

บทที่ 4

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

แนพทาชารินมีคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าเนื่องจากภายในโมเลกุลของแนพทาชารินมีส่วนที่เป็น quinone และ hydroxy quinone ซึ่งเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ขั้วไฟฟ้าได้ดีและหมู่ทั้งสองของโมเลกุลนี้สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับทองแดง(II) ได้ มีอัตราส่วนโดยโมลของทองแดง(II) : แนพทาชารินเป็น 2 : 3 [26] ดังนั้นหลังจากเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างแนพทาชารินกับทองแดง(II) แล้วทำให้สัญญาณไฟฟ้า (ศักย์ไฟฟ้าหรือกระแสไฟฟ้า) ที่เปลี่ยนแปลงไป ในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการใช้แนพทาชารินเป็นรีเอเจนต์เพื่อวิเคราะห์ปริมาณทองแดง(II) โดยผสมแนพทาชาริน เป็น modifier ใน Carbon Paste Electrode และใช้เทคนิค FIA-Potentiometric detection

4.1 การวิเคราะห์ปริมาณทองแดง(II) เมื่อใช้ขั้ว 3.0 % Naph CME

4.1.1 การศึกษาการตอบสนองของขั้วประดิษฐ์ต่อสารละลายทองแดง(II) โดยวิธี Voltammetry ผลการศึกษาการตอบสนองของขั้ว CPE ซึ่งเป็นขั้วที่ไม่มีการผสมแนพทาชาริน เปรียบเทียบกับขั้ว 3.0% Naph CME โดยเทคนิค cyclic voltammetry ในสารละลายของไอออนทองแดง(II) และแนพทาชาริน พบปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ขั้วไฟฟ้าของแนพทาชาริน ชั้นที่ I, II และ III และมีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนของปฏิกิริยาชั้นที่ II และ III เมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับทองแดง(II) และสัญญาณกระแสไฟฟ้าของขั้ว 3.0% Naph CME มีค่าสูงและชัดเจนกว่าการใช้ขั้ว CPE

เมื่อใช้เทคนิค Differential Pulse Stripping Voltammetry ซึ่งเป็นวิธีที่มี sensitivity สูงกว่า พบว่าสัญญาณกระแสไฟฟ้ามีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนโดยพีคที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดอกซ์ชั้นที่ III และ ปฏิกิริยาออกซิเดชันชั้นที่ II และ III มีค่ากระแสเพิ่มขึ้นตามปริมาณทองแดง(II) ที่ถูกสะสมบนขั้ว ด้วยการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแนพทาชารินได้มากขึ้น แต่ถึงแม้เทคนิค Differential Pulse Stripping Voltammetry จะมี sensitivity ที่ดีกว่าเทคนิค Potentiometry แต่มีขั้นตอนในการทดลองที่ยุ่งยากโดยต้องปาดผิวขั้วประดิษฐ์ใหม่ทุกครั้งในการเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายทองแดง(II) ซึ่งทำให้ขั้วประดิษฐ์มีจำนวนครั้งในการใช้งานน้อย และเทคนิค Potentiometry ยังให้ working curve ที่กว้างกว่า ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกเทคนิค Potentiometry เพื่อการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง(II)

4.1.2 การศึกษาการตอบสนองของขั้วประติมาตรต่อสารละลายทองแดง(II) โดยวิธี

Potentiometry

เมื่อตรวจสอบหาปริมาณแวนธาซารินที่เหมาะสมสำหรับการทำขั้ว Naph CME โดยใช้ Potentiometry แบบ Batch method ได้ปริมาณแวนธาซารินที่เหมาะสม คือร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก (3.0% Naph CME) จึงได้นำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณทองแดง(II) ด้วยเทคนิค FIA-Potentiometric detection

เนื่องจากเทคนิค FIA-Potentiometric detection เป็นเทคนิคที่ใช้ปริมาณสารในการวิเคราะห์น้อย จึงทำให้ประหยัดสารได้ มีความถูกต้อง และความแม่นยำ ที่ดีกว่า Potentiometric detection แบบ Batch method ด้วยปริมาณ inject ที่แน่นอน จากการใช้ injection port และ การทำงานของระบบจะถูกควบคุมให้ใช้ช่วงเวลาที่เท่ากันตลอดด้วย flow rate ที่แน่นอนจึงทำให้ตั้งแต่ inject สารละลาย จนถึงการบันทึกสัญญาณจะใช้เวลาที่เท่ากันทุกครั้งทำให้ผลที่ได้มีความแม่นยำสูง จึงได้ตรวจสอบผลของ parameters ต่างๆ สำหรับ FIA-Potentiometric detection สรุปได้ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 Optimization สำหรับการตอบสนองของขั้ว 3.0 % Naph CME โดยวิธี

FIA-Potentiometric detection

Characteristics	Optimum Value
Mixing coil length (cm)	90
Flow rate (mL/min)	1.0
Sample injection volume (μ L)	283

เมื่อใช้ optimum conditions ดังตารางที่ 4.1 สำหรับการวิเคราะห์ทองแดง(II) ด้วย FIA-Potentiometric detection จะให้ analytical characteristics ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 Analytical characteristics จากการตอบสนองของข้าว 3.0 % Naph CME สำหรับการวิเคราะห์ทองแดง(II) ด้วย FIA-Potentiometric detection

Characteristics	Optimum Value
Linear range (mM)	0.05-10.00
Regression line	$y = (0.0384 \pm 0.0974)x + (1754 \pm 0.0776)$
Linear range (ppm)	12.08-2416
Regression line	$y = (0.0384 \pm 0.0127)x - (0.0311 \pm 0.0188)$
r^2	0.9989
Limit of detection (mM)	0.03 ± 0.00
Limit of detection (ppm)	6.92 ± 0.89
Precision (%RSD)	within day = 11.42 (0.05mM, n=30), 3.56 (1mM, n =12), 2.65(10mM, n = 9)
	Between days ข้าวเดียวกัน = 4.50(1mM, n = 15) ต่างข้าวกัน = 8.63 (1mM, n = 5)
Response time (s)	50
อายุการใช้งานของข้าว	ไม่น้อยกว่า 60 วัน

จาก working curve และ detection limit ที่ได้ นำไปเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา [26] จากการใช้เนพทาซารินเป็นรีเอเจนต์ในการวิเคราะห์ทองแดง(II) ด้วยเทคนิค Spectrophotometry แสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ข้อมูลเปรียบเทียบ working curve และ detection limit จากการใช้แนพทาชารินเป็นรีเอเจนต์ เพื่อการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง(II) ระหว่าง FIA-Potentiometric detection และ Spectrophotometry

Characteristics	FIA-Potentiometric detection	Spectrophotometry [26]
Linear range	0.05-10.00 (mM)	0-0.07 mM
Regression line	$y = (0.0384 \pm 0.0974)x + (0.1754 \pm 0.0776)$	$y = (0.0384 \pm 7.8564 \times 10^{-4})x + (0.0168 \pm 0.0280)$
Linear range	12.08-2416 ppm	0-4.5 ppm
Regression line	$y = (0.0384 \pm 0.0127)x - (0.0311 \pm 0.0188)$	$y = (0.2891 \pm 0.0123)x + (0.0164 \pm 0.0278)$
r^2	0.9989	0.9968
Limit of detection (mM)	0.03	0.0036
Limit of detection (ppm)	6.92	0.3

จากตารางที่ 4.3 จะพบว่า เทคนิค Spectrophotometry มี detection limit ต่ำกว่าแสดงถึง sensitivity ที่สูงกว่าเทคนิค FIA-Potentiometric detection เนื่องจากการใช้ FIA จะมีการเจือจางสารละลายใน mixing coil ก่อนถึง detector ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จะสัมพันธ์กับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนทองแดง(II) กับ แนพทาชาริน จึงต้องใช้ปริมาณทองแดง(II) ให้มากพอในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแนพทาชาริน แต่เมื่อพิจารณา working curve ที่ได้จากเทคนิค FIA-Potentiometric detection จะให้ช่วงใช้งานที่กว้างกว่าเทคนิค Spectrophotometry

เมื่อพิจารณา analytical characteristics ที่ได้จาก FIA-Potentiometric detection เปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ ที่ใช้ modifier ต่างๆ ใน Carbon Paste Electrode เพื่อการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง(II) แสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 Carbon Paste Electrode ที่ modified ด้วยรีเอเจนต์ ต่างๆ เพื่อการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง(II)

Modifier	Potentiometric technique	Working range (M)	Detection limit (M)	response time(s)	Ref.
Thiohydrazone(L ¹), Thiosemicarbazone(L ²)	Batch	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-2}$	6.30×10^{-6} และ 1.58×10^{-5} (Cu-L ¹ = 1:1 และ 1:2) 2.51×10^{-6} และ 1.58×10^{-5} (Cu-L ² = 1:1 และ 1:2)	2-18 (concentration > 10^{-4} M)	[28]
2,2 -Dithiodianiline	Batch	$7.0 \times 10^{-7} - 5.0 \times 10^{-2}$	6.0×10^{-7}	10	[30]
DTPT(3,4-dihydro-4,4,6-trimethyl-2(1H)-pyrimidine thione)	Batch	$9.77 \times 10^{-7} - 7.6 \times 10^{-2}$	7.0×10^{-7}	45	[31]
Tetraethyl thiuram	Batch	$6.61 \times 10^{-8} - 6.02 \times 10^{-4}$	3.98×10^{-8}	3.4	[32]
Naphthazarin	Batch FIA	$2.0 \times 10^{-6} - 2.90 \times 10^{-3}$ $5.00 \times 10^{-5} - 1.00 \times 10^{-2}$	1.00×10^{-6} 3.00×10^{-5}	10 50	This work

จากการใช้แแนพธาซารินเป็น modifier ใน Carbon Paste Electrode โดย Potentiometric detection แบบ Batch เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ จากตารางที่ 4.4 พบว่า characteristics ของขั้ว 3.0% - Naph CME ที่นำเสนอไม่ได้ดีไปกว่าขั้วอื่นๆ และเมื่อพิจารณา characteristics ของขั้ว 3.0 % Naph-CME โดยเทคนิค FIA-Potentiometric detection พบว่า มี detection limit ที่สูงกว่า Potentiometric detection แบบ Batch แต่เนื่องจากเทคนิค FIA-Potentiometric detection เป็นเทคนิคที่ใช้ปริมาณสารในการวิเคราะห์น้อย จึงทำให้ประหยัดสารได้ มีความถูกต้อง และความแม่นยำ ที่ดีกว่า Potentiometric detection แบบ Batch จึงได้นำเทคนิค FIA-Potentiometric detection เพื่อการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง(II)

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

เมื่อศึกษาไอออนรบกวนที่มีผลต่อการวิเคราะห์ทองแดง(II) ที่ทำให้สัญญาณการตอบสนองของขั้ว 3.0 % Naph CME มีการเปลี่ยนแปลงไปไม่เกิน $\pm 5.0\%$ เป็น Tolerance limit โดยศึกษาไอออนบวก 6 ชนิด และไอออนลบ 9 ชนิด และทำการเปรียบเทียบกับไอออนรบกวนที่กล่าวมา ที่มีผลต่อการวิเคราะห์ทองแดง(II) ด้วยเทคนิค Spectrophotometry [26] แสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 อัตราส่วนโดยโมลของทองแดง(II) ต่อไอออนรบกวนที่ทำให้สัญญาณการตอบสนองของขั้ว 3.0 % Naph CME ต่อสารละลายทองแดง(II) เข้มข้น $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ ใน 0.10 M แอมโมเนียมอะซิเตต มีการเปลี่ยนแปลงไปไม่เกิน $\pm 5.0\%$ เป็น Tolerance limit เมื่อใช้ FIA-Potentiometric detection และเปรียบเทียบกับไอออนรบกวนต่างๆ ที่มีผลต่อการวิเคราะห์ทองแดง(II) ด้วยเทคนิค Spectrophotometry [26]

ไอออน	Mole ratio (ทองแดง(II) : ไอออน)	
	FIA-Potentiometric detection	Spectrophotometry [26]
Al(III)	1:14	1:01
Cr(III)	1:1	1:0.01
Fe(III)	1:7	1:0.5
Mn(II)	1:18	1:50
Ni(II)	1:45	1:3
Zn(II)	1:55	1:400
Br ⁻	1:40	1:3,000
Cl ⁻	1:60	1:7,500
F ⁻	1:100	1:4,800
SCN ⁻	1:0.4	1:100
PO ₄ ³⁻	1:0.2	1:150
Cr ₂ O ₇ ²⁻	1:0.1	1:0.1
EDTA	1:0.2	1:0.05
Citrate	1:0.1	1:1
oxalate	1:0.1	1:50

จากการศึกษาไอออนรบกวนพบว่าการรบกวนของไอออน Cr(III) จะรบกวนการวิเคราะห์สารละลายทองแดง(II) มากที่สุด เช่นเดียวกับผลการทดลองจาก เทคนิค Spectrophotometry [26] แต่อัตราส่วนการรบกวนของทองแดง(II) : ไอออน Cr(II) ของสองเทคนิคนี้จะแตกต่างกัน

4.1.3 การตรวจสอบสภาพผิวขั้ว 3.0% Naph CME หลังการใช้งาน

จากการตรวจสอบสภาพผิวขั้ว 3.0% Naph CME โดยเทคนิค cyclic voltammetry พบการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณกระแสและศักย์ไฟฟ้าอย่างชัดเจน หลังจากบันทึก voltammogram ของสารละลายทองแดง(II) เข้มข้น 0.01 M เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดง(II) กับ แนนพธาซารินเป็นแบบผันกลับไม่ได้ และการให้ E_{apply} แก่ขั้วจะมีปฏิกิริยารีดอกซ์ของขั้วใช้งานร่วมด้วย เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปจาก mobile phase ดูได้จาก cyclic voltammogram แสดงถึงผิวขั้วที่เปลี่ยนแปลงจากปฏิกิริยาเคมี หรือการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดง(II) กับ แนนพธาซาริน จึงจำเป็นต้องปาดผิวขั้วใหม่สำหรับแต่ละความเข้มข้นของสารละลายทองแดง(II)

จากการตรวจสอบสภาพผิวขั้ว 3.0 % Naph CME หลังจากการ flow ด้วย mobile phase โดยเทคนิค cyclic voltammetry พบการเปลี่ยนแปลงสัญญาณกระแสที่ลดลง ในขณะที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าไม่เปลี่ยนแปลง แต่จะพบการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณกระแสและศักย์ไฟฟ้าหลังจากการทำ working curve ด้วย FIA-Potentiometric detection แต่อย่างไรก็ตามการตอบสนองของขั้ว 3.0 % Naph CME ด้วย FIA-Potentiometric detection นั้นจะให้สัญญาณศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปโดยจะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของทองแดง(II) การทำ working curve และการวิเคราะห์ตัวอย่างจึงสามารถใช้ขั้วไฟฟ้าผิวเดียวกันได้ เพราะโดยเทคนิค Potentiometry ไม่มีการให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วจึงไม่มีปฏิกิริยารีดอกซ์ของแนนพธาซาริน ซึ่งมีผลต่อสภาพผิวขั้วที่เกิดขึ้น โดยค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จะสัมพันธ์กับปฏิกิริยาเคมี หรือการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดง(II) กับแนนพธาซาริน

4.2 สรุปผลการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดง(II) จากตัวอย่าง

ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างโลหะผสมมาตรฐาน 2 ชนิด คือ Nickel Copper Alloy No. 882 และ Leaded Bronze No.364 ตรวจสอบความถูกต้องของวิธีโดยวิธีสถิติ t -test ให้ผลดังตารางที่ 4.6 และตรวจสอบความแม่นยำของวิธีระหว่างเทคนิค FIA-Potentiometric detection และเทคนิค Spectrophotometry [26] โดยวิธีสถิติ F-test ให้ผลดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างโลหะผสมมาตรฐาน 2 ชนิด คือ Nickel Copper Alloy No. 882 และ Leaded Bronze No. 364 และตรวจสอบความถูกต้องโดยวิธีสถิติ t -test

สารตัวอย่าง	ค่ารับรอง	ปริมาณทองแดง (II) ที่พบ (%) Mean \pm SD	$t_{\text{calculated}}$
Nickel-Copper Alloy No.882	31.02	31.54 \pm 0.76	1.37
Leaded Bronze No.364	80.67	80.31 \pm 2.51	-0.25

ค่า t จากตาราง t -distribution [36] ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% สำหรับ degree of freedom $(n-1) = 3$ และ 2 มีค่าเป็น 3.18 และ 4.30 ตามลำดับ และผลการคำนวณค่า t ของการวิเคราะห์ตัวอย่างทั้งสอง ให้ค่า $t_{\text{calculated}} < t_{\text{table}}$ แสดงถึงผลที่วิเคราะห์ได้ไม่มีความแตกต่างจากค่ารับรองอย่างมีนัยสำคัญ

ตารางที่ 4.7 ผลการเปรียบเทียบความถูกต้องและแม่นยำของการวิเคราะห์สารตัวอย่างโลหะผสมมาตรฐาน 2 ชนิด คือ Nickel Copper Alloy No. 882 และ Leaded Bronze No. 364 ระหว่างเทคนิค FIA-Potentiometric detection และเทคนิค Spectrophotometry โดยวิธีสถิติ F-test

สารตัวอย่าง	ค่ารับรอง	ปริมาณทองแดง(II) ที่พบ (%) Mean \pm SD	F _{calculated}	F _{table}
Nickel Copper Alloy No.882	31.02	31.54 \pm 0.76 (n = 4)	8.00	15.1
		31.35 \pm 2.15* (n = 5)		
Leaded Bronze No.364	80.67	80.31 \pm 2.51 (n = 3)	1.34	10.65
		80.03 \pm 2.17* (n = 5)		

*เทคนิค Spectrophotometry [26]

ค่า F จากตาราง ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% (P = 0.05) สำหรับตัวอย่าง Nickel-Copper Alloy No. 882 และ Leaded Bronze No.364 เท่ากับ 15.1 และ 10.65 ตามลำดับ และผลการคำนวณค่า F ของการวิเคราะห์ตัวอย่างทั้งสองให้ค่า $F_{calculated} < F_{table}$ แสดงถึงผลที่วิเคราะห์ได้ด้วยวิธีทั้งสองไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

4.3 ความสำเร็จของงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้รับบรรลุวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้อย่างน่าพอใจ โดยสามารถนำเอาแอนพธชาซาริน ที่มีคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้า เป็น modifier ใน Carbon Paste Electrode เพื่อการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง(II) โดยเทคนิค FIA-Potentiometric detection ได้ โดยการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนทองแดง (II)กับแอนพธชาซารินเป็นไปอย่างปริมาณสัมพันธ์ ในช่วงระดับความเข้มข้นหนึ่งซึ่งสามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง(II) ในตัวอย่างจริงได้

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์