วนซิงค์ต่อซัลไฟด์ เท่ากับ 1:1 โดยโมล เมื่อใช้ ซิงค์-เบนทอไนต์ 5 กรัม จะต้องชั่งโซเดียมซัลไฟด์ 0.1249 กรัม

### 3. การคำนวณหาปริมาณแคลเซียมไอออนและซิงค์ไอออนในเบนทอไนต์ ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์บชัน สเปกโทรเมทรี

#### 3.1 การหาปริมาณแคลเซียมไอออนในเบนทอไนต์

การวิเคราะห์ไอออนต้องทำกราฟมาตรฐาน โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานแคลเซียมความเข้มข้นเท่ากับ 1, 2, 3, 4 และ 5 ppm แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์บชัน สเปกโทรเมทรี ซึ่งได้ผลดังภาพผนวกที่ ก1



ภาพผนวกที่ ก1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของแคลเซียมไอออนและค่าการดูดกลืน

3.1.1 การหาปริมาณแคลเซียมไอออนในแคลเซียม-เบนทอไนต์ ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์บชัน สเปกโทรเมทรี ต้องเจือจางตัวอย่าง 10 เท่า โดยบีบตัวอย่าง 10 ml จากสารละลายตัวอย่าง 100 ml และปรับปริมาตร 100 ml จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์บชัน สเปกโทรเมทรี พบว่ามีแคลเซียมไอออน 2.681 mg/l และวิธีการคำนวณหาปริมาณแคลเซียมไอออนในแคลเซียม-เบนทอไนต์ คือ

ในสารละลาย 1000 ml มีแคลเซียมไอออน 2.681 mg

$$\begin{aligned} \text{ในสารละลาย 100 ml มีแคลเซียมไอออน } & \left( \frac{2.681 \text{ mg} \times 100 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} \right) \\ & = 0.2681 \text{ mg} \end{aligned}$$

แสดงว่า สารละลายที่บีบ 10 ml มีแคลเซียมไอออน 0.2681 mg

$$\begin{aligned} \text{สารละลายเริ่มต้น 100 ml มีแคลเซียมไอออน } & \left( \frac{0.2681 \text{ mg} \times 100 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} \right) \\ & = 2.681 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\text{กำหนดให้ แคลเซียมไอออน 1 eq.} = \frac{\text{น้ำหนักของแคลเซียม}}{\text{ประจุ}} = \frac{40.0784}{2} = 20.0392 \text{ g}$$

แคลเซียมไอออน 20.0392 g มีแคลเซียมไอออน 1 eq.

$$\begin{aligned} \text{แคลเซียมไอออน } 2.681 \times 10^{-3} \text{ g มีแคลเซียมไอออน } & \left( \frac{1 \text{ eq.} \times 2.681 \times 10^{-3} \text{ g}}{20.0392 \text{ g}} \right) \\ & = 1.338 \times 10^{-4} \text{ eq.} \end{aligned}$$

ดังนั้น แคลเซียม-เบนทอไนต์ 0.2 g มีแคลเซียมไอออน  $1.338 \times 10^{-4}$  eq.

$$\begin{aligned} \text{แคลเซียม-เบนทอไนต์ 100 g มีแคลเซียมไอออน } & \left( \frac{1.338 \times 10^{-4} \text{ eq.} \times 100 \text{ g}}{0.2 \text{ g}} \right) \\ & = 0.0669 \text{ eq.} \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น แคลเซียม-เบนทอไนต์ 100g มีแคลเซียมไอออน 66.90 meq.

3.1.2 การหาปริมาณแคลเซียมไอออนในซิงค์-เบนทอไนต์ จากการวิเคราะห์แคลเซียมไอออนที่เหลือหลังจากผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน ในสารละลายตัวอย่างซิงค์-เบนทอไนต์ 100 ml ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์บชัน สเปกโทรเมทรี พบว่ามีแคลเซียมไอออน 0.876 mg/l และวิธีการคำนวณหาปริมาณแคลเซียมไอออนในซิงค์-เบนทอไนต์ คือ

ในสารละลาย 1000 ml มีแคลเซียมไอออน 0.876 mg

$$\begin{aligned} \text{ในสารละลาย } 100 \text{ ml} \text{ มีแคลเซียมไอออน } & \left( \frac{0.876 \text{ mg} \times 100 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} \right) \\ & = 0.0876 \text{ mg} \end{aligned}$$

ดังนั้น สารละลายเริ่มต้น 100 ml มีแคลเซียมไอออน 0.0876 mg

$$\text{กำหนดให้ แคลเซียมไอออน } 1 \text{ eq.} = \frac{\text{น้ำหนักอะตอม}}{\text{ประจุ}} = \frac{40.0784}{2} = 20.0392 \text{ g}$$

แคลเซียมไอออน 20.0392 g มีแคลเซียมไอออน 1 eq.

$$\begin{aligned} \text{แคลเซียมไอออน } 0.0876 \times 10^{-3} \text{ g} \text{ มีแคลเซียมไอออน } & \left( \frac{1 \text{ eq.} \times 0.0876 \times 10^{-3} \text{ g}}{20.0392 \text{ g}} \right) \\ & = 4.371 \times 10^{-6} \text{ eq.} \end{aligned}$$

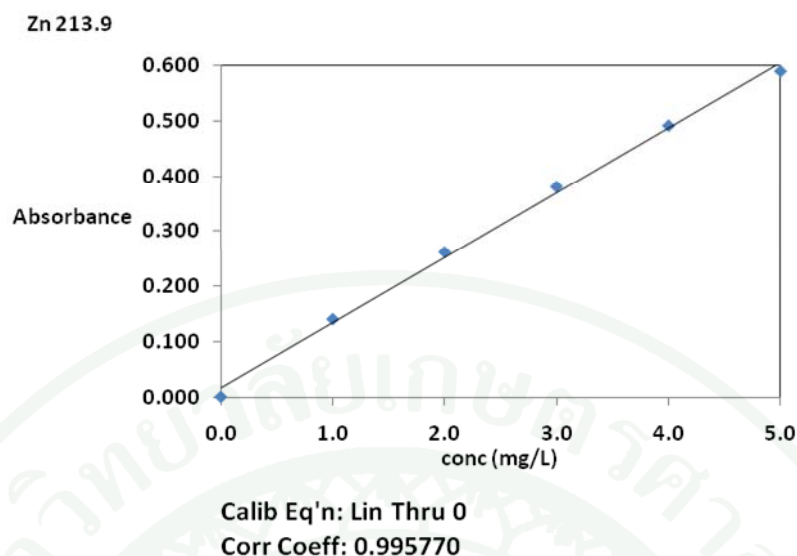
ดังนั้น ซิงค์-เบนทอไนต์ 0.2 g มีแคลเซียมไอออน  $4.371 \times 10^{-6}$  eq.

$$\begin{aligned} \text{ซิงค์-เบนทอไนต์ } 100 \text{ g} \text{ มีแคลเซียมไอออน } & \left( \frac{4.371 \times 10^{-6} \text{ eq.} \times 100 \text{ g}}{0.2 \text{ g}} \right) \\ & = 0.00218 \text{ eq.} \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น ซิงค์-เบนทอไนต์ 100g มีแคลเซียมไอออน 2.18 meq.

### 3.2 การหาปริมาณซิงค์ไอออนในเบนทอไนต์

การวิเคราะห์ไอออนต้องทำการฟมาตรฐาน โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานซิงค์ความเข้มข้นเท่ากับ 1, 2, 3, 4 และ 5 ppm แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์บชัน สเปกโทรเมทรี ซึ่งได้ผลดังภาพผนวกที่ ก2



ภาพผนวกที่ 2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของซิงค์ไอออนและค่าการดูดกลืน

3.2.1 การหาปริมาณซิงค์ไอออนในแคลเซียม-เบนทอไนต์ เพื่อหาปริมาณซิงค์ไอออนเริ่มต้นในสารละลายตัวอย่างแคลเซียม-เบนทอไนต์ 100 ml ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโตรเมทรี พบว่ามีแคลเซียมไอออน 0.417 mg/l และวิธีการคำนวณหาปริมาณแคลเซียมไอออนในซิงค์-เบนทอไนต์ คือ

ในสารละลาย 1000 ml มีซิงค์ไอออน 0.417 mg

$$\begin{aligned} \text{ในสารละลาย } 100 \text{ ml} \text{ มีซิงค์ไอออน } & \left( \frac{0.417 \text{ mg} \times 100 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} \right) \\ & = 0.0417 \text{ mg} \end{aligned}$$

ดังนั้น สารละลายเริ่มต้น 100 ml มีซิงค์ไอออน 0.0417 mg

$$\text{กำหนดให้ ซิงค์ไอออน } 1 \text{ eq.} = \frac{\text{น้ำหนักอะตอม}}{\text{ประจุ}} = \frac{65.4094}{2} = 32.7047 \text{ g}$$

ซิงค์ไอออน 32.7047 g มีซิงค์ไอออน 1 eq.

$$\begin{aligned} \text{ซิงค์ไอออน } 0.0417 \times 10^{-3} \text{ g} \text{ มีซิงค์ไอออน } & \left( \frac{1 \text{ eq.} \times 0.0417 \times 10^{-3} \text{ g}}{32.7047} \right) \\ & = 1.2750 \times 10^{-6} \text{ eq.} \end{aligned}$$

ดังนั้น แคลเซียม-เบนทอไนต์ 0.2 g มีแคลเซียมไอออน  $1.2750 \times 10^{-6}$  eq.

$$\begin{aligned} \text{แคลเซียม-เบนโทไนด์ 100 g มีแคลเซียมไอออน} & \left( \frac{1.2750 \times 10^{-6} \text{ eq.} \times 100 \text{ g}}{0.2 \text{ g}} \right) \\ & = 0.0006375 \text{ eq.} \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น แคลเซียม-เบนโทไนด์ 100g มีซิงค์ไอออน 0.6375 meq.

3.2.2 การหาปริมาณซิงค์ไอออนในซิงค์-เบนโทไนด์ ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์บชัน สเปกโตรเมทรี ต้องเจือจางตัวอย่าง 100 เท่า โดยบีบตัวอย่าง 1 ml จากสารละลายตัวอย่าง 100 ml และปรับปริมาตร 100 ml จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์บชัน สเปกโตรเมทรี พบว่ามีซิงค์ไอออน 1.132 mg/l และวิธีการคำนวณหาปริมาณซิงค์ไอออนในซิงค์-เบนโทไนด์ คือ

$$\begin{aligned} \text{ในสารละลาย 1000 ml มีซิงค์ไอออน 1.132 mg} \\ \text{ในสารละลาย 100 ml มีซิงค์ไอออน} & \left( \frac{1.132 \text{ mg} \times 100 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} \right) \\ & = 0.1132 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{แสดงว่า สารละลายที่บีบ 1 ml มีซิงค์ไอออน 0.1132 mg} \\ \text{สารละลายเริ่มต้น 100 ml มีซิงค์ไอออน} & \left( \frac{0.1132 \text{ mg} \times 100 \text{ ml}}{1 \text{ ml}} \right) \\ & = 11.32 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\text{กำหนดให้ ซิงค์ไอออน 1 eq} = \frac{\text{น้ำหนักอะตอม}}{\text{ประจุ}} = \frac{65.4094}{2} = 32.7047 \text{ g}$$

$$\text{ซิงค์ไอออน 32.7047 g มีซิงค์ไอออน 1 eq.}$$

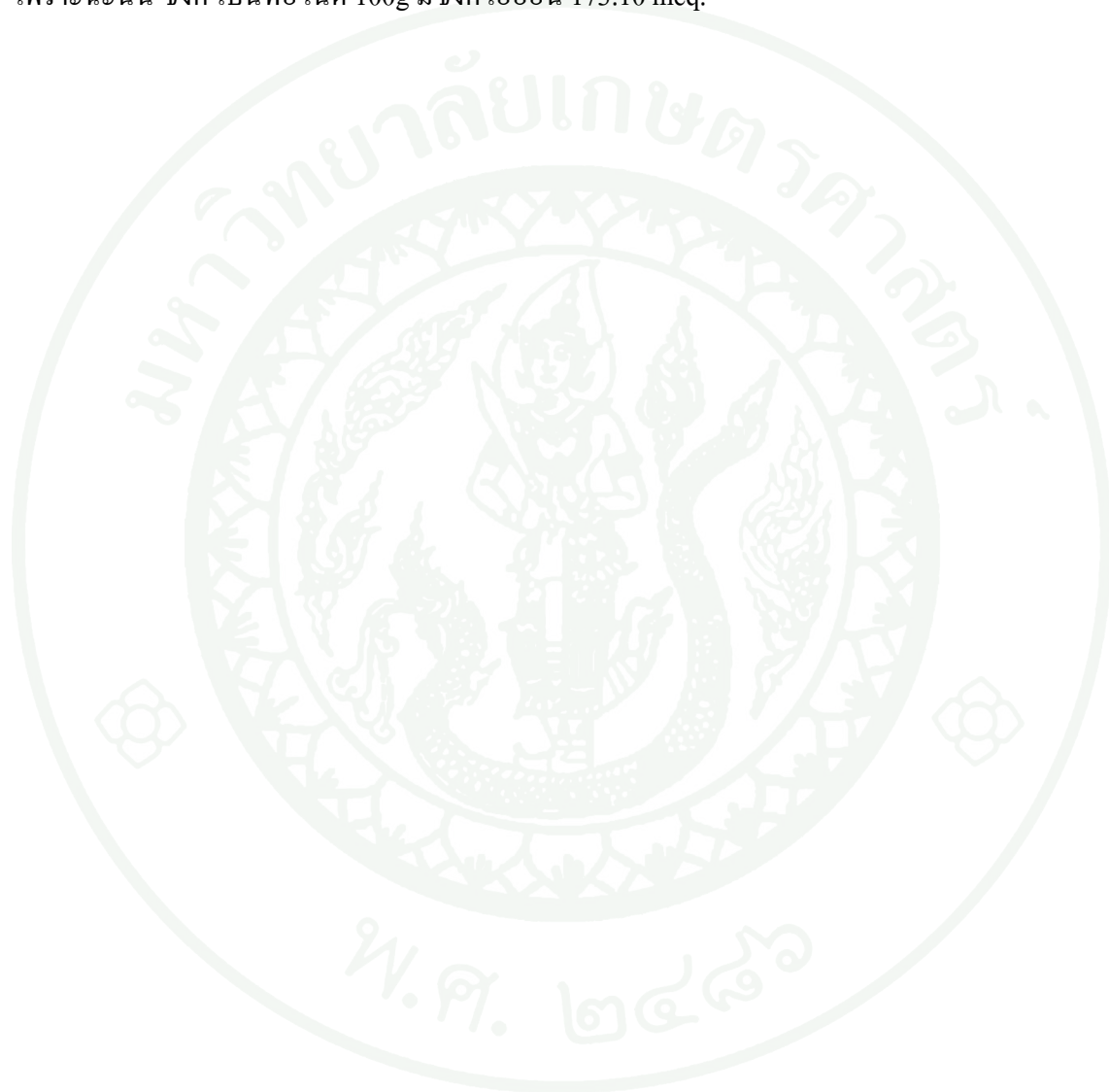
$$\begin{aligned} \text{ซิงค์ไอออน } 11.32 \times 10^{-3} \text{ g มีซิงค์ไอออน} & \left( \frac{1 \text{ eq} \times 11.32 \times 10^{-3} \text{ g}}{32.7047} \right) \\ & = 3.4613 \times 10^{-4} \text{ eq.} \end{aligned}$$

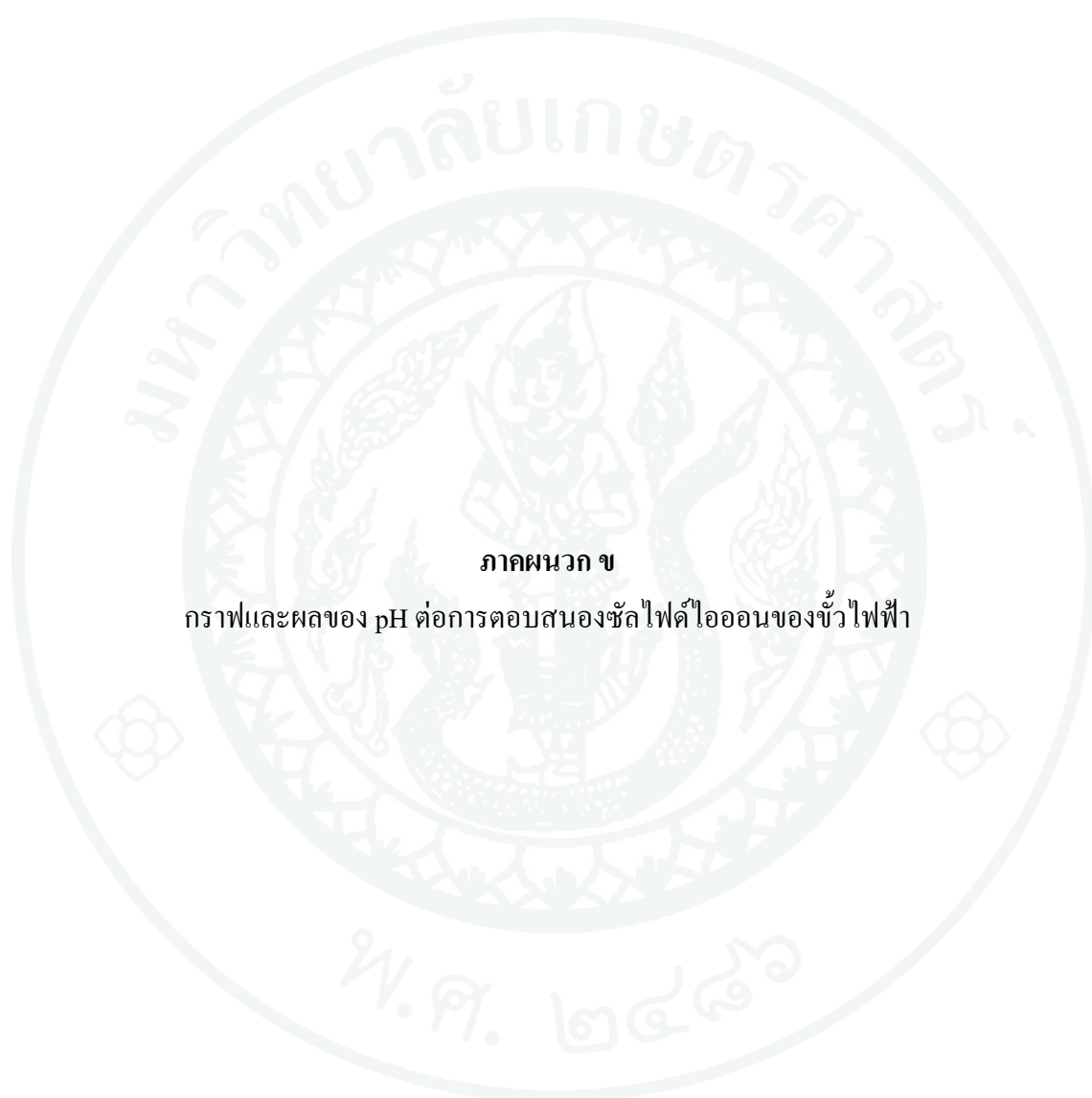
ดังนั้น ชิงค์-เบนทอไนต์ 0.2 g มีซิงค์ไอออน  $3.4613 \times 10^{-4}$  eq.

$$\text{ซิงค์-เบนทอไนต์ 100 g มีซิงค์ไอออน} \left( \frac{3.4613 \times 10^{-4} \text{ eq.} \times 100 \text{ g}}{0.2 \text{ g}} \right)$$

$$= 0.1731 \text{ eq.}$$

เพราะฉะนั้น ชิงค์-เบนทอไนต์ 100g มีซิงค์ไอออน 173.10 meq.





ภาคผนวก ข

กราฟและผลของ pH ต่อการตอบสนองเซลล์ไฟต์ไอออนของข้าวไฟฟ้า

### ผลของ pH ต่อการตอบสนองของซัลไฟด์ ไอออนของข้าวไฟฟ้า

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่ปรับ pH 4 6 8 และ 10 พบว่าความชันมีค่าใกล้เคียงกับ 29.5 ตามสมการของเนินสต์ และจากการทดลองวัด 4 ครั้ง ได้ผลการทดลอง ดังตารางผนวกที่ ข1

ตารางผนวกที่ ข1 ค่าความชันและ  $R^2$  เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ที่ pH 4 6 8 และ 10

pH	วัดครั้งที่	ความชัน	$R^2$
4	1	29.756	0.9946
	2	29.634	0.9929
	3	28.204	0.9894
	4	28.317	0.9904
	ค่าเฉลี่ย	28.978	0.9918
6	1	29.401	0.994
	2	29.573	0.9866
	3	29.103	0.9925
	4	29.567	0.9965
	ค่าเฉลี่ย	29.411	0.9924
8	1	29.145	0.9941
	2	32.977	0.9942
	3	28.069	0.9917
	4	28.779	0.998
	ค่าเฉลี่ย	29.7425	0.9945
10	1	29.647	0.9932
	2	28.386	0.9907
	3	29.052	0.9914
	4	28.088	0.9931
	ค่าเฉลี่ย	28.793	0.9921



ภาคผนวก ก

กราฟและผลการทดลอง เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าทดสอบการทำซ้ำ

## ผลการทดสอบการทำซ้ำของขั้วไฟฟ้า

ทดสอบเตรียมขั้วไฟฟ้า 10 ขั้ว แต่ละขั้ววัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ ขั้วละ 3 ขั้ว พบว่าได้กราฟเส้นตรงและความชันเป็นไปตามสมการเนินสต์ ได้ผลดังตารางผนวกที่ ค1

ตารางผนวกที่ ค1 ค่าความชันและ  $R^2$  เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ ของขั้วไฟฟ้าหมายเลข 1-10

หมายเลขของขั้วไฟฟ้า	วัดครั้งที่	ความชัน	$R^2$
1	1	29.433	0.9881
	2	28.649	0.9808
	3	29.871	0.9837
	ค่าเฉลี่ย	29.32	0.984
2	1	28.737	0.9908
	2	27.164	0.9804
	3	30.091	0.9911
	ค่าเฉลี่ย	28.664	0.9874
3	1	28.518	0.9871
	2	28.737	0.9908
	3	29.866	0.9933
	ค่าเฉลี่ย	29.04	0.990
4	1	29.11	0.9899
	2	28.251	0.9945
	3	29.092	0.9882
	ค่าเฉลี่ย	28.82	0.991
5	1	27.588	0.9869
	2	30.455	0.9942
	3	30.338	0.9919
	ค่าเฉลี่ย	29.46	0.991

ตารางผนวกที่ ค1 (ต่อ)

หมายเลขของขั้วไฟฟ้า	วัดครั้งที่	ความชื้น	R <sup>2</sup>
6	1	31.372	0.9802
	2	30.811	0.9735
	3	32.634	0.9766
	ค่าเฉลี่ย	31.37	0.980
7	1	29.696	0.9979
	2	26.692	0.9947
	3	29.282	0.985
	ค่าเฉลี่ย	28.56	0.993
8	1	31.995	0.9943
	2	29.56	0.9943
	3	31.892	0.9866
	ค่าเฉลี่ย	31.15	0.992
9	1	29.492	0.9873
	2	28.486	0.9851
	3	30.643	0.982
	ค่าเฉลี่ย	29.54	0.985
10	1	29.579	0.981
	2	28.945	0.9924
	3	27.015	0.9981
	ค่าเฉลี่ย	29.58	0.981



### ผลการทดสอบความเที่ยงของขั้วไฟฟ้า

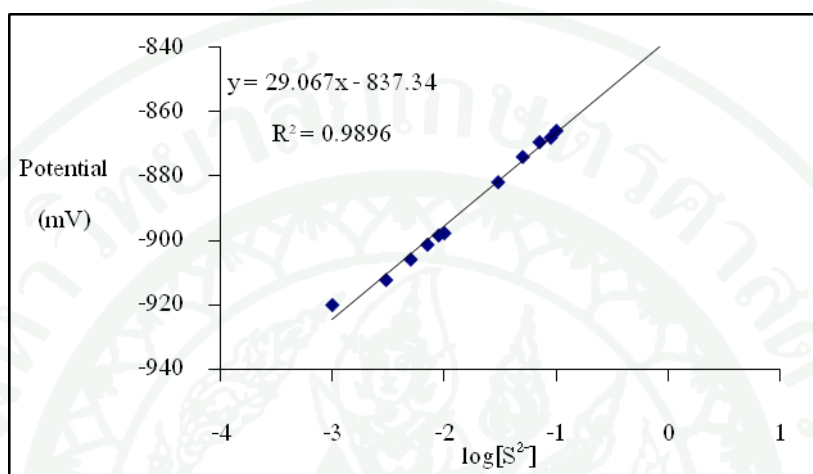
เมื่อนำขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว วัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ขั้วละ 5 ครั้ง จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับ  $\log[S^{2-}]$  พบว่าได้กราฟเส้นตรง และความชันในแต่ละครั้งมีค่าใกล้เคียงกับสมการเนินสต์ คือ 29.5 ค่าความชันและ  $R^2$  ดังตารางผนวกที่ ง1

ตารางผนวกที่ ง1 ค่าความชันและ  $R^2$  ของขั้วไฟฟ้า 3 ขั้วเมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ขั้วละ 5 ขั้ว

หมายเลขของขั้วไฟฟ้า	วัดครั้งที่	ความชัน	$R^2$
1	1	29.655	0.9934
	2	29.103	0.9917
	3	29.191	0.9814
	4	29.556	0.9874
	5	29.493	0.9822
	ค่าเฉลี่ย	29.40	0.987
2	1	29.153	0.9870
	2	29.098	0.9871
	3	29.659	0.9886
	4	29.740	0.9913
	5	30.471	0.9939
	ค่าเฉลี่ย	29.62	0.990
3	1	29.235	0.9872
	2	30.090	0.9932
	3	28.528	0.9849
	4	29.549	0.9963
	5	29.406	0.9952
	ค่าเฉลี่ย	29.36	0.991

## การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การกลับคืน

การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การกลับคืนของการทดลองนี้ ทำโดยวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ เพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน ดังภาพผนวกที่ จ1



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

เตรียมสารละลายตัวอย่างปริมาณ 20 มิลลิลิตร นำไปวัดค่าศักย์ไฟฟ้าและเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้กับกราฟมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ในสารละลายตัวอย่าง ( $C_u$ ) จากนั้นนำสารละลายดังกล่าวเติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ความเข้มข้น ( $C_s$ )  $7 \times 10^{-2}$  M ปริมาตร 5 มิลลิลิตร นำสารละลายผสมที่ได้ไปวัดค่าศักย์ไฟฟ้าและเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าดังกล่าวกับกราฟมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ในสารละลายตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน ( $C_{sp}$ ) และเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ที่เติมจาก  $7 \times 10^{-2}$  M เป็น  $9 \times 10^{-2}$  และ  $1 \times 10^{-1}$  M ค่าศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นที่ได้จากการเทียบกราฟมาตรฐานแสดงในตารางผนวกที่

จ1 จ2 และจ3

ตารางผนวกที่ จ1 ค่าศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นของสารละลายเมื่อเติมสารมาตรฐาน โซเดียมซัลไฟด์  
ความเข้มข้น  $7 \times 10^{-2}$  M

สารละลาย	ค่าศักย์ไฟฟ้า (mV)	ความเข้มข้น (M)
สารละลายตัวอย่าง	-880.6	0.032
สารละลายตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน โซเดียมซัลไฟด์ $7 \times 10^{-2}$ M	-876.1	0.046

นำความเข้มข้นที่ได้แทนค่าในสมการหาค่าร้อยละการกลับคืน ได้ดังนี้

$$\% \text{ recovery} = \left( \frac{0.046 - 0.032}{\frac{0.07 \times 5}{5 + 20}} \right) \times 100$$

$$\% \text{ recovery} = 99.38$$

เพราะฉะนั้นที่ความเข้มข้น  $7 \times 10^{-2}$  M สามารถคำนวณเปอร์เซ็นต์การกลับคืนได้เท่ากับ 99.38

ตารางผนวกที่ จ2 ค่าศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นของสารละลายเมื่อเติมสารมาตรฐาน โซเดียมซัลไฟด์  
ความเข้มข้น  $9 \times 10^{-2}$  M

สารละลาย	ค่าศักย์ไฟฟ้า (mV)	ความเข้มข้น (M)
สารละลายตัวอย่าง	-879.1	0.037
สารละลายตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน โซเดียมซัลไฟด์ $9 \times 10^{-2}$ M	-874.2	0.054

นำความเข้มข้นที่ได้แทนค่าในสมการหาร้อยละการกลับคืน ได้ดังนี้

$$\% \text{ recovery} = \left( \frac{0.054 - 0.037}{\frac{0.09 \times 5}{5 + 20}} \right) \times 100$$

$$\% \text{ recovery} = 96.40$$

เพราะฉะนั้นที่ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-4}$  M สามารถคำนวณเปอร์เซ็นต์การกลับคืนได้เท่ากับ 96.40

ตารางผนวกที่ 3 ค่าศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นของสารละลายเมื่อเติมสารมาตรฐาน โซเดียมซัลไฟด์  
ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-1}$  M

สารละลาย	ค่าศักย์ไฟฟ้า (mV)	ความเข้มข้น (M)
สารละลายตัวอย่าง	-881.6	0.030
สารละลายตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน โซเดียมซัลไฟด์ $1 \times 10^{-1}$ M	-875.0	0.050

นำความเข้มข้นที่ได้แทนค่าในสมการหาร้อยละการกลับคืน ได้ดังนี้

$$\% \text{ recovery} = \left( \frac{0.050 - 0.030}{\frac{0.1 \times 5}{5 + 20}} \right) \times 100$$

$$\% \text{ recovery} = 103.06$$

เพราะฉะนั้นที่ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-4}$  M สามารถคำนวณเปอร์เซ็นต์การกลับคืนได้เท่ากับ 103.06



**ภาคผนวก จ**

กราฟและผลการทดลองของการทดสอบหาเปอร์เซ็นต์การกลับคืน



ภาคผนวก ฉ  
ผลการศึกษาคำตอบสนองต่อไอออนอื่นๆ

### ผลการศึกษาการตอบสนองต่อไอออนอื่นๆ

ผลการศึกษาการตอบสนองต่อไอออนอื่นๆ เมื่อใช้ 0.1 M สารละลายของไอออนที่ต้องการจะวัดและโซเดียมซัลไฟด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ภายใน ได้ผลทดลองดังตารางผนวกที่ ฉ1

ตารางผนวกที่ ฉ1 ค่าความชันและ  $R^2$  เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าในสารละลายของไอออนต่างๆ

ไอออน	วัดครั้งที่	อิเล็กโทรไลต์ภายใน			
		ไอออนชนิดเดียวกับสารละลายที่วัด		โซเดียมซัลไฟด์	
		ความชัน	$R^2$	ความชัน	$R^2$
$S^{2-}$	1	29.82	0.99	29.82	0.99
	2	30.02	0.983	30.02	0.983
	3	29.44	0.993	29.44	0.993
	ค่าเฉลี่ย	29.76	0.989	29.76	0.989
$SO_4^{2-}$	1	33.36	0.992	39.565	0.9952
	2	33.46	0.992	38.542	0.9951
	3	30.92	0.992	37.908	0.9938
	ค่าเฉลี่ย	32.58	0.992	38.03	0.993
$Cl^-$	1	42.430	0.9900	36.443	0.9983
	2	40.100	0.9910	35.637	0.998
	3	41.446	0.9919	36.981	0.9988
	ค่าเฉลี่ย	41.33	0.991	36.35	0.998
$NO_3^-$	1	36.616	0.9949	48.065	0.9983
	2	34.132	0.9957	47.688	0.997
	3	37.812	0.9921	47.914	0.9955
	ค่าเฉลี่ย	36.19	0.994	48.10	0.997
$I^-$	1	20.61	0.992	50.202	0.9969
	2	23.80	0.990	49.726	0.9965
	3	23.98	0.992	49.708	0.9973
	ค่าเฉลี่ย	22.80	0.991	49.88	0.997

ตารางผนวกที่ ๑1 (ต่อ)

ไอออน	วัดครั้งที่	อิเล็กทรอนิกส์ภายใน			
		ไอออนชนิดเดียวกับสารละลายที่วัด		โซเดียมซัลไฟด์	
		ความชื้น	R <sup>2</sup>	ความชื้น	R <sup>2</sup>
F <sup>-</sup>	1	37.308	0.9963	47.040	0.9972
	2	37.978	0.9921	46.785	0.9986
	3	36.091	0.9932	45.460	0.9964
	ค่าเฉลี่ย	37.13	0.994	46.43	0.997
Zn <sup>2+</sup>	1	13.713	0.9964	17.219	0.9922
	2	12.719	0.9904	16.827	0.9938
	3	12.983	0.9966	16.053	0.9953
	ค่าเฉลี่ย	13.14	0.994	16.70	0.994
Mn <sup>2+</sup>	1	15.43	0.992	16.223	0.9853
	2	14.42	0.994	16.567	0.9857
	3	15.57	0.995	17.454	0.9871
	ค่าเฉลี่ย	15.14	0.994	16.75	0.986
Cu <sup>2+</sup>	1	7.795	0.922	42.231	0.9844
	2	10.82	0.976	40.157	0.9757
	3	10.08	0.982	41.294	0.9675
	ค่าเฉลี่ย	9.57	0.960	41.23	0.976
Co <sup>2+</sup>	1	19.37	0.991	21.200	0.9875
	2	19.48	0.992	21.416	0.9879
	3	19.50	0.998	19.274	0.9838
	ค่าเฉลี่ย	19.45	0.9934	20.63	0.986
Ni <sup>2+</sup>	1	12.55	0.993	24.177	0.9904
	2	15.94	0.996	21.889	0.9692
	3	10.08	0.994	19.786	0.9905
	ค่าเฉลี่ย	12.86	0.994	21.95	0.983

ตารางผนวกที่ ๑1 (ต่อ)

ไอออน	วัดครั้งที่	อิเล็กทรอนิกส์ภายใน			
		ไอออนชนิดเดียวกับสารละลายที่วัด		โซเดียมซัลไฟด์	
		ความชื้น	R <sup>2</sup>	ความชื้น	R <sup>2</sup>
Hg <sup>2+</sup>	1	32.91	0.992	30.448	0.9631
	2	30.89	0.99	37.904	0.9801
	3	34.48	0.993	34.872	0.9476
	ค่าเฉลี่ย	32.76	0.992	34.41	0.964
Ag <sup>+</sup>	1	38.45	0.993	41.430	0.9895
	2	34.48	0.991	40.361	0.9896
	3	34.06	0.991	39.500	0.9883
	ค่าเฉลี่ย	35.66	0.991	40.43	0.989



## ผลการทดสอบความเสถียรของขั้วไฟฟ้า

การพิจารณาถึงความเสถียรของขั้วไฟฟ้าว่ามีความทนทานต่อการใช้งานได้นานเพียงใด เราได้จากค่าความชันที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเวลาผ่านไป 1 ปี ของขั้วไฟฟ้า 1 ขั้ว โดยทดลองวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟต์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ 3 ครั้ง ค่าความชันและ  $R^2$  แสดงดังตารางผนวกที่ ข1

ตารางผนวกที่ ข1 ค่าความชันและ  $R^2$  ที่เปลี่ยนแปลงไป จากการใช้ขั้วไฟฟ้าขั้วหนึ่งวัดเซลล์ไฟต์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ เมื่อเวลาผ่านไป 1 ปี

วัดครั้งที่	หลังจากประกอบขั้ว		หลังจากผ่านไป 1 ปี	
	ความชัน	$R^2$	ความชัน	$R^2$
1	30.548	0.9966	31.473	0.9928
2	29.664	0.9926	30.657	0.9881
3	28.868	0.9966	30.364	0.9961
ค่าเฉลี่ย	29.693	0.995	30.831	0.992
ความเสถียรลดลง	3.86%			

## การคำนวณความเสถียรที่ลดลงของขั้วไฟฟ้า

เมื่อความชันเป็นตัวบ่งบอกถึงความเสถียรของขั้วไฟฟ้า ดังนั้นเมื่อเวลาผ่านไป 1 ปี ความเสถียรลดลงของขั้วไฟฟ้าจะลดลง มีค่าเท่ากับ

$$= \frac{\text{ความชันเฉลี่ยหลังจากผ่านไป 1 ปี} - \text{ความชันเฉลี่ยหลังจากประกอบขั้ว}}{29.5} \times 100$$

$$= \frac{30.831 - 29.693}{29.5} \times 100$$

$$= 3.86\%$$



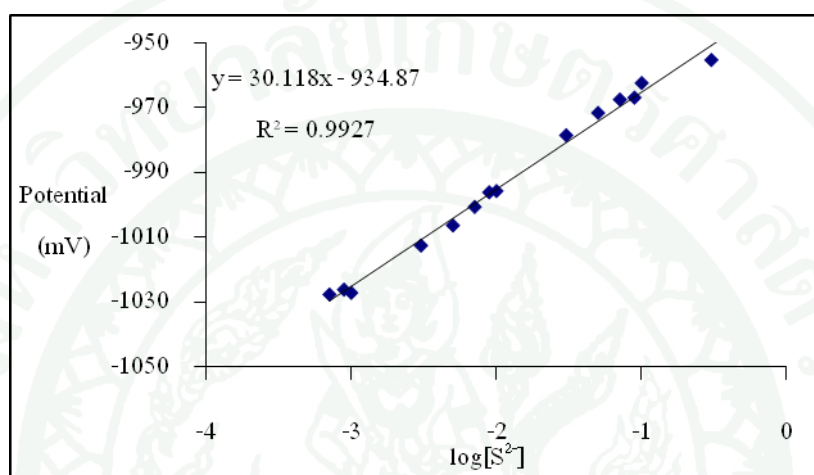
**ภาคผนวก ช**

กราฟและผลการทดลอง เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ  
ด้วยวิธีวัดโดยตรงจากสร้างกราฟมาตรฐานและวิธีเติมสารมาตรฐาน

## ผลการทดลองใช้ขั้วไฟฟ้าวัดปริมาณซัลไฟด์ไอออนในน้ำ

### 1. ผลการวัดโดยตรงจากกราฟมาตรฐาน

1.1 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ เพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน วัดครั้งที่ 1 แสดงดังภาพผนวกที่ ซ1



ภาพผนวกที่ ซ1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ  $\log [S^{2-}]$  เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ วัดครั้งที่ 1

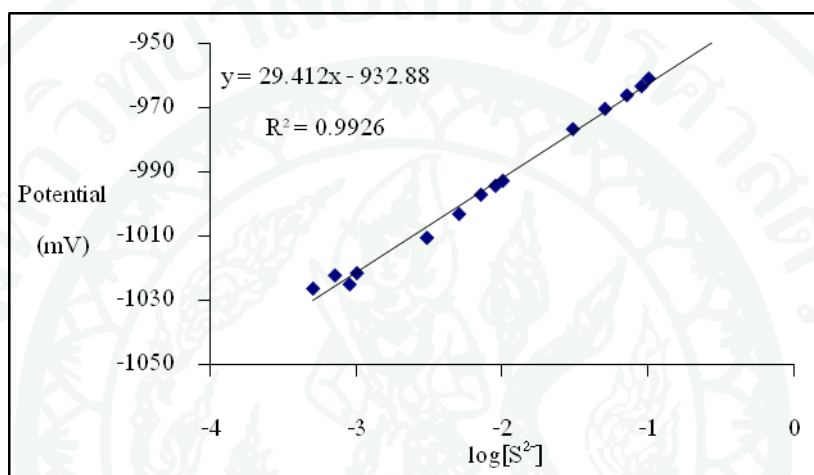
วัดศักย์ไฟฟ้าของตัวอย่างน้ำเทียบกับกราฟมาตรฐาน เพื่อหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ แสดงดังตารางผนวกที่ ซ1

ตารางผนวกที่ ซ1 ค่าศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดตัวอย่างน้ำ เทียบกับกราฟมาตรฐาน วัดครั้งที่ 1

ตัวอย่างน้ำ	ค่าศักย์ไฟฟ้า	ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออน (M)
1	-971.2	0.062193
2	-972.5	0.056309
3	-974.0	0.050208
ค่าเฉลี่ย	-972.6	0.056237

จากกราฟมาตรฐาน พบว่าความชันมีค่าเท่ากับ 30.118 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของตัวอย่างน้ำ 3 ครั้ง โดยเทียบกับกราฟมาตรฐานแล้วหาค่าเฉลี่ย พบว่าความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ มีค่าเท่ากับ  $5.62 \times 10^{-2} \text{ M}$

1.2 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ เพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน วัดครั้งที่ 2 แสดงดังภาพผนวกที่ ซ2



ภาพผนวกที่ ซ2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ  $\log [S^{2-}]$  เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ วัดครั้งที่ 2

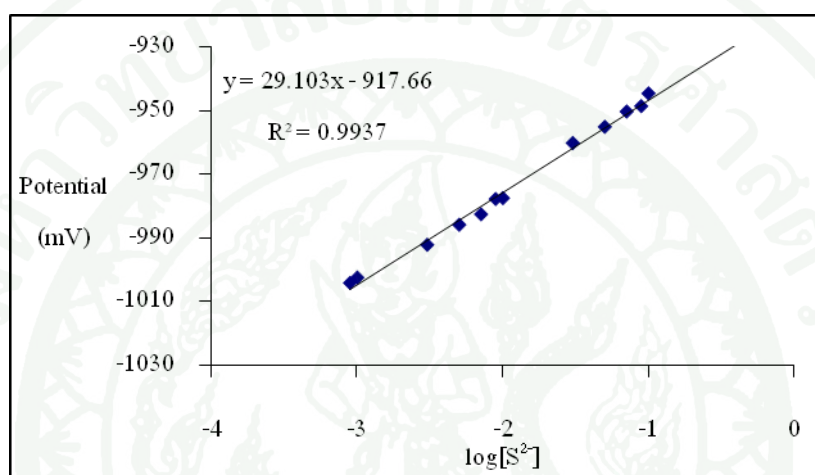
วัดศักย์ไฟฟ้าของตัวอย่างน้ำเทียบกับกราฟมาตรฐาน เพื่อหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ แสดงดังตารางผนวกที่ ซ2

ตารางผนวกที่ ซ2 ค่าศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดตัวอย่างน้ำ เทียบกับกราฟมาตรฐาน วัดครั้งที่ 2

ตัวอย่างน้ำ	ค่าศักย์ไฟฟ้า	ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออน (M)
1	-968.5	0.061508
2	-970.7	0.051776
3	-971.6	0.048254
ค่าเฉลี่ย	-970.3	0.053846

จากกราฟมาตรฐาน พบว่าความชันมีค่าเท่ากับ 29.412 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของตัวอย่างน้ำ 3 ครั้ง โดยเทียบกับกราฟมาตรฐานแล้วหาค่าเฉลี่ย พบว่าความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ มีค่าเท่ากับ  $5.38 \times 10^{-2} \text{ M}$

1.3 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ เพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน วัดครั้งที่ 3 แสดงดังภาพผนวกที่ 3



ภาพผนวกที่ 33 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ  $\log [S^{2-}]$  เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ วัดครั้งที่ 3

วัดศักย์ไฟฟ้าของตัวอย่างน้ำเทียบกับกราฟมาตรฐาน เพื่อหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ แสดงดังตารางผนวกที่ 33

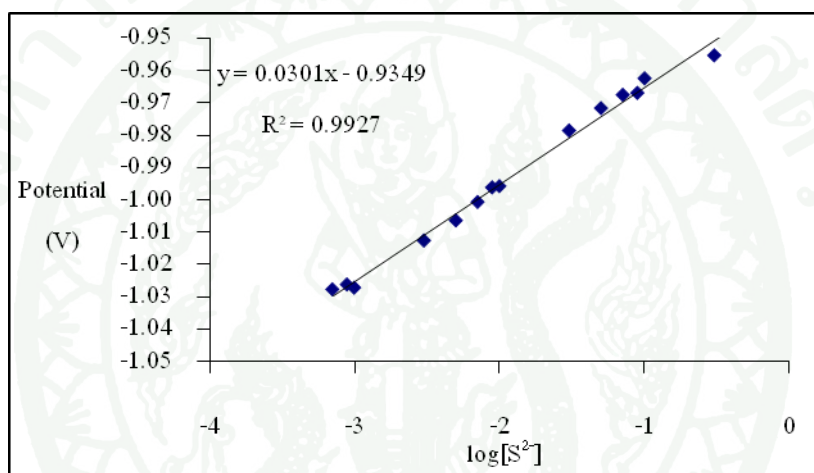
ตารางผนวกที่ 33 ค่าศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดตัวอย่างน้ำเทียบกับกราฟมาตรฐาน วัดครั้งที่ 3

ตัวอย่างน้ำ	ค่าศักย์ไฟฟ้า	ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออน (M)
1	-956.1	0.047772
2	-956.6	0.045919
3	-958.3	0.040140
ค่าเฉลี่ย	-957.0	0.044610

จากกราฟมาตรฐาน พบว่าความชันมีค่าเท่ากับ 29.103 เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของตัวอย่างน้ำ 3 ครั้ง โดยเทียบกับกราฟมาตรฐานแล้วหาค่าเฉลี่ย พบว่าความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ มีค่าเท่ากับ  $4.46 \times 10^{-2} \text{ M}$

## 2. ผลการวัดโดยวิธีเติมสารมาตรฐาน

2.1 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ เพื่อสร้างกราฟมาตรฐานและหาความชัน วัดครั้งที่ 1 แสดงดังภาพผนวกที่ ซ4



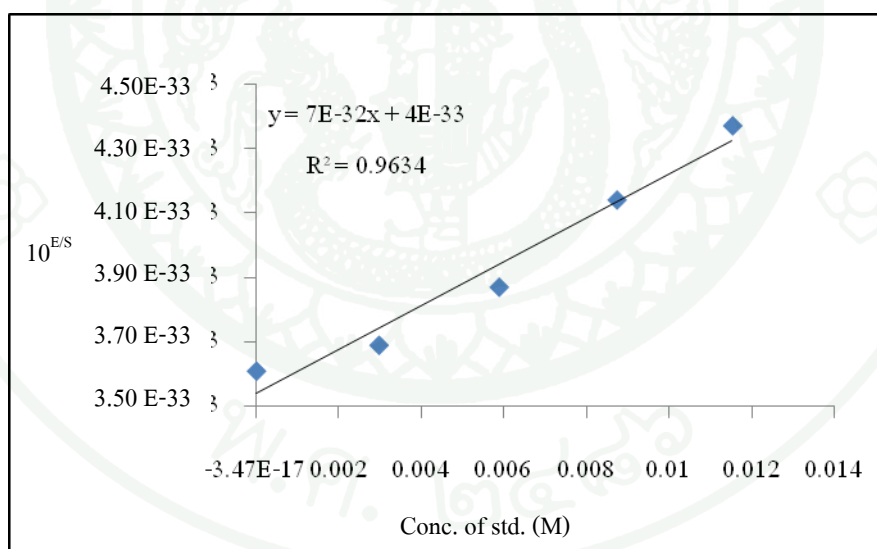
ภาพผนวกที่ ซ4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ  $\log [S^{2-}]$  เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ วัดครั้งที่ 1

จากกราฟมาตรฐานศักย์ไฟฟ้ามีหน่วยเป็นโวลต์ ความชันมีค่าเท่ากับ 0.0301 เมื่อเติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.3 M ที่ปริมาตรต่างกันลงในตัวอย่างน้ำ หลังจากนั้นวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายผสมดังกล่าว และคำนวณหาค่า  $10^{\frac{E_{\text{cell}}}{S}}$  แสดงดังตารางผนวกที่ ซ4

ตารางผนวกที่ ๔4 ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่า  $10^{\frac{E_{\text{cell}}}{S}}$  ของตัวอย่างน้ำ เมื่อเติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.3 M วัดครั้งที่ 1

เติม Na <sub>2</sub> S 0.3 M (ml)	ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่เติม (M)	E <sub>cell</sub>	$10^{\frac{E_{\text{cell}}}{S}}$
0	0	-0.9771	$3.61 \times 10^{-33}$
0.2	0.002970297	-0.9768	$3.69 \times 10^{-33}$
0.4	0.005882353	-0.9762	$3.87 \times 10^{-33}$
0.6	0.008737864	-0.9753	$4.14 \times 10^{-33}$
0.8	0.011538462	-0.9746	$4.37 \times 10^{-33}$

พล็อตกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่เติมกับ  $10^{\frac{E_{\text{cell}}}{S}}$  เพื่อหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ ดังภาพผนวกที่ ๕5



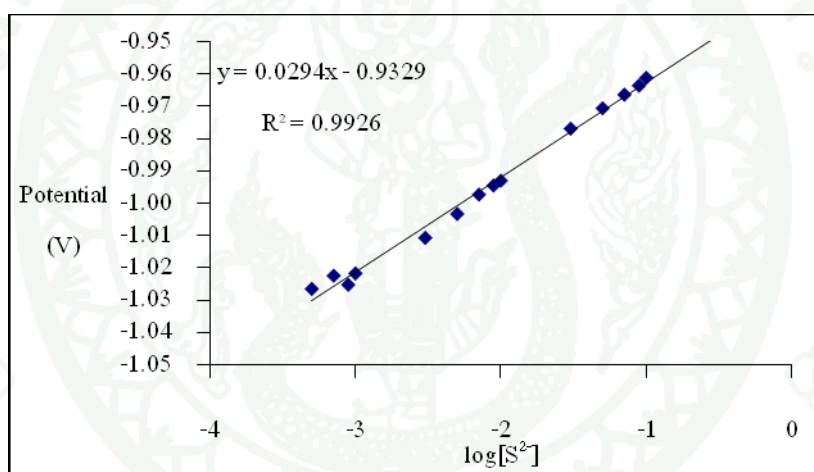
ภาพผนวกที่ ๕5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติมลงในตัวอย่างน้ำกับ  $10^{\frac{E_{\text{cell}}}{S}}$  วัดครั้งที่ 1

จากสมการเส้นตรง  $y = 7E-32x + 4E-33$  หรือ  $y = (7 \times 10^{-32})x + (4 \times 10^{-33})$  เมื่อแทน  $y = 0$  สามารถคำนวณหาค่า  $x$  ได้ คือ

$$x = \frac{4 \times 10^{-33}}{7 \times 10^{-32}}$$

เพราะฉะนั้นปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ เมื่อวัดด้วยวิธีเดิมสารมาตรฐานจะมีค่าเท่ากับ  $5.71 \times 10^{-2} \text{ M}$

2.2 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ เพื่อสร้างกราฟมาตรฐานและหาความเข้มข้น วัดครั้งที่ 2 แสดงดังภาพผนวกที่ ๖6



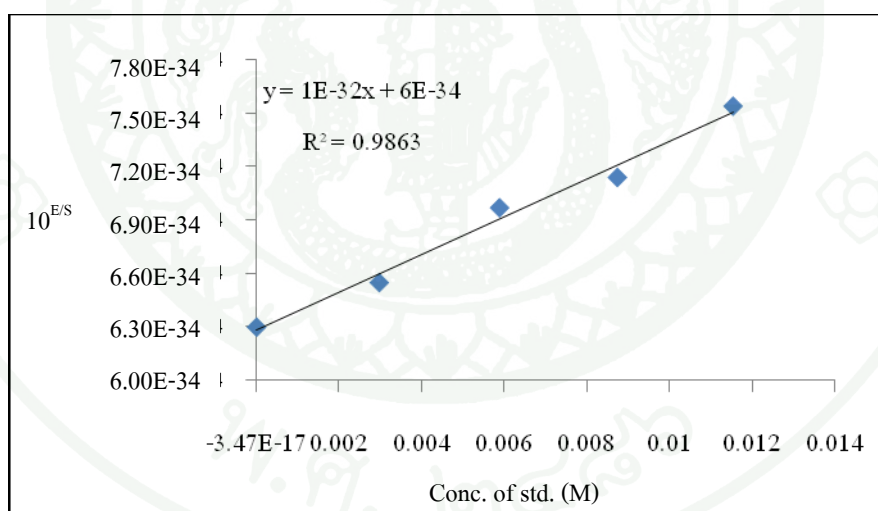
ภาพผนวกที่ ๖6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ  $\log[S^{2-}]$  เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ วัดครั้งที่ 2

จากกราฟมาตรฐานศักย์ไฟฟ้ามีหน่วยเป็นโวลต์ ความเข้มข้นมีค่าเท่ากับ 0.0294 เมื่อเติมสารละลายมาตรฐาน โซเดียมซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.3 M ที่ปริมาตรต่างกันลงในตัวอย่างน้ำ หลังจากนั้นวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายผสมดังกล่าว และคำนวณหาค่า  $10^{\frac{E_{\text{cell}}}{S}}$  แสดงดังตารางผนวกที่ ๖5

ตารางผนวกที่ ๕5 ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่า  $10^{\frac{E_{cell}}{S}}$  ของตัวอย่างน้ำ เมื่อเติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.3 M วัดครั้งที่ 2

เติม Na <sub>2</sub> S 0.3 M (ml)	ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่เติม (M)	E <sub>cell</sub>	$10^{\frac{E_{cell}}{S}}$
0	0	-0.9765	$6.30 \times 10^{-34}$
0.2	0.002970297	-0.9760	$6.55 \times 10^{-34}$
0.4	0.005882353	-0.9752	$6.97 \times 10^{-34}$
0.6	0.008737864	-0.9749	$7.14 \times 10^{-34}$
0.8	0.011538462	-0.9742	$7.54 \times 10^{-34}$

พล็อตกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่เติมกับ  $10^{\frac{E_{cell}}{S}}$  เพื่อหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ ดังภาพผนวกที่ ๕7



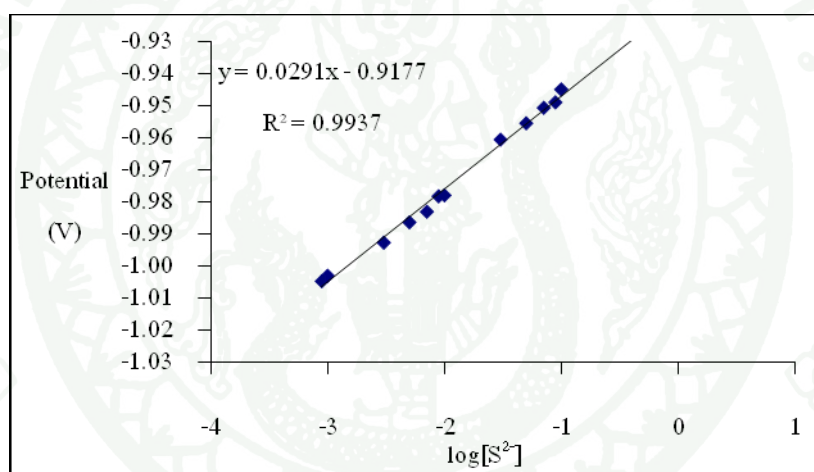
ภาพผนวกที่ ๕7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติมลงในตัวอย่างน้ำกับ  $10^{\frac{E_{cell}}{S}}$  วัดครั้งที่ 2

จากสมการเส้นตรง  $y = 1E-32x + 6E-34$  หรือ  $y = (1 \times 10^{-32})x + (6 \times 10^{-34})$  เมื่อแทน  $y = 0$  สามารถคำนวณหาค่า  $x$  ได้ คือ

$$x = \frac{6 \times 10^{-34}}{1 \times 10^{-32}}$$

เพราะฉะนั้นปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ เมื่อวัดด้วยวิธีเดิมสารมาตรฐานจะมีค่าเท่ากับ  $6.00 \times 10^{-2} \text{ M}$

2.3 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ เพื่อสร้างกราฟมาตรฐานและหาความเข้มข้น วัดครั้งที่ 3 แสดงดังภาพผนวกที่ ๗8



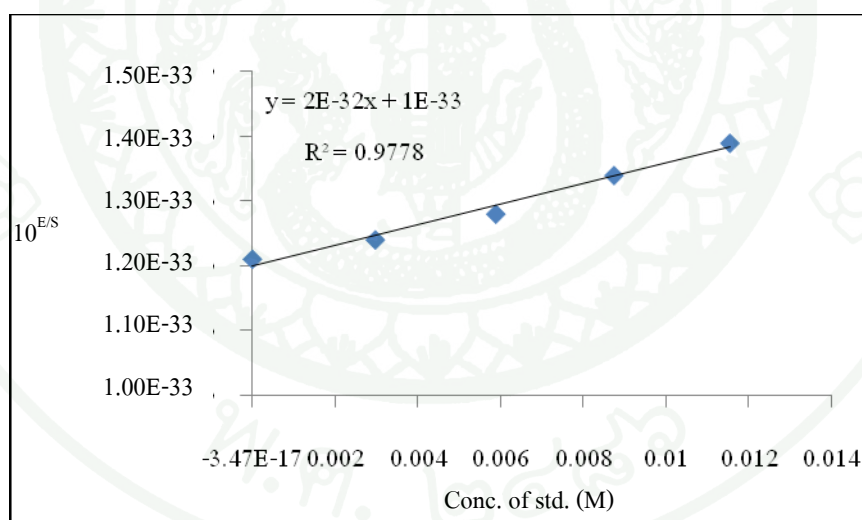
ภาพผนวกที่ ๗8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ  $\log [S^{2-}]$  เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ วัดครั้งที่ 3

จากกราฟมาตรฐานศักย์ไฟฟ้ามีหน่วยเป็นโวลต์ ความเข้มข้นมีค่าเท่ากับ 0.0301 เมื่อเติมสารละลายมาตรฐาน โซเดียมซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.3 M ที่ปริมาตรต่างกันลงในตัวอย่างน้ำ หลังจากนั้นวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายผสมดังกล่าว และคำนวณหาค่า  $10^{\frac{E_{\text{cell}}}{S}}$  แสดงดังตารางผนวกที่ ๗6

ตารางผนวกที่ ๗6 ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่า  $10^{\frac{E_{cell}}{S}}$  ของตัวอย่างน้ำ เมื่อเติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.3 M วัดครั้งที่ 3

เติม Na <sub>2</sub> S 0.3 M (ml)	ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่เติม (M)	E <sub>cell</sub>	$10^{\frac{E_{cell}}{S}}$
0	0	-0.9580	$1.21 \times 10^{-33}$
0.2	0.002970297	-0.9577	$1.24 \times 10^{-33}$
0.4	0.005882353	-0.9573	$1.28 \times 10^{-33}$
0.6	0.008737864	-0.9567	$1.34 \times 10^{-33}$
0.8	0.011538462	-0.9562	$1.39 \times 10^{-33}$

พล็อตกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่เติมกับ  $10^{\frac{E_{cell}}{S}}$  เพื่อหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ ดังภาพผนวกที่ ๗9

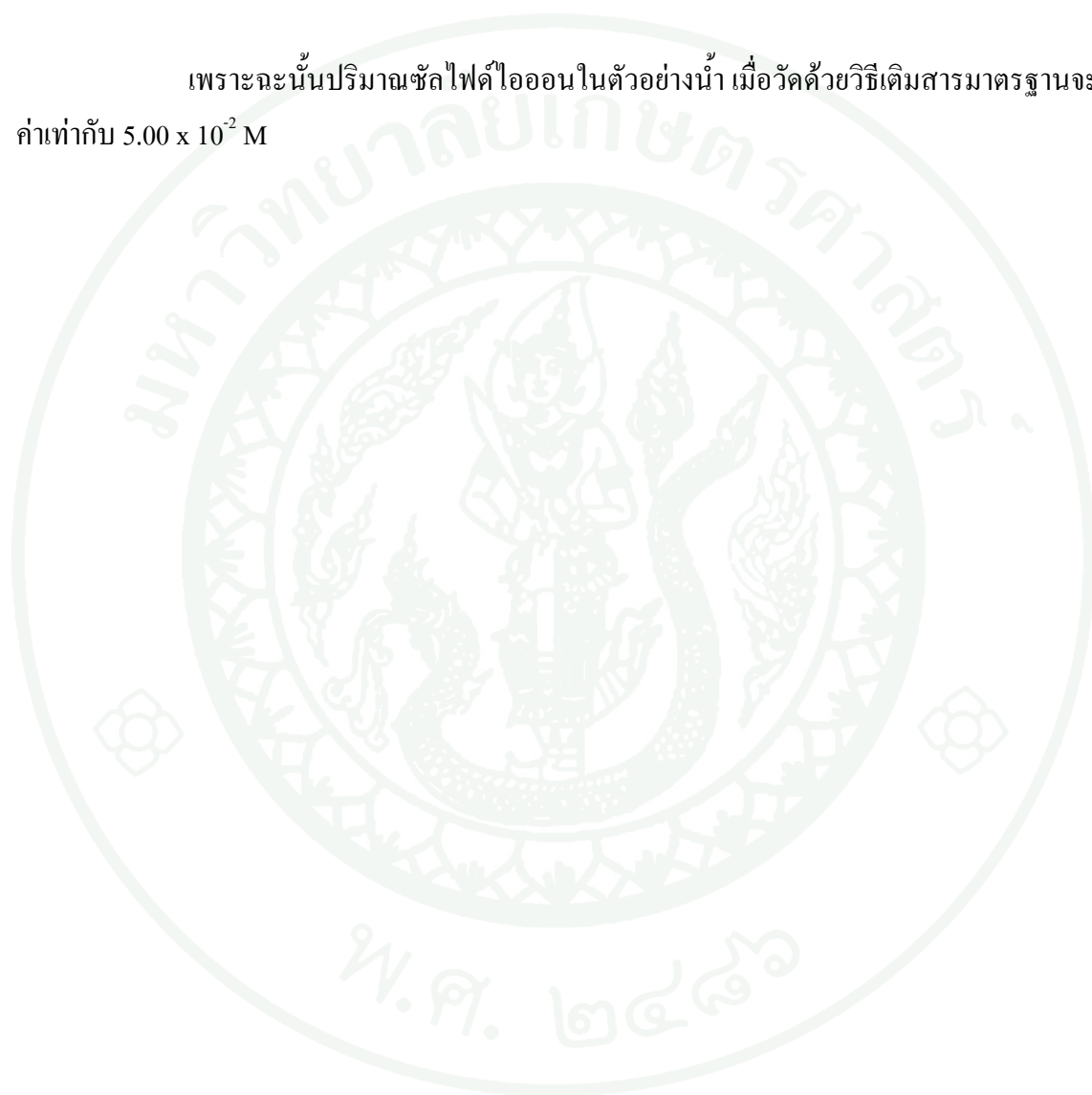


ภาพผนวกที่ ๗9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติมลงในตัวอย่างน้ำกับ  $10^{\frac{E_{cell}}{S}}$  วัดครั้งที่ 3

จากสมการเส้นตรง  $y = 2E-32x + 1E-33$  หรือ  $y = (2 \times 10^{-32})x + (1 \times 10^{-33})$  เมื่อแทน  $y = 0$  สามารถคำนวณหาค่า  $x$  ได้ คือ

$$x = \frac{1 \times 10^{-33}}{2 \times 10^{-32}}$$

เพราะฉะนั้นปริมาณซัลไฟด์ไอออนในตัวอย่างน้ำ เมื่อวัดด้วยวิธีเดิมสารมาตรฐานจะมีค่าเท่ากับ  $5.00 \times 10^{-2} \text{ M}$



## ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ-นามสกุล	นางสาวศิริพร อุดขาว
วัน เดือน ปี ที่เกิด	วันที่ 5 ธันวาคม 2530
สถานที่เกิด	อ. เมือง จ. มหาสารคาม
ประวัติการศึกษา	วท.บ. เคมี มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
ตำแหน่งหน้าที่การงานปัจจุบัน	นิติระดับปริญญาโท
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ได้รับทุนวิจัยจากศูนย์นาโนเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์