

การประยุกต์ใช้พอลิไดอะเซทติลีนรีเอเจนต์ในระบบโพลินเจกชัน
สเปกโทรโฟโตเมตริกอย่างง่ายสำหรับการวิเคราะห์ไอออนตะกั่ว
APPLICATION OF POLYDIACETYLENE REAGENTS IN SIMPLE FLOW
INJECTION SPECTROPHOTOMETRIC SYSTEM
FOR DETERMINATION OF LEAD IONS

อภิชาติ บุญมาลัย* และธนัชพร พัฒนารชชัย

Apichart Boonmalai* and Thanutpon Pattanatornchai

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการประยุกต์ใช้พอลิไดอะเซทติลีนรีเอเจนต์ในระบบโพลินเจกชัน สเปกโทรโฟโตเมตริกอย่างง่ายในการวิเคราะห์ไอออนตะกั่ว โดยการศึกษานี้จะเตรียมสารรีเอเจนต์ จากการผสมกันในระดับโมเลกุลของ 10,12-เพนตะโคไซด์ไดโนอิกแอซิดไดอะเซทติลีนมอนอเมอร์ (PCDA) กับโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ในอัตราส่วนผสม PCDA/SDS เท่ากับ 1:5 โดยโมล แล้วทำให้เกิดเป็นคอนจูเกตพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยการฉายแสงยูวีได้เป็นของเหลวที่มีสีน้ำเงินและนำไปใช้เป็นรีเอเจนต์ในระบบโพลินเจกชันสเปกโทรโฟโตเมตริกอย่างง่ายที่สร้างขึ้น โดยได้ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสม เช่น ความเข้มข้นของ poly(PCDA/SDS) รีเอเจนต์ ความยาวของท่อ ส่วนผสม ปริมาตรของท่อเก็บรีเอเจนต์ อัตราการไหลของสารในระบบ และเวลาการหยุดไหลของสาร ซึ่งจากการศึกษาพบว่าได้กราฟมาตรฐานเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 0-100 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีค่าขีดจำกัดการวิเคราะห์เชิงปริมาณเท่ากับ 0.59 มิลลิกรัมต่อลิตร รวมถึงค่าขีดจำกัดการวิเคราะห์เชิงคุณภาพเท่ากับ 1.98 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าร้อยละการกลับคืนในช่วงร้อยละ 94.5-98.7 สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ 27 ตัวอย่างต่อชั่วโมง และพบว่าวิธีนี้ให้ความแม่นยำ และความเที่ยงที่ดี นอกจากนี้ ได้นำวิธีที่พัฒนาขึ้นมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในน้ำตัวอย่างซึ่งได้ผลการศึกษา สอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์โดยวิธีเฟลมอะตอมมิคแอบซอร์บชันสเปกโทรสโคปี

คำสำคัญ: โพลินเจกชัน ตะกั่ว พอลิไดอะเซทติลีน สารลดแรงตึงผิว

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครสวรรค์ อำเภอเมือง จังหวัดนครสวรรค์ 60000

Faculty of Science and Technology, Nakhon Sawan Rajabhat University, Muang District, Nakhon Sawan Province 60000

*corresponding author e-mail: apichart.b@nsru.ac.th

Received: 27 July 2021; Revised: 29 September 2021; Accepted: 1 October 2021

DOI: <https://doi.org/10.14456/lsej.2021.14>

Abstract

The purpose of this research was to apply polydiacetylenes reagents in a simple flow injection spectrophotometric system for determination of lead ions. The reagent was prepared by mixing 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA) and sodium dodecyl sulphate (SDS) at a ratio of 1:5 mol. Then, the mixture forms conjugated polymer upon UV-irradiation. The fresh blue suspension can be used as a reagent in the flow injection spectrophotometric system. The experimental conditions were optimized such as concentration of poly(PCDA/SDS), volume of reagent loop, length of mixing coil, flow rate and stop time. The calibration curve was in the range of 0-100 ppm. The limit of detection and the limit of quantitation were 0.59 and 1.98 ppm, respectively. The recoveries were in the range of 94.5-98.7% and the sample throughput was 27 samples per hour. This technique was found to be good accuracy and precision. The proposed method was applied to determine the amount of lead (Pb^{2+}) in water samples. All results were in good agreement with those obtained from a flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) method.

Keywords: Flow injection, Lead, Polydiacetylene, Surfactant

บทนำ

โลหะตะกั่วเป็นโลหะหนักที่ได้มีการนำมาใช้ประโยชน์อย่างมากมาย เช่น การผลิตแบตเตอรี่รถยนต์ อุปกรณ์ชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมผลิตเครื่องแก้วเซรามิก การทำอาวุธสงคราม การเชื่อมต่อวงจรไฟฟ้า งานด้านสีสิ่งพิมพ์ เป็นต้น (Dasbasi et al., 2015) จะเห็นได้ว่าอุตสาหกรรมต่างๆ ส่วนใหญ่แล้วล้วนเกี่ยวข้องกับโลหะตะกั่วทั้งสิ้น แต่ถ้าอุตสาหกรรมเหล่านี้ไม่มีการบริหารจัดการควบคุมโลหะตะกั่วให้ถูกต้องก็จะส่งผลให้มีการปนเปื้อนสู่สิ่งแวดล้อมอย่างแน่นอน ยิ่งในแหล่งน้ำที่ใช้ในการอุปโภคและบริโภคที่มีการปนเปื้อนของตะกั่วมากก็จะส่งผลกระทบต่อสุขภาพของมนุษย์และสิ่งแวดล้อมนั้นๆ สำหรับการบ่งชี้คุณภาพของน้ำว่ามีการปนเปื้อนตะกั่วมากน้อยเพียงใดก็จะพิจารณาจากค่ามาตรฐานของสารตะกั่วในแหล่งน้ำผิวดินตามประกาศคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ ฉบับที่ 8 ระบุว่าจะมีปริมาณตะกั่วได้ไม่เกิน 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร และในการที่จะทราบปริมาณของตะกั่วได้จะต้องนำตัวอย่างไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางเคมี เช่น การวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ขั้นสูง ได้แก่ Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) (Salido & Jones, 1999; Kolling et al., 2019; Souza et al., 2020) และ Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) (Milne et al., 2010; O'Sullivan et al., 2013) แต่ทั้งสองวิธีนี้จำเป็นต้องอาศัยงบประมาณที่สูงและการวิเคราะห์จะต้อง

ทำภายในห้องปฏิบัติการจำเพาะโดยผู้เชี่ยวชาญ จึงนับว่าเป็นข้อจำกัดต่องานการวิเคราะห์สำหรับการควบคุมคุณภาพปริมาณตะกั่ว

ในทางตรงกันข้ามถ้าการตรวจวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ที่อาศัยงบประมาณที่ต่ำและสะดวกในการวิเคราะห์และที่สำคัญ คือ สามารถให้ข้อมูลได้อย่างเหมาะสม จึงได้มีการพัฒนาวิธีให้มีความหลากหลาย ดังเช่น วิธีโฟลอินเจกชันอะนาลิซิส (Flow Injection Analysis, FIA) จัดเป็นเทคนิคที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในงานการวิเคราะห์ตะกั่ว เนื่องด้วยเทคนิคดังกล่าวใช้เครื่องมืออุปกรณ์ที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน ใช้ปริมาณสารน้อย (Kokkinos et al., 2016; Chamjangali et al., 2017; Kazantzi, 2018) อีกทั้งมีความหลากหลายในการที่จะพัฒนาสภาวะให้เหมาะสมกับการตรวจวิเคราะห์ได้ เช่น การเลือกใช้สารรีเอเจนต์ในระบบ ดังงานวิจัยของ Klamtet et al. (2007) ใช้ 4-(2-pyridylazo) เป็นรีเอเจนต์ทำปฏิกิริยากับตะกั่ววิเคราะห์ด้วยระบบโฟลอินเจกชันสเปกโทรโฟโตเมตริก แต่ในงานวิจัยนี้สนใจนำสารพอลิโดอะเซทิลีน (PDA) ซึ่งเป็นกลุ่มคอนจูเกตพอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติเปลี่ยนสีได้เมื่ออยู่ในสภาวะแวดล้อมที่แตกต่างกัน นอกจากนี้สามารถควบคุมสมบัติการเปลี่ยนสีของสารได้จากการปรับเปลี่ยนโครงสร้างด้วยการสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาทางเคมีเพื่อเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันเดิมมาเป็นหมู่ฟังก์ชันใหม่ที่มีความจำเพาะกับสารตัวอย่างที่ต้องการตรวจวัด (Narkwiboonwong et al., 2011; Guo et al., 2013; Li et al., 2015; Wang et al., 2015; Lee et al., 2017) หรือการสังเคราะห์อีกรูปแบบหนึ่งที่ทำได้ง่ายกระบวนการไม่ซับซ้อน ดังเช่น การเตรียมด้วยการผสมในระดับโมเลกุลของโดอะเซทิลีนที่มีโครงสร้างต่างกันหรือกับโมเลกุลสารประเภทอื่นเพื่อเพิ่มความสามารถในการตรวจวัดทั้งในด้านความไวและความหลากหลายในการตรวจวัดต่อสารตัวอย่าง (Phonchai et al., 2020; Pankaew et al., 2021) และสำหรับวิธีการนำมอนอเมอร์ 10,12-Pentacosadiynoic Acid (PCDA) ผสมกับ Sodium Dodecyl Sulphate (SDS) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นประจุลบที่สามารถจับกับไอออนตะกั่วได้ เมื่อนำมาผสมกันระดับโมเลกุลในอัตราส่วนที่เหมาะสมเกิดเป็นพอลิเมอร์แล้วจึงทำให้โครงสร้างของสารผสม poly(PCDA/SDS) มีคุณสมบัติที่มีความจำเพาะต่อตะกั่วไอออนโดยจะเกิดการเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นสีแดงได้เมื่อสารจับกับตะกั่ว แต่ในขณะที่ poly(PCDA) บริสุทธิ์จะไม่สามารถเปลี่ยนสีกับตะกั่วได้เลย (Pattanatornchai & Boonmalai, 2019) งานวิจัยที่ผ่านมามีการใช้สารพอลิโดอะเซทิลีนกับไอออนโลหะต่าง ๆ ซึ่งใช้เครื่องมือขั้นสูงในการตรวจวัด หรือตรวจวัดด้วยตาเปล่า ในงานวิจัยนี้จึงสนใจนำสารพอลิโดอะเซทิลีนมาประยุกต์ใช้เป็นรีเอเจนต์ในระบบโฟลอินเจกชัน ซึ่งเป็นระบบอัตโนมัติที่สร้างขึ้นอย่างง่าย ใช้งานสะดวก วิเคราะห์รวดเร็ว ใช้สารเคมีน้อย โดยใช้ poly(PCDA/SDS) ที่สังเคราะห์ขึ้นเองที่มีการปรับคุณสมบัติของโครงสร้างให้มีความจำเพาะต่อตะกั่ว สามารถนำระบบที่ได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณของตะกั่วในน้ำตัวอย่างต่าง ๆ เช่น น้ำดื่ม และแหล่งน้ำธรรมชาติได้

วิธีดำเนินงานวิจัย

1. การออกแบบระบบโพลินเจกชันสเปกโทรโฟโตเมตริกอย่างง่าย

งานวิจัยนี้ได้ออกแบบระบบโพลินเจกชันสเปกโทรโฟโตเมตริกอย่างง่ายสำหรับการประยุกต์ใช้ poly(PCDA/SDS) รีเอเจนต์ในการวิเคราะห์ไอออนตะกั่ว โดยตัวอย่าง/สารละลายมาตรฐานจะถูกนำเข้าสู่ระบบโพลินเจกชันอย่างต่อเนื่องภายในท่อพลาสติก (PTFE) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.7 mm ด้วยอัตราการไหลที่คงที่ควบคุมด้วยเพริสตาติกปั๊ม จากนั้น poly(PCDA/SDS) รีเอเจนต์จะถูกฉีดเข้าไปในท่อเก็บรีเอเจนต์บริเวณส่วนฉีดสารเข้าระบบ และทำการฉีดรีเอเจนต์เข้าสู่กระแสการไหลของตัวอย่าง สารจะเกิดการผสมกันและเกิดปฏิกิริยากันที่บริเวณท่อส่วนผสม จากนั้นสารจะถูกตรวจวัดสัญญาณโดยเครื่อง spectronic 21 ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 642 nm แล้วถูกบันทึกสัญญาณโดยคอมพิวเตอร์ ดังภาพที่ 1 (Figure 1)

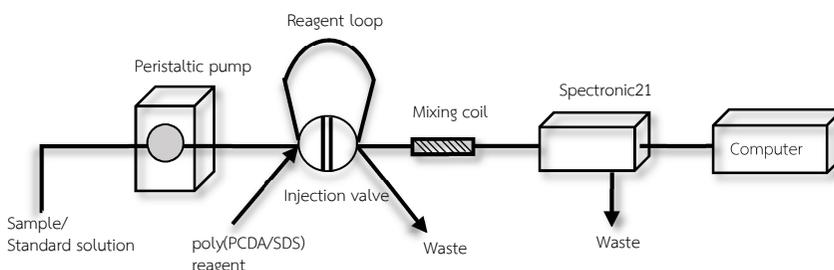


Figure 1 Schematic set-up of the simple flow injection spectrophotometric system

2. การเตรียมสารละลาย poly(PCDA/SDS) สำหรับทำหน้าที่เป็นรีเอเจนต์

ทำการเตรียมสารละลาย poly(PCDA/SDS) โดยนำ 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA) monomer ละลายในตัวทำละลายไตรคลอโรมีเทน ให้มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.5 mM ปริมาตร 40 mL แล้วกรองด้วยหัวกรองไนลอน ขนาดรูพรุน 0.45 μm จากนั้นนำไปให้ความร้อนในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ 60°C เมื่อตัวทำละลายระเหยหมดแล้วจะเกิดคราบของ PCDA monomer บริสุทธิ์ภายในบีกเกอร์ จากนั้นเตรียมสารละลาย SDS ในน้ำปราศจากไอออน โดยให้มีจำนวนโมลของ SDS ในอัตราส่วนของ PCDA/SDS เท่ากับ 1:5 แล้วนำสารละลายที่เตรียมได้ใส่ลงในบีกเกอร์ที่มี PCDA monomer บริสุทธิ์ แล้วนำไปทำให้เกิดการกระจายตัวในน้ำได้ดีขึ้นด้วยเครื่องสั่นเหนือเสียงที่ควบคุมอุณหภูมิ 75-80 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำสารที่เตรียมได้เก็บในตู้เย็นภายใต้อุณหภูมิ 4°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำมาฉายแสงยูวีที่มีความยาวคลื่น 254 nm เพื่อเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้สารละลายมีสีน้ำเงินเข้ม poly(PCDA/SDS) เพื่อนำไปใช้เป็นที่รีเอเจนต์สำหรับการวิเคราะห์ในระบบโพลินเจกชันต่อไป

3. การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมและประสิทธิภาพของระบบโพลินเจคชันสเปกโทรโฟโตเมตริก การศึกษาความเข้มข้นของ poly(PCDA/SDS) รีเอเจนต์ที่เหมาะสม ทำโดยใช้ความเข้มข้นของ poly(PCDA/SDS) รีเอเจนต์ คือ 0.05, 0.10, 0.15 และ 0.20 mM โดยกำหนดสภาวะต่าง ๆ ดังนี้ ความยาวของท่อส่วนผสมเท่ากับ 100 cm ปริมาตรของท่อเก็บรีเอเจนต์เท่ากับ 170 μ L อัตราการไหลของสารเท่ากับ 2 mL/min เวลาการหยุดไหลของสารเท่ากับ 0 วินาที และใช้ความเข้มข้นของตะกั่ว 0-75 ppm

การศึกษาความยาวของท่อส่วนผสม (mixing coil) ที่เหมาะสม ทำโดยการใช้ความเข้มข้นของ poly(PCDA/SDS) รีเอเจนต์เท่ากับ 0.15 mM ปริมาตรของท่อเก็บรีเอเจนต์เท่ากับ 170 μ L อัตราการไหลของสารเท่ากับ 2 mL/min เวลาการหยุดไหลของสารเท่ากับ 0 วินาที ความเข้มข้นของตะกั่ว 0-100 ppm และปรับเปลี่ยนความยาวของท่อส่วนผสมดังนี้ 50, 100, 200 และ 300 cm

การศึกษาปริมาตรของท่อเก็บรีเอเจนต์ (reagent loop) ที่เหมาะสม ทำโดยปรับเปลี่ยนปริมาตรต่าง ๆ คือ 70, 120, 170, 220 และ 270 μ L โดยใช้ความเข้มข้นของ poly(PCDA/SDS) รีเอเจนต์เท่ากับ 0.15 mM ความยาวของท่อส่วนผสมเท่ากับ 200 cm อัตราการไหลของสารเท่ากับ 2 mL/min เวลาการหยุดไหลของสารเท่ากับ 0 วินาที และใช้ความเข้มข้นของตะกั่ว 0-50 ppm

การศึกษาอัตราการไหลของสาร (flow rate) ที่เหมาะสม ทำโดยปรับเปลี่ยนอัตราการไหลของสารในระบบโพลินเจคชันเป็น 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 mL/min โดยใช้ความเข้มข้นของ poly(PCDA/SDS) รีเอเจนต์เท่ากับ 0.15 mM ความยาวของท่อส่วนผสมเท่ากับ 200 cm ปริมาตรของท่อเก็บรีเอเจนต์เท่ากับ 170 μ L เวลาการหยุดไหลของสารเท่ากับ 0 วินาที และใช้ความเข้มข้นของตะกั่ว 0-100 ppm

การศึกษาเวลาการหยุดไหลของสาร (stop time) ที่เหมาะสม ทำโดยปรับเปลี่ยนเวลาการหยุดไหลของสารในระบบโพลินเจคชันที่เวลาต่าง ๆ คือ 0, 30, 60, 90 และ 120 วินาที โดยใช้ความเข้มข้นของ poly(PCDA/SDS) รีเอเจนต์เท่ากับ 0.15 mM ความยาวของท่อส่วนผสมเท่ากับ 200 cm ปริมาตรของท่อเก็บรีเอเจนต์เท่ากับ 170 μ L อัตราการไหลของสารเท่ากับ 3 mL/min และใช้ความเข้มข้นของตะกั่ว 0-100 ppm

การศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง (linearity) ในระบบโพลินเจคชันโดยเตรียมสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 0-100 ppm นำไปวิเคราะห์ด้วยระบบโพลินเจคชันที่ได้สภาวะที่เหมาะสมแล้ว

การศึกษาขีดจำกัดของการวิเคราะห์ (detection limit) โดยศึกษาขีดจำกัดของการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (LOD) และขีดจำกัดของการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (LOQ) ด้วยการทำวิเคราะห์สารละลายของ blank 7 ครั้ง หาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานแล้วคำนวณหา LOD ($3SD_{\text{blank}}$) และ LOQ ($10SD_{\text{blank}}$)

การศึกษาความเที่ยง (precision) ในการวิเคราะห์ที่สภาวะเหมาะสม โดยศึกษาความเที่ยงในการวิเคราะห์แบบวันเดียวกัน (intra-day) และความเที่ยงในการวิเคราะห์ต่างวันกัน (inter-day)

ด้วยการนำสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 20 ppm ทดลองซ้ำ 7 ครั้ง สำหรับ intra-day และ 7 วัน สำหรับ inter-day

การศึกษาผลจากสารรบกวน ทำการศึกษาผลจากสารรบกวนของไอออนโลหะ 3 ชนิด คือ Ni^{2+} Fe^{3+} และ Cu^{2+} โดยเตรียมผสมสารละลายตะกั่ว 20 ppm กับโลหะไอออนเหล่านี้ที่ความเข้มข้น 20 ppm จากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วยระบบโพลินเจกชันสเปกโทรโฟโตเมทริกที่พัฒนาขึ้น

การหาปริมาณตะกั่วในน้ำตัวอย่างด้วยระบบโพลินเจกชันสเปกโทรโฟโตเมทริก โดยนำน้ำตัวอย่างที่ได้เตรียมขึ้นมาทำการวิเคราะห์ด้วยระบบโพลินเจกชันด้วยสภาวะที่เหมาะสม จากการที่ศึกษาแล้วในขั้นต้น แล้วนำผลการทดลองที่ได้ไปคำนวณหาปริมาณตะกั่วโดยคำนวณจากสมการเส้นตรงของกราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์ที่สร้างขึ้น และนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วด้วยวิธี flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS)

ผลการวิจัย

1. ผลการศึกษาความเข้มข้นของ poly(PCDA/SDS) รีเอเจนต์

จากการศึกษาพบว่าความเข้มข้นของ poly(PCDA/SDS) รีเอเจนต์มากขึ้นจะได้สัญญาณที่ตรวจวัดในระบบโพลินเจกชันเพิ่มสูงขึ้นเนื่องจากสีของรีเอเจนต์เข้มมากขึ้น และทำให้ได้ค่าความเป็นเส้นตรงเพิ่มมากขึ้นด้วย แต่ที่ความเข้มข้นรีเอเจนต์ 0.15 mM มีความเป็นเส้นตรงและมีค่าความชันมากที่สุด โดยมีค่าความเป็นเส้นตรงดังนี้ 0.7875, 0.7707, 0.9508 และ 0.9445 ตามลำดับ และมีค่าความชันดังนี้ 0.0011, 0.0014, 0.0015 และ 0.0013 ตามลำดับ ผลของความเข้มข้น poly(PCDA/SDS) รีเอเจนต์ 0.05-0.20 mM แสดงดังภาพที่ 2 (Figure 2) ดังนั้นเพื่อให้ได้สัญญาณการตรวจวัดที่เหมาะสม มีความไวในการตรวจวิเคราะห์ที่ดี และประหยัดสารในระบบโพลินเจกชันจึงเลือกความเข้มข้นของ poly(PCDA/SDS) รีเอเจนต์ที่ 0.15 mM

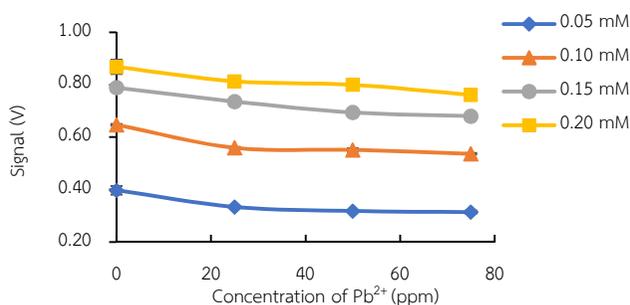


Figure 2 Effect of the concentration of poly(PCDA/SDS) reagent

2. ผลการศึกษาความยาวของท่อส่วนผสม (mixing coil)

จากการทดลองศึกษาความยาวของท่อส่วนผสม 50-300 cm พบว่าที่ความยาวของท่อส่วนผสม 200 cm จะได้ความเป็นเส้นตรงและความชันมากที่สุด โดยมีค่าความเป็นเส้นตรงดังนี้ 0.4769, 0.6152, 0.9483 และ 0.9079 ตามลำดับ และมีค่าความชันดังนี้ 0.0004, 0.0007, 0.0015 และ 0.0008 ตามลำดับ เนื่องจากรีเอเจนต์กับสารตะกั่วทำปฏิกิริยากันได้ดีที่ความยาว 200 cm ส่วนที่ความยาว 300 cm ให้ค่าความชันของกราฟและสัญญาณตรวจวัดลดลง เนื่องจากความยาวท่อผสมมากขึ้น ทำให้สารในท่อผสมเกิดการเจือจางและเกิดการกระจายตัวตามความยาวของท่อมากขึ้น และยังทำให้ต้องใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน ดังภาพที่ 3 (Figure 3)

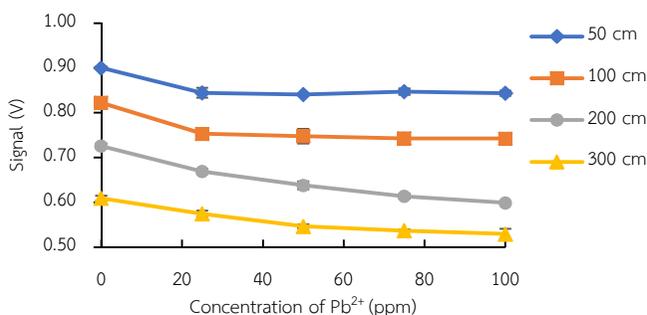


Figure 3 Effect of the length of mixing coil

3. ผลการศึกษาปริมาตรของท่อเก็บรีเอเจนต์ (reagent loop)

จากผลการทดลองศึกษาปริมาตรของท่อเก็บรีเอเจนต์ที่ 70-270 μL เมื่อพิจารณาจากความเป็นเส้นตรง โดยมีค่าความเป็นเส้นตรงดังนี้ 0.7500, 0.7025, 0.9916, 0.9901 และ 0.6536 ตามลำดับ และมีค่าความชันดังนี้ 0.0006, 0.0016, 0.0023, 0.0019 และ 0.0012 ตามลำดับ และขนาดสัญญาณที่ตรวจวัดได้ ภาพที่ 4 (Figure 4) จะเห็นได้ว่าที่ปริมาตรของท่อเก็บรีเอเจนต์ 170 μL เหมาะสมที่สุด มีค่าความเป็นเส้นตรงและความชันมากที่สุด คาดว่าเป็นปริมาตรรีเอเจนต์ที่ใช้ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลายตะกั่ว นอกจากนี้ยังใช้ปริมาตรรีเอเจนต์ไม่มากเกินไป ดังนั้นจึงเลือกปริมาตรของท่อเก็บรีเอเจนต์ที่ 170 μL ในการทดลองต่อไป

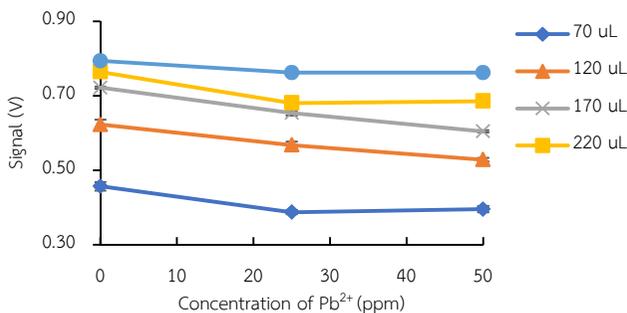


Figure 4 Effect of the volume of reagent loop

4. ผลการศึกษาอัตราการไหลของสาร (flow rate)

จากการทดลองศึกษาอัตราการไหลของสาร 1.0-4.0 mL/min พบว่าที่อัตราการไหลของสาร 3.0 mL/min ได้ความเป็นเส้นตรงและความชันของกราฟที่มากที่สุด เนื่องจากมีการผสมของสารและการแพร่ของสารในระบบโพลินเจกชันที่เหมาะสม แต่สำหรับอัตราการไหลของสารน้อยกว่า 3.0 mL/min สารเกิดการแพร่มากภายในท่อพลาสติกทำให้ได้สัญญาณที่ลดลง ดังภาพที่ 5 (Figure 5) ดังนั้น จึงเลือกที่อัตราการไหลของสาร 3.0 mL/min ซึ่งใช้เวลาไม่นานในการทดลองต่อไป

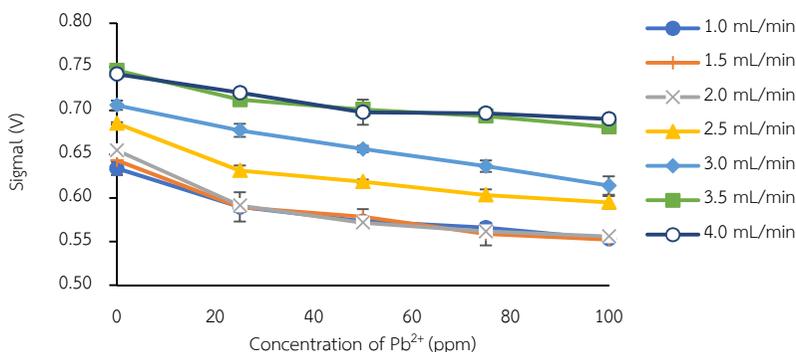


Figure 5 Effect of the flow rate of the FIA system

5. ผลการศึกษาเวลาการหยุดไหลของสาร (stop time)

โดยการหยุดการทำงานของเพอริสแตลติกปั๊มในเวลาต่าง ๆ เพื่อให้สารทำปฏิกิริยาได้ดี ณ บริเวณท่อส่วนผสม จากนั้นจะเปิดเพอริสแตลติกปั๊มอีกครั้งให้สารเคลื่อนที่เข้าสู่เครื่องตรวจวัด สัญญาณที่เกิดขึ้น พบว่าที่เวลาการหยุดไหลของสาร 60 วินาที เหมาะสมที่สุด มีค่าความเป็นเส้นตรงและความชันมากที่สุด ดังภาพที่ 6 (Figure 6) เนื่องจากสารมีเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมและใช้เวลาในการวิเคราะห์ไม่นานเกินไป ดังนั้นจึงเลือกเวลาการหยุดไหลของสารที่ 60 วินาที

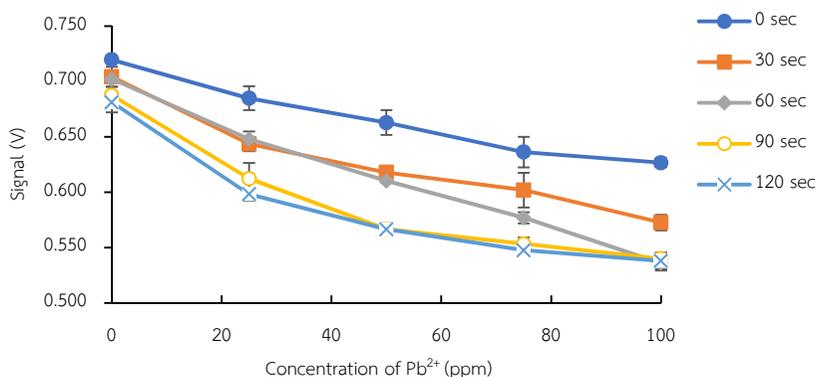


Figure 6 Effect of the stop time of the FIA system

6. การศึกษาประสิทธิภาพของการวิเคราะห์ (analytical characteristic)

หลังจากได้สภาวะที่เหมาะสมดังนี้ ความเข้มข้นของ poly(PCDA/SDS) รีเอเจนต์ 0.15 mM ความยาวของท่อส่วนผสม 200 cm ปริมาตรท่อเก็บรีเอเจนต์ที่ 170 μ L อัตราการไหลของสาร 3.0 mL/min และเวลาการหยุดไหลของสาร 60 วินาที จึงศึกษาคุณลักษณะของการวิเคราะห์ของระบบโพลินเจกชันสเปกโทรโฟโตเมตริก พบว่าได้ช่วงความเป็นเส้นตรง 0-100 ppm มีขีดจำกัดของการวิเคราะห์เชิงปริมาณเท่ากับ 0.59 ppm และขีดจำกัดของการวิเคราะห์เชิงคุณภาพเท่ากับ 1.98 ppm มีค่าความเที่ยง (%RSD) intra-day เท่ากับ 1.02% และ inter-day เท่ากับ 1.50% และจากการศึกษาผลจากสารรบกวนของไอออน Ni^{2+} Fe^{3+} และ Cu^{2+} โดยมีอัตราส่วนความเข้มข้นระหว่างตัวต่อสารรบกวน เท่ากับ 1:1 พบว่าไม่มีผลรบกวนต่อสัญญาณการตรวจวัดตะกั่ว โดยมีค่าการเปลี่ยนแปลงสัญญาณน้อยกว่า 5% เมื่อเทียบกับสัญญาณตะกั่วที่ไม่ได้เติมสารรบกวน ดังภาพที่ 7 (Figure 7) จากนั้นจึงนำระบบดังกล่าวไปประยุกต์ใช้หาปริมาณตะกั่วในน้ำตัวอย่างต่อไป

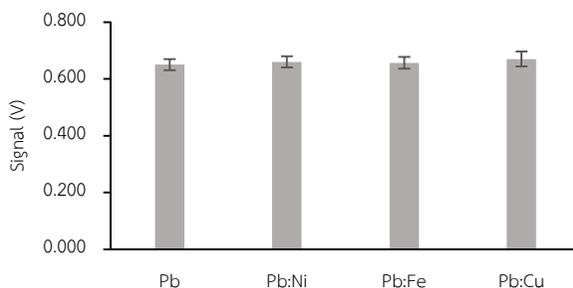


Figure 7 Effect of the interference

7. ผลการหาปริมาณตะกั่วในน้ำตัวอย่างด้วยระบบโพลินเจกชันสเปกโทรโฟโตเมตริกอย่างง่ายโดยใช้พอลิไดอะเซทติลีนเป็นรีเอเจนต์

ทำการหาปริมาณตะกั่วในน้ำตัวอย่าง ประกอบด้วยน้ำสังเคราะห์เตรียมจากน้ำปราศจากไอออน 3 ตัวอย่าง น้ำดื่ม 2 ตัวอย่าง และน้ำจากแหล่งธรรมชาติ 2 ตัวอย่าง ได้แก่ น้ำจากอุทยานสวรรค์ และน้ำจากคลองฉนวนชนรักษ์ อำเภอเมือง จังหวัดนครสวรรค์ โดยน้ำตัวอย่างจากน้ำดื่มและจากน้ำแหล่งธรรมชาติ เตรียมตัวอย่างด้วยการกรองด้วยกระดาษกรองและปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน จากนั้นวิเคราะห์ด้วยระบบโพลินเจกชันสเปกโทรโฟโตเมตริกโดยใช้สภาวะที่เหมาะสม และได้สร้าง Calibration curve ดังภาพที่ 8A (Figure 8A) และสัญญาณที่ได้จากการฉีดสารละลายมาตรฐานตะกั่วที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ ดังภาพที่ 8B (Figure 8B)

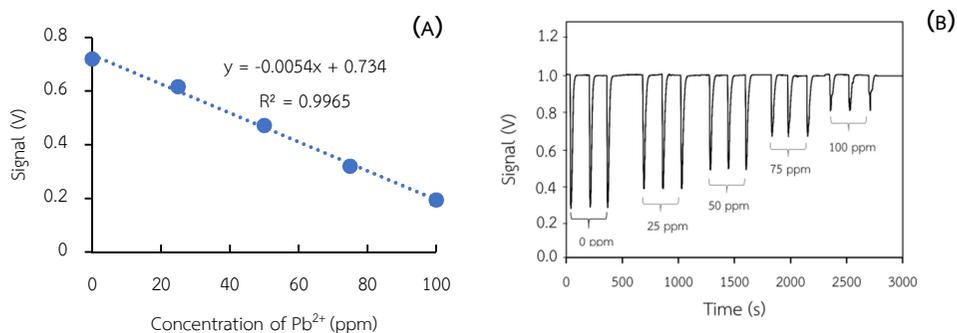


Figure 8 (A) Calibration curve applied in FIA method

(B) Analytical signal obtained for determination of Pb^{2+}

จากภาพที่ 8A (Figure 8A) ได้สมการเส้นตรง $y = -0.0054x + 0.734$ ได้ค่า $R^2 = 0.9965$ นำตัวอย่างมาฉีดเข้าระบบโฟลอินเจกชันและการคำนวณหาปริมาณตะกั่วในน้ำตัวอย่าง 7 ตัวอย่าง และเปรียบเทียบผลกับวิธี FAAS ดังตารางที่ 1 (Table 1)

Table 1 The concentration of Pb^{2+} in samples obtained from FIA and FAAS method

No.	FIA method		FAAS method
	$[Pb^{2+}]$ (ppm) (n = 3)	%Recovery *	$[Pb^{2+}]$ (ppm) (n=3)
1	21.37 ± 0.04	97.5	19.44 ± 0.01
2	47.05 ± 0.06	98.7	50.77 ± 0.02
3	36.25 ± 0.05	96.2	31.49 ± 0.01
4	ND	94.5	ND
5	ND	97.8	ND
6	ND	95.4	ND
7	ND	96.8	ND

Remark Sample no. 1-3 is synthetic samples, no. 4 -5 is drinking water, no. 6 is Sawan Park Reservoir and no. 7 is Yuan Chuanrak Canal. *Standard addition of $[Pb^{2+}]$ 20 ppm

จากตารางที่ 1 (Table 1) พบว่าการวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วในน้ำตัวอย่างด้วยระบบโฟลอินเจกชันสเปกโทรโฟโตเมตริกที่ได้พัฒนาขึ้น ได้ค่าร้อยละการกลับคืนเท่ากับ 94.5-98.7 และเมื่อนำผลมาเปรียบเทียบกับวิธี FAAS พบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อทดสอบโดยใช้ t-test พบว่าได้ t เท่ากับ 0.372 มีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับค่า t ในตาราง ที่ความเชื่อมั่น 95% (ตาราง t ที่ 95% เท่ากับ 1.943) ดังนั้นสรุปได้ว่า การหาปริมาณตะกั่วในน้ำตัวอย่างดังกล่าวโดยวิธีโฟลอินเจกชันสเปกโทรโฟโตเมตริกกับวิธี FAAS ให้ผลไม่แตกต่างกันที่ความเชื่อมั่น 95%

อภิปรายผล

จากการศึกษาโดยการนำ poly(PCDA/SDS) รีเอเจนต์ซึ่งมีสมบัติในการเปลี่ยนสีแบบจำเพาะกับโลหะตะกั่วดังรายงานผลการวิจัยของ Pattanatornchai & Boonmalai (2019) พบว่าเป็นการแสดงผลด้วยตาเปล่าและมีขีดจำกัดการวิเคราะห์ตะกั่ว (LOD) ที่ 25 ppm ดังนั้นงานวิจัยนี้ได้นำ poly(PCDA/SDS) มาประยุกต์ใช้เป็นรีเอเจนต์ในระบบโพลีอินเจคชันสเปกโทรโฟโตเมตริกที่สามารถวิเคราะห์ตะกั่วในเชิงปริมาณได้อย่างละเอียดมากกว่าการวิเคราะห์ในเชิงคุณภาพ และได้ขีดจำกัดของการวิเคราะห์ที่ต่ำกว่าอีกด้วย ซึ่งมีค่า LOD เท่ากับ 0.59 ppm และยังไม่พบการศึกษาในลักษณะนี้ นอกจากนี้ถ้าต้องการปรับคุณสมบัติของสารกลุ่มพอลิไดอะเซทิลีนให้สามารถใช้เป็นรีเอเจนต์กับไอออนโลหะอื่น ๆ ก็สามารถทำได้ด้วยการปรับปรุงโครงสร้างให้มีหมู่ฟังก์ชันที่จำเพาะเจาะจงได้ ดังรายงานวิจัยที่ศึกษาแนวทางการสังเคราะห์โครงสร้างของพอลิไดอะเซทิลีน ที่สามารถตรวจจับโลหะไอออนที่หลากหลายชนิดได้ (Guo et al., 2013; Lee et al. 2017)

จากการหาสถานะที่เหมาะสมของระบบโพลีอินเจคชัน จะพิจารณาจากสัญญาณที่ตรวจวัดได้แล้วนั้น จะต้องพิจารณาค่าความเป็นเส้นตรงเนื่องจากการทำปริมาณวิเคราะห์ต้องอาศัยกราฟมาตรฐานที่มีความเป็นเส้นตรงสูงมีค่า Coefficient of determination (R^2) เข้าใกล้ 1 และมีค่าความชันมากจะเป็นการบ่งบอกถึงความไวในการวิเคราะห์ (sensitivity) ได้ดี นอกจากนั้นแล้วยังต้องคำนึงถึงเวลาในการวิเคราะห์ที่ไม่นานและใช้ปริมาณสารเคมีน้อยเช่นกันด้วย

สำหรับการวิเคราะห์ตะกั่วในน้ำด้วยระบบโพลีอินเจคชันสเปกโทรโฟโตเมตริกอย่างง่ายนั้น มีข้อดีคือ เป็นเครื่องมือที่ราคาไม่แพงและใช้งานง่ายเมื่อเทียบกับเครื่องมือขั้นสูงเช่น FAAS แต่ที่ต้องทำการศึกษหาสถานะของระบบที่เหมาะสมเสียก่อน โดยพิจารณาจากความเป็นเส้นตรง ความชันของกราฟความไวในการวิเคราะห์ ขนาดของสัญญาณที่ได้ เวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ และปริมาณการใช้สารเคมีเป็นต้น หลังจากนั้นได้ศึกษาคุณลักษณะของการวิเคราะห์ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ตะกั่วได้ระดับ ppm มีความถูกต้องและความเที่ยงในระดับที่ดี และใช้ poly(PCDA/SDS) รีเอเจนต์ที่สังเคราะห์ขึ้นเองที่มีความจำเพาะกับตะกั่ว นอกจากนี้เป็นเครื่องมือที่สามารถเคลื่อนย้ายได้ง่ายอีกด้วย

สรุปผลงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ประสบความสำเร็จในการประยุกต์ใช้พอลิไดอะเซทิลีนรีเอเจนต์ในระบบโพลีอินเจคชันสเปกโทรโฟโตเมตริกอย่างง่ายสำหรับการวิเคราะห์ไอออนตะกั่วในน้ำตัวอย่างโดยมีสถานะที่เหมาะสมคือ ความเข้มข้นของ poly(PCDA/SDS) รีเอเจนต์ 0.15 mM ความยาวของท่อส่วนผสม 200 cm ปริมาตรท่อเก็บรีเอเจนต์ที่ 170 μ L อัตราการไหลของสาร 3.0 mL/min และเวลาการหยุดไหลของสาร 60 วินาที และทำการเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี FAAS พบว่า มีค่าใกล้เคียงกัน และจากการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ด้วยค่า t-test พบว่าผลการทดลอง ทั้งสองวิธีไม่แตกต่างกันที่ระดับความเชื่อมั่น 95% และมีค่าร้อยละการกลับคืนในช่วงร้อยละ 94.5-98.7 ให้ความถูกต้อง

และแม่นยำโดยมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) น้อยกว่า 5% เป็นเครื่องมือที่ใช้ทำงานง่าย ราคาไม่แพง ใช้สารเคมีที่เป็นรีเอเจนต์ปริมาณน้อย ทำให้ไม่สิ้นเปลืองสารเคมี เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ 27 ตัวอย่างต่อชั่วโมง (1 พิคตัวอย่างของ FIA ใช้เวลาในการวิเคราะห์ตั้งแต่เริ่มฉีดสารจนสิ้นสุดการตรวจวัดสัญญาณเท่ากับ 2.2 นาที) เหมาะแก่การนำไปใช้งาน

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏนครสวรรค์ ที่สนับสนุนทุนวิจัยมุ่งเป้าเพื่อการเผยแพร่ในระดับชาติและนานาชาติ ประจำปีงบประมาณ 2563 และขอขอบคุณสาขาวิชาเคมี ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือและสถานที่ในการปฏิบัติการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Chamjangali MA, Boroumand S, Bagherian G, Goudarzi N. Construction and characterization a non-amalgamation voltammetric flow sensor for online simultaneous determination of lead and cadmium ions. *Sensors and Actuators B Chemical* 2017;253:124-136.
- Dasbasi T, Sacmaci S, Ulgen A, Kartal S. A solid phase extraction procedure for the determination of Cd(II) and Pb(II) ions in food and water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chem* 2015;174:591-596.
- Guo J, Yang L, Zhu L, Chen D. Selective detection of metal ions based on nanocrystalline ionochromic polydiacetylene, *Polymer* 2013;54:743-749.
- Kazantzi V, Kabir A, Furton KG, Anthemidis A. Fabric fiber sorbent extraction for on-line toxic metal determination by atomic absorption spectrometry: Determination of lead and cadmium in energy and soft drinks, *Microchemical Journal* 2018;137:285-291.
- Klamtet J, Sanguthai S, Sriprang S. Determination of lead in aqueous samples using a flow injection analysis system with on-line preconcentration and spectrophotometric detection. *Nu Science Journal* 2007;4(2):122-131.
- Kokkinos C, Economou A, Goddard NG, Fielden PR, Baldock SJ. Determination of Pb(II) by sequential injection/ stripping analysis at all-plastic electrochemical fluidic cells with integrated composite Electrodes. *Talanta* 2016;153:170-176.
- Kolling L, Zmozinski AV, Vale MGR, Silva MM. The use of dried matrix spot for determination of Pb and Ni in automotive gasoline by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta* 2019;205:120105.
- Lee CG, Kang S, Oh J, Eom MS, Oh J, Kim MG. et al. A colorimetric and fluorescent chemosensor for detection of Hg²⁺ using counterion exchange of cationic polydiacetylene. *Tetrahedron Lett* 2017;58:4340-4343.

- Li Y, Wang L, Wen Y, Ding B, Sun G, Ke T. et al. Constitution of a visual detection system for lead(II) on polydiacetylene-glycine embedded nanofibrous membranes. *Journal of Materials Chemistry A* 2015;3:9722-9730.
- Milne A, Landing W, Bizimis M, Morton P. Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using high resolution magnetic sector inductively coupled mass spectrometry (HR-ICP-MS). *Analytica Chimica Acta* 2010;665:200-207.
- Narkwiboonwong P, Tumchareem G, Potisatityuenyong A, Wacharasindhu S, Sukwattanasinitt M. Aqueous sols of oligo(ethylene glycol) surface decorated polydiacetylene vesicles for colorimetric detection of Pb^{2+} . *Talanta* 2011;83:872-878.
- O'Sullivan JE, Watson RJ, Butler ECV. An ICP-MS procedure to determine Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn in oceanic waters using in-line flow-injection with solid-phase extraction for Preconcentration. *Talanta* 2013;115:999-1010.
- Pankaew A, Traiphol N, Traiphol R. Tuning the sensitivity of polydiacetylene-based colorimetric sensors to UV light and cationic surfactant by co-assembling with various polymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2021;608(5):125626.
- Pattanatornchai T, Boonmalai A. Colorimetric determination of Pb^{2+} based on ionochromic polydiacetylene/anionic surfactant materials. *Key Engineering Materials* 2019;824:212-218.
- Phonchai N, Khanantong C, Kielar F, Traiphol R, Traiphol N. Enhancing thermal and chemical sensitivity of polydiacetylene colorimetric sensors: The opposite effect of zinc oxide nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2020;589:124459.
- Souza JP, Cerveira C, Miceli TM, Moraes DP, Mesko MF, Pereira JSF. Evaluation of sample preparation methods for cereal digestion for subsequent As, Cd, Hg and Pb determination by AAS-based. *Food Chemistry* 2020;321:126715.
- Salido A, Jones BT. Simultaneous determination of Cu, Cd and Pb in drinking-water using W-Coil AAS. *Talanta* 1999;50(3):649-659.
- Wang M, Wang F, Wang Y, Zhang W, Chen X. Polydiacetylene-based sensor for highly sensitive and selective Pb^{2+} detection. *Dyes Pigment* 2015;120:307-313.