

การพัฒนาขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง Development of Solid State Membrane Fluoride Ion Selective Electrode

ปราณี ศรีกอบัว

สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน

833 ถนนพระราม 1 แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพมหานคร 10330

Pranee Srigobue

Pathumwan Institute of Technology

833 Rama 1 Road, Wangmai, Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง ซึ่งแผ่นเยื่อเตรียมจากการผสม 70% Ag_2S , 10% Cu_2S และ 20% CaF_2 แล้วอัดให้แน่นด้วยเครื่องอัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร ที่ความดัน 1940 atm จัดแต่งให้แผ่นเยื่อ $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaF}_2$ มีลักษณะปลายแหลมเพื่อให้ขั้วไฟฟ้ามีขนาดเล็กกว่าขั้วไฟฟ้าที่มีขายทั่วไป ทำให้ใช้สารเคมีและสารตัวอย่างปริมาณน้อย มีต้นทุนการผลิตต่ำสามารถนำไปใช้งานภาคสนามได้ ขั้วไฟฟ้าที่ผลิตได้ถูกนำมาวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าของไอออนฟลูออไรด์ ในช่วงความเข้มข้น $10^{-7} \text{ M} - 10^{-1} \text{ M}$ เพื่อศึกษาเวลาการตอบสนองของขั้วไฟฟ้า ระดับความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า และใช้ขั้วไฟฟ้าตรวจหาปริมาณฟลูออไรด์ในน้ำประปาภายในสถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน จากการทดสอบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าปรากฏว่า ให้ค่าความชันตามสมการของเนินสต์เท่ากับ 30.9 mV/decade ในช่วงความเข้มข้น $10^{-4} \text{ M} - 10^{-1} \text{ M}$ ของ F^- ระดับความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดได้เท่ากับ 10^{-4} M เวลาในการตอบสนอง 40 วินาที ขั้วไฟฟ้ามีการตอบสนองต่อไอออนฟลูออไรด์ได้ดี มีอายุการใช้งานประมาณ 1 สัปดาห์ วัดปริมาณฟลูออไรด์ในน้ำประปาภายในสถาบันเทคโนโลยีปทุมวันให้ค่าศักย์ไฟฟ้าไม่คงที่

คำสำคัญ: ขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะฟลูออไรด์, เยื่อสถานะของแข็ง

Abstract

This research presents a development of a solid state fluoride ion selective electrode (ISE). The solid state membranes were prepared from the mixture of 70% Ag_2S , 10% Cu_2S and 20% CaF_2 and then pressed in a stainless steel die (normally used for KBr disc preparation) with a 13 mm diameter plunger under a pressure of

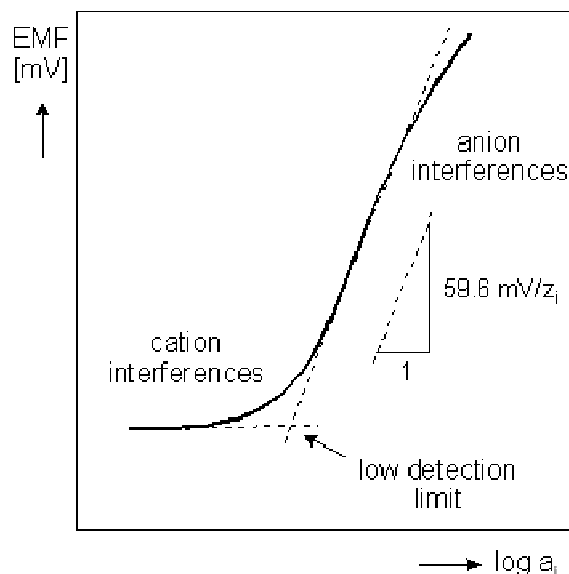
1940 atm. The membrane disc was then polished to sharp shape for making the electrode smaller than the commercial electrodes, using small amounts of chemicals and samples, and using low production costs for applying in the field. The change of electrical potential of the developed ISE in the range of $10^{-7} - 10^{-1}$ mol/L fluoride ion was analyzed in order to study the response of the fabricated electrode. Nernstian slope, detection limit, and lifetime of electrodes were determined. The test of electrode efficiency gave a linear response with Nernstian slope of 30.9 mV per decade within the concentration range 10^{-4} to 10^{-1} mol/L of fluoride ion. The detection limit was 10^{-4} mol/L, and response time was less than one minute. The lifetime of the electrodes was found to be one week. The developed fluoride ISE was applied for determination of fluoride ion in tap water of Pathumwan Institute of Technology and the results showed that the electric potential value is not constant.

Keywords: Fluoride electrode, solid state membrane

1. บทนำ

ฟลูออไรด์เป็นไอออนประจุลบที่พบว่ามี การปนเปื้อนในแหล่งน้ำธรรมชาติได้แก่ น้ำบาดาล น้ำบ่อ น้ำจากแม่น้ำลำธาร หรือน้ำฝน ในปริมาณเล็กน้อยแตกต่างกันตามสภาพทางธรณีวิทยาของแหล่งน้ำ หรือบริเวณที่น้ำไหลผ่าน ปริมาณฟลูออไรด์ในน้ำบริโภคที่เหมาะสมตามเกณฑ์มาตรฐานคือไม่เกิน 0.7 มิลลิกรัมต่อลิตร การบริโภคน้ำที่มีปริมาณฟลูออไรด์สูงเกินเกณฑ์มาตรฐานจะส่งผลกระทบต่อสุขภาพ ทำให้มีลักษณะเป็นจุดด่างบนฟันในเด็ก หรือเกิดรอยด่างสีเหลืองถึงสีน้ำตาลที่เคลือบฟัน หรือเกิดเคลือบฟันเป็นสีเข้มและไม่เรียบ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณฟลูออไรด์ที่ร่างกายได้รับ และเกิดผลต่อกระดูกและข้อกระดูกส่วนปลายจะหนาและหยاب กระดูกคดงอน้ำที่มีฟลูออไรด์จะไม่มีสี ไม่มีกลิ่น และไม่มรส ทำให้ผู้บริโภคไม่ทราบว่าน้ำนั้นมีฟลูออไรด์เจือปนอยู่ [1] ดังนั้นแหล่งน้ำบริโภคที่มีฟลูออไรด์เจือปนในปริมาณสูง ควรได้รับการตรวจสอบก่อนนำมาบริโภค

ขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออน (Ion Selective Electrode, ISE) เป็นอุปกรณ์วิทยาศาสตร์ชนิดหนึ่งที่ใช้สำหรับการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณสาร โดยการประยุกต์วิธีโพเทนชิโอเมตริก (Potentiometric Method) ในการวิเคราะห์โดยการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าโดยตรง (Direct potentiometric measurement) การวิเคราะห์ทำได้โดยเลือกขั้วไฟฟ้าใช้งานหรือขั้วบ่งบอกที่เหมาะสมวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนเทียบกับขั้วอ้างอิง จากนั้นใช้ขั้วชุดเดิมจุ่มในสารละลายตัวอย่างที่ต้องการหาความเข้มข้นและวัดค่าศักย์ไฟฟ้าในทำนองเดียวกัน จากค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานและสารละลายตัวอย่างที่วัดได้ สามารถคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างได้โดยวิธีสร้างแคลิเบรชันเคอร์ฟ (Calibration Curve method) ซึ่งทำได้โดยพลอตกราฟระหว่างค่าลอการิทึมความเข้มข้นของไอออนที่วัดต่อขั้วหรือ pM เทียบกับค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ดังแสดงในรูปที่ 1 [2]



รูปที่ 1 แคลิเบรชันเคอร์ฟ (Calibration curve) ของขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออน (ISE)

ช่วงเวลาที่ผ่านมานักวิจัยได้มีการพัฒนาและคิดค้นขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออน (ISE) ขึ้นหลายชนิด เพื่อให้ได้ผลที่แสดงการเลือกที่ดี และมีความไวที่ดี (good selectivity and sensitivity) [2] เช่นในปี ค.ศ. 1973 J.D. Czaban และ G.A. Rechnitz [3] ได้สร้างขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนชนิดเยื่อสถานะของแข็งเป็นแบบ Microelectrodes โดยปลายอิเล็กโทรดมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 100 – 150 μm เพื่อวัดปริมาณสารตัวอย่างระดับไมโครลิตร แต่เลือกเฉพาะไอออนเฮไลด์พวก Br^- , Cl^- และ I^- ในปี ค.ศ. 2009 Guler Somer และคณะ จากภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัย Gazi ประเทศตุรกี [4] ได้สร้างขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ชนิดเยื่อสถานะของแข็งเพื่อวัดปริมาณฟลูออไรด์ในน้ำก๊อกของเมือง Ankara เปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าของ Orion ผลการวิจัยของ Guler Somer และคณะ พบว่าการใช้ 70% Ag_2S , 10% Cu_2S และ 20% CaF_2 เป็นส่วนผสมของแผ่นเชื้อให้ค่าความชันเป็นไปตามสมการของเนินสต์ เท่ากับ $26 \pm 2 \text{ mV/decade}$ ปัจจุบันขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ชนิดเยื่อสถานะของแข็งที่มีจำหน่ายทั่วไปนั้นมีราคาแพง ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะพัฒนาขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง ให้มีลักษณะปลายแหลม เพื่อให้ขั้วไฟฟ้ามีขนาดเล็กกว่าขั้วไฟฟ้าที่มีขายทั่วไป การใช้สารเคมีและสารตัวอย่างปริมาณน้อย ต้นทุนการผลิตต่ำสามารถนำไปใช้งานภาคสนามได้ และทดลองตรวจหาปริมาณฟลูออไรด์ในน้ำประปาภายในสถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน

2. วิธีการวิจัย

2.1 การเตรียมตะกอน Cu_2S , Ag_2S และ CaF_2

2.1.1 การตกตะกอนคอปเปอร์(I)ซัลไฟด์ (Cu_2S) โดยใช้สารละลายโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (0.1 M) กับสารละลายคอปเปอร์(I)คลอไรด์ (CuCl) ความเข้มข้น 2% ภายใต้ความดันแก๊ส

ไนโตรเจน (เพื่อป้องกัน CuCl ทำปฏิกิริยากับ O_2) ทำให้ตะกอนคอปเปอร์(I)ซัลไฟด์แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และเก็บไว้ในโถดูดความชื้น(desiccator) [4]

2.1.2 การตกตะกอนซิลเวอร์ซัลไฟด์ (Ag_2S) โดยใช้สารละลายโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (0.1 M) กับสารละลายซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl) ความเข้มข้น 2% และเก็บตะกอนซิลเวอร์ซัลไฟด์ (Ag_2S) ไว้ในที่มืด

2.1.3 การตกตะกอนแคลเซียมฟลูออไรด์ (CaF_2) โดยใช้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 4 กรัม ละลายน้ำ 100 mL (หยดกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น(conc. HCl) ประมาณ 1-2 หยด เพื่อให้ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ละลายได้ง่ายขึ้น) จะได้สารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ค่อย ๆ หยดสารละลายโซเดียมฟลูออไรด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (0.1 M) ลงในสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ จนเกิดตะกอนแคลเซียมฟลูออไรด์(CaF_2) กรองและทำให้ตะกอนแห้ง

2.2 การเตรียมแผ่นเยื่อ $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-CaF}_2$

ผู้วิจัยเลือกใช้ 70% Ag_2S , 10% Cu_2S และ 20% CaF_2 เป็นส่วนประกอบของแผ่นเยื่อ $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-CaF}_2$ ตามที่ Guler Somer และคณะ ได้ทดลองวิจัยแล้วว่าให้ค่าความชันเป็นไปตามสมการของเนินสไตน์เท่ากับ 26 ± 2 mV/ decade [4] นำ 70% Ag_2S , 10% Cu_2S และ 20% CaF_2 โดยน้ำหนัก ผสมและอัดเป็นเม็ด (Pellets) ด้วยเครื่องอัดของแข็งที่เรียกว่า KBr Die โดยใช้แรงดัน 1940 atm เป็นเวลา 1 นาที และเพิ่มแรงดันอีก 1940 atm ทุก ๆ 1 นาที จนถึง 7760 atm จะได้แผ่นเยื่อที่มีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disc) เส้นผ่าศูนย์กลาง 13 mm ทำการขัดแต่งปลายให้เป็นปลายแหลมด้วยเครื่องขัดแต่งเพื่อให้แผ่นเยื่อ $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-CaF}_2$ มีลักษณะเป็นปลายแหลมตามงานวิจัยของ J.D. Czuban และคณะ [3]

2.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง

ประกอบแผ่นเยื่อ $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-CaF}_2$ ที่ขัดแต่งเป็นปลายแหลมเข้ากับหลอดแก้วด้วยกาวอีพอกซี (epoxy resin) ทิ้งไว้หนึ่งวัน นำเส้นลวดเงินยึดติดกับแผ่นเยื่อ $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-CaF}_2$ เติมน้ำเกลือ 0.5 กรัมและกาวอีพอกซี ทิ้งไว้ 2 วัน

2.4 การทดสอบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง

เพื่อศึกษาเกี่ยวกับการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าที่ระดับความเข้มข้น $10^{-7} - 10^{-1}$ mol/L ความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ เวลาการตอบสนองของขั้วไฟฟ้า โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ในช่วงความเข้มข้น $10^{-7} - 10^{-1}$ mol/L นำขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ที่สร้างขึ้นและขั้วอ้างอิง Ag/AgCl ประกอบเข้ากับเครื่อง pH/Ion meter วัดค่าศักย์ไฟฟ้าในสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ในช่วงความเข้มข้น $10^{-7} - 10^{-1}$ mol/L และบันทึกค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าทุกๆ 10 วินาที นำข้อมูลที่ได้เขียนกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับเวลาเป็นวินาที แล้วหาค่าเวลาการตอบสนอง ค่าแอกทิวิตีของไอออนฟลูออไรด์คำนวณโดยใช้ค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี(f) จากการปรับปรุงสมการของ Debye-Huckel ซึ่งเสนอโดย Robinson, Guggenheim และ Bate เมื่อความแรงของไอออนมีค่า

สูง [5-7] หาอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า โดยการหาค่าความชันที่ระดับความเข้มข้นของสารละลายต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้ และค่าเวลาการตอบสนองในช่วง 1-5 วินาที โดยทำการวัดทุกๆ สัปดาห์เป็นเวลา 5 สัปดาห์

2.5 เปรียบเทียบประสิทธิภาพขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานฟลูออไรด์ของ METTLER TOLEDO

โดยใช้ขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ที่สร้างขึ้น และขั้วไฟฟ้ามาตรฐานฟลูออไรด์ของ METTLER TOLEDO วิเคราะห์หาปริมาณไอออนฟลูออไรด์ในตัวอย่างน้ำสังเคราะห์ นำผลการวิเคราะห์มาเปรียบเทียบกัน

2.6 การวัดปริมาณฟลูออไรด์ในน้ำประปาภายในสถาบันเทคโนโลยีปทุมวันโดยใช้ขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ที่สร้างขึ้น

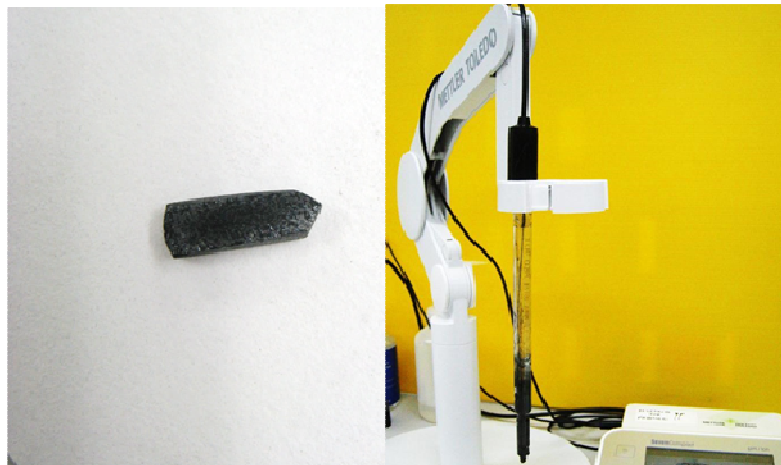
เตรียมเครื่องวัดปริมาณไอออนฟลูออไรด์ของ METTLER TOLEDO และทำการ reset เครื่องปรับมาตรฐานตามที่กำหนดไว้ในคู่มือ เตรียมตัวอย่างน้ำสังเคราะห์โดยใช้สารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ที่มีความเข้มข้น 0.50, 1.00 และ 1.5 mg/L ใช้ความเข้มข้นละ 25 ml จากนั้นเติมสารละลาย buffer ลงไป 25 ml นำไป calibrate เครื่องวัดโดยการวัดแต่ละความเข้มข้นตามลำดับ นำน้ำประปา (น้ำก๊อก) ภายในสถาบันเทคโนโลยีปทุมวันมา 25 ml และเติมสารละลาย buffer ลงไป 25 ml แล้วนำไปทำการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าโดยใช้ขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ METTLER TOLEDO บันทึกค่าไว้ นำข้อมูลที่ได้สร้างแคลิเบรชันเคอร์ฟระหว่างความเข้มข้นของไอออนฟลูออไรด์ กับค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ เปลี่ยนขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ METTLER TOLEDO เป็นขั้วไฟฟ้าที่สร้างขึ้นและทำการทดลองซ้ำ [8]

2.7 การวิเคราะห์ข้อมูล

นำข้อมูลมาวิเคราะห์โดยใช้โปรแกรม Microsoft Excel Office 2013 เพื่อเขียนกราฟหาค่าความชัน ค่าเวลาการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaF}_2$ ระดับความเข้มข้นต่ำสุดของสารละลายที่สามารถตรวจวัดได้และเปรียบเทียบข้อมูลระหว่างขั้วไฟฟ้าที่สร้างขึ้นกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานฟลูออไรด์ของ METTLER TOLEDO [9]

3. ผลการวิจัย

จากผลการเตรียมตะกอน Cu_2S , Ag_2S และ CaF_2 ให้เป็นแผ่นเยื่อเนื้อผสม $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaF}_2$ เยื่อสถานะของแข็งมีส่วนผสมของ $\text{Ag}_2\text{S}:\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaF}_2$ ในอัตราส่วน 70:10:20 โดยน้ำหนัก [4] เมื่อนำมาอัดให้แน่นเป็นเม็ด (Pellets) โดยเครื่องอัดที่เรียกว่า KBr die และขัดแต่งปลายให้เป็นปลายแหลมด้วยเครื่องขัดแต่งจะได้แผ่นเยื่อ $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaF}_2$ มีลักษณะดังรูปที่ 2 (ก) และผลการเตรียมขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaF}_2$ ที่พัฒนาขึ้นมีลักษณะดังรูปที่ 2 (ข)



(ก)

(ข)

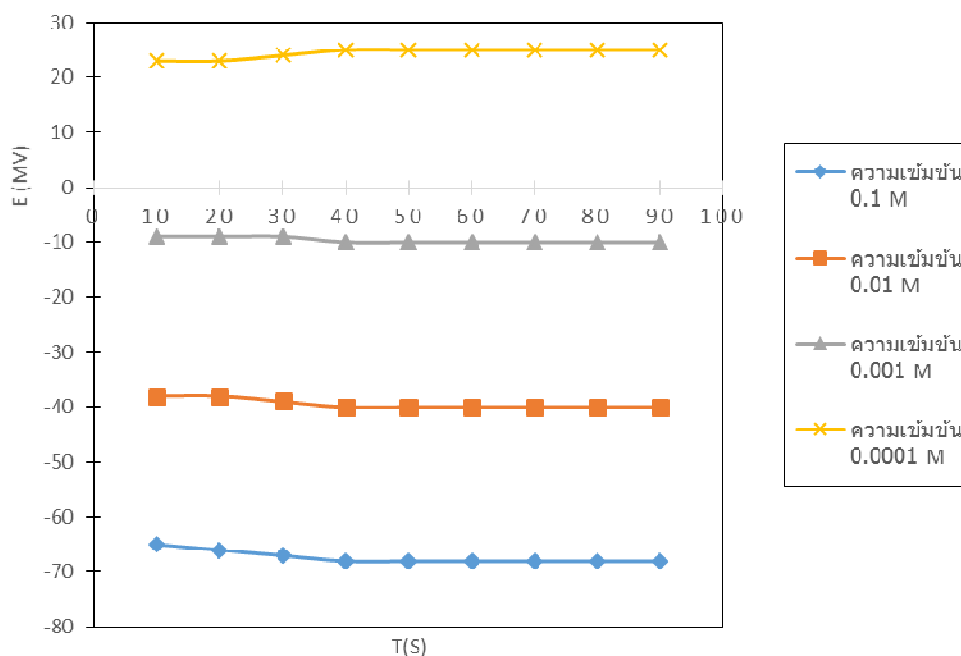
รูปที่ 2 (ก) แผ่นเชื้อ $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-CaF}_2$ ที่ผ่านการจัดแต่งแล้ว (ข) ขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-CaF}_2$ ที่พัฒนาขึ้นใหม่

เมื่อนำขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-CaF}_2$ ที่พัฒนาขึ้นใหม่ และขั้วอ้างอิง Ag/AgCl ประกอบเข้ากับเครื่อง pH/Ion meter จะมีลักษณะดังรูปที่ 3



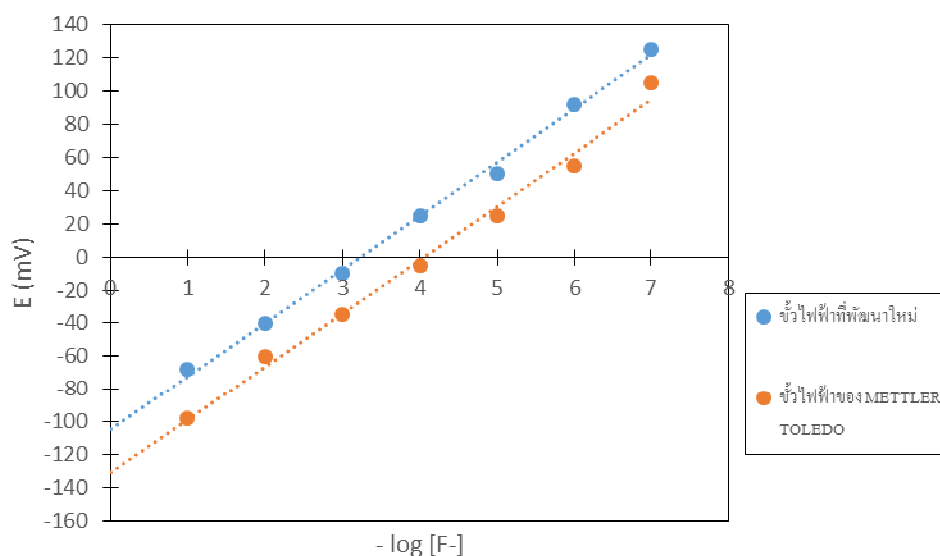
รูปที่ 3 ขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-CaF}_2$ ที่พัฒนาขึ้นใหม่ ขั้วอ้างอิง Ag/AgCl และ อุปกรณ์วัดศักย์ไฟฟ้า

ผลการศึกษาการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaF}_2$ ที่ระดับความเข้มข้น $10^{-7} \text{ M} - 10^{-1} \text{ M}$ ในสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์พบว่าเวลาการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaF}_2$ ที่พัฒนาขึ้นใหม่ จะอยู่ที่ 40 วินาทีโดยการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าในสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ในช่วงความเข้มข้น $10^{-7} \text{ M} - 10^{-1} \text{ M}$ ทุกๆ 10 วินาที และเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับเวลา ค่าเวลาการตอบสนองหาได้จาก จุดที่กราฟเริ่มคงที่ ดังแสดงในรูปที่ 4



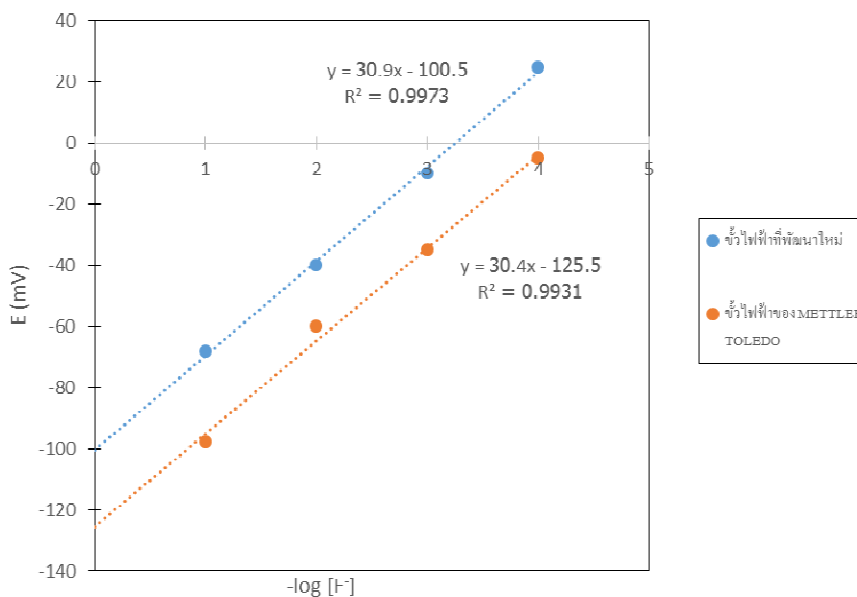
รูปที่ 4 เวลาการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaF}_2$ ที่พัฒนาขึ้นใหม่ในสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ที่ระดับความเข้มข้น $10^{-4} \text{ M} - 10^{-1} \text{ M}$

เมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับ $-\log [F^-]$ ที่ระดับความเข้มข้น $10^{-7} \text{ M} - 10^{-1} \text{ M}$ ในสารละลายมาตรฐาน ของขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaF}_2$ ที่พัฒนาขึ้นใหม่ กับขั้วไฟฟ้าของ METTLER TOLEDO ได้ผลดังรูปที่ 5



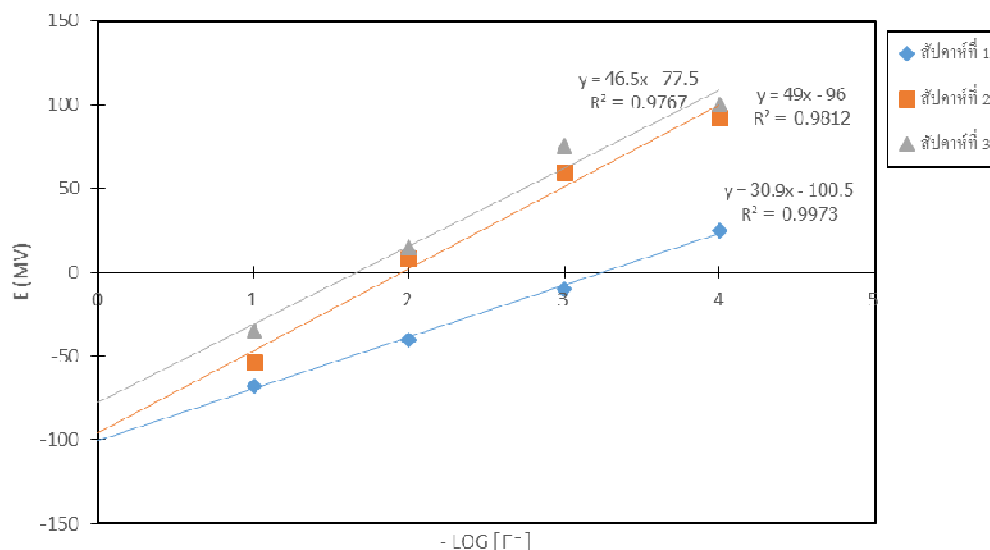
รูปที่ 5 แคลิเบรชันเคอร์ฟ (Calibration curve) ของขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ชนิด
เยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaF}_2$ ที่พัฒนาใหม่ กับขั้วไฟฟ้าของ METTLER TOLEDO

แคลิเบรชันเคอร์ฟ (Calibration curve) ของขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ที่พัฒนาขึ้นใหม่มีค่าความชัน (Slop) เป็นไปตามสมการของเนินสต์ [10] เท่ากับ 30.9 mV/decade และค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่ขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaF}_2$ สามารถวัดได้คือ 10^{-4} mol/L ดังแสดงในรูปที่ 6



รูปที่ 6 กราฟแสดงค่าความชันตามสมการของเนินสต์ของขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์
ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaF}_2$ ที่พัฒนาใหม่กับขั้วไฟฟ้าของ METTLER TOLEDO

ผลการศึกษาอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นโดยดูจากค่าความชันของแคลิเบรชันเคอร์ฟ (Calibration curve) และระดับความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้ในช่วงระยะเวลา 1-3 สัปดาห์ พบว่าอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมีอายุการใช้งานประมาณ 1 สัปดาห์ ซึ่งช่วงเวลานี้แคลิเบรชันเคอร์ฟ (Calibration curve) มีค่าความชันใกล้เคียงสมการของเนินสต์ [10] ดังแสดงในรูปที่ 7 และตารางที่ 1



รูปที่ 7 กราฟแสดงค่าความชันของขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaF}_2$ ที่พัฒนาขึ้น ตั้งแต่สัปดาห์ที่ 1-3

ตารางที่ 1 อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaF}_2$ ที่พัฒนาขึ้น

สัปดาห์ที่	ค่าความชัน(mV/decade)	ค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่วิเคราะห์ได้ (mol/L)
1	30.9	10^{-4}
2	49.0	10^{-4}
3	46.5	10^{-4}

จากรูปที่ 7 และ ตารางที่ 1 พบว่าสัปดาห์ที่ 1 สัปดาห์ที่ 2 และสัปดาห์ที่ 3 ค่าความชันของขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaF}_2$ ที่พัฒนาขึ้นมีค่าเท่ากับ 30.9, 49.0 และ 46.5 mV/decade ตามลำดับ แสดงว่าขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมีอายุการใช้งานประมาณ 1 สัปดาห์ เนื่องจากลักษณะเฉพาะของ ISE ที่สามารถใช้งานได้ดี ควรให้ค่าความชันตามสมการของเนินสต์เท่ากับ 25-30 mV/decade ที่ 25°C [10]

การเปรียบเทียบประสิทธิภาพขั้วไฟฟ้าที่ผู้วิจัยสร้างขึ้นกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานของ METTLER TOLEDO โดยการวิเคราะห์หาปริมาณไอออนฟลูออไรด์ในตัวอย่างน้ำสังเคราะห์ 5 ตัวอย่าง (ตัวอย่างน้ำสังเคราะห์ผู้วิจัยใช้สารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ความเข้มข้น $1 \times 10^{-4} \text{ M} - 5 \times 10^{-4} \text{ M}$) ได้ผลดังตารางที่ 2

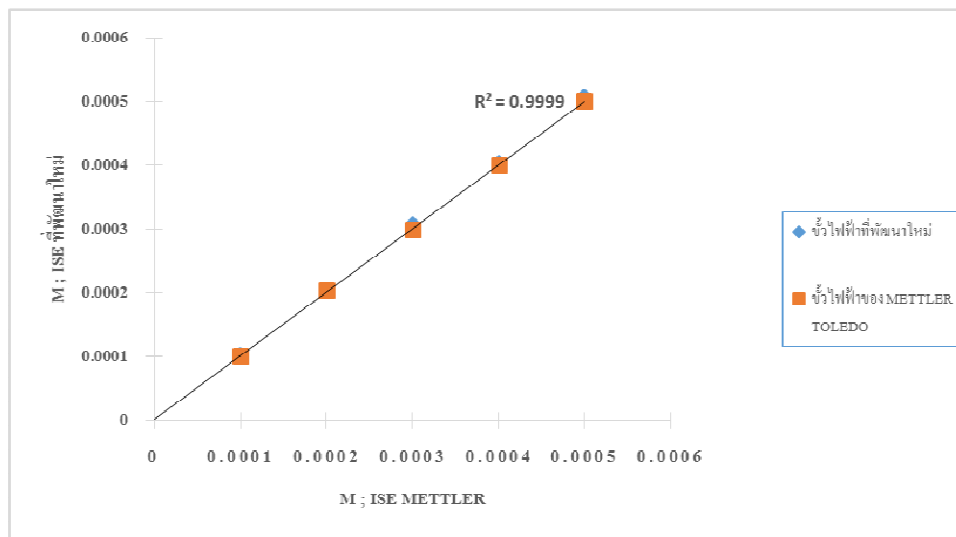
ตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณไอออนฟลูออไรด์ในตัวอย่างน้ำสังเคราะห์ฟลูออไรด์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น กับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานฟลูออไรด์ของ METTLER TOLEDO

ตัวอย่างน้ำสังเคราะห์ฟลูออไรด์	ความเข้มข้นของไอออนฟลูออไรด์ (mol/L)	
	ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาใหม่	ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน METTLER TOLEDO
1	1.03×10^{-4}	1.01×10^{-4}
2	2.05×10^{-4}	2.04×10^{-4}
3	3.08×10^{-4}	3.00×10^{-4}
4	4.05×10^{-4}	4.01×10^{-4}
5	5.09×10^{-4}	5.01×10^{-4}

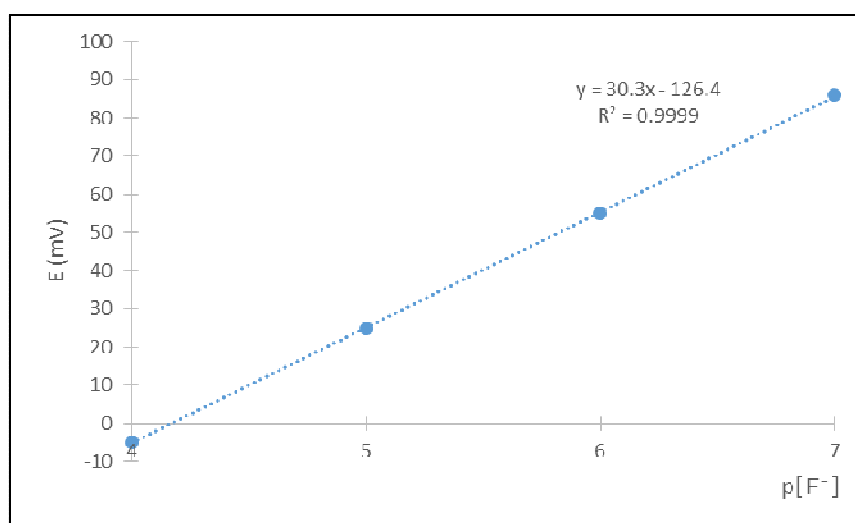
วิเคราะห์ข้อมูลโดยใช้หลักสถิติค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ พบว่ากราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นที่ตรวจวัดได้ด้วยขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaF}_2$ ที่พัฒนาขึ้นใหม่ กับขั้วไฟฟ้าของ METTLER TOLEDO มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เท่ากับ 0.99 แสดงว่าการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของไอออนฟลูออไรด์ในน้ำสังเคราะห์ฟลูออไรด์ โดยวิธีทั้งสองมีความสัมพันธ์กันแบบเชิงเส้น ดังรูปที่ 8

นำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์โดยใช้หลักสถิติ t-test พบว่าการวิเคราะห์หาปริมาณไอออนฟลูออไรด์ในตัวอย่างน้ำสังเคราะห์ฟลูออไรด์ด้วยขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ทั้งสองวิธี ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

ผลการวัดปริมาณฟลูออไรด์ในน้ำประปา ภายในสถาบันเทคโนโลยีปทุมวันด้วยการใช้ขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ที่สร้างขึ้นเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าของ METTLER TOLEDO โดยวิธีการสร้างแคลิเบรชันเคอร์ฟ (Calibration curve) ผลการวิจัยพบว่า ขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ที่สร้างขึ้นมีค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ 10^{-4} M หรือ 5.81 ppm เมื่อวัดปริมาณฟลูออไรด์ในน้ำประปาจะให้ค่าความต่างศักย์ไม่คงที่ ในขณะที่ขั้วไฟฟ้าของ METTLER TOLEDO สามารถวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ ได้เท่ากับ 23 mV



รูปที่ 8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของไอออนฟลูออไรด์
ในน้ำสังเคราะห์ฟลูออไรด์ด้วยขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น กับขั้วไฟฟ้าของ METTLER TOLEDO



รูปที่ 9 แคลิเบรชันเคอร์ฟ (Calibration curve) ของสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์
ที่ระดับความเข้มข้น $10^{-7} \text{ M} - 10^{-4} \text{ M}$

จากแคลิเบรชันเคอร์ฟในรูปที่ 9 ค่าศักย์ไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ 23 mV เมื่อมีค่า $-\log [\text{F}^-]$ หรือ $p[\text{F}^-]$ เท่ากับ 4.98 ดังนั้นความเข้มข้นของฟลูออไรด์ไอออนเท่ากับ $1.04 \times 10^{-5} \text{ M}$ หรือ 0.61 ppm ดังนั้นปริมาณฟลูออไรด์ในน้ำประปาภายในสถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน เมื่อวัดด้วยขั้วไฟฟ้าของ METTLER TOLEDO ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าที่มีค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ถึงระดับความเข้มข้น 10^{-7} M

4. สรุปผลการวิจัย และอภิปรายผล

การวิจัยครั้งนี้เป็นการพัฒนาขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง โดยใช้ 70% Ag_2S , 10% Cu_2S และ 20% CaF_2 โดยน้ำหนักอัดแน่นเป็นแผ่นเยื่อทำให้มีความคงตัวสูง และละลายยาก จึงเหมาะที่จะใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณไอออนฟลูออไรด์ในสารละลาย ผู้วิจัยได้ปรับปรุงวิธีการสร้างขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ชนิดเยื่อสถานะของแข็งของ G.Somer, S.Kalayci และ I.Basak [4] โดยทำให้แผ่นเยื่อ $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-CaF}_2$ มีลักษณะเป็นปลายแหลมเพื่อให้ขั้วไฟฟ้ามีขนาดเล็กกว่าที่ผลิตขายทั่วไป การใช้สารเคมีและสารตัวอย่างปริมาณน้อย ต้นทุนการผลิตต่ำกว่าสามารถนำไปใช้งานภาคสนามได้ เมื่อนำขั้วไฟฟ้ามาทดสอบหาค่าความชัน ได้ค่าความชันเป็นไปตามสมการของเนิร์นสต์เท่ากับ 30.9 mV/decade ผลการทดสอบสมบัติของขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-CaF}_2$ ที่พัฒนาขึ้นใหม่โดยการศึกษาหาค่าความชัน เวลาการตอบสนอง ความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ และอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า ได้ผลการทดสอบดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 สมบัติของขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-CaF}_2$

ค่าความชัน (mV/decade)	เวลาการตอบสนอง (วินาที)	ความเข้มข้นต่ำสุด ที่ตรวจวัดได้(mol/L)	อายุการใช้งาน (สัปดาห์)
30.9	40	10^{-4}	1

ผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพขั้วไฟฟ้าที่สร้างขึ้นกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานฟลูออไรด์ของ METTLER TOLEDO เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณไอออนฟลูออไรด์ในตัวอย่างน้ำสังเคราะห์ 5 ตัวอย่าง และเปรียบเทียบข้อมูลที่วิเคราะห์ได้เพื่อหาความแตกต่างของข้อมูล โดยใช้หลักสถิติของสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เพียร์สัน โปรคัลโมเมนต์ และหลักสถิติ t - test ปรากฏว่าข้อมูลที่วิเคราะห์ได้จากขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-CaF}_2$ ที่สร้างขึ้นใหม่กับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานฟลูออไรด์ของ METTLER TOLEDO มีค่าเฉลี่ยที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-CaF}_2$ ที่สร้างขึ้นมีค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ 10^{-4} M หรือ 5.81 ppm จึงเหมาะที่จะใช้ตรวจหาปริมาณไอออนฟลูออไรด์ในน้ำบาดาลที่มีความเข้มข้นของฟลูออไรด์สูงสุดถึง 17 ppm [11] แต่ถ้าจะใช้ตรวจหาปริมาณฟลูออไรด์ในน้ำประปาภายในสถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน ต้องปรับปรุงให้ขั้วไฟฟ้าสามารถตรวจวัดค่าความเข้มข้นต่ำสุดได้ถึงระดับ 10^{-5} M หรือ 0.58 ppm เพราะมาตรฐานคุณภาพน้ำประปาของการประปานครหลวง ปริมาณฟลูออไรด์มีเกณฑ์กำหนด 0.7 ppm ตามคำแนะนำขององค์การอนามัยโลกปี 2011 [12] จากการทดลองหาปริมาณฟลูออไรด์ในน้ำประปาภายในสถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน โดยใช้ขั้วไฟฟ้าเลือกเฉพาะไอออนฟลูออไรด์ชนิดเยื่อสถานะของแข็ง $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-CaF}_2$ ที่พัฒนาขึ้น ผลการวิจัยพบว่าให้ค่าศักย์ไฟฟ้าไม่คงที่ จึงไม่สามารถหาปริมาณฟลูออไรด์ในน้ำประปาได้ แต่ขั้วไฟฟ้าของ METTLER TOLEDO สามารถหาปริมาณ

ฟลูออไรด์ในน้ำประปาได้ 0.61ppm เนื่องจากเป็นขั้วไฟฟ้าที่มีค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ถึงระดับความเข้มข้น 10^{-7} M แต่ราคาค่อนข้างแพงมาก

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน และขอขอบคุณสาขาวิชาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องจัดแต่งในการทำวิจัยครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

- [1] กรมวิทยาศาสตร์บริการ. (2554). การผลิตสารกรองฟลูออไรด์ในน้ำเพื่อการบริโภค:
http://www.lib3.dss.go.th/fulltext/dss_other/work_3_2554_jun_sep.pdf.
- [2] ธวัชชัย ศรีวิบูลย์. *เคมีวิเคราะห์ 2*. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง, กรุงเทพฯ, 2534, หน้า 29-41.
- [3] J.D. Czaban and G.A. Rechnitz, "Solid State Ion Selective Microelectrodes for Heavy Metals and Halides," Anal. Chem, Vol. 45, 1973, pp. 471-474.
- [4] G.Somer, S.Kalayci and I.Basak, "Preparation of a new Solid State Fluoride Ion Selective Electrode and application," Talanta, Vol. 80, 2010, pp. 1129-1132.
- [5] เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ. *เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า*. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ, 2539, หน้า 1-50
- [6] สุวรรณ ไชยสิทธิ์. *ปฏิบัติการเคมีวิเคราะห์ 2*, พิมพ์ครั้งที่ 2, แก้ไขปรับปรุง. กรุงเทพฯ: สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2541, หน้า 1-20
- [7] T.R. Yu and G.L. Ji, "Electrochemical Methods in Soil and Water Research," New York: Pergamon Press, 1993, pp 183-216.
- [8] H. Hiroshi and H. Kenji, "A new type of Lead (II) Ion-Selective Ceramic Membrane Electrode," Anal. Chem. Acta, Vol. 54, 1971, pp. 415-422.
- [9] พรรณี ลีกิจวัฒน์. *สถิติเพื่อการวิจัย*, เอกสารอัดสำเนา. กรุงเทพฯ: สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2539, หน้า 1-30
- [10] Characterization of an ion-selective electrode. (2005). <https://www.csrg.ch.pw.edu.pl/tutorials/ise/>
- [11] กรมทรัพยากรน้ำบาดาล กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม. (กันยายน 2555). โครงการศึกษาเพิ่มประสิทธิภาพของระบบปรับปรุงคุณภาพน้ำบาดาล: http://www.dgr.go.th/project_kpn/file/2553/pdf5303.1.pdf.
- [12] การประปานครหลวง. (2554). มาตรฐานคุณภาพน้ำประปานครหลวง: <https://www.mwa.co.th/download/prd01/tws/who2011.pdf>.