

การพัฒนาเซนเซอร์โพเทนชิโอเมตริกที่มีตัวพาชนิดไม่มีประจุ และคุณสมบัติของเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดไอออนเงิน

DEVELOPMENT OF POTENTIOMETRIC SENSOR BASED ON NEUTRAL CARRIER AND THEIR PROPERTIES FOR SILVER ION DETECTION

วันวิสา เจนรุ่งโรจน์สกุล* ศจี สว่างศรี บุตรี วิมลพันธุ์ ปวารณา แก้วกุล
ศุภกานัญจน์ ธนอมศักดิ์ และ ดวงรัตน์ ทองคำ

Wanwisa Janrungratsakul* Sajee Sawangsri Bhudtree Wimonpun Pawarana Kaewkul

Suphakan Thanomsak and Duangrat Thongkum

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

Department of Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University

*corresponding author e-mail: wanwisaj@nu.ac.th

(Received: 22 May 2020; Revised: 11 June 2020 ; Accepted: 28 June 2020)

บทคัดย่อ

การวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อพัฒนาเซนเซอร์โพเทนชิโอเมตริกสำหรับตรวจวัดไอออนเงินโดยมีตัวพาที่ไม่มีประจุ L1 (คลอโร-8-[(ไพรีดิน-2-อิลเมทิล)-อะมิโน]-แอนทราควิโนน) ในเมมเบรนพีวีซี (PVC) ด้วยพลาสติไซเซอร์ *o*-NPOE และ KTpCIPB ถูกใช้เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนจากผลการศึกษา พบว่า ประสิทธิภาพที่ดีที่สุดสำหรับองค์ประกอบเมมเบรน คือ 0.35: 0.38: 33.08: 66.19 (L1: KTpCIPB: PVC: *o*-NPOE, ร้อยละโดยน้ำหนัก) แสดงความเลือกจำเพาะสูงต่อไอออนเงิน ด้วยค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ($\log \beta_{Ln}$) ระหว่าง L1 และไอออนเงิน เท่ากับ 5.30 ± 0.07 พอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรดให้ค่าความชันเข้าใกล้ค่าความชันจากสมการของเนินส์เท่ากับ 59.50 ± 0.3 มิลลิโวลต์ต่อดีเคด ในช่วงความเป็นเส้นตรง 1×10^{-5} ถึง 1×10^{-2} โมลต่อลิตร ด้วยขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุด เท่ากับ 4.47×10^{-7} โมลต่อลิตร อิเล็กโทรดนี้สามารถวัดไอออนเงินได้ในช่วงพีเอชที่กว้างเท่ากับ 4–8 นอกจากนี้อิเล็กโทรดที่ประดิษฐ์ขึ้นสามารถนำมาใช้เป็นขั้วอิเล็กโทรดขึ้นอกสำหรับการไทเทรตแบบโพเทนชิโอเมตริกเพื่อหาปริมาณไอออนคลอไรด์ในตัวอย่างเม็ดวิตามินบี 1 เทียบกับการไทเทรตแบบตกตะกอนโดยใช้วิธีของโมอร์ ซึ่งให้ผลไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

คำสำคัญ: เซนเซอร์โพเทนชิโอเมตริก เมมเบรนพีวีซี ไอออนเงิน

Abstract

This research aimed to develop potentiometric sensor for silver ion detection based on neutral carrier L1 (chloro-8-[(pyridin-2-ylmethyl)-amino]-anthraquinone) in poly(vinyl chloride) (PVC) membrane plasticized with *o*-NPOE and KTpCIPB was used as an ion exchanger. The results found that the best performance was observed for the membrane component of 0.35: 0.38: 33.08: 66.19 (L1: KTpCIPB: PVC: *o*-NPOE, %w/w). It showed highly selective to silver ion with a complex formation constant ($\log \beta_{\text{ILn}}$) between L1 and silver ion of 5.30 ± 0.07 . The polymeric membrane electrode exhibited near theoretical Nernstian slope of 59.50 ± 0.3 mV decade⁻¹ in a linear range from 1×10^{-5} to 1×10^{-2} mol L⁻¹ with a limit of detection of 4.47×10^{-7} mol L⁻¹. This electrode was used to measure the silver ion in a wide pH range of 4–8. Additionally, the fabricated electrode could be used as indicator electrode for potentiometric titration to determine chloride ion in vitamin B₁ tablets compared to Mohr's method with no significant difference.

Keywords: Potentiometric sensor, PVC membrane, Silver ion

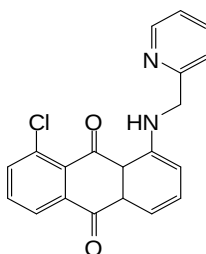
บทนำ

เงิน เป็นโลหะที่มีความสำคัญในเชิงพาณิชย์ ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตฟิล์มถ่ายภาพ แบตเตอรี่และสารกึ่งตัวนำ นอกจากนี้สารประกอบของเงินมีคุณสมบัติในการต้านเชื้อแบคทีเรียได้ จึงนำมาใช้ในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียในน้ำที่ใช้สำหรับการดื่มและสาธารณสุขูปโภค ในงานทันตกรรม การเตรียมยาต้านเชื้อแบคทีเรียและต่อต้านเชื้อเอชไอวี และการปลูกถ่ายอวัยวะเทียม (EPA, 1989; Furno et al., 2004) มีการประมาณการว่าทุกๆ ปีจะมีปริมาณเงิน 450,000 กิโลกรัม เข้าสู่ระบบน้ำ และบรรยากาศ ซึ่งปริมาณเงินนี้ถือว่าเป็นปริมาณที่น้อยมากที่จะส่งผลกระทบต่อระบบชีวภาพ ที่มีอยู่ในน้ำทั้งหมด แต่พบว่าปริมาณเงินนี้มีปริมาณมากพอที่จะเป็นพิษต่อปลาและจุลินทรีย์ในน้ำ ได้ (EPA, 1989; Wygladacz et al., 2005) ดังนั้นจึงเป็นเรื่องสำคัญที่จะต้องมีการตรวจวัด ปริมาณของเงินในสิ่งแวดล้อม

อิเล็กโทรดแบบเลือกจำเพาะต่อไอออน (Ion selective electrodes: ISEs) เป็นเซนเซอร์ โฟเทนซิโอเมตริกที่ใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับตรวจวัดไอออนของโลหะหนัก (Ali et al., 2019; de Namor et al., 2015; Hussaina et al., 2019; Khan et al., 2018; Ngeontae et al., 2008) เนื่องจากการเลือกจำเพาะสูง ความแม่นยำที่ดี ราคาถูก และเตรียมได้ง่าย ใช้หลักการกลไกของ การจดจำทางเคมีโดยภายในเมมเบรนมีไอโอโนฟอร์ทำหน้าที่เป็นตัวพา (Carrier) ซึ่งจะขึ้นอยู่กับ

สมดุลของการสกัดของเหลว-ของเหลวระหว่างชั้นน้ำและชั้นอินทรีย์ โดยในชั้นน้ำ ประกอบด้วย ไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ (Analyte ion) ซึ่งมีอยู่ในชั้นอินทรีย์ด้วย โดยชั้นอินทรีย์นั้นไอโอโนฟอร์ จะเกิดอันตรกิริยากับไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ ไอโอโนฟอร์มีคุณสมบัติความไม่ชอบน้ำ (Lipophilic) สูงที่มีความสามารถในการสกัดไอออนที่ต้องการวิเคราะห์จากชั้นน้ำไปยังชั้นอินทรีย์ได้ โดยปกติส่วนประกอบของเมมเบรนจะมีเมทริกซ์ที่เหนียวเป็นองค์ประกอบหลักและมีตัวกลางเป็น พลาสติกไซเซออร์ ทำหน้าที่ประสานองค์ประกอบของเมมเบรน โดยเมทริกซ์ที่นำมาใช้ในการเตรียม เมมเบรน ได้แก่ โพลียูรีเทน (Yun et al., 1997) ยางซิลิโคน (Poplawski et al., 1997; Reinhoud et al., 1994) พีวีซี (Moody et al., 1970) เป็นต้น โดยพีวีซีถูกนำมาใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์เมมเบรน มากที่สุด

คณะผู้วิจัยได้ศึกษาพอลิเมอร์เมมเบรนอีเล็กโทรดของ L1 ในพลาสติกไซเซออร์ Dioctyl sebacate (DOS) ซึ่งมีความเลือกจำเพาะต่อไอออนเงิน (Ag^+) โดยไอโอโนฟอร์ L1 สามารถใช้ระดมของ ไนโตรเจนจากหมู่ไพรีดิน ออกซิเจน และคลอรีนจากหมู่แอนทราควิโนนในการเกิดอันตรกิริยากับ Ag^+ อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์เมมเบรนอีเล็กโทรดของ L1 ในพลาสติกไซเซออร์ DOS มีไอออนทองแดง (Cu^{2+}) เป็นไอออนรบกวนในการตรวจวัด Ag^+ (Janrungroatsakul et al., 2016) ซึ่งการสร้าง อีเล็กโทรดแบบเลือกจำเพาะต่อไอออนนั้นไม่ได้มีอิทธิพลมาจากไอโอโนฟอร์เพียงอย่างเดียว แต่ยังขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและชนิดของพลาสติกไซเซออร์ที่ใช้เตรียมพอลิเมอร์เมมเบรน ซึ่งจะ ส่งผลต่อความไว ความเลือกจำเพาะ และช่วงความเป็นเส้นตรงของอีเล็กโทรดแบบเลือกจำเพาะ ต่อไอออน (de-los. et al., 2003) ด้วยเหตุนี้คณะผู้วิจัยจึงสนใจพัฒนาพอลิเมอร์เมมเบรน อีเล็กโทรดของไอโอโนฟอร์ L1 (Chloro-8-[(pyridin-2-ylmethyl)-amino]-anthraquinone) (Thongkum et al., 2015) ดังภาพที่ 1 โดยทำการศึกษาความเลือกจำเพาะของพอลิเมอร์เมมเบรนอีเล็กโทรด ที่มี L1 ในพลาสติกไซเซออร์ 2-Nitrophenyl octyl ether (o-NPOE) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพความเลือก จำเพาะ และประยุกต์ใช้ในการตรวจวิเคราะห์ Ag^+ ในตัวอย่างจริงได้อย่างมีประสิทธิภาพและ แม่นยำเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน



ภาพที่ 1 โครงสร้างของไอโอโนฟอร์ L1

วิธีดำเนินการวิจัย

1. สารเคมี

Potassium tetrakis (*p*-chlorophenyl) Borate (KTpCIPB), 2-Nitrophenyl octyl ether (*o*-NPOE), Poly (Vinyl chloride) (PVC) และเตตระไฮโดรฟูแรน (THF) จากบริษัท Fluka เกลือไนเตรท และเกลือกอลไรต์ของไอออนบวกเป็นชนิดใช้วิเคราะห์ (Analytical grade) จากบริษัท Merck Fluka Sigma-Aldrich และ Carlo Erba น้ำบริสุทธิ์คุณภาพสูง (Ultrapure water) มีค่าการนำไฟฟ้า 18.2 MΩ cm สำหรับใช้ในการเตรียมสารละลาย โดย L1 เป็นโมเลกุลสังเคราะห์ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของแอนทราควิโนน (Thongkum et al., 2015)

2. การเตรียมพอลิเมอร์เมมเบรน

นำองค์ประกอบของเมมเบรน ได้แก่ ไอโอโนฟอร์ L1, KTpCIPB, *o*-NPOE และพีวีซี ดังตารางที่ 1 ใส่ในขวดแก้วขนาด 10 มิลลิลิตร ละลายในเตตระไฮโดรฟูแรนปริมาตร 2.00 มิลลิลิตร แล้วนำไปเขย่าเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้องค์ประกอบต่างๆ ของเมมเบรนละลายเป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนั้นนำสารละลายเทลงในแม่แบบแก้ววงกลม (เส้นผ่านศูนย์กลาง 30 มิลลิเมตร) ที่ยึดติดกับแผ่นแก้ว เมื่อเตตระไฮโดรฟูแรนระเหยออกไปจนหมดจะได้แผ่นพอลิเมอร์เมมเบรนที่มีความหนาประมาณ 200 ไมโครเมตร

ตารางที่ 1 องค์ประกอบของเมมเบรนอิเล็กโทรด

อิเล็กโทรด	องค์ประกอบเมมเบรน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
	L1 (มิลลิโมลต่อกิโลกรัม)	KTpCIPB (มิลลิโมลต่อกิโลกรัม)	PVC	<i>o</i> -NPOE
E1	0.34 (10.00)	0.13 (2.64)	33.32	66.21
E2	0.35 (10.20)	0.24 (4.82)	33.21	66.20
E3	0.35 (10.05)	0.38 (7.60)	33.08	66.19
E4	–	0.37 (7.60)	33.21	66.42

3. การวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรด

นำพอลิเมอร์เมมเบรนแช่ในสารละลายเกลือนิเตรทของไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ ความเข้มข้น 1×10^{-2} โมลต่อลิตร ที่ไว้ค้างคืน หลังจากนั้นนำเมมเบรนมาล้างด้วยน้ำบริสุทธิ์คุณภาพสูง และประกอบเป็นอิเล็กโทรดโดยใช้สารละลายอ่างอิงภายใน (Inner filling solution) เป็นเกลือกอลไรต์ของไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ความเข้มข้น 1×10^{-2} โมลต่อลิตร ค่าศักย์ไฟฟ้า (Electromotive force; EMF) ของเมมเบรนอิเล็กโทรดจะวัดในขณะที่มีการคนสารละลายโดย Ag/AgCl ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรดอ้างอิง (Reference electrode) โดยมีสารละลาย Potassium chloride (KCl) ความเข้มข้น

3 โมลต่อลิตร และ Lithium acetate (LiOAc) ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ทำหน้าที่เป็นสะพานเกลือ ซึ่งสามารถแสดงเซลล์ไฟฟ้าเคมีได้ดังนี้ $\text{Ag/AgCl/ KCl, 3 M // LiOAc, 1 M // สารละลายตัวอย่าง/ISE}$ เมมเบรน/สารละลายข้างอิงภายใน/AgCl/Ag

การวัดค่าศักย์ไฟฟ้าจะวัดด้วยพีเอช/มิลลิโวลต์ มิเตอร์ (pH/mV meter, บริษัท มิท เทคโนโลยี) และเครื่อง 16-Channel electrode (Lawson Labs Inc., Malvern, PA 19355, USA) ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี (Activity coefficient, $\gamma_{\pm}$) ของไอออนในสารละลายคำนวณด้วยสมการ Debye-Hückel (Meier, P.C., 1982) ดังสมการที่ 1

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (1)$$

เมื่อ z_+ คือ จำนวนประจุของไอออนบวก

z_- คือ จำนวนประจุของไอออนลบ

I คือ ค่าความแรงของไอออน (โมลต่อลิตร)

4. การศึกษาความเลือกจำเพาะของพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรด

นำเมมเบรนแซนในสารละลายเกลือไนเตรทของไอออนรบกวน (Interfering ion) ความเข้มข้น 1×10^{-2} โมลต่อลิตร ทั้งไว้ค้างคืน วัดค่าศักย์ไฟฟ้าการตอบสนองของอิเล็กโทรดด้วยไอออนรบกวนความเข้มข้นตั้งแต่ 1×10^{-7} ถึง 1×10^{-2} โมลต่อลิตร หลังจากนั้นนำอิเล็กโทรดล้างด้วยน้ำบริสุทธิ์คุณภาพสูงแล้วนำมาวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของ Ag^+ ความเข้มข้น 1×10^{-7} ถึง 1×10^{-2} โมลต่อลิตร ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง แต่เปลี่ยนแผ่นพอลิเมอร์เมมเบรนแผ่นใหม่ โดยไอออนรบกวนที่ทำให้การศึกษา ได้แก่ ไอออนโซเดียม (Na^+) ไอออนโพแทสเซียม (K^+) ไอออนแมกนีเซียม (Mg^{2+}) ไอออนแคลเซียม (Ca^{2+}) ไอออนนิกเกิล (Ni^{2+}) ไอออนทองแดง (Cu^{2+}) ไอออนสังกะสี (Zn^{2+}) ไอออนแคดเมียม (Cd^{2+}) ไอออนเมอร์คิวรี (Hg^{2+}) และไอออนเลด (Pb^{2+}) สำหรับการหาสัมประสิทธิ์ความเลือกจำเพาะของ Pb^{2+} จะปรับพีเอช (pH) สารละลายให้เป็น pH 4 ด้วย HNO_3 เชื้อจากก่อนทำการทดลอง โดยค่าสัมประสิทธิ์ความเลือกจำเพาะของ Ag^+ เทียบกับไอออนรบกวนชนิดต่างๆ ($\log K_{\text{Ag,J}}^{\text{pot}}$) หาได้จากสมการที่ 2

$$\log K_{\text{Ag,J}}^{\text{pot}} = \frac{z_I F \{E(J) - E(I)\}}{2.303 RT} + \log \left(\frac{a_I(I)}{a_J(I)^{z_I/z_J}} \right) \quad (2)$$

เมื่อ $E(I)$ และ $E(J)$ คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของไอออนที่สนใจ (I) และไอออนรบกวน (J) ตามลำดับ, $a_I(I)$ คือ แอกติวิตีของไอออนที่สนใจ (I), $a_J(I)$ คือ แอกติวิตีของไอออนรบกวน (J), z_I คือ ประจุของไอออนที่สนใจ (I), z_J คือ ประจุของไอออนรบกวน (J), F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$), R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

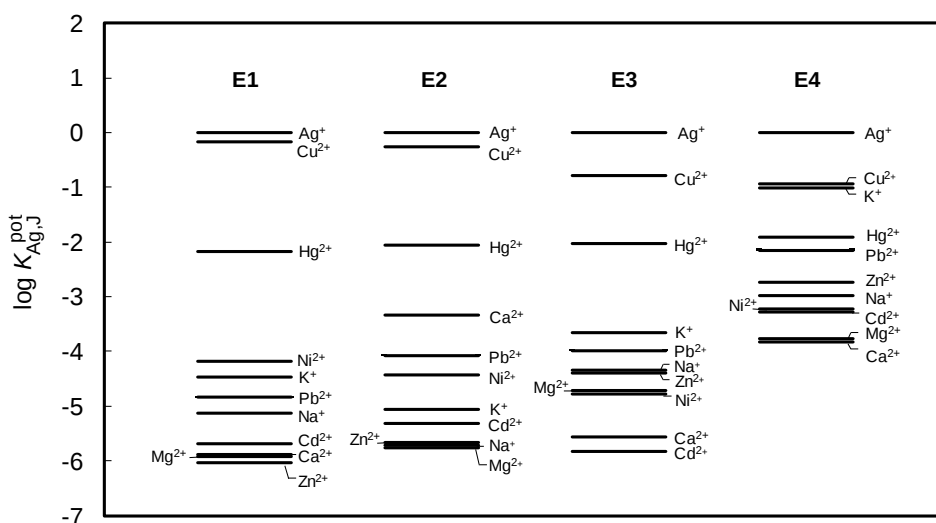
5. การหาปริมาณไอออนคลอไรด์ในตัวอย่างเม็ดวิตามินบี 1

นำตัวอย่างเม็ดวิตามินบี 1 มาบดให้ละเอียด ซึ่งผงตัวอย่างวิตามินบี 1 น้ำหนัก 0.6010 กรัม แล้วนำมาละลายด้วยน้ำบริสุทธิ์คุณภาพสูงแล้วปรับปริมาตรให้เป็น 250 มิลลิลิตร ปิเปตสารละลายตัวอย่างวิตามินบี 1 ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ลงในปิเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร นำ Ag-ISE และอิเล็กโทรดอ้างอิงจุ่มในสารละลายตัวอย่างไทเทรตด้วยสารละลาย AgNO_3 ความเข้มข้น 1×10^{-2} โมลต่อลิตร นำจุดสมมูลของการไทเทรตคำนวณหาปริมาณไอออนคลอไรด์ (Cl^-) ในตัวอย่าง

ผลการวิจัย

1. ศึกษาความเลือกจำเพาะของไอออนเงินเทียบกับไอออนบวกอื่น

พอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรด E1 E2 และ E3 เตรียมได้จากไอโอโนฟอร์ L1 (10 มิลลิโมลต่อกิโลกรัม) โดยใช้ KTpCIPB เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนในปริมาณที่ต่างกัน คือ 25 50 และ 75 เปอร์เซ็นต์โมล (เมื่อเทียบกับจำนวนโมล L1) ตามลำดับ ด้วยอัตราส่วนคงที่ของพีวีซีต่อพลาสติไซเซอร์ o-NPOE เป็น 33 : 66 ร้อยละโดยน้ำหนัก ส่วนอิเล็กโทรด E4 สัดส่วนองค์ประกอบของเมมเบรนเหมือนกับอิเล็กโทรด E3 แต่ไม่มีไอโอโนฟอร์ L1 ดังตารางที่ 1



ภาพที่ 2 การเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์ความเลือกจำเพาะของ Ag^+ กับไอออนบวกชนิดต่างๆ ($\log K_{Ag,J}^{pot}$) ต่อพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรด E1 E2 E3 และ E4

จากภาพที่ 2 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ความเลือกจำเพาะของ Ag^+ เทียบกับไอออนของอัลคาไลด์ แอลคาไลด์เอิร์ท และโลหะหนักบางชนิด พบว่า พอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรด E1 E2 และ E3 มีค่าสัมประสิทธิ์ความเลือกจำเพาะของ Ag^+ เทียบกับไอออนบวกทุกตัวที่นำมาศึกษา

มีค่าเป็นลบ โดย Cu^{2+} มีค่าสัมประสิทธิ์ความเลือกจำเพาะอยู่ใกล้ Ag^+ มากกว่าไอออนอื่นๆ แต่เมื่อปริมาณของตัวแลกเปลี่ยนไอออนเพิ่มขึ้น การรบกวนของ Cu^{2+} ต่อ Ag^+ ก็จะลดลง โดยมีค่า $\log K_{\text{Ag,Cu}}^{\text{pot}}$ เป็น -0.17 -0.26 และ -0.78 ในปริมาณ KTpCIPB เป็น 25 50 และ 75 เปอร์เซ็นต์โมล (เทียบกับจำนวนโมล L1) ตามลำดับ เนื่องจากปริมาณที่เพิ่มขึ้นของตัวแลกเปลี่ยนไอออนช่วยลดค่าความต้านทานโอห์มิก (Ohmic resistance) ของพอลิเมอร์เมมเบรนเพื่อเพิ่มการตอบสนองและความเลือกจำเพาะต่อ Ag^+ และลดการรบกวนจากไอออนอื่นๆ นอกจากนี้ความมีขั้วของพลาสติไซเซอร์ *o*-NPOE ยังช่วยสกัด Ag^+ จากสารละลายเข้าไปในเมมเบรนจึงทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอโอโนฟอร์ L1 กับ Ag^+ ได้ดีขึ้น (Eugster et al., 1991; Rosatzin et al., 1993) ส่วนอิเล็กโทรด E4 ไม่มีไอโอโนฟอร์เป็นองค์ประกอบของเมมเบรน ค่า $\log K_{\text{Ag,J}}^{\text{pot}}$ เมื่อเทียบกับไอออนบวกตัวอื่นพบว่าค่าที่เป็นลบน้อยกว่าอิเล็กโทรด E3 แสดงว่าการที่อิเล็กโทรด E3 มี L1 เป็นองค์ประกอบของพอลิเมอร์เมมเบรนจะช่วยลดการรบกวนจากไอออนอื่นได้ดีกว่าอิเล็กโทรด E4 เนื่องจาก L1 สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนและมีความเลือกจำเพาะต่อ Ag^+

ตารางที่ 2 คุณสมบัติการตอบสนองของ Ag^+ ต่อพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรด

อิเล็กโทรด	ความชัน (มิลลิโวลต์ต่อดีเคด)	การทำงานเชิงเส้น (โมลต่อลิตร)	ขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุด (โมลต่อลิตร)
E1	52.45 ± 1.1	10^{-5} ถึง 10^{-2}	6.89×10^{-6}
E2	54.50 ± 0.9	10^{-5} ถึง 10^{-2}	1.73×10^{-6}
E3	59.50 ± 0.3	10^{-5} ถึง 10^{-2}	4.47×10^{-7}
E4	50.34 ± 0.8	10^{-5} ถึง 10^{-2}	3.89×10^{-6}

การตอบสนองของอิเล็กโทรดเมมเบรน E1 E2 และ E3 ต่อ Ag^+ ดังตารางที่ 2 ในช่วงความเข้มข้นของ Ag^+ ตั้งแต่ 1.0×10^{-5} ถึง 1.0×10^{-2} โมลต่อลิตร มีค่าความชันเท่ากับ 52.45 ± 1.1 54.50 ± 0.9 และ 59.50 ± 0.3 มิลลิโวลต์ต่อดีเคด ที่มีปริมาณ KTpCIPB 25 50 และ 75 เปอร์เซ็นต์โมล (เทียบกับจำนวนโมล L1) ตามลำดับ พบว่า การตอบสนองของเมมเบรนอิเล็กโทรดต่อ Ag^+ จะมีค่าความชันเพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณของ KTpCIPB ในเมมเบรนเพิ่มขึ้น ซึ่งเมมเบรนที่เตรียมจากตัวแลกเปลี่ยนไอออนที่มีปริมาณ 75 เปอร์เซ็นต์โมล (เทียบกับจำนวนโมล L1) มีการตอบสนองต่อ Ag^+ ที่ดี โดยให้ค่าความชันใกล้เคียงกับความชันของสมการเนินส์ (59.2 มิลลิโวลต์ต่อดีเคด) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกอิเล็กโทรด E3 ซึ่งเตรียมจากไอโอโนฟอร์ L1 (10.00 มิลลิโมลต่อกิโลกรัม) ในปริมาณ KTpCIPB เป็น 75 เปอร์เซ็นต์โมล (เทียบกับจำนวนโมล L1) และใช้พลาสติไซเซอร์เป็น *o*-NPOE เพื่อนำไปศึกษาคุณสมบัติต่างๆ ของ Ag-ISE

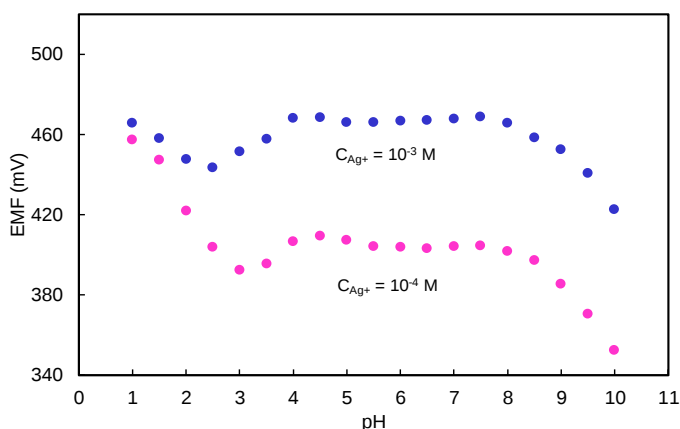
นำอิเล็กโทรด E3 มาศึกษาค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง L1 และ Ag^+ แบบ 1 : 1 ด้วยวิธี Segmented sandwich membrane (Mi & Bakker, 1999) โดยนำเมมเบรนสองแผ่นมาวางซ้อนทับกันโดยไม่ให้มีฟองอากาศเกิดขึ้น โดยเมมเบรนแผ่นที่หนึ่ง คือ เมมเบรนที่มีองค์ประกอบเมมเบรนเป็นอิเล็กโทรด E3 และเมมเบรนแผ่นที่สองมีส่วนขององค์ประกอบเหมือนเมมเบรนอิเล็กโทรด E4 ให้เมมเบรนแผ่นที่หนึ่งสัมผัสกับสารละลาย Ag^+ (1×10^{-2} โมลต่อลิตร) ที่จะนำมาวัดค่าศักย์ไฟฟ้า และในขณะวัดค่าศักย์ไฟฟ้าจะไม่ทำการคนสารละลาย แล้วนำค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามาคำนวณหาค่า $\log \beta_{\text{ILn}}$ จากสมการที่ 3 จะได้เท่ากับ 5.30 ± 0.07 ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูง (Janrungruatsakul et al., 2013) แสดงว่าไอโอโนฟอร์ L1 สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Ag^+ ได้ดี

$$\log \beta_{\text{ILn}} = \left(\frac{E_M z_l F}{2.303 RT} \right) - n \log \left(L_T - \frac{n R_T}{z_l} \right) \quad (3)$$

เมื่อ β_{ILn} คือ ค่าคงที่การเกิดสารประกอบของไอโอโนฟอร์ L1 และ Ag^+ , L_T คือ ปริมาณของไอโอโนฟอร์ในเมมเบรน (มิลลิโมลต่อกิโลกรัม), R_T คือ ปริมาณของตัวแลกเปลี่ยนไอออนในเมมเบรน (มิลลิโมลต่อกิโลกรัม), n คือ อัตราส่วนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง L1 กับ Ag^+ แบบ 1 : 1, z_l คือ ประจุของ Ag^+ , F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$), R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K) และ E_M คือ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นลบด้วยค่าศักย์ไฟฟ้าสุดท้าย (mV)

2. ศึกษา pH

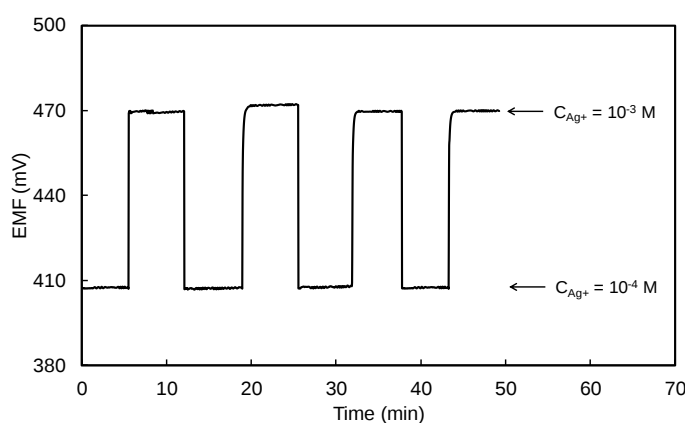
ศึกษาการตอบสนองของอิเล็กโทรด E3 ต่อ Ag^+ ในช่วง pH 1–10 ในสารละลาย Ag^+ ความเข้มข้น 1×10^{-4} และ 1×10^{-3} โมลต่อลิตร โดยปรับ pH ของสารละลาย Ag^+ ด้วย HNO_3 และ NaOH เจือจาง ดังภาพที่ 3 ค่า EMF ของอิเล็กโทรด E3 มีค่าค่อนข้างคงที่ในช่วง pH 4–8 โดยค่า EMF จะมีค่าลดลงเมื่อ pH มากกว่า 8 เนื่องจากเกิดสารประกอบซิลเวอร์ไฮดรอกไซด์ตกตะกอนในสารละลาย และเมื่อ pH น้อยกว่า 4 ค่า EMF จะลดลงจนถึง pH 3 และเมื่อ pH ต่ำกว่า 3 ค่า EMF ก็จะมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องมาจากเกิดการรบกวนจาก H^+ แสดงว่าอิเล็กโทรด E3 สามารถใช้งานได้ดีในช่วง pH 4–8



ภาพที่ 3 อิทธิพลของ pH ของการตอบสนองของอิเล็กโทรด E3 ต่อ Ag^+ ในสารละลายความเข้มข้น 1×10^{-4} และ 1×10^{-3} โมลต่อลิตร

3. ศึกษาการวัดความเข้มข้นของไอออนเงินแบบผันกลับ

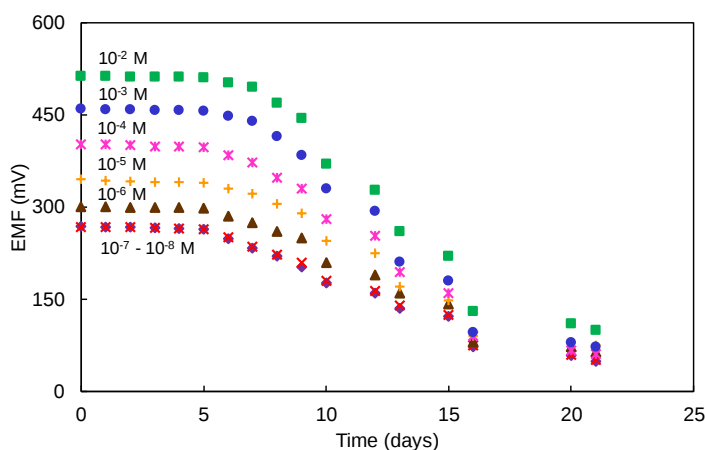
การวัดความเข้มข้นของ Ag^+ แบบผันกลับเป็นลักษณะเฉพาะอย่างหนึ่งของการสร้างอิเล็กโทรดแบบเลือกจำเพาะต่อไอออน การวัดแบบผันกลับของอิเล็กโทรด E3 ทำโดยวัดค่า EMF ของ Ag^+ ระหว่างสองความเข้มข้น คือ 1×10^{-4} และ 1×10^{-3} โมลต่อลิตร สลับกันไปมา โดยค่า EMF ของ Ag^+ ความเข้มข้น 1×10^{-4} โมลต่อลิตร เท่ากับ 407.60 ± 0.49 มิลลิโวลต์ และค่า EMF ของ Ag^+ ความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลต่อลิตร เท่ากับ 470.25 ± 1.09 มิลลิโวลต์ ดังภาพที่ 4 พบว่า สัญญาณค่า EMF ค่อนข้างคงที่ เมื่อ Ag^+ มีความเข้มข้นเท่ากันทุกๆ รอบที่มีการวัดค่าศักย์ไฟฟ้า แสดงว่า Ag-ISE สามารถวัด Ag^+ แบบผันกลับได้เป็นอย่างดี



ภาพที่ 4 การวัดความเข้มข้นของ Ag^+ แบบผันกลับระหว่างความเข้มข้น 1×10^{-4} และ 1×10^{-3} โมลต่อลิตร

4. ศึกษาอายุการใช้งานของอิเล็กโทรด

ความเสถียรของอิเล็กโทรดหาได้จากอายุการใช้งานของเมมเบรนอิเล็กโทรด โดยอายุการใช้งานของเมมเบรนอิเล็กโทรดทำได้โดยการติดตามค่าศักย์ไฟฟ้าจากกราฟมาตรฐานของ Ag^+ ที่ความเข้มข้น 1×10^{-7} 1×10^{-6} 1×10^{-5} 1×10^{-4} 1×10^{-3} และ 1×10^{-2} โมลต่อลิตร พร้อมทั้งบันทึกค่า EMF ในแต่ละความเข้มข้นเป็นเวลา 22 วัน ดังภาพที่ 5 พบว่า การตอบสนองของอิเล็กโทรด E3 ต่อ Ag^+ มีค่า EMF ค่อนข้างคงที่ตั้งแต่วันที่ 1 จนถึงวันที่ 7 แต่หลังจากวันที่ 7 ค่า EMF ลดลงอย่างมากในช่วงความเข้มข้น 1×10^{-6} ถึง 1×10^{-2} โมลต่อลิตร และผิวของเมมเบรนอิเล็กโทรดจะมีลักษณะเป็นสีดำ เนื่องจากเกิดซิลเวอร์ออกไซด์ (Ag_2O) ที่ผิวของเมมเบรนจึงทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของอิเล็กโทรดลดลง ดังนั้นเมมเบรนอิเล็กโทรด E3 จึงมีอายุการใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ (ค่า EMF มีการลดลงร้อยละ 5) ประมาณ 7 วัน

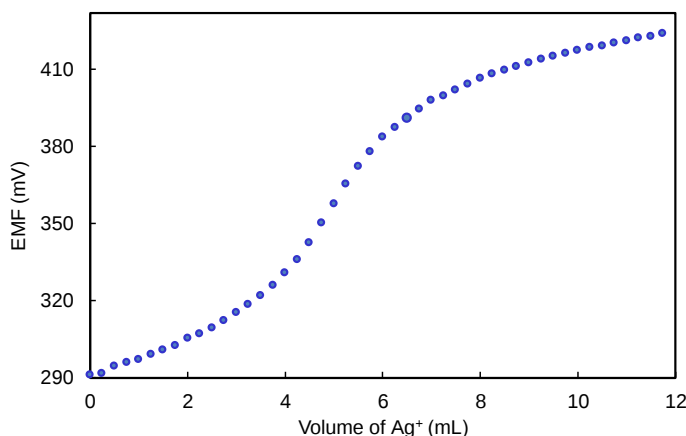


ภาพที่ 5 การตอบสนองของอิเล็กโทรด E3 ต่อ Ag^+ ความเข้มข้น 1×10^{-7} ถึง 1×10^{-2} โมลต่อลิตร โดยใช้อิเล็กโทรดอันเดียวกัน

5. ศึกษาการไทเทรตแบบโพเทนชิโอเมทรี

การไทเทรตแบบโพเทนชิโอเมทรีระหว่างสารละลายไซเดียมคลอไรด์กับสารละลายซิลเวอร์ไนเตรท เติมน้ำ NaCl ความเข้มข้น 1.0×10^{-1} โมลต่อลิตร ปริมาตร 50 ไมโครลิตร ในน้ำบริสุทธิ์คุณภาพสูง 20 มิลลิลิตร จะได้สารละลายไซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 2.5×10^{-4} โมลต่อลิตร และทำการไทเทรตกับสารละลาย AgNO_3 โดยเติมน้ำ AgNO_3 ความเข้มข้น 1.0×10^{-3} โมลต่อลิตร ปริมาตร 250 ไมโครลิตร ลงไปในสารละลายไซเดียมคลอไรด์ทุกๆ 30 วินาที และบันทึกค่าศักย์ไฟฟ้าจะได้ผลการทดลอง ดังภาพที่ 6 เมื่อปริมาตรของ Ag^+ น้อย ค่า EMF จะมีการเปลี่ยนแปลงน้อย และเมื่อเพิ่มปริมาตรของ Ag^+ ค่า EMF ก็จะมีการเปลี่ยนแปลงมากจนกระทั่งค่า EMF คงที่

จะได้กราฟการไทเทรตมีลักษณะเป็นรูปตัวเอสซึ่งสามารถนำมาหาจุดสมมูลของการไทเทรตได้ก็คือบริเวณกึ่งกลางรูปตัวเอสที่ค่า EMF มีการเปลี่ยนแปลงรวดเร็ว จะทำให้ทราบปริมาตรของ Ag^+ ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ Cl^- และนำมาคำนวณหาปริมาณ Cl^- ได้



ภาพที่ 6 กราฟการไทเทรตแบบโพเทนชิโอเมทรีระหว่าง $\text{NaCl } 1.0 \times 10^{-1}$ โมลต่อลิตร (50 ไมโครลิตร) กับ $\text{AgNO}_3 1.0 \times 10^{-3}$ โมลต่อลิตร

เพื่อทดสอบความถูกต้องของการไทเทรตแบบโพเทนชิโอเมทรีด้วย Ag-ISE ที่สร้างจาก E3 จึงทำการเทียบกับวิธีมาตรฐาน ในงานวิจัยนี้เลือกเทียบกับการไทเทรตแบบตกตะกอนโดยใช้วิธีของโมฮร์ (Mohr's method) และใช้ K_2CrO_4 เป็นอินดิเคเตอร์ โดยสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์เป็นเม็ดวิตามินบี 1 ซึ่งวิตามินบี 1 อยู่ในรูปของเกลือคลอไรด์ โดยทำการไทเทรตหาปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่างเม็ดวิตามินบี 1 จุดสมมูลของการไทเทรตแบบโพเทนชิโอเมทรีและการไทเทรตแบบตกตะกอน พบว่า ปริมาตรของ Ag^+ ที่ใช้ทั้งสองวิธีมีปริมาตรใกล้เคียงกัน และเมื่อคำนวณหาร้อยละปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่างเม็ดวิตามินบี 1 ด้วย Ag-ISE และวิธีของโมฮร์ พบว่า มีปริมาณคลอไรด์ร้อยละ 4.81 ± 0.01 และ 4.83 ± 0.03 ตามลำดับ

อภิปรายผล

การพัฒนาพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรดของ L1 ในพลาสติไซเซอร์ *o*-NPOE พบว่า อิเล็กโทรดเมมเบรน E3 ให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเลือกจำเพาะของ Ag^+ เทียบกับไอออนอื่นๆ ที่ดีกว่า E1 E2 และ E4 โดยมีค่า $\log K_{\text{Ag},J}^{\text{pot}}$ น้อยกว่า -0.78 แสดงว่าไอออนอื่นจะไม่รบกวนการตรวจวัด Ag^+ และอิเล็กโทรดเมมเบรน E3 มีการตอบสนองที่ดีต่อ Ag^+ ในช่วงความเข้มข้น

ตั้งแต่ 1.0×10^{-5} ถึง 1.0×10^{-2} โมลต่อลิตร ให้ค่าความชันเท่ากับ 59.50 ± 0.3 มิลลิโวลต์ต่อดีเคด ซึ่งใกล้เคียงกับความชันของสมการเนิร์นสต์

อิเล็กโทรด E3 ให้ค่าศักย์ไฟฟ้าในการตอบสนอง Ag^+ ค่อนข้างคงที่ในช่วง pH 4–8 เนื่องจากไม่มีการรบกวนจาก H^+ และ OH^- นอกจากนี้สามารถใช้อิเล็กโทรด E3 วัดความเข้มข้นของ Ag^+ แบบผันกลับได้ คือสามารถวัดความเข้มข้นของ Ag^+ จากความเข้มข้นต่ำไปความเข้มข้นสูง และจากความเข้มข้นสูงไปความเข้มข้นต่ำโดยไม่ต้องเปลี่ยนอิเล็กโทรดอันใหม่ จึงทำให้ช่วยประหยัดเวลาในการตรวจวัดมากขึ้น อิเล็กโทรด E3 สามารถวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของ Ag^+ ได้อย่างมีประสิทธิภาพประมาณ 7 วัน เนื่องจากพอลิเมอร์เมมเบรนต้องเก็บไว้ในสารละลาย Ag^+ จึงทำให้ Ag^+ ที่ผิวของเมมเบรนทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศเกิดเป็นซิลเวอร์ออกไซด์แล้วเกาะอยู่ที่ผิวของเมมเบรน จึงทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของอิเล็กโทรดลดลง

สามารถนำอิเล็กโทรด E3 ใช้ในการหาปริมาณ Cl^- ด้วยการไทเทรตกับสารละลาย Ag^+ และนำมาประยุกต์ใช้ในการหาปริมาณ Cl^- ในตัวอย่างเม็ดวิตามินบี 1 เทียบกับการไทเทรตแบบตกตะกอนโดยใช้วิธีของโมฮอร์ พบว่า ทั้งสองวิธีหาปริมาณคลอไรด์ได้ผลไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ($t_{\text{critical}} = 4.30 > t_{\text{exp}} = 0.24 - 0.49$, $n = 3$ ที่ระดับความเชื่อมั่นเท่ากับร้อยละ 95) แสดงว่า Ag-ISE ที่ได้พัฒนาขึ้นนี้นำมาใช้ในการหาปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่างเม็ดวิตามินบี 1 ได้เมื่อเทียบกับวิธีการไทเทรตแบบมาตรฐาน

สรุปผลการวิจัย

พืชีเมมเบรนอิเล็กโทรดที่มีความเลือกจำเพาะต่อ Ag^+ โดยองค์ประกอบของเมมเบรนประกอบด้วยไฮโอโนฟอร์ L1 ที่มีปริมาณตัวแลกเปลี่ยนไอออน 75 เปอร์เซ็นต์โมล (เทียบกับจำนวนโมล L1) ในพลาสติไซเซอร์ o-NPOE ให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเลือกจำเพาะต่อ Ag^+ ที่ดีเมื่อเทียบกับไอออนอื่น ความชันจากสมการของเนิร์นสต์ (59.50 ± 0.3 มิลลิโวลต์ต่อดีเคด) สามารถหาได้ในช่วงความเข้มข้นของ Ag^+ ตั้งแต่ 1.0×10^{-5} ถึง 1.0×10^{-2} โมลต่อลิตร และมีค่าต่ำสุดในการตรวจวัด Ag^+ ในช่วงไมโครโมลต่อลิตร Ag-ISE สามารถใช้งานได้ในช่วงพีเอช 4 ถึง 8 และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดหาปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่างเม็ดวิตามินบี 1 ได้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้ มหาวิทยาลัยนเรศวร ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558 (รหัสโครงการ R2558C153) ขอขอบพระคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและสถานที่ในการดำเนินงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Ali, T.A., Mohamed, G.G., Eldessouky, H. & Adeeb, A-El. (2019). Ion selective electrodes based on methyl 6-(hydroxymethyl) picolinate ionophore for electrochemical determination of Fe (III) in petroleum water samples. **Egyptian Journal of Petroleum**, **28**, 233–239.
- de-los., M., Pérez, A.A., Marín, L.P., Quintana, J.C. & Yazdani-Pedram, M. (2003). Influence of different plasticizers on the response of chemical sensors based on polymeric membranes for nitrate ion determination. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **89**, 262–268.
- de Namor, A.F.D., Gamouz, A.El., Alharthi, S., Hakawati, N.Al. & Varcoe, J.R. (2015). A ditopic calix[4]pyrrole amide derivative: highlighting the importance of fundamental studies and the use of NaPh₄B as additive in the design and applications of mercury(II) ion selective electrodes. **Journal of Materials Chemistry A**, **3**, 13016–13030.
- Environmental Protection Agency (EPA). (1989). **EPA Drinking Water Criteria Document for Silver (EPA CASRN 7440–7422–7444)**. USA.: Washington, D.C.
- Eugster, E., Morf, P.M., Spichiger, U. & Simon, W. (1991). Selectivity–modifying Influence of Anionic Sites in Neutral Carrier–based Membrane Electrodes. **Analytical Chemistry**, **63**, 2285–2289.
- Furno, F., Morley, K.S., Wong, B., Sharp, B.L., Arnold, P.L., Howdle, S.M., Bayson, R., Brown, P.D., Winship, P.D. & Reid, H.J. (2004). Silver nanoparticles and polymeric medical devices: a new approach to prevention of infection?. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, **54**, 1019–1024.
- Hussaina, R., Khanb, M.Q. & Khan, A.A. (2019). Electrochemical sensing of Pb²⁺ ion in water by ion selective membrane electrode based on polypyrrole titanium(IV)sulphosalicylo phosphate cation exchange nanocomposite. **Groundwater for Sustainable Development**, **8**, 216–225.
- Janrungroutsakul, W., Vilaivan, T., Vilaivan, C., Watchasit, S., Suksai, C., Ngeontae, W., Aeungmaitrepirom, W., & Tuntulani, T. (2013). New calix[4]arene derivatives as ionophores in polymeric membrane electrodes for Ag(I): Comparative selectivity studies and detection of DNA hybridization. **Talanta**, **105**, 1–7.
- Janrungroutsakul, W., Thanasiwiwat, T., Thongkum., D. & Tuntulani, T. (2016). Fabrication of plasticized polymer membrane for silver ion selective electrode using anthraquinone derivative as an Ionophore. **Burapha Science Journal**, **21**(2), 166–175. (in thai)
- Khan, A.A., Khan, M.Q. & Hussain, R. (2018). Determination of Cu²⁺ in aqueous solution using a polyindole–tin (IV) molybdophosphate conductive nanocomposite ion–selective membrane electrode. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, **123**, 113–123.
- Meier, P.C. (1982). Two–parameter debye–hückel approximation for the evaluation of mean activity coefficients of 109 electrolytes. **Analytica Chimica Acta**, **136**, 363–368.

- Mi, Y. & Bakker, E. (1999). Determination of complex formation constants of lipophilic neutral ionophores in solvent polymeric membranes with segmented sandwich membranes. **Analytical Chemistry**, **71**, 5279–5287.
- Moody, G.J., Oke, R. & Thomas, J.D.R. (1970). A calcium-sensitive electrode based on a liquid ion exchanger in a poly (vinyl chloride) matrix. **Analyst**, **95**, 910–918.
- Ngeontae, W., Janrungratsakul, W., Morakot, N., Aeungmaitrepirom, W. & Tuntulani, T. (2008). New silver selective electrode fabricated from benzothiazole calix[4]arene: speciation analysis of silver nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **134**, 377–385.
- Poplawski, M.E., Brown, R.B., Rho, K.L., Yun, S.Y., Lee, H.J., Cha, G.S. & Phaeng, K.J. (1997). One-component room temperature vulcanizing-type silicone rubber-based sodium-selective membrane electrodes. **Analytica Chimica Acta**, **355**, 249–257.
- Rosatzin, T., Bakker, E., Suzuki, K. & Simon, W. (1993). Lipophilic and immobilized anionic additive in solvent polymeric Membranes of cation selective. **Analytica Chimica Acta**, **280**, 197–203.
- Reinhoud, D.N., Engebensen, J.F.J., Brzozka, Z., Van Der Vlekkert, H.H., Honing, G.W.N., Holterman, H.A.J. & Verkerk, U.H. (1994). Development of durable K^+ -selective chemically modified field effect transistors with functionalized polysiloxane membranes. **Analytical Chemistry**, **66**, 3618–3623.
- Thongkum, D., Punaray, J., Sanguankul, W., Ratchakom, V. & Kumplong, P. (2015). Alkylamine anthraquinone chemical sensors to detect nickel and copper ions. **Srinakharinwirot Science Journal**, **31**(1), 51–64. (in thai)
- Wygladacz, K., Radu, A., Xu, C., Qin, Y. & Bakker, E. (2005). Fiber-optic microsensor array based on fluorescent bulk optode microspheres for the trace analysis of silver ions. **Analytical Chemistry**, **77**, 4706–4712.
- Yun, S. Y., Hong, Y. K., Oh, B. K., Cha, G. S., Nam, H., Lee, S. B. & Jin, J.-Il. (1997). Potentiometric properties of ion-selective electrode membranes based on segmented polyether urethane matrices. **Analytical Chemistry**, **69**, 868–873.