



แบบห้ฉีดเจกชันอนาไลซิสโดยใช้ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด
Batch Injection Analysis using Ion-selective Electrode

ัจฉรา รอดเข้ม
Archara Rawdkhem

วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณทิต สาขาวิชาเคมีวิเคราะห์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
Master of Science Thesis in Analytical Chemistry
Prince of Songkla University
2544

๗

เลขานุ	QD7๑.B๓7 ๑62 2544 ร.2
Bib Key	211856
	๑ ๑๐๑ ๗๕๕๔

(1)



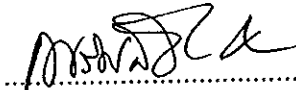
ชื่อวิทยานิพนธ์ แบบทึบอินเจกชันอนาไลซิสโดยใช้ไอออนซีเล็กทีฟอเล็กโทรด

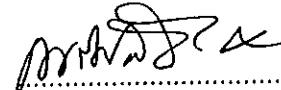
ผู้เขียน นางสาวอัจฉรา รอดเข็ม

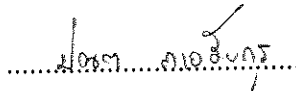
สาขาวิชา เคมีวิเคราะห์

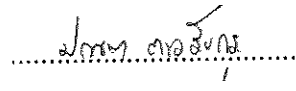
คณะกรรมการที่ปรึกษา

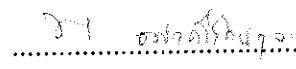
คณะกรรมการสอบ

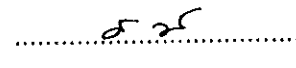
 ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เพริศพิชญ์ คุณาธารณา)

 ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เพริศพิชญ์ คุณาธารณา)

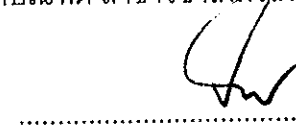
 กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปณต ถาวรังกูร)

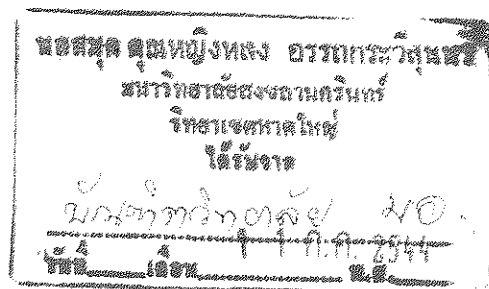
 กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปณต ถาวรังกูร)

 กรรมการ
(อาจารย์พรรณี อัสวตรีวัตกุล)

 กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดำรงศักดิ์ ฟ้ารุ่งแสง)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีวิเคราะห์


(รองศาสตราจารย์ ดร.ปิติ ทฤษฎีคุณ)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย



ชื่อวิทยานิพนธ์ แบบซอินเจกชันอนาไลซิสโดยใช้ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด

ผู้เขียน นางสาวอัจฉรา รอดเข็ม

สาขาวิชา เคมีวิเคราะห์

ปีการศึกษา 2543

บทคัดย่อ

แบบซอินเจกชันอนาไลซิส (BIA) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณสารที่ใช้การฉีดสารตัวอย่างซึ่งมีปริมาตรในช่วงไมโครลิตรลงบนตัวตรวจวัด ซึ่งอยู่ในสารละลายที่มีปริมาตรมากและถูกคนอยู่ตลอดเวลา งานวิจัยนี้ทดสอบการใช้เทคนิคแบบซอินเจกชันอนาไลซิสร่วมกับไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดซึ่งเป็นตัวตรวจวัดแบบโพเทนชิโอเมตริกและเลือกใช้อิออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดสำหรับไนเตรทเป็นกรณีศึกษา โดยวัดศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากการแลกเปลี่ยนไอออนของสารตัวอย่างที่มีไนเตรทที่บริเวณผิวหน้าอิเล็กโทรดและศักย์ไฟฟ้ามีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารตัวอย่าง จากผลการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมของปัจจัยพื้นฐานของระบบแบบซอินเจกชันอนาไลซิสมีดังนี้ อัตราเร็วในการคนสารละลาย 300 รอบต่อนาที อัตราเร็วในการฉีดสารละลายซึ่งควบคุมการฉีดด้วยเครื่อง EDOS 5221 ที่ 4 ระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรด 2 มิลลิเมตร และปริมาตรสารละลายตัวอย่างที่ใช้ 20 ไมโครลิตร ในการวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทในสารละลายมาตรฐานด้วยเทคนิคนี้ สามารถทำการวิเคราะห์สารละลายตัวอย่างได้ 20-70 ตัวอย่างต่อชั่วโมง ให้สัญญาณการตอบสนองที่มีความเที่ยงสูง ($r.s.d.=2\%$) โดยความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองและลอการิทึมของความเข้มข้นจะเป็นเชิงเส้นในช่วง $1.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-2}$ โมลาร์ ซึ่งจำกัดต่ำสุดของระบบการทดลองอยู่ที่ความเข้มข้นไนเตรท 1.0×10^{-5} โมลาร์ และคลอไรด์และโบรไมด์ไม่มีผลรบกวนในการวิเคราะห์ไนเตรท นอกจากนี้สารตัวอย่างที่ฉีดลงบนเมมเบรนอิเล็กโทรดจะไม่มีผลต่อการตรวจวัดสารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ในครั้งต่อไป อย่างไรก็ตามการใช้ไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดในระบบแบบซอินเจกชันอนาไลซิสมีข้อจำกัดคือสามารถใช้ได้อย่างต่อเนื่องได้ไม่เกิน 1 ชั่วโมง และมีค่าความไววิเคราะห์ค่อนข้างต่ำ ซึ่งเป็นผลให้ค่าความเข้มข้นของสารละลายไนเตรทที่วัดโดยระบบแบบซอินเจกชันอนาไลซิสมีค่าแตกต่างจากค่าจริง หากพัฒนาระบบให้มีค่าความไววิเคราะห์ที่สูงขึ้น ระบบนี้น่าจะเป็นระบบที่สามารถวิเคราะห์ปริมาณสารได้สะดวก รวดเร็วและมีความเที่ยงสูง

Thesis Title	Batch Injection Analysis using Ion-selective Electrode
Author	Miss Archara Rawdkhem
Major Program	Analytical Chemistry
Academic Year	2000

Abstract

Batch Injection Analysis (BIA) is a quantitative technique involving the injection of microliter samples toward a nearby detector, immersed in a large-volume, stirred blank solution. This work focused on the use of the BIA method in combination with an ion-selective electrode which is a potentiometric detector. Ion-selective electrode for nitrate is chosen as a case study, by measuring the potential resulting from the exchange of the nitrate ions in the samples at the surface of the electrode. This potential would reflect the concentration of the samples. Optimum conditions for the BIA response were as followed; stirring rate of the blank solution was 300 rpm, the injection rate of sample using EDOS 5221 was at position 4, the distance of pipette tip to nitrate-selective electrode was 2 mm from the liquid membrane and sample volume was 20 μL . The technique permits the analysis of nitrate standard solution of about 20-70 samples per hour with high precision responses (r.s.d. 2%). The linear relationship between the response and the log of concentration was between 1.0×10^{-5} - 1.0×10^{-2} M with a detection limit of 1.0×10^{-5} M. No significant interferences was observed from chloride and bromide ions. There was no observable carry-over between samples of different concentrations. However, the use of nitrate-selective electrode in the BIA system has some limitations. That is, the electrode could not be used for more than an hour and the sensitivity of the system was rather low. This was the reason why the concentrations of nitrate determined by BIA system differed significantly from the true values. If this system is further developed such that the sensitivity is higher, it could be used as a good quantitative measurement system since it is easy to use, fast response and it has high precision.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ ด้วยความกรุณาของ รองศาสตราจารย์ ดร.เพริศพิชญ์
คณาธารณา อาจารย์ที่ปรึกษา และรองศาสตราจารย์ ดร.ปณต ภาวรังกูร อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่
ได้กรุณาให้คำปรึกษาและแนะนำแนวทางในการแก้ไขปัญหาต่างๆที่เกิดขึ้นเกี่ยวกับวิทยานิพนธ์นี้
ตลอดจนตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ตลอดมาตั้งแต่ต้นจนจบการศึกษา รวมทั้งให้กำลังใจใน
การศึกษาแก่ศิษย์เสมอมา จึงขอกราบขอบพระคุณท่านทั้งสองไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบคุณอาจารย์พรณี อัครวรีรัตนกุล ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ฝ่ายธุรการของกองการกำ
จัด ศัตรูพืช คณะทรัพยากรธรรมชาติที่ได้ให้ความช่วยเหลือเกี่ยวกับโปรแกรมIRRISTATตลอดจน
บุคลากรทั้งภาควิชาเคมีและภาควิชาฟิสิกส์ทุกท่านที่ได้ให้ความสะดวกและช่วยเหลือในเรื่องสาร
เคมีและอุปกรณ์ต่างๆที่นำมาใช้ในการวิเคราะห์

ขอกราบขอบพระคุณคณะกรรมการควบคุมการสอบวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้อย่างทุกท่านที่
ความกรุณาในการตรวจสอบวิทยานิพนธ์ และได้กรุณาเสนอแนะแก้ไขเพิ่มเติมทำให้วิทยานิพนธ์มี
ความถูกต้องสมบูรณ์มากขึ้น ขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านที่ได้ ประสิทธิ์ ประสาทวิชา
ความรู้ต่างๆ นับตั้งแต่เริ่มต้นศึกษาวิชาแรก จนสำเร็จตามหลักสูตรการศึกษา และข้อเสนอแนะต่างๆ
ที่มีประโยชน์และเป็นวิทยาทานอย่างมากมาย

สุดท้ายผู้ทำวิทยานิพนธ์ขอขอบพระคุณต่อคุณพ่อ คุณแม่ สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อ
สันติแห่งชาติ ที่ให้ความสนับสนุนในด้านทุนทรัพย์ ขอขอบคุณ น้องสาว น้องชาย ที่มีส่วนช่วย
เหลือให้กำลังใจและทุนทรัพย์จนผู้ทำวิทยานิพนธ์สำเร็จการศึกษา รวมทั้งเพื่อนนักศึกษาปริญญา
โททุกท่าน ที่เป็นกำลังใจในการศึกษาตลอดมาจนสำเร็จ

ขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ได้กรุณาสนับสนุนเงินทุนบาง
ส่วนในการทำวิจัยครั้งนี้

อัจฉรา รอดเข็ม

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(3)
Abstract	(4)
กิตติกรรมประกาศ	(5)
สารบัญ	(6)
รายการตาราง	(8)
รายการภาพประกอบ	(11)
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 บทนำต้นเรื่อง	1
1.2 การตรวจเอกสาร	3
1.3 วัตถุประสงค์	9
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	9
1.5 ขอบเขตของการศึกษา	9
2 วิธีการวิจัย	10
2.1 วัสดุ	10
2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	10
2.3 ระบบการทดลอง	11
2.4 การวิเคราะห์ผล	20
2.5 การหาสภาวะที่เหมาะสมของปัจจัยพื้นฐานของระบบ แบบทรีอินเจกชันอนาไลซิส	21
2.6 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ในเตรท	23
2.7 การวิเคราะห์หาปริมาณในเตรทในสารละลายมาตรฐาน	25
2.8 ศึกษาเปรียบเทียบระบบแบบทรีอินเจกชันอนาไลซิสเมื่อมีและ ไม่มีปลอกสวมหัวอิเล็กทรอนิกส์	26
2.9 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปัจจัยพื้นฐานของระบบ แบบทรีอินเจกชันอนาไลซิส	28

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.10 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ในเตรทแบบสวม ปลดออกอิเล็กโทรด	29
2.11 การวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทในสารละลายมาตรฐาน เมื่อสวมปลดออกอิเล็กโทรด	30
2.12 การหาระยะเวลาที่เหมาะสมในการใช้ในเตรทซีเล็กทีฟ อิเล็กโทรด	30
2.13 อายุการใช้งานของเมมเบรนอิเล็กโทรด	32
3 ผลและการอภิปรายผล	33
3.1 ลักษณะของสัญญาณการตอบสนอง	33
3.2 การหาสภาวะที่เหมาะสมของปัจจัยพื้นฐานของระบบ แบบซีอินเจกชันอนาไลซิส	35
3.3 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ไนเตรท	44
3.4 การวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทในสารละลายมาตรฐาน	56
3.5 ศึกษาเปรียบเทียบระบบแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสเมื่อมีและ ไม่มีปลดออกสวมห้วอิเล็กโทรด	60
3.6 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปัจจัยพื้นฐานของระบบ แบบซีอินเจกชันอนาไลซิส	63
3.7 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ไนเตรทแบบสวม ปลดออกอิเล็กโทรด	72
3.8 การวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทในสารละลายมาตรฐาน เมื่อสวมปลดออกอิเล็กโทรด	75
3.9 การหาระยะเวลาที่เหมาะสมในการใช้ในเตรทซีเล็กทีฟ อิเล็กโทรด	82
3.10 อายุการใช้งานของเมมเบรนอิเล็กโทรด	89
4 บทสรุป	91
บรรณานุกรม	95
ประวัติผู้เขียน	102

รายการตาราง

ตาราง	หน้า
1. ขนาดของสัญญาณการตอบสนองและเวลาต่อสัญญาณที่อัตราเร็วในการคนสารละลายต่างกัน	36
2. ขนาดของสัญญาณการตอบสนองเมื่อใช้อัตราเร็วในการจัดสารละลายต่างๆกัน	39
3. ขนาดของสัญญาณการตอบสนองกับระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรด	41
4. ขนาดของสัญญาณการตอบสนองกับปริมาตรสารละลายตัวอย่าง	43
5. สัญญาณการตอบสนองกับความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทที่มีปริมาณโพแทสเซียมคลอไรด์ต่างๆกัน	49
6. สัญญาณการตอบสนองกับความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทที่มีปริมาณโพแทสเซียมโบรไมด์ต่างๆกัน	50
7. สัญญาณการตอบสนองกับความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทที่มีปริมาณโพแทสเซียมคลอไรด์และโพแทสเซียมโบรไมด์ต่างๆกัน	51
8. สัญญาณการตอบสนองที่ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทต่างๆกัน เมื่อวัดด้วยเทคนิค BIA และวัดแบบจุ่ม	54
9. สัญญาณการตอบสนองจากสารละลายไนเตรทมาตรฐาน เพื่อใช้เป็นกราฟมาตรฐาน	57
10. สัญญาณการตอบสนองและผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทที่วัดได้จากสารละลายไนเตรทมาตรฐานด้วยเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิส	58
11. ผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทที่วัดได้จากสารละลายไนเตรทมาตรฐานชุดที่ 1 ด้วยเทคนิค BIA	58
12. ผลของปลอกอิเล็กโทรดที่มีต่อสัญญาณการตอบสนอง	61
13. ผลของปลอกอิเล็กโทรดที่มีต่อเวลาต่อสัญญาณ	62
14. ขนาดของสัญญาณการตอบสนองที่ใช้อัตราการคนสารละลายต่างๆกันเมื่อมีและไม่มีปลอกสวมอิเล็กโทรด	66

รายการตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
15. เวลาต่อสัญญาณกับอัตราเร็วในการคนสารละลายต่างๆกัน เมื่อมีและไม่มี ปลอกสวมอิเล็กทรอนิกส์	67
16. ขนาดของสัญญาณการตอบสนองที่ใช้อัตราเร็วในการฉีดสารละลายต่างๆ กัน เมื่อมีและไม่มีปลอกสวมอิเล็กทรอนิกส์	68
17. ขนาดของสัญญาณการตอบสนองกับระยะห่างระหว่างปลายปีเปิด กับเมมเบรนอิเล็กทรอนิกส์ เมื่อมีและไม่มีปลอกสวมอิเล็กทรอนิกส์	69
18. ขนาดของสัญญาณการตอบสนองกับผลของปริมาตรสารละลาย ตัวอย่าง เมื่อมีและไม่มีปลอกสวมอิเล็กทรอนิกส์	70
19. สัญญาณการตอบสนองที่มีความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียม ไนเตรตต่างๆกัน เมื่อมีและไม่มีปลอกสวมอิเล็กทรอนิกส์	73
20. สัญญาณการตอบสนองที่ได้จากสารละลายไนเตรตมาตรฐาน เมื่อมี และไม่มีปลอกสวมอิเล็กทรอนิกส์ เพื่อใช้เป็นกราฟมาตรฐาน	76
21. สัญญาณการตอบสนองและผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตที่วัดได้ จากสารละลายไนเตรตมาตรฐานด้วยเทคนิคแบทซ์อินเจกชันอนาลิซิส แบบไม่สวมอิเล็กทรอนิกส์	78
22. ผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตที่วัดได้จากสารละลายไนเตรตมาตรฐาน ด้วยเทคนิค BIA แบบไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์ ชุดที่ 1 ค่าเบี่ยงเบนของความ เข้มข้นในเชิงบวกและลบไม่เท่ากันเนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้มีความ สัมพันธ์กับลอคความเข้มข้น	78
23. สัญญาณการตอบสนองและผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตที่วัดได้ จากสารละลายไนเตรตมาตรฐานด้วยเทคนิคแบทซ์อินเจกชันอนาลิซิส แบบสวมอิเล็กทรอนิกส์	80
24. ผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตที่วัดได้จากสารละลายไนเตรตมาตรฐาน ด้วยเทคนิค BIA แบบไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์ ชุดที่ 1 ค่าเบี่ยงเบนของความ เข้มข้นในเชิงบวกและลบไม่เท่ากันเนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้มีความ สัมพันธ์กับลอคความเข้มข้น	80

รายการตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
25. ผลของเวลาในการใช้เมมเบรนอิเล็กทรอนิกส์ที่มีต่อสัญญาณการตอบสนองของเมมเบรน	83
26. ผลของระยะเวลาที่เหมาะสมในการจุ่มไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดในสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 0.1 โมลาร์ เพื่อให้ค่าการตอบสนองคืนสู่สภาพเดิม	84
27. สัญญาณการตอบสนองจากสารละลายไนเตรทมาตรฐานที่ได้จากการใช้ไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดภายในเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อใช้เป็นกราฟมาตรฐาน	86
28. สัญญาณการตอบสนองและผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทที่วัดได้จากสารละลายไนเตรทที่เตรียมขึ้นมาจากด้วยเทคนิคแบทช์อินเจกชันอนาไลซิส	87
29. ผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทที่วัดได้จากสารละลายไนเตรทที่เตรียมขึ้นมาจากด้วยเทคนิค BIA ชุดที่ 1 ค่าเบี่ยงเบนของความเข้มข้นในเชิงบวกและลบไม่เท่ากันเนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าที่รับได้มีความสัมพันธ์กับลอคของความเข้มข้น	87
30. ขนาดของสัญญาณการตอบสนองเมื่ออายุการใช้งานของเมมเบรนอิเล็กทรอนิกส์โทรดต่างกัน	90

รายการภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า
1. ระบบแบบทซ์อินเจกชันอนาไลซิส	3
2. เซลล์ไฟฟ้าเคมีสำหรับวัดโดยโพเทนชิโอเมตริก	12
3. ลักษณะของไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดที่ใช้ในงานวิจัย	13
4. ชุดประกอบที่ใช้ในระบบแบบทซ์อินเจกชันอนาไลซิส	18
5. ตัวอย่างสัญญาณจากเทคนิค BIA ที่วัดค่าการตอบสนองในรูปการเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้า โดยฉีดสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-3} โมลาร์	19
6. ลักษณะของปลอกอิเล็กโทรดซึ่งทำจาก PVC เจาะรูขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3.0 มิลลิเมตร 3 ระดับ ระดับละ 2 คู่ตรงข้ามกัน และให้มีระยะห่างระหว่างแต่ละระดับนั้นเท่าๆกัน 1.0 มิลลิเมตร	28
7. ขนาดสัญญาณการตอบสนองที่ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทต่างๆกัน	34
8. ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับอัตราเร็วในการคนสารละลาย ชุดที่ 1	37
9. ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาต่อสัญญาณกับอัตราเร็วในการคนสารละลาย	37
10. ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับอัตราเร็วที่ใช้ในการฉีดสารละลาย	39
11. ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับระยะห่างระหว่างปลายปีเปิดกับเมมเบรนอิเล็กโทรด	41
12. ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับปริมาตรสารละลายตัวอย่าง	43
13. การตอบสนองของไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดในเทคนิคแบบทซ์อินเจกชันอนาไลซิสเมื่อฉีดสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-4} โมลาร์ อย่างต่อเนื่อง 30 ครั้ง ค่าเฉลี่ยของการตอบสนอง เท่ากับ 69.1 ± 1.3 mV ให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ 2 %	45

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
14. การตอบสนองของไนเตรทซีเล็กทีฟอีเล็กโทรดที่ใช้ร่วมกับเทคนิคแบทช์อินเจกชันอนาไลซิส เมื่อฉีดสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-5} สลับกับ 1.0×10^{-4} โมลาร์ 20 ครั้ง	46
15. ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับความเข้มข้นของโพแทสเซียมไนเตรทที่มีโพแทสเซียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ	49
16. ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับความเข้มข้นของโพแทสเซียมไนเตรทที่มีโพแทสเซียมโบรไมด์ความเข้มข้นต่างๆ	50
17. ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับความเข้มข้นของโพแทสเซียมไนเตรทที่มีโพแทสเซียมคลอไรด์และโพแทสเซียมโบรไมด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ	51
18. ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทที่ความเข้มข้นต่างๆ	55
19. ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทที่ความเข้มข้นต่างๆ (ชุดที่ 1 วัดแบบจุ่ม)	55
20. สัญญาณการตอบสนองจากสารละลายไนเตรทมาตรฐานที่ได้จากเทคนิคแบทช์อินเจกชันอนาไลซิส เพื่อเป็นกราฟมาตรฐาน	57
21. เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทในสารละลายมาตรฐานระหว่างเทคนิคแบทช์อินเจกชันอนาไลซิสกับความเข้มข้นของไนเตรท	59
22. เปรียบเทียบสัญญาณการตอบสนองกับความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท เมื่อมีและไม่มีปลอกอีเล็กโทรด	61
23. ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาต่อสัญญาณของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทที่ความเข้มข้นต่างๆ เมื่อมีและไม่มีปลอกอีเล็กโทรด	62
24. ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของสัญญาณการตอบสนองกับอัตราเร็วในการคนสารละลาย เมื่อมีและไม่มีปลอกอีเล็กโทรด	66
25. ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาต่อสัญญาณกับอัตราเร็วในการคนสารละลาย เมื่อมีและไม่มีปลอกอีเล็กโทรด	67

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
26. ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของสัญญาณการตอบสนองกับอัตราเร็วในการขีดสสารละลาย เมื่อมีและไม่มีปลอกอิเล็กโทรด	68
27. ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของสัญญาณการตอบสนองกับระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรด เมื่อมีและไม่มีปลอกอิเล็กโทรด	69
28. ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของสัญญาณการตอบสนองกับปริมาตรของสารละลายตัวอย่าง เมื่อมีและไม่มีปลอกอิเล็กโทรด	71
29. ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทที่ความเข้มข้นต่างๆ	74
30. สัญญาณการตอบสนองจากสารละลายไนเตรทมาตรฐานที่ได้จากเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิส เมื่อมีและไม่มีปลอกอิเล็กโทรด เพื่อใช้เป็นกราฟมาตรฐาน	77
31. เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทในสารละลายมาตรฐาน เมื่อมีและไม่มีปลอกอิเล็กโทรดระหว่างเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสกับความเข้มข้นของไนเตรท	79
32. เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทในสารละลายมาตรฐานแบบสวมปลอกอิเล็กโทรดระหว่างเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสกับความเข้มข้นของไนเตรท	81
33. ความสัมพันธ์ของเวลาในการใช้เมมเบรนอิเล็กโทรดที่มีต่อสัญญาณการตอบสนองของเมมเบรน	83
34. ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับระยะเวลาที่เหมาะสมในการจุ่มไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดในสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 0.1 โมลาร์ เพื่อให้ค่าการตอบสนองคืนสู่สภาพเดิม	84
35. สัญญาณการตอบสนองจากสารละลายไนเตรทมาตรฐานที่ได้จากเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสที่ทำการทดลองใช้ไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดภายในเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อเป็นกราฟมาตรฐาน	86

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
36. เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทในสารละลายมาตรฐานระหว่างเทคนิคแบทช์อินเจกชันอนาลิซิสกับความเข้มข้นของไนเตรทที่ได้จากการทำการทดลองใช้ไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดภายในเวลา 1 ชั่วโมง ชุดที่ 1	88
37. ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของสัญญาณการตอบสนองกับอายุการใช้งานของเมมเบรนอิเล็กโทรด	90

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

ในปัจจุบันงานทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีทั้งหลายจำเป็นต้องปรับปรุงคุณภาพและพัฒนากระบวนการผลิตให้มีประสิทธิภาพและเป็นผลดียิ่งขึ้น ตลอดจนแก้ปัญหาต่างๆ ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี การวิเคราะห์ทางเคมีสมัยใหม่จำเป็นต้องทำแข่งกับเวลา นั่นคือ เทคนิคต่างๆ ที่ใช้ควรจะให้วิเคราะห์ให้ได้ผลอย่างรวดเร็ว แม่นยำ และมีความเที่ยงสูง และบางเทคนิคจะต้องวิเคราะห์สารปริมาณน้อยๆ ได้อีกด้วย ซึ่งเทคนิคเหล่านี้ต้องใช้เครื่องมือต่างๆ เข้ามาช่วยจึงจะได้ผลตามที่ต้องการ

เทคนิคและเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ในปัจจุบันมีหลายชนิดด้วยกัน เช่น เทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนลิกวิดโครมาโตกราฟี (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) (Hernandez *et al.*, 1994) เทคนิคไอออนโครมาโตกราฟี (Ion Chromatography) (Carrozzino and Righini, 1995) และเทคนิคสเปกโตรโฟโตเมตรี (Spectrophotometry) (Holmes, 1997) เป็นต้น เทคนิคดังกล่าวถึงแม้จะให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความแม่นยำ แต่เครื่องมือมีราคาแพง ขึ้นตอนยุ่งยาก ต้องเตรียมสารตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ และผู้ปฏิบัติต้องมีความรู้ความชำนาญ เทคนิคที่ให้ผลการวิเคราะห์รวดเร็วกว่าเทคนิคที่กล่าวมาแล้วคือ เทคนิคฟลิวอินเจกชันอนาไลซิส (Flow Injection Analysis, FIA) ซึ่ง Ruzicka ได้พัฒนาขึ้นในปี ค.ศ 1980 (Wang and Taha, 1991a) ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวาง (Wang, 1992) ให้ผลการวิเคราะห์รวดเร็ว แม่นยำ ไม่ต้องผ่านขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่างที่ยุ่งยาก (Mattos *et al.*, 1988) แต่เทคนิคนี้จะกำจัดสารละลายที่ใช้ทำการวิเคราะห์ออกจากระบบได้ยาก เนื่องจากทางที่สารละลายต้องผ่านมีขนาดเล็กมาก และระบบ FIA นี้ต้องใช้สารละลายหลายชนิด เพื่อทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการวิเคราะห์จึงต้องมีเส้นทางเดินของสารเป็นจำนวนมาก ซึ่งทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายมากในส่วนนี้ (Wang, 1992) จะเห็นได้ว่าในการวิเคราะห์ทางเคมียังต้องการเทคนิคที่สะดวก รวดเร็ว และแม่นยำกว่าเทคนิคเหล่านี้

เทคนิคแบทช์อินเจกชันอนาไลซิส (Batch Injection Analysis) (Wang and Taha, 1991a) เป็นเทคนิคที่พัฒนาขึ้นเพื่อช่วยแก้ปัญหาข้างต้น ประกอบด้วยตัวตรวจวัด (detector) อยู่ในภาชนะบรรจุสารละลาย ในการวิเคราะห์จะฉีดสารตัวอย่างที่มีปริมาตรอยู่ในช่วงไมโครลิตรลงบนตัวตรวจวัด สัญญาณที่ตรวจวัดได้อาจจะเกิดจากสารตัวอย่างทำปฏิกิริยากับสารละลายที่อยู่รอบๆ

ตัวตรวจวัด หรือทำปฏิกิริยากับสารที่ตรงไว้บนตัวตรวจวัด หรือในบางกรณีทำปฏิกิริยากับตัวตรวจวัด สารละลายที่อยู่รอบๆตัวตรวจวัดจะถูกคนตลอดเวลาเพื่อล้างสารตัวอย่างและผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาบนผิวหน้าของตัวตรวจวัดออกไป ทำให้ผิวหน้าของตัวตรวจวัดพร้อมที่จะทำการวิเคราะห์ในครั้งต่อไป เทคนิคนี้มีข้อดีคือ ใช้เวลาในการวิเคราะห์น้อย กล่าวคือ สามารถทำการวิเคราะห์ได้ผลรวดเร็ว เช่น ตัวอย่างบางชนิดจะใช้เวลาเพียง 5 วินาที (Wang and Taha, 1991a) นอกจากนี้ยังใช้สารละลายตัวอย่างน้อย ระบบไม่ยุ่งยากซับซ้อน สะดวก และใช้ง่าย

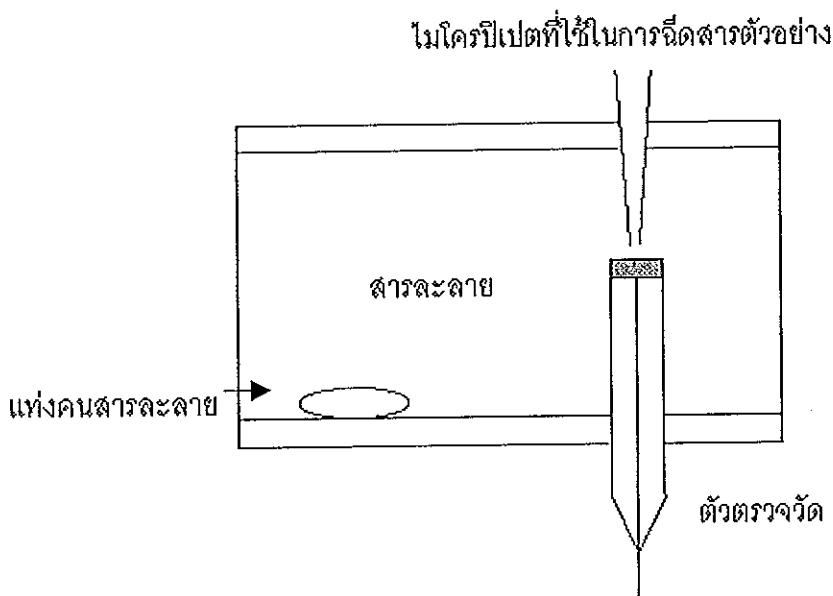
จากข้อดีต่างๆนี้เองจึงได้มีการรายงานอย่างต่อเนื่องเกี่ยวกับการใช้เทคนิคนี้ร่วมกับตัวตรวจวัดหลายชนิด เช่น ตัวตรวจวัดแอมเพอโรเมตริก (amperometric detector) (Wang and Taha, 1991a; Backofen *et al.*, 1998) ตัวตรวจวัดไฟเบอร์ออปติกฟลูออโรเมตริก (fiber-optic fluorometric detector) (Wang *et al.*, 1992) ตัวตรวจวัดโวลแทมเมตรี (voltammetry detector) (Brett *et al.*, 1996a; Brett *et al.*, 1996b; Brett *et al.*, 1999) ตัวตรวจวัดความร้อน (thermal detector) (Thavarungkul *et al.*, 1999) และตัวตรวจวัดโพเทนชิโอเมตริก (potentiometric detector) (Wang and Taha, 1991b; Chen *et al.*, 1993) เป็นต้น

การใช้เทคนิคแบบอินเจกชันอนาไลซิส ร่วมกับตัวตรวจวัดโพเทนชิโอเมตริกจะใช้ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด (ion-selective electrode, ISE) ซึ่งเป็นตัวแปลงสัญญาณ (transducer) ที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง เพราะสามารถผลิตขั้วไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดที่สามารถใช้งานได้เหมาะสมสำหรับงานวิเคราะห์แต่ละอย่างโดยเฉพาะ (Skoog and West, 1963) เช่น การวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์และฟลูออไรด์ (Wang and Taha, 1991b) ในรายงานระบุว่าสามารถทำการวิเคราะห์ได้ผลรวดเร็วประมาณ 720 ตัวอย่างต่อชั่วโมง ใช้สารตัวอย่างเพียง 50 ไมโครลิตร มีความแม่นยำ และมีความเที่ยงสูง ซึ่งเหมาะกับการนำมาประยุกต์ใช้วิเคราะห์หาปริมาณสารในปัจจุบันที่ต้องการการวิเคราะห์ให้สามารถทำการวิเคราะห์สารปริมาณน้อยๆได้ และได้ผลการวิเคราะห์ออกมาอย่างรวดเร็ว

งานวิจัยนี้ศึกษาเทคนิคแบบอินเจกชันอนาไลซิสร่วมกับไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด โดยเลือกใช้อิออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด สำหรับไนเตรท (NO_3^- -ISE) เป็นกรณีศึกษา โดยคาดว่าเทคนิคนี้จะพัฒนาเป็นวิธีวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทที่สะดวก รวดเร็ว และจำเพาะเจาะจงต่อไนเตรทที่ต้องการจะวิเคราะห์

1.2 การตรวจเอกซเรย์

เทคนิคแบทซ์อินเจกชันอนาไลซิสเป็นเทคนิคใหม่ซึ่งพัฒนาขึ้นเมื่อปี ค.ศ. 1991 (Wang and Taha, 1991a) และได้มีการศึกษามาโดยต่อเนื่อง (Wang and Taha, 1991b; Wang *et al.*, 1992; Chen *et al.*, 1993; Brett *et al.*, 1996a; Brett *et al.*, 1996b; Brett *et al.*, 1999; Thavarungkul *et al.*, 1999) ข้อดีของเทคนิคนี้คือ การวิเคราะห์ที่ได้ผลรวดเร็ว ใช้สารละลายตัวอย่างน้อย สะดวก และใช้งานง่าย



ภาพประกอบ 1 ระบบแบทซ์อินเจกชันอนาไลซิส

ระบบแบทซ์อินเจกชันอนาไลซิส ประกอบด้วยตัวตรวจวัดอยู่ในภาชนะบรรจุสารละลายที่มีปริมาตรประมาณ 1 ลิตร (ภาพประกอบ 1) โดยสารละลายนี้จะเลือกใช้ให้เหมาะสมกับปฏิกิริยาที่จะเกิดขึ้นที่ตัวตรวจวัด ในการวิเคราะห์จะฉีดสารตัวอย่างที่มีปริมาตรอยู่ในช่วง 10-100 ไมโครลิตร ลงบนตัวตรวจวัดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างสารตัวอย่างกับสารละลายหรือกับสารที่ตรึงไว้บนตัวตรวจวัดและในบางครั้งอาจจะเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับตัวตรวจวัด จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงซึ่งตรวจวัดได้โดยตัวตรวจวัด หลังจากนั้นสารตัวอย่างที่เหลืออยู่และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาบนผิวหน้าของตัวตรวจวัดจะถูกล้างออกไป โดยสารละลายในภาชนะที่ถูกคนอยู่ตลอดเวลาวิธีนี้เป็นการทำให้ระบบพร้อมสำหรับการวิเคราะห์ครั้งต่อไป

ในรายงานครั้งแรกของเทคนิคแบบทรีอินเจกชันอนาไลซิส Wang และ Taha (1991a) ใช้ตัวตรวจวัดแอมเพอโรเมตริกในการวิเคราะห์หาปริมาณเฟอโรไซยาไนด์ (ferrocyanide) โดยสารละลายในภาชนะคือ โฟแทสเซียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ ในการใช้งานจะให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่แก่คาร์บอนเพสต์ดีสก์อิเล็กโทรด (Carbon-paste disk electrode) ซึ่งเป็นอิเล็กโทรดทำงาน และวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันที่ผิวหน้าของอิเล็กโทรดโดยมีแพลทินัมอิเล็กโทรดเป็นอิเล็กโทรดช่วย (auxillary electrode) และซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นอิเล็กโทรดอ้างอิง โดยให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดทำงานและอิเล็กโทรดอ้างอิง +0.9 โวลต์ ในระบบนี้ใช้สารตัวอย่าง 20 ไมโครลิตร เมื่อฉีดเฟอโรไซยาไนด์ลงบนอิเล็กโทรดทำงานเฟอโรไซยาไนด์จะถูกออกซิไดส์ด้วยศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้กับอิเล็กโทรดทำงาน กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นมีความสัมพันธ์เป็นเชิงเส้นกับความเข้มข้นของเฟอโรไซยาไนด์ โดยสามารถทำการวิเคราะห์ได้ 720 ตัวอย่างต่อชั่วโมง และให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ 1.6% ในรายงานเดียวกัน Wang และ Taha ยังได้ทดสอบระบบแบบทรีอินเจกชันอนาไลซิสในการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรควิโนน (hydroquinone) โดยข้อแตกต่างจากระบบข้างต้นคือ สารละลายที่ใช้ในภาชนะจะเป็นฟอสเฟตบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ และความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดทำงานและอิเล็กโทรดอ้างอิงเป็น +1.1 โวลต์ พบว่ากระแสไฟฟ้าและความเข้มข้นมีความสัมพันธ์เชิงเส้นเช่นเดียวกัน โดยสัญญาณที่ได้มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ 1.1%

ในปีต่อมามีรายงานเกี่ยวกับการใช้เทคนิคแบบทรีอินเจกชันอนาไลซิสร่วมกับไฟเบอร์ออปติกฟลูออโรเมตริก (Wang et al., 1992) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณโรดามีนบี (rhodamine B) และไรโบฟลาวิน (riboflavin) โดยอาศัยหลักการที่โมเลกุลของโรดามีนบีและไรโบฟลาวินเมื่อถูกคลื่นไฟต่อนจากแหล่งกำเนิดแสงแล้วจะเปลี่ยนจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้นซึ่งไม่เสถียร เมื่อโมเลกุลกลับสู่สถานะพื้นจะปล่อยแสงฟลูออเรสเซนซ์ โดยที่ครึ่งหนึ่งของเส้นใยไฟเบอร์ออปติกใช้นำแสงที่ใช้ในการกระตุ้นและอีกครึ่งหนึ่งใช้รับแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดขึ้น แหล่งกำเนิดแสงที่ใช้คือซีนอนอาร์กแลมป์ 500 วัตต์ และตรวจวัดความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนซ์ของโรดามีนบีและไรโบฟลาวินที่ความยาวคลื่น 568.7 และ 575.5 นาโนเมตร ตามลำดับ ในการทดลองใช้น้ำปราศจากไอออน และฟอสเฟตบัฟเฟอร์ 0.05 โมลาร์ pH 7.4 เป็นสารละลายในการวิเคราะห์โรดามีนบี และไรโบฟลาวิน ตามลำดับ และปริมาตรของตัวอย่างคือ 25 ไมโครลิตร พบว่าความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนซ์แปรผันตรงกับปริมาณโรดามีนบีและไรโบฟลาวินและสามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างได้ 120-500 ตัวอย่างต่อชั่วโมง โดยมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ 2-3% และฉีด

จำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดโรดามีนบี ของระบบนี้อยู่ที่ 1 ไมโครโมลาร์ และ 1 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ

สำหรับการใช้เทคนิคแบบทรีอินเจกชันอนาไลซิสร่วมกับระบบแอนโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (Anodic Stripping Voltammetry, ASV) (Brett *et al.*, 1996a) ประกอบด้วยอิเล็กโทรดทำงานที่ทำจากการเคลือบปรอทบนกลาสซีคาร์บอน โดยมีชั้นคาโบลเมล เป็นอิเล็กโทรดอ้างอิง และแพลทินัมเป็นอิเล็กโทรดช่วย Brett และคณะใช้ระบบนี้วิเคราะห์โลหะหนักในตัวอย่างน้ำทิ้งซึ่งประกอบด้วยแคดเมียม ทองแดง ตะกั่ว และสังกะสี โดยสารละลายที่ใช้คือ โฟแทสเซียมไนเตรท 0.1 โมลาร์ที่มีกรดไนตริก 0.002 โมลาร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ช่วยทำให้ขีดจำกัดของศักย์ไฟฟ้าบวกในการเกิดออกซิเดชันเพิ่มขึ้น การวิเคราะห์เริ่มด้วยการฉีดสารตัวอย่างลงบนอิเล็กโทรดทำงานและให้ศักย์ไฟฟ้าแก่อิเล็กโทรดทำงาน -1.0 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที เพื่อให้ไอออนของโลหะถูกรีดิวซ์ ระหว่างนี้สารละลายจะถูกคนตลอดเวลา ไอออนของโลหะหนักทั้งสิ้นจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันเกาะติดที่อิเล็กโทรดทำงาน จากนั้นหยุดคนสารละลายเป็นเวลา 30 วินาที และลดศักย์ไฟฟ้าด้วยอัตรา 25 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีกระแสไฟฟ้าแอนโนดิกจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ -1.3 โวลต์ และกระแสไฟฟ้าจะค่อยๆเพิ่มขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าลดลง กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะแปรผันตรงกับความเข้มข้นของไอออน กระแสไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นจนถึงขีดสูงสุดเมื่อโลหะที่ขั้วถูกออกซิไดส์จนหมดเกิดเป็นฟิสิกของกระแสไฟฟ้า ความสูงของพีคของโลหะทั้งสิ้นที่แยกออกจากกันอย่างชัดเจนในโวลแทมโมแกรมจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับมวลของโลหะที่เกาะบนอิเล็กโทรดทำงาน และปริมาณของแคดเมียม สังกะสี ทองแดง และตะกั่ว หาได้จากการเทียบค่าความสูงของพีคของสารตัวอย่างกับกราฟมาตรฐานที่ทำไว้แล้ว วิธีนี้มีขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดความเข้มข้นของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และ ทองแดงที่ผสมอยู่ในตัวอย่างน้ำทิ้งเท่ากับ 3×10^{-8} โมลาร์ 1×10^{-7} โมลาร์ 3×10^{-7} โมลาร์ และ 2×10^{-9} โมลาร์ ตามลำดับ

ต่อมา Brett และคณะได้พัฒนาระบบแบบทรีอินเจกชันอนาไลซิสกับระบบแอนโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (Brett *et al.*, 1996b) เพื่อเพิ่มขีดความสามารถในการวิเคราะห์ โดยทำให้ความหนาของแผ่นฟิล์มของปรอทและระยะทางการแพร่บนผิวหน้าอิเล็กโทรดทำงานน้อยกว่าเดิม ทำให้เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของอิเล็กโทรดทำงานลดลงจากเดิมที่ใช้เวลา 60 วินาทีเหลือเพียง 30 วินาที และโวลแทมโมแกรมพีคที่ได้จะมีลักษณะแคบและสูง ทำให้ขีดจำกัดในการตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่วลดลงเป็น 2×10^{-9} โมลาร์ และ 4×10^{-9} โมลาร์ ตามลำดับ

นอกจากนี้ Brett และคณะ (Brett *et al.*, 1999) ยังได้พัฒนาแบบทรีอินเจกชันอนาไลซิสเพื่อตรวจวัดโลหะหนัก โดยใช้สแควร์เวฟแอนโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (Square Wave Anodic

Stripping Voltammetry, BIA-SWASV) เป็นระบบตรวจวัดโดยพัฒนาในส่วนของอิเล็กโทรดทำงานให้มีความหนาของแผ่นฟิล์มปรอทเพียง 1 ไมโครเมตร พบว่าระบบนี้มีความจำเพาะเจาะจงของการวิเคราะห์เพิ่มขึ้น ปริมาตรของสารตัวอย่างที่ใช้ลดลงจาก 100 ไมโครลิตรเหลือเพียง 50 ไมโครลิตร (Brett *et al.*, 1996b) และไม่ต้องมีขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่าง และยังคงมีขีดจำกัดในการวัดแคดเมียมและตะกั่วในช่วง 2-4 นาโนโมลาร์ (nM) และ 4-5 นาโนโมลาร์ ตามลำดับ

นอกจากนี้ได้มีการใช้เทคนิคแบทซ์อินเจกชันอนาไลซิสร่วมกับเอนไซม์ในการวิเคราะห์หาปริมาณซูโครส โดยใช้เอนไซม์อินเวอร์เทส (invertase) ตีรังบนผิวหน้าของเทอร์มิสเตอร์ (thermistor) (Thavarungkul *et al.*, 1999) ซึ่งตรวจวัดความร้อนที่เกิดจากการที่เอนไซม์เร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ของซูโครส โดยสารละลายที่ใช้คือ อะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.01 โมลาร์ pH 4.80 ซึ่งเป็น pH ที่เหมาะสมในการทำงานของเอนไซม์อินเวอร์เทส และทำการทดลองที่ 20 องศาเซลเซียส เนื่องจากระบบนี้วัดปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาบนผิวของเทอร์มิสเตอร์ในรูปของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ เพื่อป้องกันไม่ให้ความร้อนที่เกิดขึ้นแพร่กระจายไปยังสารละลายที่อยู่ในภาชนะเร็วเกินไป จึงใช้ปลอกเทอร์มิสเตอร์ยาว 15 มิลลิเมตร สวมคลุมเทอร์มิสเตอร์ตรวจวัด โดยที่ปลอกเทอร์มิสเตอร์จะเจาะรูไว้เพื่อให้สารตัวอย่างและผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาแพร่ออกจากผิวหน้าของเทอร์มิสเตอร์ได้ ในงานวิจัยนี้ใช้สารละลายตัวอย่าง 25 ไมโครลิตร สามารถวิเคราะห์สารละลายตัวอย่างได้ 20-30 ตัวอย่างต่อชั่วโมง และให้ช่วงการตอบสนองเชิงเส้นสำหรับซูโครส 0.10-0.50 โมลาร์ และทดสอบการใช้ระบบนี้ในการวิเคราะห์ปริมาณซูโครสในน้ำอ้อยพบว่าให้ผลการวิเคราะห์ตรงกับวิธีการวิเคราะห์โดยวิธีมาตรฐานอื่นๆ โดยสารตัวอย่างที่ใช้คือน้ำอ้อยดิบที่ไม่ผ่านขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง

สำหรับการใช้เทคนิคแบทซ์อินเจกชันอนาไลซิสร่วมกับตัวตรวจวัดโพเทนชิโอเมตริกจะใช้ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด ในระบบจะประกอบด้วยไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดซึ่งมีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนที่ต้องการวัดและอิเล็กโทรดอ้างอิง โดยศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดจะมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของไอออน ระบบที่มีผู้ศึกษามาแล้วคือการหาปริมาณคลอไรด์และฟลูออไรด์ (Wang and Taha, 1991b) ในการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ใช้สารละลายโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต 0.05 โมลาร์ pH 6.0 ที่มีโซเดียมไนเตรท 0.25 โมลาร์ ในระบบนี้ใช้สารตัวอย่าง 50 ไมโครลิตร ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้โดยคลอไรด์ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออน ใช้ระบบนี้วิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ในกาแฟ น้ำมะเขือเทศกระป๋อง และน้ำประปา พบว่าให้การตอบสนองเชิงเส้นในช่วง 0.5-10 มิลลิโมลาร์ ในรายงานเดียวกันยังได้ทดสอบการหาปริมาณฟลูออไรด์ด้วย โดยข้อแตกต่างจากระบบข้างต้นคือใช้

สารละลายที่ประกอบด้วยโซเดียมอะซิเตท 0.2 โมลาร์ กรดอะซิติก 0.17 โมลาร์ โซเดียมคลอไรด์ 0.35 โมลาร์และ 1,2 diaminocyclohexane – N,N,N',N' – tetraacetic acid (DCTA) 1 กรัมต่อลิตร พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้โดยฟลูออไรด์ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของฟลูออไรด์ไอออน และให้ช่วงการตอบสนองเชิงเส้นในช่วง 10-5000 ไมโครโมลาร์ และขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด คือ 2 ไมโครโมลาร์

นอกจากนี้ Chen และคณะ (Chen *et al.*, 1993) ได้นำเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสมาใช้ในการหาปริมาณโพแทสเซียมและโซเดียมด้วยไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดเช่นกัน โดยใช้สารละลายลิเทียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ที่มีโซเดียมคลอไรด์ 9.8 มิลลิโมลาร์ เป็นสารละลายภายในภาชนะ ในงานวิจัยนี้ใช้สารตัวอย่าง 100 ไมโครลิตร และได้ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด 10^{-5} โมลาร์

จากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสร่วมกับตัวตรวจวัดต่างๆที่กล่าวมาแล้ว สามารถสรุปได้ว่าเทคนิคนี้สามารถทำการวิเคราะห์ได้ง่าย สะดวก รวดเร็ว มีความถูกต้องและแม่นยำ ใช้สารตัวอย่างในการวิเคราะห์น้อย งานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดในการศึกษาเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสโดยเลือกใช้ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดซึ่งมีเมมเบรนเลือกผ่าน (selective membrane) เป็นตัวจำกัดชนิดของไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ (Linder *et al.*, 1988)

ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดเป็นตัวตรวจวัดแบบโพเทนชิโอเมตริกที่ทำงานภายใต้สภาวะสมดุล (Berube and Buck, 1989) โดยวัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดทำงานเมื่อเทียบกับอิเล็กโทรดอ้างอิงเนื่องจากความแตกต่างของแอคติวิตีของไอออนที่อยู่สองด้านของเมมเบรน โดยค่าของศักย์ไฟฟ้า (E) จะมีความสัมพันธ์กับแอคติวิตีของไอออนในสภาวะสมดุลตามสมการ

$$E = Q + 2.303 \frac{RT}{zF} \log a_i$$

โดย Q คือค่าคงที่เนื่องจากปัจจัยต่างๆของไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด (ดูรายละเอียดหัวข้อ 2.3.1) R เป็นค่าคงที่ของแก๊ส T คืออุณหภูมิ (องศาเคลวิน) z คือประจุของไอออน F คือค่าคงที่ของฟาราเดย์ a_i คือ แอคติวิตีของไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ (Wang, 1984)

การที่ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดมีเมมเบรนเลือกผ่านทำให้มีความจำเพาะเจาะจงระดับหนึ่งสามารถตอบสนองอย่างรวดเร็วและสม่ำเสมอต่อการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของไอออน การใช้งานง่าย สะดวก ผลการวัดถูกต้องแม่นยำ (Koncki *et al.*, 1999) ในระบบแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสนี้จะใช้ในเตรทเป็นกรณีศึกษา เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศกสิกรรมมีการใช้ปุ๋ยซึ่งมีสาร

ประกอบไนโตรเจนที่จัดว่าเป็นสารอาหารที่สำคัญสำหรับพืชเป็นองค์ประกอบซึ่งอยู่ในรูปสารประกอบอินทรีย์ไนโตรเจน เช่น NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- (อุดมผล พิชนไพบูลย์, 2535) สาเหตุที่สารประกอบเหล่านี้เข้ามามีบทบาทในน้ำเพราะการให้ปุ๋ยในปริมาณที่มากเกินไปเกินความต้องการของพืชเมื่อฝนตกจะถูกน้ำที่ไหลผ่านดินชะไป เป็นเหตุให้น้ำใต้ดินส่วนมากมีปริมาณไนเตรทสูง ซึ่งปริมาณไนเตรทมีความสำคัญต่อคุณภาพน้ำ โดยการเพิ่มปริมาณไนเตรทในน้ำมีผลทำให้เกิดปรากฏการณ์ยูโทรฟิเคชัน (eutrophication) (Aylott *et al.*, 1997) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดจากสิ่งมีชีวิตในน้ำ โดยเฉพาะพืชน้ำ สาหร่าย มีการเจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว ทำให้ออกซิเจนในน้ำถูกนำมาใช้ โดยไม่มีการทดแทน จึงเป็นสาเหตุทำให้เกิดน้ำเสียขึ้น (Kanatharana and Chantanawatana, 1989) และถ้ามีปริมาณไนเตรทมากเกินไปเมื่อบริโภคเข้าไปแล้วจะเป็นอันตรายต่อร่างกาย ทำให้เกิดอาการที่เรียกว่า อโนเซีย (anoxia) (เพริศพิชญ์ คณาธรรมา, 2533) หรือเมทฮีโมโกลบิน อเนเมีย (methaemoglobin anemia) หรือ Blue Baby Syndrome (Glazier *et al.*, 1998) ซึ่งเกิดได้โดยง่ายกับทารกอายุน้อยกว่า 6 เดือน (Groeneveld *et al.*, 1998) จากความสำคัญของปริมาณไนเตรทดังกล่าวข้างต้น ทำให้มีการพัฒนาเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทขึ้น เพื่อให้ได้ผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็ว ถูกต้อง และแม่นยำ การหาปริมาณไนเตรทโดยการใช้ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดเป็นวิธีหนึ่งที่ให้ผลการวิเคราะห์รวดเร็ว (Langmuir and Jacobson, 1970) สามารถทำการวิเคราะห์สารละลายตัวอย่างไนเตรทได้ 30-40 ตัวอย่างต่อชั่วโมง ช่วงของการตรวจวัดกว้างอยู่ในช่วง 1-6000 พีพีเอ็ม (ppm) (Hara and Okazaki, 1985) และสามารถตรวจวัดปริมาณไนเตรทในน้ำได้ในช่วง 0.8-4.7 พีพีเอ็ม การใช้งานสะดวก ไม่ต้องเตรียมสารตัวอย่าง อย่างไรก็ตามการวัดโดยการใช้ ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด มีข้อจำกัด คือ ไม่สามารถขจัดสิ่งรบกวนที่มีความไวต่อไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด และไม่สามารถวัดสารตัวอย่างได้อย่างต่อเนื่อง เนื่องจากการใช้ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด ในการวัดสารตัวอย่างเป็นการวัดแบบจุ่มไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดลงในสารละลายตัวอย่าง ฉะนั้นเมื่อเปลี่ยนสารละลายตัวอย่างในการตรวจวัดทุกครั้งจึงต้องล้างหัวอิเล็กโทรดก่อนการตรวจวัดในครั้งต่อไป จากที่กล่าวมาแล้วจะเห็นว่า ในการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทด้วยไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด ยังต้องการพัฒนาเทคนิคให้สะดวก รวดเร็ว และสามารถแก้ไขข้อจำกัดในการตรวจวัดด้วยไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด ซึ่งคาดว่าเทคนิคแบบที่อินเจกชันอนาลิซิสนี้จะสามารถพัฒนาเป็นวิธีการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรท ที่สะดวก รวดเร็ว และจำเพาะเจาะจง

1.3 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาหลักการและปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการวิเคราะห์ไมโครทโดยเทคนิคแบบอินเจกชันนาไลซิส
2. ทดสอบเทคนิคนี้โดยการวิเคราะห์หาปริมาณสารตัวอย่างจากสารละลายมาตรฐาน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เพื่อให้ได้วิธีการหาปริมาณสารที่สะดวกและรวดเร็ว
2. เป็นข้อมูลพื้นฐานในการศึกษาวิจัยและปรับปรุงเทคนิคนี้ เพื่อจะนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป

1.5 ขอบเขตของการศึกษา

1. ศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อเทคนิคแบบอินเจกชันนาไลซิส
2. วิเคราะห์หาปริมาณไมโครทในสารละลายมาตรฐาน

บทที่ 2

วิธีการวิจัย

2.1 วัสดุ

2.1.1 สารเคมี

- โซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, AR Grade : Merck, Germany)
- โพแทสเซียมไนเตรท (KNO_3 , AR Grade : Baker Analyzed)
- โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl , AR Grade : Baker Analyzed)
- โพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr , AR Grade : Baker Analyzed)

2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

2.2.1 อุปกรณ์ในการวิเคราะห์ด้วยระบบแบบพีอีเจกซ์ในอนาลิซิส

- ชุดอิเล็กโทรด ประกอบด้วยไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด (ISE25NO3, Radiometer Copenhagen, France) และอิเล็กโทรดอ้างอิงซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Radiometer Copenhagen, France) โดย อิเล็กโทรดทั้งสองนี้จะต่อกับอุปกรณ์วัด (PHM 250 Ion Analyzer, Radiometer Copenhagen, France)
- เครื่องคนสารละลาย (Magnetic stirrer, Framo-Geratetechnik M 21/1, Germany)
- แท่งคนสารละลาย (String bar)
- ปลอกอิเล็กโทรด ทำจากพีวีซี (PVC) สำหรับสวมอิเล็กโทรดเพื่อลดการแพร่ของสารละลายตัวอย่าง
- เครื่องบันทึกผล (Chart recorder, Single channel, Linear Instrument Company, U.S.A.)

2.2.2 อุปกรณ์ฉีดสารตัวอย่าง

- ไมโครปิเปตที่มีระบบฉีดอัตโนมัติ (Eppendorf micro pipette EDOS 5221, Germany)

2.2.3 อุปกรณ์อื่นๆ

- เครื่องชั่ง

- Mettler Model AE 260 Delta Range : Mettler, U.S.A.

- Mettler PJ 300 : Mettler, Switzerland

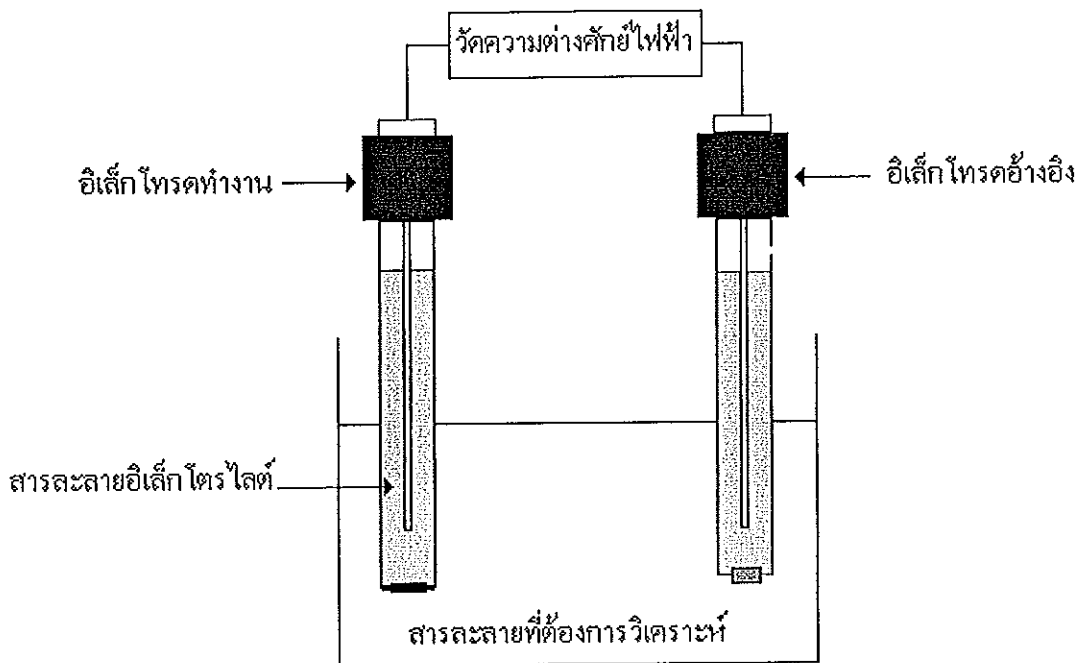
- เครื่องแก้ว (ไพเรกซ์ (Pyrex))

2.3 ระบบการทดลอง

2.3.1 หลักการวัดโดยไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด

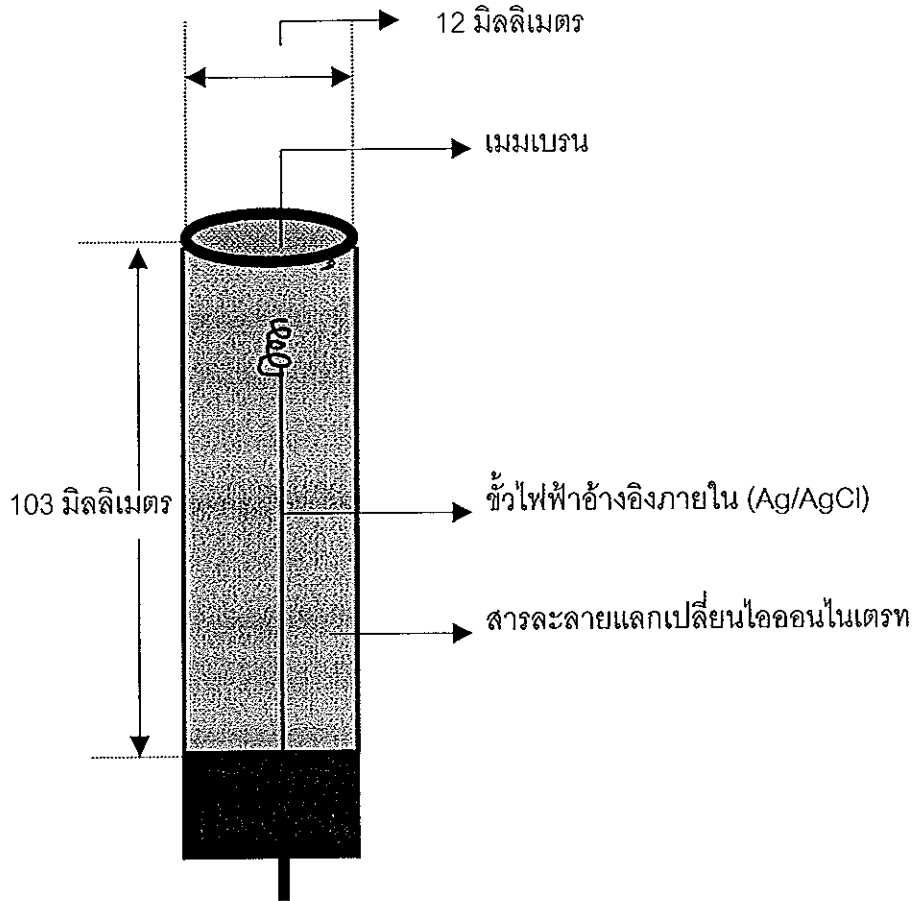
ในระบบโพเทนชิโอเมตริกข้อมูลเกี่ยวกับปริมาณสารที่ต้องการวัดจะได้รับการวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดสองอัน อุปกรณ์ที่จำเป็นประกอบด้วยไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด อิเล็กโทรดอ้างอิง และชุดเครื่องมือที่ใช้วัดความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดทั้งสอง ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดจะเป็นอิเล็กโทรดทำงานที่ไวต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ปริมาณ ส่วนอิเล็กโทรดอ้างอิงจะไม่เปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของไอออนในสารละลายและมีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ ในการวัดอิเล็กโทรดทั้งสองจะจุ่มอยู่ในสารละลายตัวอย่าง และเรียกระบบนี้ว่าเซลล์ไฟฟ้าเคมี (ภาพประกอบ 2) ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากอิเล็กโทรดทำงานเทียบกับอิเล็กโทรดอ้างอิงจะแปรผันกับแอกติวิตีของไอออนในสารละลายตัวอย่าง อิเล็กโทรดทำงานจะเป็นเมมเบรนอิเล็กโทรดที่สามารถตอบสนองอย่างรวดเร็วและสม่ำเสมอต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออน หรือกลุ่มไอออนของสารที่ต้องการวิเคราะห์ (Lindner *et al.*, 1988) อย่างไรก็ตามเมมเบรนชนิดหนึ่งๆสามารถตอบสนองต่อไอออนได้หลายชนิด แต่ความไวต่อไอออนแต่ละชนิดจะแตกต่างกัน (Thomas, 1994) ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จึงเป็นผลเนื่องมาจากไอออนที่เมมเบรนตอบสนองได้มากที่สุดนั่นเอง การเรียกชื่ออิเล็กโทรดชนิดนี้จึงใช้คำว่า ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด (Frant, 1994)

ปัจจุบันมีไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด สำหรับไอออนหลายชนิด เช่น ฟลูออไรด์ไอออน (Wang and Taha, 1991a) คลอไรด์ไอออน (Hara *et al.*, 1995) แคลเซียมไอออน (Khalil *et al.*, 1995) โพแทสเซียมไอออน (Chen *et al.*, 1993) โซเดียมไอออน (Ohki *et al.*, 1994) ไนเตรทไอออน (Ebdon *et al.*, 1991) และไฮโดรเจนไอออน (ธวัชชัย ศรีวิบูลย์, 2539) โดยลักษณะทางกายภาพของเมมเบรนมักจะใช้เป็นตัวกำหนดชนิดของไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด ในบางกรณีจะเรียกชื่ออิเล็กโทรดตามลักษณะทางกายภาพของเมมเบรน เช่น ลิควิดเมมเบรนอิเล็กโทรด (liquid membrane electrode) กลาสอิเล็กโทรด (glass electrode หรือ glass membrane electrode) โซลิดสเตทเมมเบรนอิเล็กโทรด (solid-state membrane electrode)



ภาพประกอบ 2 เซลล์ไฟฟ้าเคมีสำหรับวัดโดยโพเทนชิโอเมตริก

ในงานวิจัยนี้ใช้ในเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดซึ่งเป็นอิเล็กโทรดชนิดลิควิดเมมเบรน (ภาพประกอบ 3) แผ่นเมมเบรนจะติดอยู่ที่ส่วนปลายสุดของอิเล็กโทรด ตัวอิเล็กโทรดเป็นทรงกระบอกทำด้วยพลาสติก เส้นผ่าศูนย์กลาง 12 มิลลิเมตร ความยาว 103 มิลลิเมตร ภายในมีขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ ที่ล้อมรอบด้วยสารละลายแลกเปลี่ยนไอออนไนเตรท โดยเมมเบรนซึ่งอยู่ส่วนปลายสุดของทรงกระบอกจะเป็นส่วนกั้นสารละลายภายในไว้ และเป็นส่วนที่สัมผัสกับสารตัวอย่าง



ภาพประกอบ 3 ลักษณะของไนเตรตซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดที่ใช้ในงานวิจัย

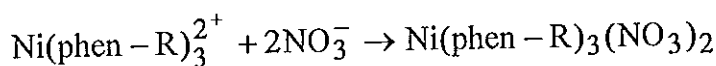
ภายในลิควิดเมมเบรนมีสารที่แลกเปลี่ยนไอออนได้ (ion exchanger) ซึ่งจะไวต่อไอออนชนิดหนึ่งๆโดยเฉพาะ สารอินทรีย์ที่แลกเปลี่ยนไอออนนี้จะแทรกอยู่ในเนื้อของเมมเบรนที่ทำจากโพลีไวนิลคลอไรด์ (PVC) (ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์, 2541) สารแลกเปลี่ยนไอออนส่วนใหญ่จะเป็นสารเชิงซ้อนเกิดจากสารประเภทโลหะทรานซิชันกับลิแกนด์ที่เป็นสารอินทรีย์โมเลกุลใหญ่จับยึดติดกับแอนไอออนที่เจาะจง ซึ่งละลายอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ (Merritt and Settle, 1981) โดยส่วนที่แสดงคุณสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนกับสารตัวอย่างคือส่วนของสารประกอบอินทรีย์ที่เจาะจงไอออน (เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ, 2539)

ไนเตรตซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นของบริษัทเรดิโอมิเตอร์ โคเพนเฮเกน (Radiometer, Copenhagen) ซึ่งคู่มือการใช้งานระบุว่าของเหลวที่แทรกอยู่ภายในเมมเบรนเป็นตัวพาไอออนไนเตรต (nitrate ion carrier) แต่จากการตรวจสอบเอกสารพบว่าไอออนซีเล็กทีฟอิเล็ก

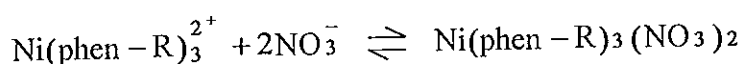
โทรดสำหรับไนเตรทมีการใช้สารอินทรีย์ที่เจาะจงต่อไนเตรทไอออนหลายชนิดด้วยกันเช่น Orion 92-07 ใช้ Tris (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)nickel(II) ละลายใน p-mitrocymene (Hulanicki *et al.*, 1974) Orion 92-07-02 ใช้ tetraoctylammonium nitrate ละลายใน octyl alcohol ส่วน Corning 477316 ใช้ dimethylhexadecylbenzylammonium-nitrate ละลายใน decyl alcohol (Skoog and west, 1963) Radiometer ใช้ tris(bathophenanthroline)nickel (II) nitrate ละลายใน 2-nitrophenyl phenyl ether (Maj-Zurawska *et al.*, 1982) อย่างไรก็ตามหลักการของการแลกเปลี่ยนไอออนจะคล้ายคลึงกัน ในรายละเอียดของลิกวิดเมมเบรนที่จะกล่าวถึงต่อไปจะพิจารณาสารแลกเปลี่ยนไอออนไนเตรทที่มักจะทำถึงอีกชนิดหนึ่งคือสารประกอบ nickel (II) 1,10 – phenanthroline (Merritt and Settle, 1981) เขียนในรูปสารประกอบคือ $Ni(phen-R)_3^{2+}$ (สุรพงษ์ สุวจิตตานนท์, 2531)

ในการวัดปริมาณไนเตรทจะให้ไอออนซีเล็กทีฟอเล็กโทรดคู่กับอเล็กโทรดอ้างอิงซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ เพื่อให้ครบวงจรของเซลล์ไฟฟ้าเคมี โดยอเล็กโทรดอ้างอิงนี้มีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ นั่นคือไม่เปลี่ยนแปลงตามการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในวงจรและไม่ขึ้นกับส่วนประกอบของสารตัวอย่าง (เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ, 2539) ดังนั้นผลต่างของศักย์ไฟฟ้าระหว่างอเล็กโทรดทำงานและอเล็กโทรดอ้างอิงที่ได้จากอุปกรณ์วัดจะแสดงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่อเล็กโทรดทำงาน

ศักย์ไฟฟ้าของลิกวิดเมมเบรนอเล็กโทรดเกิดขึ้นที่รอยต่อระหว่างสารละลายที่ต้องการวัดและสารแลกเปลี่ยนไอออน (liquid-ion exchanger) ที่เจาะจงต่อไนเตรทไอออน กลไกที่เกิดขึ้นพอจะอธิบายได้ดังนี้ ในการเตรียมอเล็กโทรดก่อนที่จะใช้วัดจะจุ่มอเล็กโทรดลงในสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท สารอินทรีย์ภายในเมมเบรน $Ni(phen-R)_3^{2+}$ จะจับตัวกับไนเตรทไอออนเกิดเป็นเกลือของไนเตรท



ในการวัดจะจุ่มอเล็กโทรดในสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ จะเกิดสมดุลของการแตกตัว (dissociation equilibrium) ที่รอยต่อของเมมเบรนกับสารละลายดังสมการ



ที่รอยต่อระหว่างเมมเบรนกับสารละลายอ้างอิงภายในก็จะเกิดกระบวนการเดียวกันและจะเกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างสองด้านของเมมเบรนถ้าปริมาณการแตกตัวที่ผิวเมมเบรนทั้งสองนี้มีความแตกต่างกันนั้นคือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างสองด้านของเมมเบรนนี้เกิดจากความแตกต่างของแอกติวิตีของไนเตรทไอออนของสารละลายภายนอกและสารละลายภายในอิเล็กโทรด (Skoog *et al.*, 1992) ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่สภาวะสมดุลของการแตกตัวนี้เป็นไปตามสมการเนิร์นสต์

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{NO}_3^- \text{ test}}}{a_{\text{NO}_3^- \text{ reference}}} \quad (2.1)$$

โดย

E = ค่าศักย์ไฟฟ้ามีหน่วยเป็นโวลต์ (V)

R = ค่าคงที่ของแก๊ส เท่ากับ 8.3143 จูล/โมล.เคลวิน

T = อุณหภูมิ มีหน่วยเป็นเคลวิน (K)

z = ประจุของไอออน

F = ค่าคงที่ฟาราเดย์ เท่ากับ 96,487 คูลอมป์/โมล

$a_{\text{NO}_3^-}$ = แอกติวิตีของไนเตรทไอออน

เนื่องจากที่รอยต่อระหว่างสารละลายอ้างอิงภายในกับผิวของไนเตรทอิเล็กโทรดที่ฟิเล็กโตรดด้านในจะมีค่าแอกติวิตีของไนเตรทไอออนคงที่ ส่วนของสมการที่เกี่ยวข้องกับแอกติวิตีของ NO_3^- reference จึงเป็นค่าคงที่ (K) ดังนั้นจึงเขียนสมการได้เป็น

$$E = \frac{-RT}{F} \ln a_{\text{NO}_3^- \text{ test}} + K \quad (2.2)$$

ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เมื่อแทนค่าตัวแปรต่างๆ และเปลี่ยนฟังก์ชันจากลอการิทึมธรรมชาติเป็นฐานสิบ ทำให้ค่าคงที่เปลี่ยนจาก K เป็น K' และสมการเปลี่ยนเป็น

$$E = -0.059 \log a_{\text{NO}_3^- \text{ test}} + K' \quad (2.3)$$

เมื่อรวมกับศักย์ไฟฟ้าที่เกิดที่รอยต่อระหว่างสารละลายและอิเล็กโทรดอ้างอิงซึ่งเป็นค่าคงที่ ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จึงเป็นไปตามสมการ

$$E = Q - 0.059 \log a_{\text{NO}_3^- \text{ test}} \quad (2.4)$$

โดย Q คือผลรวมของค่าคงที่ต่างๆ (Skoog and West, 1980)

จะเห็นว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ขึ้นอยู่กับแอกติวิตีของไนเตรทไอออนในสารละลายที่ต้องการวัด (Skoog and West, 1963) ดังนั้นการวัดการเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้าจะทำให้รู้ถึงการเปลี่ยนแปลงของแอกติวิตีได้

สมการข้างต้นแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและแอกติวิตี แต่ในการวัดปริมาณสารสิ่งที่ต้องการคือ ความเข้มข้นของไอออน แอกติวิตีมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นตามสมการ (Skoog and West, 1980)

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (2.5)$$

โดย a_i = แอกติวิตีของไอออน i ในสารละลาย
 C_i = ความเข้มข้นของไอออน i ในสารละลาย
 γ_i = สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออน i

ในสารละลายที่เจือจางมาก (ความเข้มข้น < 0.001 โมลาร์) ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี (activity coefficient) จะมีค่าใกล้เคียงหนึ่ง ทำให้ค่าแอกติวิตีของไอออนเท่ากับความเข้มข้นของไอออน ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าจึงใช้หาความเข้มข้นของไอออนในสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ ได้ (Wang, 1984)

2.3.2 ระบบแบบฉีดอินเจกชันอนาลิซิส (Batch Injection Analysis - BIA)

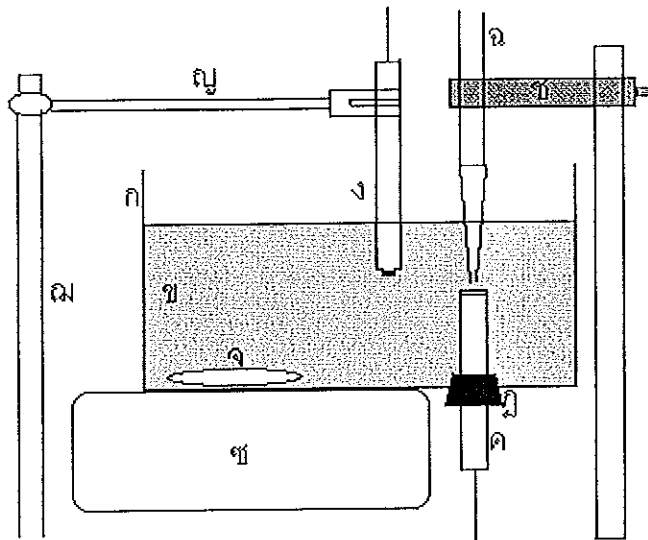
ระบบแบบฉีดอินเจกชันอนาลิซิสเรียกว่า BIA ที่ใช้ในการหาปริมาณไนเตรท

(ภาพประกอบ 4) ประกอบด้วยเซลล์ซึ่งทำจากไดอะกลาส (Diaglass®) ขนาดปริมาตร 10×4×7 ลูกบาศก์เซนติเมตร (ก) วางอยู่บนเครื่องคนสารละลาย (ข) ภายในเซลล์บรรจุสารละลาย 700 มิลลิลิตร (ข) ในสารละลายมีไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด (ค) เป็นอิเล็กโทรดทำงาน และอิเล็กโทรดอ้างอิงซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (ง) สารละลายในเซลล์คือโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต 0.1 โมลาร์ สารละลายนี้ถูกคนอยู่ตลอดเวลาด้วยแท่งคนสารละลาย (จ) เพื่อช่วยล้างสารละลายที่ติดลงบนอิเล็กโทรดทำงานออกจากผิวหน้าอิเล็กโทรดหลังจากที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนแล้ว เนื่องจากปริมาตรที่ใช้ในการฉีดสารตัวอย่างในระบบการวิเคราะห์นี้จะอยู่ในระดับไมโครลิตร ในขณะที่สาร

ละลายในเซลล์มีปริมาตร 700 มิลลิลิตร ดังนั้นสารตัวอย่างที่ฉีดลงไปบนอิเล็กโทรดทำงานจะถูก เชื้อจางอย่างรวดเร็วโดยสารละลายภายในเซลล์ ทำให้ระบบพร้อมที่จะวิเคราะห์ตัวอย่างต่อไป ปลายปิเปต (ฉ) ที่ใช้ในการฉีดสารตัวอย่างจะถูกสอดอยู่ในช่องที่เจาะไว้เฉพาะในแผ่นพลาสติก (ข) ขนาดกว้าง 1.80 เซนติเมตร ยาว 4.80 เซนติเมตร และหนา 0.80 เซนติเมตร แผ่นพลาสติกนี้ สามารถเลื่อนขึ้นลงได้เพื่อกำหนดตำแหน่งของปลายปิเปต

ไมเตอร์ซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดจะสอดอยู่ในจุกยาง (ฎ) ในลักษณะหงายขึ้น โดยจุกยาง จะยึดแน่นอยู่ในช่องด้านล่างของเซลล์ อิเล็กโทรดอ้างอิงที่จุ่มอยู่ในสารละลายถูกยึดอยู่กับที่โดย ตัวจับ (clamp) (ณ) ที่ยึดอยู่กับแกนโลหะ (ณ) อิเล็กโทรดทั้งสองต่อกับอุปกรณ์วัดสัญญาณ (ไอออน อนาไลเซอร์)

ในการทดลองจัดอุปกรณ์ดังกล่าวประกอบ 4 หากยังไม่มีการฉีดสารตัวอย่างลงบนผิว หน้าเมมเบรนอิเล็กโทรดก็ จะไม่มีการแลกเปลี่ยนไอออน สัญญาณที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นเรียบซึ่ง จะเป็นระดับอ้างอิงของสัญญาณหรือเบสไลน์ (baseline) เมื่อฉีดสารละลายตัวอย่างลงบนผิวหน้า เมมเบรนอิเล็กโทรด จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างไอออนในสารละลายตัวอย่างกับ ไอออนไมเตอร์ของของเหลวที่แทรกตามรูพรุนของเมมเบรนเกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างภายใน และภายนอกเมมเบรน (เพ็ญศรี ทองนพเน็อ, 2539) ซึ่งความสัมพันธ์ของศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่เมม เบรนอิเล็กโทรดกับแอกติวิตีของไอออนไมเตอร์ จะเป็นไปตามสมการ (2.4) ในขณะที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนนี้สารละลายในเซลล์ยังมีการคนอยู่ตลอดเวลา ดังนั้นสารตัวอย่างก็จะแพร่ออกไป จากบริเวณผิวหน้าเมมเบรนอิเล็กโทรด ทำให้สัญญาณการตอบสนองมีค่าลดลงจนกลับเข้าสู่ สภาวะเดิม (ภาพประกอบ 5) พร้อมทั้งจะทำกรวิเคราะห์ครั้งต่อไป ช่วงเวลาของการแลกเปลี่ยน ไอออนจะแบ่งได้ดังนี้ เวลาที่เริ่มฉีดสารตัวอย่างจนถึงจุดที่เริ่มให้สัญญาณการตอบสนองเรียกว่า เวลาตอบสนอง (response time) (เวลาช่วงนี้สั้นมากจึงไม่ได้แสดงไว้ในภาพประกอบ 4) เวลาที่ใช้ ตั้งแต่เริ่มตอบสนองจนสัญญาณกลับเข้าสู่สภาวะเดิม (ก-ค) คือ เวลาวิเคราะห์ (analysis time) และเวลาที่ใช้ในการล้างสารต่างๆออกจากผิวหน้าเมมเบรนอิเล็กโทรดจนสัญญาณกลับคืนสู่สภาวะ เดิม (ข-ค) เรียกว่า เวลาล้าง (washout time) ในการวิเคราะห์จะฉีดสารตัวอย่างตัวอย่างละห้าครั้ง วัดความสูงของสัญญาณ (peak height) (ข-ง) ที่เกิดจากค่าศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นในการแลกเปลี่ยน ไอออนทั้งห้าครั้งและนำมาหาค่าเฉลี่ย โดยที่ความสูงของสัญญาณจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้น ของสารละลาย



ภาพประกอบ 4 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในระบบ [batch injection analysis (BIA)]

ก : เซลล์ปริมาตรขนาด 10×14×7 ลูกบาศก์เซนติเมตร

ข : สารละลายปริมาตร 700 มิลลิลิตร

ค : อิเล็กโทรดทำงาน (ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด :

NO_3^- -ISE)

ง : อิเล็กโทรดอ้างอิง

จ : แท่งคนสารละลาย

ฉ : ไมโครปิเปตที่ใช้ในการฉีดสารละลาย

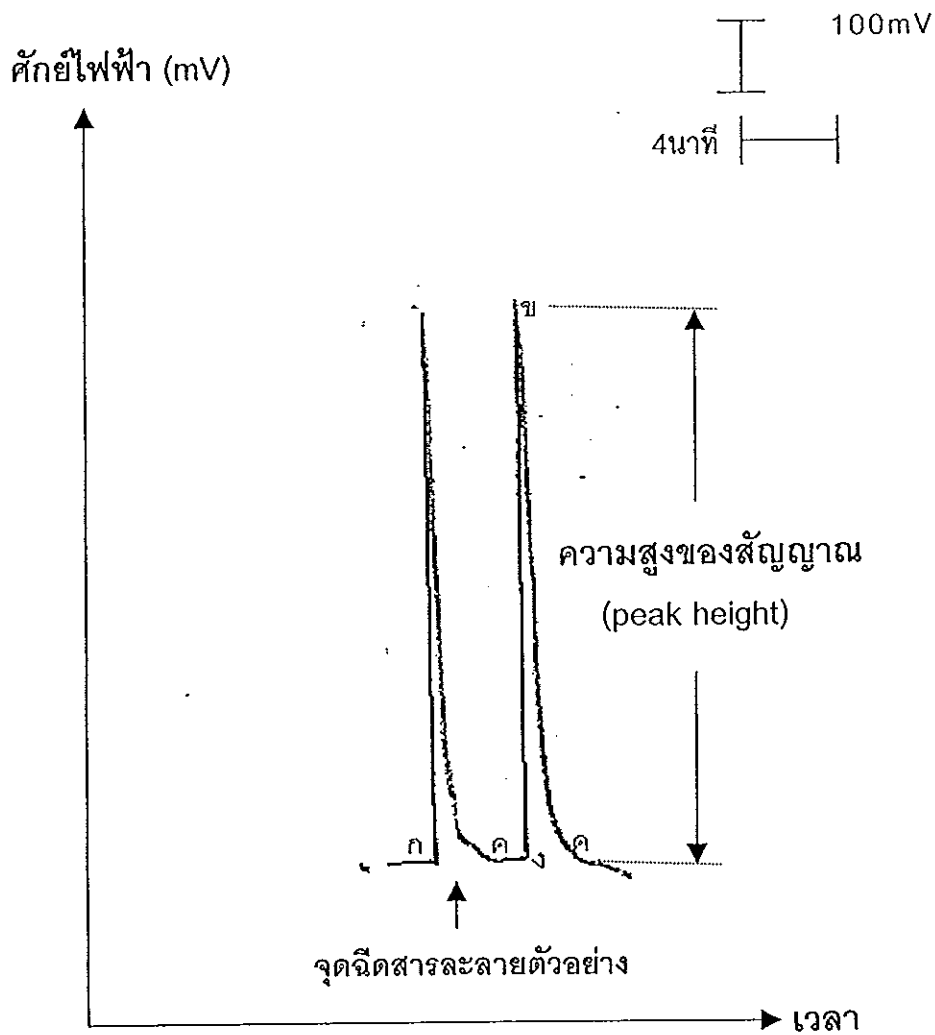
ซ : แผ่นพลาสติก

ช : เครื่องคนสารละลาย

ณ : แกนโลหะ

ญ : ตัวจับแกนโลหะ

ฏ : จุกยาง



- ภาพประกอบ 5 ตัวอย่างสัญญาณจากเทคนิค BIA ที่วัดค่าการตอบสนองในรูปการเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้า โดยฉีดสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-3} โมลาร์
- ก : จุดฉีดสารตัวอย่าง
- ก-ค : เวลาวิเคราะห์ คือตั้งแต่เริ่มตอบสนองจนสัญญาณกลับเข้าสู่สภาวะเดิม (analysis time)
- ข-ค : เวลาล้าง (washout time)
- ข-ง : ขนาดการตอบสนอง คือ ความสูงของสัญญาณ (peak height)

2.4 การวิเคราะห์ผล

ในการวิเคราะห์ผลเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับใช้ในเครื่องที่เล็กที่ฟิเล็กโทรดในเทคนิคแบบอินเจกชันอนาไลซิสสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ส่วนหนึ่งเป็นการศึกษาปัจจัยพื้นฐานต่างๆที่อาจจะมีผลต่อสัญญาณการตอบสนองอันได้แก่

- การคนสารละลาย
- อัตราเร็วที่ใช้ในการฉีดสารละลาย
- ระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรด
- ปริมาตรสารตัวอย่าง
- ปลอกอิเล็กโทรด

การวิเคราะห์ผลใช้วิธีเขียนกราฟและพิจารณาผลที่ดีที่สุดจากกราฟ โดยนำค่าเฉลี่ยที่ได้จากการฉีดสารละลายตัวอย่าง 5 ครั้งมาพิจารณาค่าที่ให้สัญญาณการตอบสนองสูงสุด ใช้เวลาวิเคราะห์น้อยที่สุด และให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานต่ำสุดซึ่งหมายถึงว่าการทดลองนั้นมีความเที่ยงสูง

อีกส่วนหนึ่งเป็นการวิเคราะห์ผลเกี่ยวกับระยะเวลาที่เหมาะสมในการใช้ในเครื่องที่เล็กที่ฟิเล็กโทรด ซึ่งได้แก่

- อายุการใช้งานของเมมเบรนอิเล็กโทรดที่มีต่อสัญญาณการตอบสนองของเมมเบรน
- ระยะเวลาที่เหมาะสมในการจุ่มอิเล็กโทรดในสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 0.1 โมลาร์ เพื่อให้การตอบสนองคืนสู่สภาพเดิม
- ระยะเวลาที่เหมาะสมในการใช้เมมเบรนอิเล็กโทรด
- ศึกษาผลของคลอไรด์และโบรไมด์ซึ่งเป็นสารที่อาจจะมีผลต่อการตอบสนองของอิเล็กโทรด

การวิเคราะห์ผลทำโดยนำสัญญาณการตอบสนองมาวิเคราะห์โดยวิธี ANOVA (Analysis of Variance) โดยใช้โปรแกรม irrstat (Biometrics Unit, International Rice Research Institute, Manila, Philippines) เริ่มจากการนำค่าเฉลี่ยที่ได้จากการฉีดสารละลายตัวอย่าง 5 ครั้ง (n=5) ของลักษณะที่ต่างกันนี้มาวิเคราะห์หาวิธีเรียนชีในแผนการทดลองแบบชีอาร์ดี [Completely randomized design (CRD)] ซึ่งเป็นแผนการทดลองแบบสุ่มตลอด ใช้สำหรับการทดลองที่มีปัญหาเพียงกลุ่มเดียว (จัดเป็นทริตเมนต์ที่ทำการศึกษา) ส่วนปัจจัยอื่นๆ เช่น ระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรด ความยาวของปลอกอิเล็กโทรด ระยะห่างของรูของปลอกอิเล็ก

โทรดจากเมมเบรนอิเล็กโทรด ฯลฯ ในการทดลองนี้กำหนดให้เท่ากัน จากนั้นคำนวณหาค่า F ซึ่งเป็นค่าการกระจายทางสถิติซึ่งกระจายแบบอัตราส่วนความแปรปรวน เพื่อหาค่าวิกฤติของ F ที่จะทำให้การทดสอบมีนัยสำคัญทางสถิติ และนำไปเปรียบเทียบค่า F จากตารางที่ระดับความแตกต่าง 0.05 นั่นคือ มีระดับความแตกต่าง 5% หรือมีช่วงความเชื่อมั่น 95% หากค่า F ที่คำนวณได้มากกว่า $F_{0.05}$ (จากตาราง) (ไพศาล เหล่าสุวรรณ, 2535) แสดงว่า ค่าเฉลี่ยมีความแตกต่างกันในทางสถิติ หรือมีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ แต่ถ้าค่า F ที่คำนวณได้น้อยกว่า $F_{0.05}$ (จากตาราง) แสดงว่า ความแตกต่างไม่มีนัยสำคัญ

2.5 การหาสภาวะที่เหมาะสมของปัจจัยพื้นฐานของระบบแบทช์อินเจกชันอนาไลซิส

ในระบบแบทช์อินเจกชันอนาไลซิสที่ใช้ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด เป็นตัวตรวจวัดปัจจัยที่น่าจะมีผลต่อสัญญาณการตอบสนอง ได้แก่

- อัตราการคนสารละลาย ซึ่งจะมีผลต่อการแพร่กระจายสารตัวอย่างไปยังสารละลายภายในเซลล์ หลังจากที่มีการตรวจวัดแล้ว
- อัตราเร็วที่ใช้ในการฉีดสารละลาย จะมีผลต่อการแพร่กระจายของสารในขณะทำการวิเคราะห์
- ระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรด ระยะห่างที่ไม่เหมาะสมอาจจะทำให้สารตัวอย่างแพร่กระจายออกไปก่อนที่อิเล็กโทรดจะตรวจวัดได้
- ปริมาตรของสารละลายตัวอย่าง ซึ่งจะมีผลต่อค่าของการตอบสนอง

ระบบการทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมประกอบด้วยโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต

0.1 โมลาร์ ปริมาตร 700 มิลลิลิตร เป็นสารละลายภายในเซลล์ และใช้โพแทสเซียมไนเตรทในช่วงความเข้มข้น 1.0×10^{-5} และ/หรือ 1.0×10^{-4} โมลาร์ เป็นสารละลายตัวอย่าง โดยการเลือกในช่วงความเข้มข้นนี้ เนื่องจากกรมนอนามัย กระทรวงสาธารณสุข กำหนดไว้ว่าน้ำธรรมชาติที่จะใช้บริโภคได้ต้องมีปริมาณไนเตรทไม่เกิน 10 มิลลิกรัมต่อลิตร (กรมนอนามัย, 2535) หรือ 7.1×10^{-4} โมลาร์ นั่นคือระบบที่จะใช้วิเคราะห์ควรตรวจวัดปริมาณไนเตรทในช่วงนี้ (หรือดีกว่า)

ในการศึกษาแต่ละปัจจัยข้างต้นจะทำการทดลองจำนวน 8 ชุดการทดลอง และใน 8 ชุดที่ทำการทดลองจะทำการทดสอบแต่ละปัจจัยจากค่าที่น้อยที่สุดไปค่าที่มากที่สุดและจากค่าที่มากที่สุดไปค่าที่น้อยที่สุดอย่างละ 4 ชุดการทดลอง เพื่อทดสอบความเที่ยงในการตรวจวัดของไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดที่ใช้ร่วมกับระบบนี้

2.5.1 ผลของอัตราการคนสารละลาย

การคนสารละลายในระบบแบบทรีอินเจกชันอนาไลซิสก็เพื่อล้างสารตัวอย่างที่เหลืออยู่ ออกจากเมมเบรนอิเล็กโทรดให้กระจายไปยังสารละลายในเซลล์หลังจากที่มีการตรวจวัดแล้ว เพื่อให้ระบบพร้อมสำหรับการวิเคราะห์ครั้งต่อไป ดังนั้นอัตราเร็วในการคนสารละลายอาจจะมีผล ต่อสัญญาณที่เกิดขึ้น ถ้าอัตราการคนเร็วเกินไปอาจจะทำให้สารตัวอย่างออกจากผิวหน้าอิเล็กโทรดเร็วเกินไป และถ้าช้าเกินไปทำให้สารที่อยู่ผิวอิเล็กโทรดเคลื่อนที่ออกจากผิวได้ช้า ไอออนในสารตัวอย่างที่จะเข้าไปแทนที่อาจจะแพร่ไปยังส่วนอื่นๆในเซลล์ก่อนที่จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับอิเล็กโทรด ในการทดลองเพื่อพิจารณาผลจากปัจจัยดังกล่าวใช้สารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-4} โมลาร์ 25 ไมโครลิตร ฉีดลงบนเมมเบรนอิเล็กโทรดที่อัตราเร็วในการคนสารละลาย 100 300 400 และ 500 รอบต่อนาที

2.5.2 ผลของอัตราเร็วที่ใช้ในการฉีดสารละลาย

ในการฉีดสารจะใช้ไมโครปิเปต EDOS 5221 (Eppendorf, Germany) ที่มีระบบควบคุมอัตราเร็วในการฉีดให้เป็นไปอย่างสม่ำเสมอโดยสามารถตั้งอัตราเร็วในสเกลตั้งแต่ 1 ถึง 8 โดยตัวเลขที่เพิ่มขึ้น หมายถึงอัตราเร็วในการฉีดสารละลายที่เพิ่มขึ้น อัตราเร็วที่ใช้ในการฉีดสารละลายจะมีผลต่อการแพร่กระจายของสารในขณะที่ทำการวิเคราะห์ อัตราเร็วในการฉีดสารละลายที่เร็วเกินไปอาจจะทำให้สารละลายตัวอย่างถูกดันให้แพร่กระจายออกไปจากบริเวณผิวหน้าอิเล็กโทรดก่อนที่จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออน และถ้าช้าเกินไปอาจจะทำให้สารตัวอย่างที่ใช้ซึ่งมีปริมาณน้อยถูกเจือจางด้วยสารละลายภายในเซลล์ก่อนที่จะไปถึงบริเวณผิวหน้าอิเล็กโทรด ทำให้ค่าการตอบสนองที่ได้มีค่าน้อย อัตราเร็วที่เหมาะสม คืออัตราเร็วที่จะให้ค่าการตอบสนองสูงและมีค่าเบี่ยงเบนน้อย การทดลองนี้ใช้สารละลายโพแทสเซียมไนเตรทที่มีความเข้มข้น 1.0×10^{-5} และ 1.0×10^{-4} โมลาร์ 25 ไมโครลิตร ฉีดลงบนผิวหน้าเมมเบรนอิเล็กโทรดด้วยอัตราเร็วในสเกล 1 3 4 5 และ 7 ซึ่งอัตราเร็ว 1 จะหมายถึง อัตราเร็วการฉีดสารละลายที่ช้าที่สุด

2.5.3 ผลของระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรด

ในการฉีดสารละลายลงไปในบริเวณผิวหน้าอิเล็กโทรด หากตำแหน่งของปิเปตห่างจากผิวหน้าอิเล็กโทรดเป็นระยะทางมากเกินไป อาจจะทำให้สารละลายตัวอย่างแพร่กระจายออกไปก่อนที่อิเล็กโทรดจะตรวจวัดได้ทำให้การตอบสนองที่ได้มีค่าน้อย ซึ่งจะไปทำให้ผลการวิเคราะห์มีความผิดพลาดเกิดขึ้นได้มาก แต่ถ้าระยะทางนี้น้อยเกินไปสารละลายตัวอย่างในส่วนต้นๆที่ฉีดลงบนเมมเบรนอิเล็กโทรดอาจจะถูกดันให้ออกไปจากผิวหน้าของเมมเบรนอิเล็กโทรดโดยสารละลาย

ตัวอย่างที่เคลื่อนที่ตามมาก่อนที่อิเล็กโทรดจะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ ทำให้สัญญาณการตอบสนองที่ได้มีค่าน้อย ในการศึกษาเพื่อหาระยะห่างที่เหมาะสมระหว่างปลายปิเปตกับผิวหน้าอิเล็กโทรดนี้จะฉีดสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-5} และ 1.0×10^{-4} โมลาร์ 25 ไมโครลิตร โดยกำหนดให้ระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับผิวหน้าอิเล็กโทรด เป็น 1.0 2.0 3.0 4.0 และ 5.0 มิลลิเมตร และใช้อัตราเร็วของการฉีดที่ 4 ซึ่งพบว่าเป็นอัตราเร็วที่เหมาะสมที่สุดจากการทำการทดลอง 2.5.2

2.5.4 ผลของปริมาตรของสารละลายตัวอย่าง

เมื่อสารละลายตัวอย่างที่ฉีดลงบนเมมเบรนอิเล็กโทรดมีปริมาตรเพิ่มขึ้น สัญญาณการตอบสนองที่ได้ก็ควรจะเพิ่มขึ้น แต่ค่าการตอบสนองของสัญญาณนี้จะขึ้นกับการเคลื่อนที่ของไอออนระหว่างการเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนที่บริเวณผิวหน้าเมมเบรนอิเล็กโทรด ดังนั้นจึงน่าจะมีปริมาตรที่เหมาะสมที่ทำให้ได้ค่าการตอบสนองของสัญญาณที่ดีที่สุด ในการทดลองนี้ใช้สารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-4} โมลาร์ โดยทดสอบที่ปริมาตรของสารละลาย 10 15 20 25 30 40 50 70 และ 100 ไมโครลิตร ใช้ระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรด 2 มิลลิเมตรและใช้อัตราเร็วในการฉีดที่ 4 จากผลการทดลอง 2.5.2 และ 2.5.3 ตามลำดับ

2.6 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ไนเตรท

ที่ผ่านมาเป็นการทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมของปัจจัยต่างๆในเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิส แต่จุดประสงค์ในงานวิจัยนี้ต้องการนำเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสมาใช้ในการวิเคราะห์หาไนเตรท โดยใช้ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด จึงต้องศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์ไนเตรท โดยศึกษาปัจจัยต่างๆดังข้อ 2.6.1-2.6.5

สภาวะที่ใช้ในการทดลองในหัวข้อนี้ จะใช้สภาวะที่เหมาะสมของปัจจัยพื้นฐานของระบบแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสที่ได้จากการทดลอง 2.5 คือ

- อัตราเร็วในการคนสารละลาย	300	รอบต่อนาที
- อัตราเร็วที่ใช้ในการฉีดสารละลาย	4	
- ระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรด	2.0	มิลลิเมตร
- ปริมาตรของสารละลายตัวอย่าง	20	ไมโครลิตร

2.6.1 ความเที่ยงของไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด

การวิเคราะห์ทางเคมีสมัยใหม่จำเป็นต้องแข่งกับเวลา นั่นคือ เทคนิคต่างๆที่ใช้ควรจะวิเคราะห์ให้ได้ผลอย่างรวดเร็ว แม่นยำ และมีความเที่ยงสูง จึงทำการทดสอบความเที่ยงในการตรวจวัดของไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด ที่ใช้ในเทคนิคนี้ โดยฉีดสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-4} โมลาร์ อย่างต่อเนื่อง 30 ครั้ง

2.6.2 ผลของความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ฉีดไปแล้ว (memory effect)

การวิเคราะห์หาปริมาณสารโดยใช้เทคนิคแบบที่อินเจกชันอนาไลซิส สารละลายภายในเซลล์จะถูกคนอยู่ตลอดเวลา เพื่อล้างสารตัวอย่างบนผิวหน้าตัวตรวจวัดออกไป ทำให้ผิวหน้าของตัวตรวจวัดพร้อมที่จะทำการวิเคราะห์ในครั้งต่อไป และสามารถทำการตรวจวัดได้อย่างต่อเนื่อง โดยที่สารตัวอย่างที่ฉีดลงบนเมมเบรนอิเล็กโทรด จะไม่มีผลต่อการตรวจวัดสารตัวอย่างที่จะทำการวิเคราะห์ในครั้งต่อไป เพื่อทดสอบว่าสารตัวอย่างที่ฉีดลงไปแล้วจะไม่มีผลต่อผลการทดลองในครั้งต่อไปจึงได้ทำการทดลอง 2 ชุด โดย

ชุดที่ 1 ฉีดสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-5} โมลาร์สลับกับ 1.0×10^{-4} โมลาร์ 20 ไมโครลิตร 20 ชุด เพื่อดูว่าความเข้มข้นที่ฉีดไปก่อนจะทำให้ค่าการตอบสนองของการฉีดครั้งหลังเพิ่มขึ้นหรือลดลงหรือไม่ และ

ชุดที่ 2 เนื่องจากการฉีดสารตัวอย่างลงไปในเซลล์หลายๆ ครั้ง จะทำให้สารละลายภายในเซลล์มีความเข้มข้นของสารตัวอย่างอยู่ระดับหนึ่ง ซึ่งอาจจะมีผลทำให้ค่าการตอบสนองของอิเล็กโทรดต่างไปจากเมื่อไม่มีสารตัวอย่าง ทดสอบโดยหาค่าการตอบสนองจากการฉีดสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-4} โมลาร์ 20 ไมโครลิตร 100 ครั้ง หลังจากนั้นเปลี่ยนสารละลายในเซลล์ โดยเติมโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-4} โมลาร์ 2 มิลลิลิตร (เท่ากับปริมาตรที่ฉีด 100 ครั้ง) ลงไปในบัฟเฟอร์ที่อยู่ในการทดลอง จากนั้นฉีดสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-4} โมลาร์ 20 ไมโครลิตร จำนวน 100 ครั้ง

2.6.3 ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด (detection limit)

การวิเคราะห์สารตัวอย่างในแต่ละเทคนิคจำเป็นที่จะต้องทราบขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดของเทคนิคนั้นด้วย จากคู่มือการใช้ไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดแบบจุ่มวัดระบุว่า ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดคือ 5×10^{-6} โมลาร์ จึงทำการศึกษาโดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-6} และ 1.0×10^{-5} โมลาร์ โดยพิจารณาจากความเข้มข้นที่ให้ค่าการตอบสนองมากกว่าสัญญาณ

รบกวน 2 เท่า (Christian, 1980 ; Strobel, 1973) และถือว่าเป็นความเข้มข้นที่ให้ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด

2.6.4 ผลของคลอไรด์และโบรไมด์

จุดประสงค์หนึ่งของระบบการทดลองนี้ ก็เพื่อที่จะวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทในตัวอย่างน้ำธรรมชาติ ซึ่งนอกจากจะมีไนเตรทแล้ว ยังมีไอออนชนิดอื่น เช่น คลอไรด์ โบรไมด์ แคลเซียม และ คาร์บอเนต เป็นต้น ปนอยู่ จากคู่มือการใช้ไนเตรทอิเล็กโทรดระบุว่า คลอไรด์และโบรไมด์ จะมีผลต่อการวัดไอออนไนเตรท ซึ่งไอออนทั้งสองปนอยู่ในน้ำธรรมชาติในช่วง 20-600 ppm (อุดมผล พิชนไพบูลย์, 2535) หรือ 5.6×10^{-4} – 1.7×10^{-2} โมลาร์ จึงทำการศึกษาเพื่อดูว่า คลอไรด์ และโบรไมด์จะมีผลต่อการวิเคราะห์ไนเตรทอย่างไร โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 3 ชุด โดยตัวอย่างในแต่ละชุดประกอบด้วย

- 1) โฟแทสเซียมไนเตรทและโพแทสเซียมคลอไรด์
- 2) โฟแทสเซียมไนเตรทและโพแทสเซียมโบรไมด์
- 3) โฟแทสเซียมไนเตรท โพแทสเซียมคลอไรด์และโพแทสเซียมโบรไมด์

โดยโพแทสเซียมไนเตรทมีความเข้มข้น 1.0×10^{-5} 1.0×10^{-4} 1.0×10^{-3} และ 1.0×10^{-2} โมลาร์ ซึ่งแต่ละความเข้มข้นจะมีปริมาณโพแทสเซียมคลอไรด์หรือโพแทสเซียมโบรไมด์หรือทั้งโพแทสเซียมคลอไรด์และโพแทสเซียมโบรไมด์ 1.0×10^{-5} 1.0×10^{-4} 1.0×10^{-3} และ 1.0×10^{-2} โมลาร์ผสมอยู่ด้วย

2.6.5 ช่วงความเข้มข้นที่ให้การตอบสนองเชิงเส้น

ในการวิเคราะห์หาปริมาณสารตัวอย่างของแต่ละเทคนิค สารตัวอย่างควรจะมี ความเข้มข้นอยู่ในช่วงที่ให้ผลการตอบสนองเชิงเส้น เนื่องจากการคำนวณทำได้ง่าย และให้ค่าการวิเคราะห์ที่ถูกต้องแน่นอน ในการหาช่วงการตอบสนองเชิงเส้นนี้ใช้สารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-6} 1.0×10^{-5} 1.0×10^{-4} 1.0×10^{-3} 1.0×10^{-2} และ 1.0×10^{-1} โมลาร์

2.7 การวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทในสารละลายมาตรฐาน

ที่ผ่านมาเป็นการทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมของปัจจัยต่างๆในเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิส โดยมีจุดประสงค์เพื่อทดสอบความเป็นไปได้ของการนำเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทในตัวอย่างน้ำธรรมชาติ โดยใช้ไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็ก

โทรดเป็นตัวตรวจวัด ก่อนที่จะทำการทดสอบกับตัวอย่างจริงควรจะทดสอบระบบโดยการหาปริมาณไนเตรทในสารละลายมาตรฐานที่เตรียมขึ้นมา เริ่มด้วยการใช้สารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 1.0×10^{-5} 1.0×10^{-4} 1.0×10^{-3} และ 1.0×10^{-2} โมลาร์ ซึ่งเตรียมในโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต 0.1 โมลาร์ จีดลงบนอิเล็กโทรด นำผลการตอบสนองที่ได้มาเขียนกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนองกับค่าลึกลับความเข้มข้นของไอออนไนเตรท และคำนวณหาสมการเชิงเส้นของกราฟ

ในขั้นต่อไปทดสอบหาปริมาณไนเตรท โดยเตรียมสารละลายตัวอย่างของไนเตรทที่จะใช้ทดสอบในโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต 0.1 โมลาร์ ที่ความเข้มข้น 1.0×10^{-5} 1.0×10^{-4} 1.0×10^{-3} 5.0×10^{-4} 5.0×10^{-3} และ 5.0×10^{-2} โมลาร์ โดยเลือกเตรียมความเข้มข้นให้อยู่ในช่วงของกราฟมาตรฐาน

นำสารตัวอย่างนี้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิส จากค่าการตอบสนองที่ได้นำมาคำนวณเป็นความเข้มข้นของไนเตรทจากกราฟมาตรฐาน

2.8 ศึกษาเปรียบเทียบระบบแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสเมื่อมีและไม่มีปลอก

สวมหัวอิเล็กโทรด

จากการวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทจากสารละลายที่เตรียมขึ้นมาและรู้ค่าความเข้มข้น โดยเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิส (2.7) พบว่าความเข้มข้นของไนเตรทที่ได้จากเทคนิคดังกล่าวมีความแตกต่างจากค่าจริงมาก ทั้งนี้เนื่องจากความไวของระบบ (ความชันของกราฟมาตรฐาน) มีค่าต่ำคือมีค่าเพียง 23 มิลลิโวลต์ต่อ 10 เท่าความเข้มข้นซึ่งไม่เป็นไปตามทฤษฎีของเนิสต์ที่มีค่า 59 มิลลิโวลต์ต่อ 10 เท่าความเข้มข้น ความไวของระบบที่ค่อนข้างต่ำนี้คาดว่าเกิดจากสารตัวอย่างที่จีดลงบนเมมเบรนอิเล็กโทรดแพร่ออกจากผิวหน้าอิเล็กโทรดเร็วเกินไป ทำให้การแลกเปลี่ยนไอออนบริเวณเมมเบรนอิเล็กโทรดเกิดได้น้อย มีผลทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้น้อยตามไปด้วย ดังนั้นเพื่อป้องกันไม่ให้อาร์ตัวอย่างแพร่กระจายไปสู่สารละลายภายในเซลล์รวดเร็วเกินไป จึงทดลองใช้ปลอกสวมหัวอิเล็กโทรด (ภาพประกอบ 6)

การทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมเมื่อสวมปลอกอิเล็กโทรด ระบบทดลองประกอบด้วยโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 700 มิลลิลิตร เป็นสารละลายภายในเซลล์สภาวะที่ใช้ในการทำการทดลองในการหาปัจจัยพื้นฐานจะใช้สภาวะเดียวกับการทดสอบแบบไม่สวมปลอกอิเล็กโทรด (2.5 และ 2.6)

2.8.1 ผลของปลอกอิเล็กโทรด

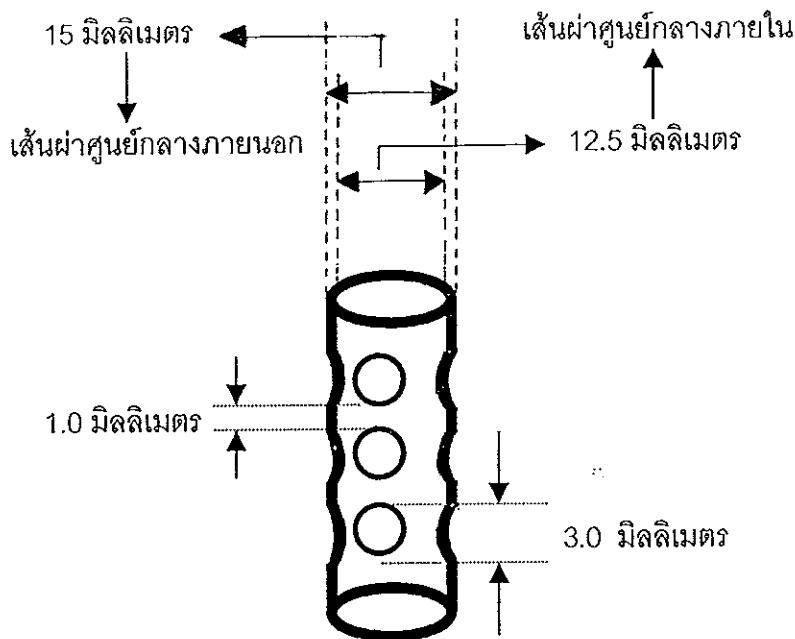
เนื่องจากระบบการทดลองนี้ใช้การวัดการแลกเปลี่ยนไอออนที่เกิดขึ้นบริเวณผิวหน้าเมมเบรนอิเล็กโทรดในรูปของการเปลี่ยนแปลงค่าการตอบสนอง การแพร่กระจายของสารตัวอย่างไปยังสารละลายส่วนอื่นๆ เร็วเกินไปทำให้ค่าการตอบสนองที่ได้น้อย ดังนั้นจึงทดลองใช้ปลอกสวมไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดเพื่อให้สารตัวอย่างมีเวลาอยู่ที่หัวอิเล็กโทรดนานขึ้น

ปลอกอิเล็กโทรดที่ใช้มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 12.5 มิลลิเมตร และเส้นผ่าศูนย์กลางภายนอก 15.0 มิลลิเมตร เจาะรูขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3.0 มิลลิเมตร 3 ระดับ ระดับละ 2 คู่ ตรงข้ามกันและให้มีระยะห่างระหว่างแต่ละระดับนั้นเท่า ๆ กัน เพื่อช่วยในการแพร่กระจายของสารตัวอย่างออกจากผิวหน้าเมมเบรนอิเล็กโทรด เพื่อให้ระบบเข้าสู่สภาพเดิมพร้อมที่จะใช้วิเคราะห์ในครั้งต่อไป ดังภาพประกอบ 6 มีระยะห่างระหว่างแต่ละระดับ 1.0 มิลลิเมตร และให้ขอบล่างของรูระดับแรกอยู่สูงจากผิวของเมมเบรนอิเล็กโทรดเป็นระยะ 3.0 มิลลิเมตร ดังนั้นความยาวทั้งหมดของปลอกอิเล็กโทรดเป็น 21 มิลลิเมตร

ทดลองโดยฉีดสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-5} 1.0×10^{-4} 1.0×10^{-3} และ 1.0×10^{-2} โมลาร์ ลงบนผิวหน้าของเมมเบรนอิเล็กโทรดที่อยู่ในสารละลายโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต 0.1 โมลาร์ โดยศึกษาเปรียบเทียบค่าการตอบสนองของสัญญาณแบบไม่สวมปลอกอิเล็กโทรดและแบบสวมอิเล็กโทรด

สภาวะที่ใช้ในการทดลอง คือ

- อัตราเร็วในการคนสารละลาย	300	รอบต่อนาที
- อัตราเร็วที่ใช้ในการฉีดสารละลาย	4	
- ระยะห่างระหว่างปลายปีเปิดกับเมมเบรนอิเล็กโทรด	2.0	มิลลิเมตร
- ปริมาตรของสารละลายตัวอย่าง	20	ไมโครลิตร
- ระยะห่างของรูระดับแรกของปลอกอิเล็กโทรดจากเมมเบรนอิเล็กโทรด	2.0	มิลลิเมตร



ภาพประกอบ 6 ลักษณะของปลอกอิเล็กโทรดซึ่งทำจาก PVC เจาะรูขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3.0 มิลลิเมตร 3 ระดับ ระดับละ 2 คู่ตรงข้ามกัน และให้มีระยะห่างระหว่างแต่ละระดับนั้นเท่าๆกัน 1.0 มิลลิเมตร

2.9 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปัจจัยพื้นฐานของระบบแบทซ์อินเจกชันอนาไลซิส

จากการทดลองใน 2.8 พบว่าการตอบสนองของอิเล็กโทรดเมื่อมีปลอกจะมีค่ามากกว่าเมื่อไม่มีปลอกประมาณ 10% ดังนั้นจึงควรต้องศึกษาปัจจัยพื้นฐานต่างๆของระบบแบทซ์อินเจกชันอนาไลซิสใหม่ในขณะที่อิเล็กโทรดมีปลอกสวม และเนื่องจากในการทดลองเมื่อมีปลอกใช้เมมเบรนอิเล็กโทรดคนละอันกับที่ใช้ในข้อ 2.5 และ 2.6 ซึ่งเป็นการทดลองแบบไม่สวมปลอก (เมมเบรนอิเล็กโทรดอันเดิมหมดสภาพไป) ผลที่ได้จึงไม่สามารถเปรียบเทียบกับผลใน 2.5-2.6 ได้ ดังนั้นจึงทำการศึกษาเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปัจจัยพื้นฐานของระบบ เมื่อมีและไม่มีปลอกสวมหัวอิเล็กโทรดไปพร้อมกันโดยแต่ละการทดลองจะศึกษาแบบไม่สวมปลอกอิเล็กโทรดก่อนแล้วจึงทำการศึกษาแบบสวมปลอกอิเล็กโทรด แต่ละปัจจัยจะทำการทดลองจำนวน 8 ชุด โดยศึกษาแบบไม่สวมและสวมปลอกอิเล็กโทรด อย่างละ 4 ชุด และใน 4 ชุดที่ทำการทดลองทั้งสองแบบจะทำการทดลองจากค่าที่น้อยที่สุดไปค่าที่มากที่สุดและจากค่าที่มากที่สุดไปค่าที่มากที่สุดอย่างละ 2 ชุดการทดลองการทดลองเพื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์เมื่อมีและไม่มีปลอกสวมหัวอิเล็กโทรด จะศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ดังนี้

2.9.1 การคนสารละลาย

ทำการทดลองเหมือนกับ 2.5.1

2.9.2 อัตราเร็วที่ใช้ในการจืดสารละลาย

ทำการทดลองเหมือนกับ 2.5.2

2.9.3 ระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรด

ทำการทดลองเหมือนกับ 2.5.3

2.9.4 ปริมาตรของสารละลายตัวอย่าง

ทำการทดลองเหมือนกับ 2.5.4

ระบบทดลองประกอบด้วยโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 700 มิลลิลิตร เป็นสารละลายในเซลล์ และใช้สารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-4} โมลาร์ เป็นสารละลายตัวอย่าง

สภาวะที่ใช้ในการทดลอง 2.9.1-2.9.4 คือ

- อัตราเร็วในการคน (ยกเว้นการทดลองที่ 2.9.1)	300	รอบต่อนาที
- อัตราเร็วที่ใช้ในการจืดสารละลาย (ยกเว้นการทดลองที่ 2.9.2)	4	
- ระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรด (ยกเว้นการทดลองที่ 2.9.3)	2.0	มิลลิเมตร
- ปริมาตรของสารละลายตัวอย่าง (ยกเว้นการทดลองที่ 2.9.4)	20	ไมโครลิตร

2.10 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ไนเตรทแบบสวมปลอกอิเล็กโทรด

จากการทดลอง 2.8.1 พบว่าค่าการตอบสนองที่วัดได้เมื่อสวมปลอกอิเล็กโทรด มีค่าสูงขึ้น อาจจะมีผลทำให้ได้สภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ไนเตรทได้ดีขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับการวัดแบบไม่สวมปลอกอิเล็กโทรด โดยศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ไนเตรท ดังนี้

2.10.1 ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด

ทำการทดลองเหมือน 2.6.3

2.10.2 ช่วงความเข้มข้นที่ให้ค่าการตอบสนองเชิงเส้น

ทำการทดลองเหมือน 2.6.5

สภาวะที่ใช้ในการทดลองเป็นสภาวะที่เหมาะสมจากการทดลอง 2.9 คือ

- อัตราเร็วในการคนสารละลาย	300	รอบต่อนาที
- อัตราเร็วที่ใช้ในการฉีดสารละลาย	4	
- ระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรด	2.0	มิลลิเมตร
- ปริมาตรของสารละลายตัวอย่าง	20	ไมโครลิตร

2.11 การวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทในสารละลายมาตรฐานเมื่อสวมปลอก

อิเล็กโทรด

เมื่อฉีดสารตัวอย่างลงบนเมมเบรนอิเล็กโทรดที่สวมปลอกอิเล็กโทรด จากผลการทดลองข้างต้นพบว่าจะให้ค่าการตอบสนองและค่าความชันของกราฟมาตรฐานสูงกว่าแบบไม่สวมปลอกอิเล็กโทรด จึงทำการศึกษาเพื่อดูว่าในการวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทจากสารละลายมาตรฐานโดยสวมปลอกอิเล็กโทรด ค่าที่ได้จากเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสกับค่าจริงมีความแตกต่างกันอย่างไร โดยเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทมาตรฐานในโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต 0.1 โมลาร์ ที่ความเข้มข้น 1.0×10^{-5} 1.0×10^{-4} 1.0×10^{-3} และ 1.0×10^{-2} โมลาร์ เพื่อใช้ในการหากราฟมาตรฐานจากนั้นเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทมาตรฐาน 1.0×10^{-5} 1.0×10^{-4} 1.0×10^{-3} 5×10^{-5} 5×10^{-4} และ 5×10^{-3} โมลาร์ เป็นสารละลายตัวอย่าง และนำไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิส

ค่าการตอบสนองที่ได้จากการฉีดสารตัวอย่างมาตรฐานจะนำมาคำนวณเป็นความเข้มข้นของไนเตรทจากกราฟมาตรฐาน

2.12 การหาระยะเวลาที่เหมาะสมในการใช้ในเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด

การปรับปรุงระบบแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสโดยใช้ปลอกอิเล็กโทรดนั้นถึงแม้จะทำให้ความไวของระบบวัดดีขึ้น แต่เมื่อใช้ระบบนี้วิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทจากสารละลายมาตรฐาน (2.11) พบว่าผลการวัดที่ได้คลาดเคลื่อนไปจากค่าจริงอยู่ในช่วง 2-74% จากการสังเกตพบว่าเมื่อระยะเวลาในการทดลองเพิ่มขึ้นสัญญาณการตอบสนองจะค่อยๆ ลดลง ทั้งนี้อาจจะเนื่องจากส่วนของเมมเบรนอิเล็กโทรดซึ่งเกี่ยวข้องกับ การแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างของเหลวที่แทรกอยู่ตามรูพรุน

ของเมมเบรนกับไอออนของสารตัวอย่างมีความสามารถลดลง จึงได้ทดสอบสมมติฐานดังกล่าว และหาทางปรับปรุงระบบให้ดีขึ้นโดยศึกษาปัจจัยต่างๆดังข้อ 2.12.1-2.12.4

ในการทดลองใช้สภาวะในการทดลอง ดังนี้

- อัตราเร็วในการคนในการคนสารละลาย	300	รอบต่อนาที
- อัตราเร็วในการฉีดสารละลาย	4	
- ปลายปิเปตห่างจากเมมเบรนอิเล็กโทรด	2.0	มิลลิเมตร
- ปริมาตรสารละลายตัวอย่าง	20	ไมโครลิตร

2.12.1 ผลของเวลาในการใช้เมมเบรนอิเล็กโทรดที่มีต่อสัญญาณการตอบสนองของเมมเบรน

ระบบการทดลองนี้วัดความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการแลกเปลี่ยนไอออนที่เกิดขึ้นบริเวณผิวหน้าเมมเบรนอิเล็กโทรดระหว่างไอออนของสารตัวอย่างกับไอออนของของเหลวที่แทรกอยู่ตามรูพรุนของเมมเบรน จากการทดลองพบว่าเวลาที่อิเล็กโทรดแช่อยู่ในของเหลวเป็นเวลานานและใช้ตัวอย่างต่อเนื่องทำให้สัญญาณการตอบสนองลดลง ทั้งนี้อาจจะเนื่องจากสารละลายตัวอย่างมีความเข้มข้นของไอออนในเตรทน้อยกว่าไอออนในเตรทในของเหลวที่แทรกอยู่ตามรูพรุนของเมมเบรนจึงเกิดการเคลื่อนที่ของไอออนในเตรทในของเหลวซึ่งมีความเข้มข้นสูงกว่าไปยังสารละลายภายในเซลล์ที่มีความเข้มข้นของไอออนในเตรทน้อยกว่า (Wang, 1984) ทำให้ความสามารถของการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนลดลงดังนั้นสัญญาณการตอบสนองที่วัดได้จะมากหรือน้อยน่าจะขึ้นกับระยะเวลาในการใช้เมมเบรนอิเล็กโทรด ได้ทำการศึกษาเพื่อดูว่าระยะเวลาในการใช้เมมเบรนอิเล็กโทรดจะมีผลต่อสัญญาณการตอบสนองอย่างไร โดยฉีดสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-3} โมลาร์ ลงบนเมมเบรนอิเล็กโทรดอย่างต่อเนื่องจำนวน 100 ครั้ง เป็นเวลา 5 ชั่วโมงและพิจารณาผลการตอบสนองโดยวิธีทางสถิติ (ANOVA)

2.12.2 ผลของระยะเวลาที่เหมาะสมในการจุ่มไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดในสาร

ละลายโพแทสเซียมไนเตรท 0.1 โมลาร์เพื่อให้ค่าการตอบสนองคืนสู่สภาพเดิม

จากผลการทดลอง 2.12.1 พบว่า การใช้ไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดในการทดลองอย่างต่อเนื่องเกิน 1 ชั่วโมง จะให้ค่าการตอบสนองลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งหากทำการวิเคราะห์มีค่าความผิดพลาดเกิดขึ้นได้มาก

วิธีแก้ไขคือจุ่มเมมเบรนอิเล็กโทรดในสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 0.1 โมลาร์ซึ่งจะทำให้ค่าการตอบสนองดีขึ้น(คู่มือการใช้ไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดของเรดิโอเมเตอร์ โคเพนฮาเกน)

จึงศึกษาหาระยะเวลาที่ใช้จุ่มในสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทที่น้อยที่สุดที่จะทำให้ค่าการตอบสนองของไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดดีขึ้นและให้ผลที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ และสามารถทำการวิเคราะห์ต่อไป โดยใช้ไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดวัดสัญญาณการตอบสนองในระบบแบบทวินเจกชันอนาไลซิสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นจุ่มไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด ในสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 0.1 โมลาร์ เป็นเวลาต่าง ๆ กัน คือ 15, 30, 45 หรือ 60 นาที หลังจากนั้นฉีดสารละลายลงบนเมมเบรนอิเล็กโทรดและเปรียบเทียบสัญญาณการตอบสนองก่อนและหลังจุ่มอิเล็กโทรด

2.12.3 การวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทในสารละลายมาตรฐาน

จากผลการทดลองข้างต้น พบว่าค่าการตอบสนองของสัญญาณไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญในช่วงชั่วโมงแรกที่ทำการวัด จึงทำการศึกษาเพื่อดูว่าในการวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทจากสารละลายที่เตรียมขึ้นมา ที่ภายในช่วงเวลา 1 ชั่วโมง โดยเทคนิคแบบทวินเจกชันอนาไลซิสเมื่อเทียบกับค่าจริงจะมีความแตกต่างกันอย่างไร โดยเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทมาตรฐานในโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต 0.1 โมลาร์ ที่ความเข้มข้น 1.0×10^{-5} 1.0×10^{-4} 1.0×10^{-3} และ 1.0×10^{-2} โมลาร์ เพื่อใช้ในการหากราฟมาตรฐาน

หลังจากนั้นฉีดสารละลายตัวอย่างโพแทสเซียมไนเตรทที่เตรียมไว้ที่ความเข้มข้น 1.0×10^{-5} 1.0×10^{-4} 1.0×10^{-3} 5×10^{-5} 5×10^{-4} และ 5×10^{-3} โมลาร์ นำค่าการตอบสนองที่ได้มาคำนวณเป็นความเข้มข้นของไนเตรทจากกราฟมาตรฐาน

2.13 อายุการใช้งานของเมมเบรนอิเล็กโทรด

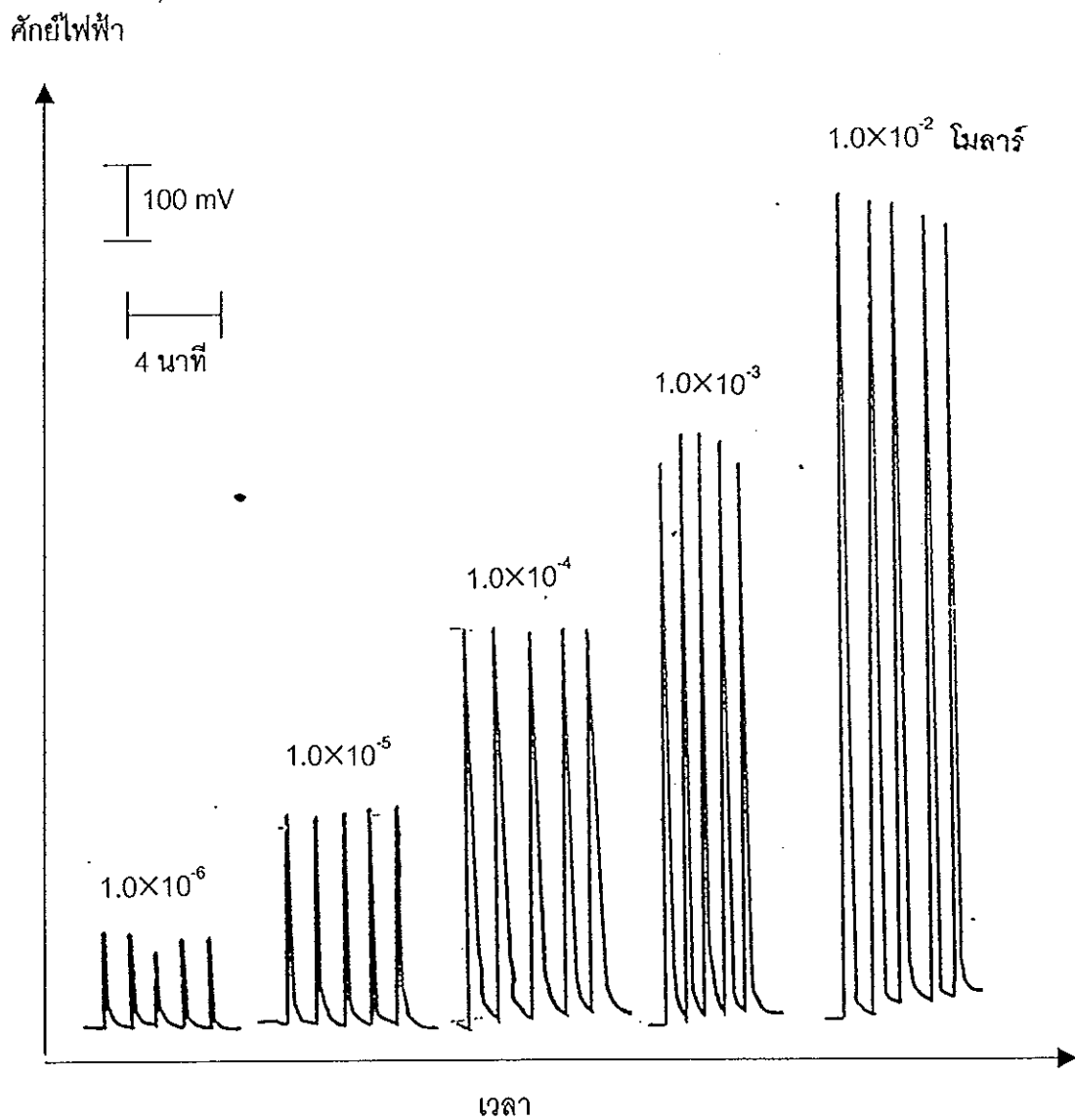
จากการทดลองเมื่อใช้ลิควิดเมมเบรนอิเล็กโทรดไปประมาณ 150 ชั่วโมง อิเล็กโทรดจะให้ค่าการตอบสนองต่ำลงมาก และต้องใช้เมมเบรนอันใหม่ นอกจากนี้ยังพบว่าในขณะที่เมมเบรนยังใช้งานได้ เมื่อใช้อิเล็กโทรดทำการทดลองอย่างต่อเนื่องค่าการตอบสนองต่อตัวอย่างความเข้มข้นเดียวกันยังมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ทั้งนี้น่าจะเนื่องจากโมเลกุลที่เกี่ยวข้องกับการแลกเปลี่ยนไอออนถูกล้างออกไป ด้วยเหตุนี้จึงพิจารณาหาอายุการใช้งานของเมมเบรนอิเล็กโทรด โดยพิจารณาการตอบสนองของเมมเบรนอิเล็กโทรดที่ การตอบสนองเมื่อเริ่มการทดลอง 30 60 90 120 และ 150 ชั่วโมง โดยผลการวิเคราะห์นั้นจะเปรียบเทียบขนาดของสัญญาณและความไวของระบบ รวมทั้งทดสอบทางสถิติหาระยะเวลาในการใช้เมมเบรนอิเล็กโทรดที่จะให้ผลที่ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

บทที่ 3

ผลและการอภิปรายผล

3.1 ลักษณะของสัญญาณการตอบสนอง

ในระบบเบตซีอินเจกชันอนาไลซิสนี้ เมื่อไม่ฉีดสารละลายตัวอย่างลงบนผิวหน้าเมมเบรน อิเล็กโทรดสัญญาณที่ได้จะเป็นเส้นเรียบ ซึ่งเป็นระดับอ้างอิงหรือเบสไลน์ เมื่อฉีดสารละลายตัวอย่างลงบนผิวหน้าอิเล็กโทรดจะเกิดการแลกเปลี่ยนระหว่างไอออนของสารตัวอย่างกับไอออนในของเหลวที่แทรกอยู่ในเมมเบรนที่ผิวหน้าของเมมเบรนอิเล็กโทรดเกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าขึ้นและความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนี้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนในเตรทในสารละลายตัวอย่าง โดยที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของไอออนในเตรทในสารละลายตัวอย่างเพิ่มขึ้น (ภาพประกอบ 7) ในขณะที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนนี้สารละลายในเซลล์ยังมีการคนอยู่ตลอดเวลา ดังนั้นสารตัวอย่างก็จะแพร่ออกไปจากบริเวณผิวหน้าเมมเบรนอิเล็กโทรด ทำให้สัญญาณการตอบสนองที่เกิดขึ้นมีค่าลดลงจนกลับสู่เบสไลน์พร้อมที่จะทำการวิเคราะห์ในครั้งต่อไป ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างข้อมูลที่ใช้คือ ความสูงของสัญญาณการตอบสนองที่เกิดจากการแลกเปลี่ยนไอออน โดยที่ความสูงของสัญญาณและเวลาต่อสัญญาณจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง



ภาพประกอบ 7 สัญญาณการตอบสนองที่ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียม
ไนเตรตต่างๆกัน

3.2 การหาสภาวะที่เหมาะสมของปัจจัยพื้นฐานของระบบแบบทรีอินเจกชันอนาไลซิส

ในการศึกษาปัจจัยพื้นฐานเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดของระบบแบบทรีอินเจกชันอนาไลซิสในแต่ละปัจจัยจะทดลอง 8 ชุด ใน 8 ชุดจะทดสอบแต่ละปัจจัยจากค่าที่น้อยที่สุดไปค่าที่มากที่สุดและจากค่าที่มากที่สุดไปค่าที่น้อยที่สุด 4 ชุด โดยทดลองค่าละ 5 ครั้ง จากการทดลองทุกปัจจัยพบว่าไม่ว่าจะทดสอบจากค่าน้อยไปมากหรือมากไปน้อยจะให้ผลในลักษณะเดียวกัน ดังนั้นจึงแสดงตัวอย่างผลการทดลองเพียงปัจจัยละ 3 ชุด ในการวิเคราะห์ผลใช้วิธีเขียนกราฟและพิจารณาผลที่ดีที่สุด โดยพิจารณาจากค่าที่ให้สัญญาณการตอบสนองสูงสุด ใช้เวลาวิเคราะห์น้อยที่สุด และเนื่องจากการวิเคราะห์ผลที่ได้จะนำค่าเฉลี่ยจากการคิดสารละลายตัวอย่าง 5 ครั้ง จึงพิจารณาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานซึ่งเป็นค่าที่ใช้แสดงถึงความเที่ยงของการทดลองที่ทำซ้ำกันหลายๆครั้ง และถ้าค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานมีค่าต่ำก็แสดงว่าการทดลองนั้นมีความเที่ยงสูง

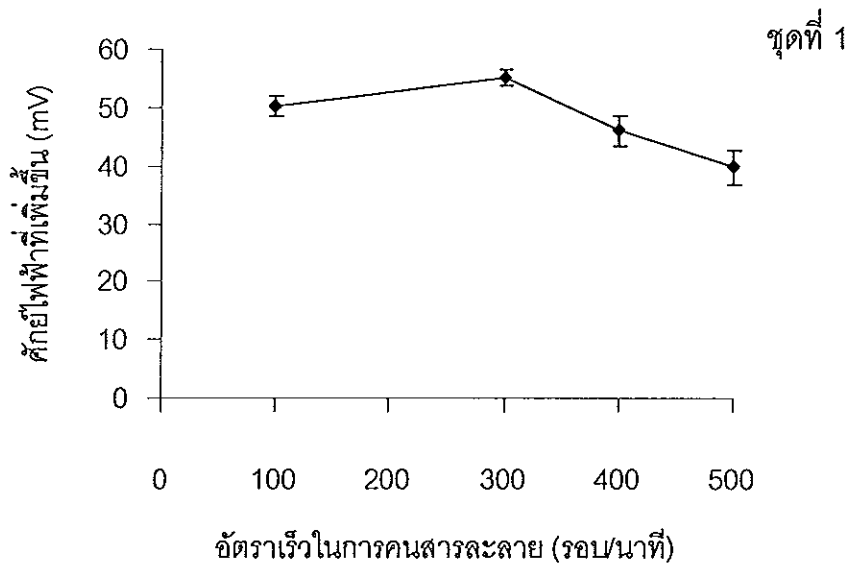
3.2.1 ผลของอัตราการคนสารละลาย

จากการศึกษาผลของอัตราเร็วในการคนสารละลาย 100, 300, 400 และ 500 รอบต่อนาที (2.5.1) พบว่าขนาดของสัญญาณการตอบสนอง(ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น) จะสูงที่สุดที่อัตราเร็ว 300 รอบต่อนาที (ตาราง 1 ภาพประกอบ 8) การที่อัตราเร็ว 400 และ 500 รอบต่อนาที ให้สัญญาณการตอบสนองที่ต่ำกว่า เนื่องจากการคนสารละลายเป็นการเร่งการเคลื่อนที่ของไอออนออกจากบริเวณผิวหน้าอิเล็กโทรด (Bard and Faulkner, 1980) ซึ่งทำให้ระบบเข้าสู่สภาวะสมดุลเร็วขึ้น แต่ถ้าสารตัวอย่างเคลื่อนที่ออกจากผิวหน้าอิเล็กโทรดเร็วเกินไป การแลกเปลี่ยนไอออนของระบบนี้จึงไม่ถึงสภาวะสมดุลที่แท้จริง (เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ, 2539) ส่วนที่อัตราเร็ว 100 รอบต่อนาที ให้สัญญาณการตอบสนองต่ำกว่าเช่นกัน เพราะอัตราการคนสารละลายต่ำทำให้สารที่อยู่ในผิวอิเล็กโทรดเคลื่อนที่ออกจากผิวได้ช้า ไอออนในสารตัวอย่างที่จะเข้าไปแทนที่จะแพร่ไปยังส่วนอื่นๆในเซลล์ก่อนที่จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับอิเล็กโทรด ซึ่งเป็นผลเนื่องจากความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของสารละลายที่ติดลงไปกับสารละลายภายในเซลล์ (ในการทดลองเบื้องต้นได้ใช้อัตราเร็ว 200 รอบต่อนาทีด้วย แต่พบว่าให้สัญญาณการตอบสนองใกล้เคียงกับที่ 100 รอบต่อนาที) ส่วนเวลาต่อสัญญาณมีค่าน้อยลงเมื่ออัตราเร็วในการคนสารละลายเพิ่มขึ้น (ตาราง 1 ภาพประกอบ 9) เนื่องจากเมื่ออัตราเร็วในการคนสารละลายเพิ่มขึ้นการแพร่กระจายของสารละลายตัวอย่างเกิดได้เร็วขึ้น

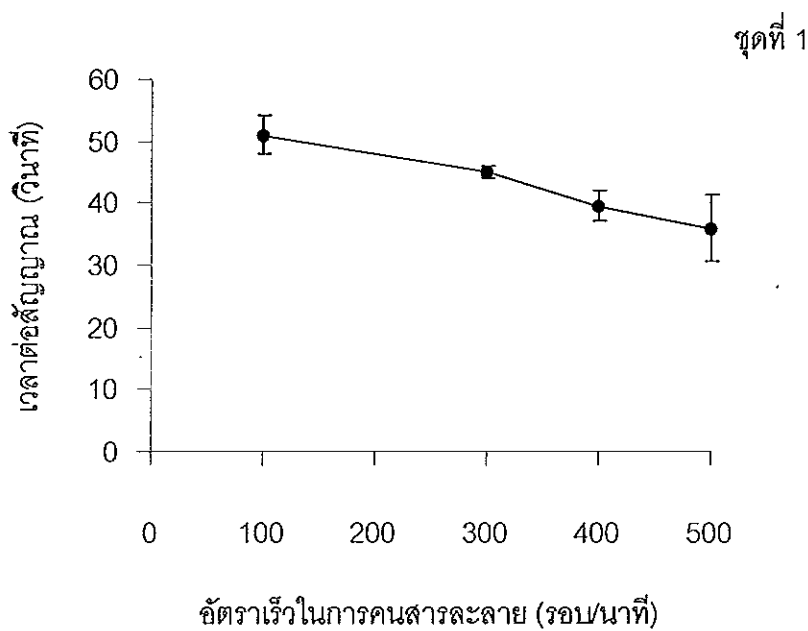
เมื่อพิจารณาแล้วอัตราเร็วในการคนสารละลายที่เหมาะสมที่สุดคือ 300 รอบต่อนาที เนื่องจากให้สัญญาณการตอบสนองสูงที่สุด ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานต่ำที่สุด และใช้เวลาไม่มากนัก

ตาราง 1 ขนาดของสัญญาณการตอบสนองและเวลาต่อสัญญาณที่อัตราเร็วในการคนสาร
ละลายต่างกัน

อัตราเร็วในการคน สารละลาย (รอบ/นาที)	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)			เวลาต่อสัญญาณ (วินาที)		
	ชุดที่			ชุดที่		
	1	2	3	1	2	3
100	50.2±1.8	51.0±1.6	54.0±1.6	51.0±3.2	51.2±2.7	50.0±1.6
300	55.2±1.3	54.6±1.5	50.0±1.6	45.0±1.0	42.0±2.7	42.0±2.2
400	46.0±2.6	46.6±2.6	46.4±1.9	39.6±2.4	36.6±3.0	35.2±4.4
500	39.8±2.9	35.8±2.2	37.2±1.9	36.0±5.3	30.0±4.5	29.6±3.6



ภาพประกอบ 8 ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับอัตราเร็วในการคนสารละลาย (ชุดที่ 1 จากตาราง 1 ชุดอื่นให้ผลในลักษณะเดียวกัน)



ภาพประกอบ 9 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาต่อสัญญาณกับอัตราเร็วในการคนสารละลาย (ชุดที่ 1 จากตาราง 1 ชุดอื่นให้ผลในลักษณะเดียวกัน)

3.2.2 ผลของอัตราเร็วที่ใช้ในการฉีดสารละลาย

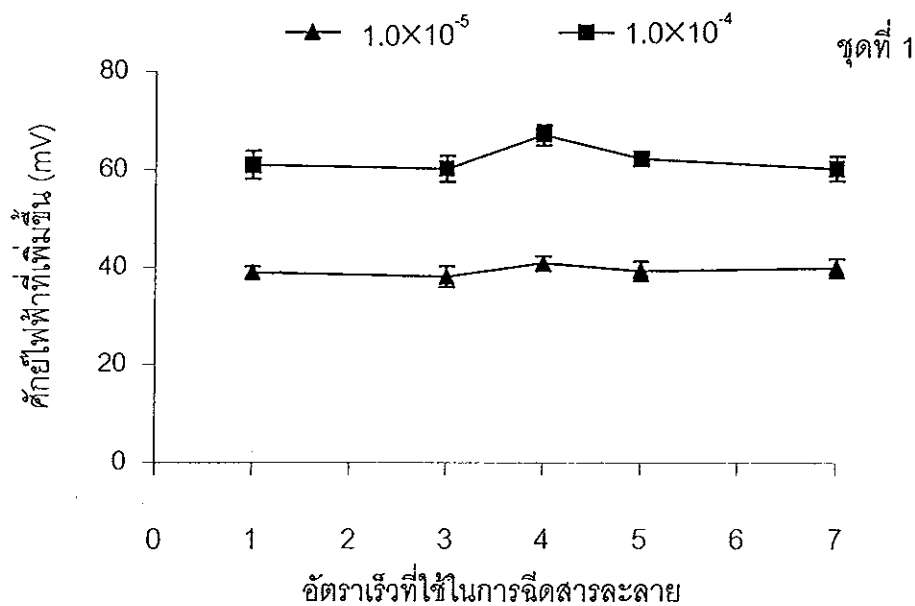
เมื่อศึกษาผลของอัตราเร็วที่ใช้ในการฉีดสารละลายตัวอย่าง โดยเครื่อง EDOS 5221 (2.5.2) โดยทำการทดลองที่ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-5} และ 1.0×10^{-4} โมลาร์ พบว่า สัญญาณการตอบสนองจะสูงสุดที่อัตราเร็ว 4 (ตาราง 2 ภาพประกอบ 10) อัตราเร็วในการฉีดสารละลายตัวอย่างที่ช้ากว่า คือ 1 และ 3 จะให้การเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้าต่ำ ทั้งนี้ น่าจะเนื่องจากมีความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของสารละลายที่ฉีดลงไปกับสารละลายภายในเซลล์ เมื่ออัตราเร็วของการเดินทางของสารละลายตัวอย่างช้าทำให้สารตัวอย่างที่ใช้ซึ่งมีปริมาณน้อยถูกเจือจางโดยแพร่ไปยังสารละลายในเซลล์ซึ่งมีความเข้มข้นของไอออนต่ำกว่า (Bard and Faulkner, 1980) ก่อนที่จะไปถึงบริเวณผิวหน้าอิเล็กโทรด

เมื่อใช้อัตราเร็วในการฉีดสารละลายตัวอย่างเร็วเกินไป คือ อัตราเร็ว 5 และ 7 ก็จะให้ค่าการตอบสนองต่ำเช่นเดียวกัน เพราะเมื่อฉีดสารละลายตัวอย่างเร็วเกินไปจะทำให้สารละลายตัวอย่างถูกดันให้แพร่กระจายออกไปจากบริเวณผิวหน้าอิเล็กโทรดก่อนที่จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออน และเมื่อพิจารณาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เฉลี่ยระหว่างความเข้มข้นของโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-5} และ 1.0×10^{-4} โมลาร์ ของอัตราเร็ว 1 3 4 5 และ 7 จะมีค่าใกล้เคียงกัน คือ 5 % 5% 3 % 5% และ 5% ตามลำดับ

ในการวิเคราะห์จึงเลือกใช้อัตราเร็วในการฉีดสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทที่อัตราเร็ว 4 เนื่องจากให้สัญญาณการตอบสนองสูงที่สุด

ตาราง 2 ขนาดของสัญญาณการตอบสนองเมื่อใช้อัตราเร็วในการฉีดสารละลายต่างๆกัน

อัตราเร็วในการ ฉีดสารละลาย	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)					
	ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท (โมลาร์)					
	1.0×10^{-5}			1.0×10^{-4}		
	ชุดที่			ชุดที่		
	1	2	3	1	2	3
1	38.9 ± 1.3	39.6 ± 2.4	23.2 ± 1.2	61.0 ± 2.9	58.7 ± 2.8	49.8 ± 3.0
3	38.1 ± 2.1	39.0 ± 2.4	23.0 ± 0.2	60.2 ± 2.7	59.5 ± 2.2	55.0 ± 2.7
4	40.8 ± 1.5	39.9 ± 1.9	23.5 ± 0.5	67.0 ± 2.1	61.7 ± 1.6	55.9 ± 1.8
5	39.3 ± 2.0	39.4 ± 1.7	22.6 ± 1.0	62.3 ± 1.0	61.6 ± 3.4	54.9 ± 3.0
7	39.9 ± 1.9	39.1 ± 2.4	22.2 ± 1.0	60.3 ± 2.5	60.3 ± 3.0	53.8 ± 2.9



ภาพประกอบ 10 ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับอัตราเร็วที่ใช้ในการฉีดสารละลาย (ชุดที่ 1 จากตาราง 2 ชุดอื่นๆให้ผลในลักษณะเดียวกัน)

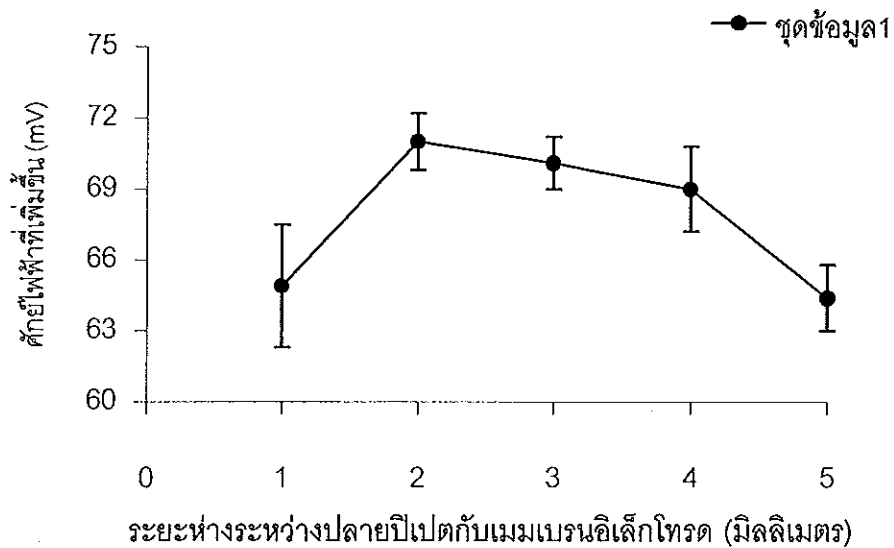
3.2.3 ผลของระยะห่างระหว่างปลายปีเปิดกับเมมเบรนอิเล็กทรอนิกส์โทรด

ขณะที่ทำการทดลองเพื่อศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมต่างๆดังกล่าวข้างต้น จะใช้ระยะห่างระหว่างปลายปีเปิดกับเมมเบรนอิเล็กทรอนิกส์โทรด 2.0 มิลลิเมตร เนื่องจากเป็นระยะที่เหมาะสมที่สุดจากการศึกษาของChen และคณะ (Chen et al.,1993) และเมื่อได้ศึกษาผลของระยะห่างระหว่างปลายปีเปิดกับเมมเบรนอิเล็กทรอนิกส์โทรดในระบบนี้ (2.5.3) พบว่าที่ระยะห่างระหว่างปลายปีเปิดกับเมมเบรนอิเล็กทรอนิกส์โทรดเป็น 2.0 และ 3.0 มิลลิเมตร จะให้ค่าการตอบสนองสูงกว่าที่ระยะอื่นๆ (ตาราง 3 ภาพประกอบ 11) ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อระยะระหว่างปลายปีเปิดกับเมมเบรนอิเล็กทรอนิกส์โทรดมากเกินไป (4.0 และ 5.0 มิลลิเมตร) โอกาสที่สารตัวอย่างซึ่งมีความเข้มข้นสูงจะแพร่ไปยังสารละลายที่อยู่ในเซลล์ที่มีความเข้มข้นต่ำกว่าเกิดได้มากขึ้น (Bard and Faulkner, 1980) สารละลายตัวอย่างที่จะไปแลกเปลี่ยนไอออนที่ผิวหน้าเมมเบรนอิเล็กทรอนิกส์โทรดจึงลดน้อยลง ทำให้สัญญาณที่วัดได้มีขนาดลดลง ส่วนที่ระยะห่างระหว่างปลายปีเปิดกับเมมเบรนอิเล็กทรอนิกส์โทรดน้อยเกินไป (1.0 มิลลิเมตร) สัญญาณที่ได้ก็จะต่ำเช่นกัน เพราะเมื่อปลายปีเปิดอยู่ใกล้อิเล็กทรอนิกส์โทรดมากสารละลายตัวอย่างที่จับลงบนเมมเบรนอิเล็กทรอนิกส์โทรด จะถูกดันให้ออกไปจากผิวหน้าของเมมเบรนอิเล็กทรอนิกส์โทรดได้เร็วกว่าเมื่อมีปีเปิดอยู่ห่างออกไป ทำให้สารตัวอย่างมีเวลาสัมผัสกับผิวหน้าของเมมเบรนอิเล็กทรอนิกส์โทรดน้อย และเมื่อดูค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เฉลี่ย 3 ชุด ที่ระยะห่างระหว่างปลายปีเปิดกับเมมเบรนอิเล็กทรอนิกส์โทรด 1.0 2.0 3.0 4.0 และ 5.0 มิลลิเมตร จะมีค่าเท่ากับ 4 % 2 % 3 % 3 % และ 2 % ตามลำดับ

ระยะที่เหมาะสมควรจะเป็นระยะที่ให้ค่าการตอบสนองสูงประกอบด้วยค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ต่ำ ดังนั้นระหว่างระยะ 2.0 มิลลิเมตร และ 3.0 มิลลิเมตร จึงเลือกที่จะใช้ระยะห่างระหว่างปลายปีเปิดจากเมมเบรนอิเล็กทรอนิกส์โทรด 2.0 มิลลิเมตร เนื่องจากให้ค่าการตอบสนองเฉลี่ย 3 ชุดใกล้เคียงกับที่ระยะ 3.0 มิลลิเมตร แต่ให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์น้อยกว่า

ตาราง 3 ขนาดของสัญญาณการตอบสนองกับระยะห่างระหว่างปลายปีเปิดกับเมมเบรนอิเล็กโทรด

ระยะห่างระหว่าง ปลายปีเปิดกับ เมมเบรนอิเล็กโทรด (มิลลิเมตร)	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)		
	ชุดที่		
	1	2	3
1	64.9 ± 2.6	62.3 ± 3.9	64.8 ± 1.6
2	71.0 ± 1.2	65.3 ± 1.4	65.8 ± 0.9
3	70.1 ± 1.1	65.5 ± 1.9	65.3 ± 2.0
4	69.0 ± 1.8	65.0 ± 2.0	65.0 ± 2.0
5	64.4 ± 1.4	63.8 ± 1.7	64.4 ± 1.4



ภาพประกอบ 11 ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับระยะห่างระหว่างปลายปีเปิดกับเมมเบรนอิเล็กโทรด (ชุดที่ 1 จากตาราง 3 ชุดอื่นๆให้ผลในลักษณะเดียวกัน)

3.2.4 ผลของปริมาณของสารละลายตัวอย่าง

จากการศึกษาผลของปริมาณที่ใช้ในการฉีดสารละลายตัวอย่าง (2.5.4) พบว่า ที่ ปริมาณสารละลายตัวอย่างน้อย สัญญาณการตอบสนองก็จะน้อย (ตาราง 4 ภาพประกอบ 12) เนื่องจากเมื่อไนเตรทมีปริมาณน้อยการแลกเปลี่ยนไอออนบริเวณผิวหน้าอิเล็กโทรดก็จะน้อยตามไปด้วย อีกทั้งขณะที่ฉีดสารละลายลงไปในระบบ ไอออนในสารละลายที่ถูกพาเข้ามาผิวหน้าอิเล็กโทรดจะถูกเจือจาง โดยแพร่ไปยังสารละลายภายในเซลล์บางส่วน ทำให้สารละลายเจือจางลงจากเดิม นอกจากนี้การคนสารละลายเป็นการเร่งการเคลื่อนที่ของไอออนบริเวณผิวหน้าอิเล็กโทรดทำให้ระบบเข้าสู่สภาวะสมดุลเร็วขึ้นซึ่งอาจจะไม่ใช่สภาวะสมดุลที่แท้จริง (เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ, 2539) ทำให้สัญญาณการตอบสนองที่ได้ต่ำ เมื่อเพิ่มปริมาณของสารละลายตัวอย่าง สัญญาณการตอบสนองจะเพิ่มสูงขึ้น จนกระทั่งถึงที่ปริมาตร 25 ไมโครลิตร หลังจากนั้นแม้ว่าจะเพิ่ม ปริมาณของสารละลายตัวอย่างมากขึ้นเพียงใดก็ตาม สัญญาณการตอบสนองได้จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย หรือมีค่าเกือบคงที่ เพราะพื้นที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดมีบริเวณจำกัดถึงแม้ปริมาณสารละลายตัวอย่างจะมาก แต่ส่วนที่จะสัมผัสกับสารแลกเปลี่ยนไอออนซึ่งอยู่บริเวณผิวหน้าอิเล็กโทรดมีได้มากที่สุดเท่ากับพื้นที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดเท่านั้น

จากผลการทดลองนี้จึงสามารถสรุปได้ว่าปริมาตรที่เหมาะสมที่สุดคือ 20 ไมโครลิตร ซึ่งให้ค่าการตอบสนองสูงที่สุดกับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ต่ำ

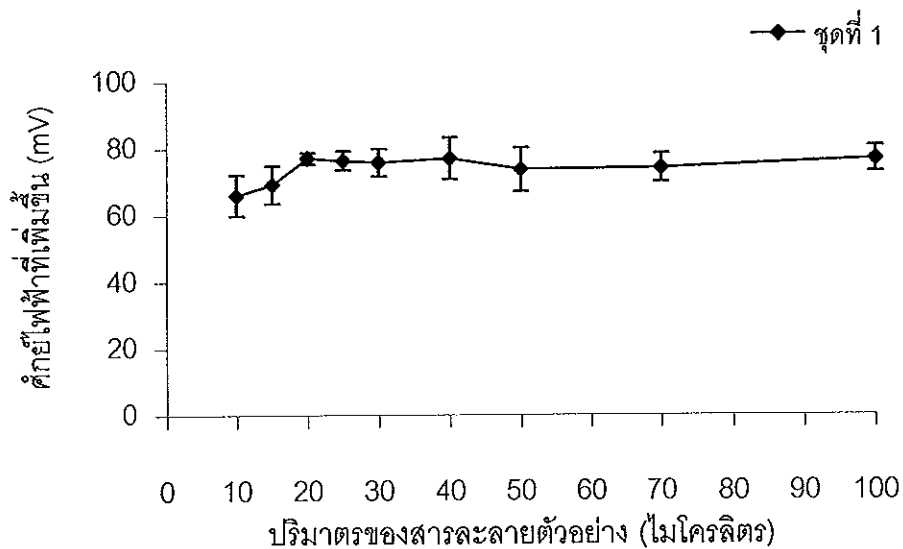
จากการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมของปัจจัยพื้นฐานของระบบแบบพีเอชอินเจกชัน อนุไลซิส สรุปได้ดังนี้

- อัตราเร็วในการคนสารละลาย	300	รอบต่อนาที
- อัตราเร็วในการฉีดสารละลาย	4	
- ระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรด	2	มิลลิเมตร
- ปริมาณของสารละลายตัวอย่าง	20	ไมโครลิตร

ที่สภาวะดังกล่าวใช้เวลาต่อสัญญาณ 35 - 60 วินาที (ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวอย่าง) นั้นคือ สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ 60 - 100 ครั้งต่อหนึ่งชั่วโมง

ตาราง 4 ขนาดของสัญญาณการตอบสนองกับปริมาตรสารละลายตัวอย่าง

ปริมาตรของ สารละลาย ตัวอย่าง (ไมโครลิตร)	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)		
	จุดที่		
	1	2	3
10	66.0 ± 6.1	72.3 ± 8.7	73.2 ± 5.6
15	69.2 ± 5.6	77.6 ± 5.5	72.5 ± 5.4
20	77.1 ± 1.7	78.0 ± 2.8	75.5 ± 4.1
25	76.4 ± 2.8	72.5 ± 6.0	76.5 ± 8.2
30	75.8 ± 4.1	67.6 ± 7.1	70.0 ± 6.4
40	77.0 ± 6.2	67.9 ± 5.1	68.7 ± 2.8
50	73.7 ± 6.5	66.9 ± 4.9	67.6 ± 5.1
70	74.2 ± 4.2	71.0 ± 3.3	70.8 ± 4.2
100	76.8 ± 3.8	67.8 ± 3.1	68.9 ± 3.1



ภาพประกอบ 12 ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับปริมาตรสารละลายตัวอย่าง (จุดที่ 1 ตาราง 4 จุดอื่นให้ผลในลักษณะเดียวกัน)

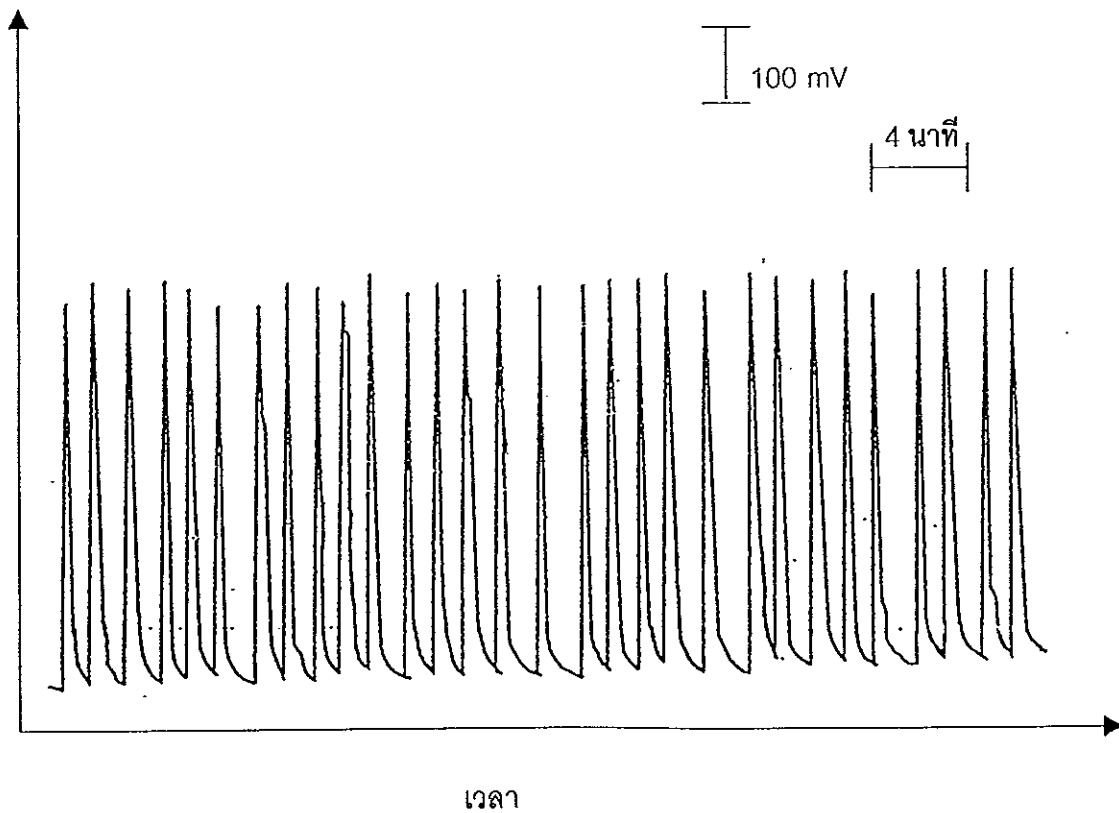
3.3 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ไนเตรท

3.3.1 ความเที่ยงของไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด

ในการศึกษาความเที่ยงของการวิเคราะห์ไนเตรทด้วยไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดในเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิส (2.6.1) โดยฉีดสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-4} โมลาร์ อย่างต่อเนื่อง 30 ครั้ง (ภาพประกอบ 13) พบว่า ค่าเฉลี่ยของการตอบสนองเป็น 69.1 ± 1.3 mV ซึ่งคิดเป็นค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ 2 %

ถ้าแบ่งกลุ่มการทดลองกลุ่มละ 5 ครั้ง จะได้ค่าการตอบสนองเฉลี่ยของแต่ละชุดเป็น 68.9 ± 0.1 68.3 ± 2.0 69.0 ± 1.0 69.5 ± 0.6 69.0 ± 1.8 และ 69.8 ± 1.4 mV ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับเมื่อทดลอง 30 ครั้งและมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานใกล้เคียงกัน ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ 0.2 % 2.9 % 1.5 % 0.9 % 2.6 % และ 2.0 % ซึ่งเป็นค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ต่ำ ดังนั้นในทุกการทดลองต่อมาจึงฉีดสารละลายตัวอย่าง 5 ครั้งและใช้ค่าเฉลี่ยมาเขียนกราฟและพิจารณาผลที่ดีที่สุดจากกราฟ ซึ่งสรุปได้ว่าผลการวิเคราะห์ของเทคนิคนี้มีความเที่ยงเป็นที่ยอมรับได้ (ค่า F ที่คำนวณได้น้อยกว่า $F_{0.05}$ จากตาราง แสดงว่าความแตกต่างไม่มีนัยสำคัญ) (ไพศาล เหล่าสุวรรณ, 2535)

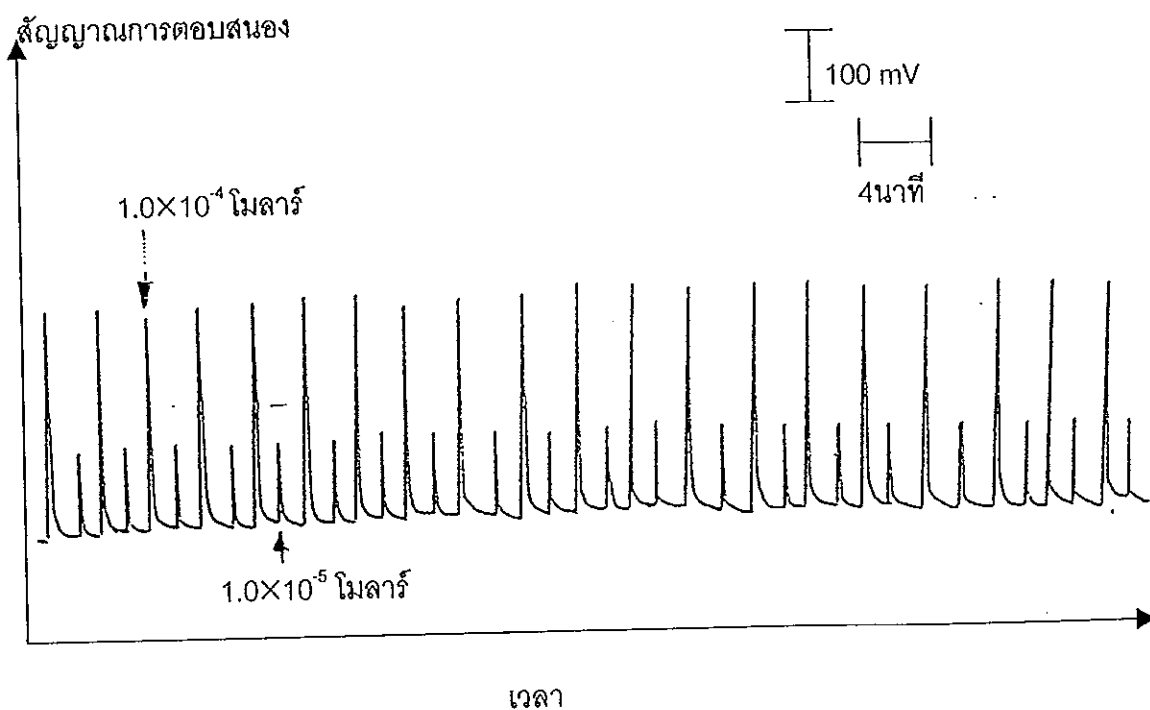
สัญญาณการตอบสนอง



ภาพประกอบ 13 การตอบสนองของไมโครอิเล็กโทรดที่ฟิล์มโพลีเอทิลีนในเทคนิคแบบที่อินเจกชัน
 อนุภาคนาโนเมื่อฉีดสารละลายโพแทสเซียมไนเตรต 1.0×10^{-4} โมลาร์ อย่าง
 ต่อเนื่อง 30 ครั้ง ค่าเฉลี่ยของการตอบสนอง เท่ากับ 69.1 ± 1.3 mV
 ซึ่งคิดเป็นค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ 2 %

3.3.2 ผลของความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ฉีดไปแล้ว

เนื่องจากการวิเคราะห์หาปริมาณสารโดยใช้เทคนิคแบบพีอีเอชไอเอซีจะวัดสารอย่างต่อเนื่อง โดยที่สารตัวอย่างที่ฉีดไปแล้วจะต้องไม่มีผลต่อการวัดสารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ในครั้งต่อไป ในการทดลอง 2.6.2 ชุดที่ 1 เมื่อฉีดสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-5} สลับกับ 1.0×10^{-4} โมลาร์ อย่างต่อเนื่อง 20 ชุด (ภาพประกอบ 14) พบว่า ค่าเฉลี่ยของการตอบสนองต่อสารละลาย 1.0×10^{-5} โมลาร์ เป็น 22.7 ± 0.3 mV และสำหรับ 1.0×10^{-4} โมลาร์ เป็น 59.6 ± 1.3 mV ซึ่งให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ 1% และ 2% ตามลำดับ จากผลการทดลองดังกล่าวจะเห็นว่าความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ฉีดไปแล้วจะไม่มีผลต่อผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างครั้งต่อไป



ภาพประกอบ 14 การตอบสนองของไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดที่ใช้ร่วมกับเทคนิคแบบพีอีเอซีชันอนาไลซิส เมื่อฉีดสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-5} สลับกับ 1.0×10^{-4} โมลาร์ 20 ครั้ง

ในระบบการทดลองหลังจากฉีดสารตัวอย่างลงไปในเซลล์หลายๆครั้ง สารละลายภายในเซลล์จะมีความเข้มข้นของสารตัวอย่างอยู่ในระดับหนึ่ง ซึ่งอาจจะมีผลทำให้ค่าการตอบสนองของอิเล็กโทรดต่างไปจากเมื่อไม่มีสารตัวอย่าง จากการทดลอง 2.6.2 ชุดที่ 2 พบว่า เมื่อฉีดสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-4} โมลาร์ 20 ไมโครลิตร 100 ครั้ง จะได้ค่าการตอบสนองเฉลี่ย 25.8 ± 2.5 mV คิดเป็นค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ 10% หลังจากเปลี่ยนสารละลายในเซลล์ใหม่โดยเติมสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-4} โมลาร์ 2.0 มิลลิลิตร ลงไปทำให้สารละลายภายในเซลล์มีความเข้มข้นของไนเตรท 2.85×10^{-7} โมลาร์ เมื่อฉีดสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-4} โมลาร์ 20 ไมโครลิตร จำนวน 100 ครั้ง จะได้ค่าการตอบสนองเฉลี่ย 25.3 ± 3.0 mV ซึ่งให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ 12% ซึ่งสรุปได้ว่าสารตัวอย่างที่ฉีดลงบนเมมเบรนอิเล็กโทรด จะไม่มีผลต่อการทดลองในครั้งต่อไป และค่าการตอบสนองแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญทดสอบโดย ANOVA ที่ระดับความแตกต่าง 5%

3.3.3 ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด

การศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด (2.6.3) พบว่าความเข้มข้นของไนเตรทที่ให้สัดส่วนระหว่างสัญญาณการตอบสนองต่อสัญญาณรบกวนเท่ากับ 2 (Christian, 1980; Strobel, 1973) คือขีดจำกัดต่ำสุดของระบบการทดลองซึ่งอยู่ที่ความเข้มข้นของไนเตรท 1.0×10^{-5} โมลาร์

3.3.4 ผลของคลอไรด์และโบรไมด์

ไอออนบางชนิดเช่น คลอไรด์ โบรไมด์และไนไตรท์จะรบกวนไนเตรทที่เลือกที่ฟิสิกัลโทรด (คู่มือการใช้ไนเตรทที่เลือกที่ฟิสิกัลโทรด ของบริษัทเรดิโอเมเตอร์ โคเพนเฮเกน) จากการวิเคราะห์โดย ANOVA ที่ระดับความแตกต่าง 5% พบว่า

- เมื่อสารละลายตัวอย่างของไนเตรทมีคลอไรด์หรือโบรไมด์เป็นองค์ประกอบ ความเข้มข้นของคลอไรด์ทุกความเข้มข้นจะไม่มีผลต่อการตอบสนอง สำหรับโบรไมด์ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1.0×10^{-2} โมลาร์ขึ้นไปเท่านั้น ที่ทำให้ค่าการตอบสนองมีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญจากเมื่อไม่มีโบรไมด์ (ตาราง 5 และ 6 ภาพประกอบ 15 และ 16)

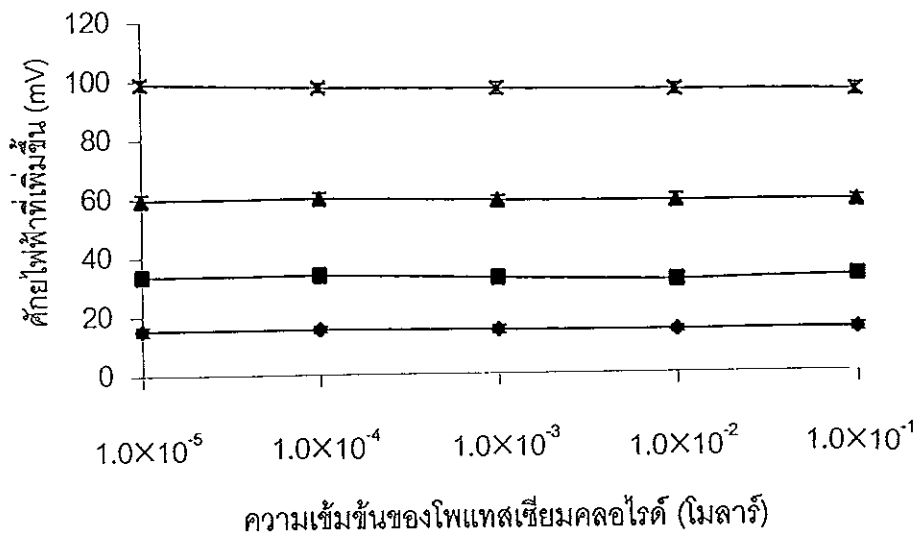
- สารละลายตัวอย่างที่ประกอบด้วยไนเตรท คลอไรด์และโบรไมด์ ให้ผลใกล้เคียงกับข้างต้น กล่าวคือที่ความเข้มข้นของคลอไรด์และโบรไมด์ 1.0×10^{-2} โมลาร์ ขึ้นไปเท่านั้นที่ค่าการตอบสนองเริ่มมีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญจากเมื่อไม่มีคลอไรด์และโบรไมด์ (ตาราง 7 ภาพประกอบ 17) ซึ่งน่าจะเป็นผลจากโบรไมด์เป็นหลัก

ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับค่าสัมประสิทธิ์การคัดเลือก (selectivity coefficient, K) ของไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด(คู่มือการใช้ไนเตรท) โดย $K_{NO_3, Cl^-} = 0.005$ ซึ่งหมายความว่าเมมเบรนแบบจะไม่มี ความเจาะจงกับคลอไรด์ไอออนเลย ส่วน $K_{NO_3, Br^-} = 0.13$ หมายความว่าเมมเบรนเจาะจงกับโบรไมด์ได้ดีเป็น 0.13 เท่าของไนเตรท อย่างไรก็ตามหากวิธีนี้จะนำไปใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทในตัวอย่างน้ำซึ่งจะมีคลอไรด์และโบรไมด์ไอออนอยู่เพียง 3.0×10^{-5} โมลาร์ ซึ่งในช่วงความเข้มข้นดังกล่าวไอออนทั้งสองนี้ไม่น่าจะมีผลรบกวนต่อการวิเคราะห์

ในการทดลองไม่ได้ทดสอบไนไตรท์ เนื่องจากในมาตรฐานคุณภาพน้ำประเทศไทย (2534) (ศุภมาส พนิชศักดิ์พัฒนา, 2540) ไม่ระบุค่าของไนไตรท์และเนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์การคัดเลือกของไนไตรท์มีค่าเท่ากับ 0.13 ซึ่งเท่ากับค่าสัมประสิทธิ์การคัดเลือกของโบรไมด์ คาดว่าผลการทดลองก็ไม่แตกต่างจากโบรไมด์

ตาราง 5 สัญญาณการตอบสนองกับความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทที่มีปริมาณโพแทสเซียมคลอไรด์ต่างๆกัน

ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทที่มีปริมาณโพแทสเซียมคลอไรด์ต่างๆกัน (โมลาร์)	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)			
	ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท (โมลาร์)			
	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}
KNO_3	15.3 ± 1.5	33.8 ± 1.9	59.7 ± 2.2	98.4 ± 1.5
$\text{KNO}_3 + \text{KCl } 1.0 \times 10^{-5}$	15.2 ± 1.4	33.5 ± 2.0	59.6 ± 2.0	98.9 ± 1.7
$\text{KNO}_3 + \text{KCl } 1.0 \times 10^{-4}$	15.4 ± 1.0	33.8 ± 1.5	60.0 ± 1.8	97.5 ± 1.5
$\text{KNO}_3 + \text{KCl } 1.0 \times 10^{-3}$	14.8 ± 1.3	32.5 ± 1.7	58.8 ± 1.4	96.7 ± 2.0
$\text{KNO}_3 + \text{KCl } 1.0 \times 10^{-2}$	14.5 ± 1.0	31.5 ± 1.3	58.5 ± 1.9	96.0 ± 1.8
$\text{KNO}_3 + \text{KCl } 1.0 \times 10^{-1}$	14.9 ± 1.3	32.8 ± 1.5	58.2 ± 1.6	95.6 ± 2.0

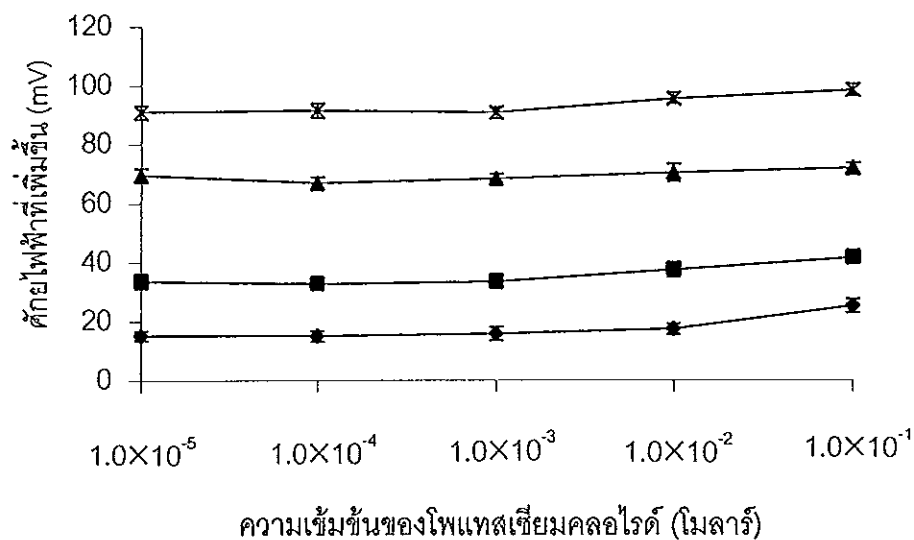


◆ $\text{KNO}_3 1.0 \times 10^{-5}$ ■ $\text{KNO}_3 1.0 \times 10^{-4}$ ▲ $\text{KNO}_3 1.0 \times 10^{-3}$ ✕ $\text{KNO}_3 1.0 \times 10^{-2}$

ภาพประกอบ 15 ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับความเข้มข้นของโพแทสเซียมไนเตรทที่มีโพแทสเซียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ตาราง 6 สัมพันธภาพการตอบสนองกับความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทที่มีปริมาณโพแทสเซียมโบรไมด์ต่างๆกัน

ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทที่มีปริมาณโพแทสเซียมโบรไมด์ต่างๆกัน (โมลาร์)	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)			
	ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท (โมลาร์)			
	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}
KNO_3	14.9 ± 1.9	33.8 ± 1.5	69.7 ± 2.2	92.4 ± 2.5
$\text{KNO}_3 + \text{KBr } 1.0 \times 10^{-5}$	15.2 ± 1.6	33.6 ± 2.1	69.5 ± 2.3	90.9 ± 2.4
$\text{KNO}_3 + \text{KBr } 1.0 \times 10^{-4}$	15.0 ± 1.8	32.8 ± 1.9	67.0 ± 1.8	91.5 ± 2.5
$\text{KNO}_3 + \text{KBr } 1.0 \times 10^{-3}$	15.8 ± 2.3	33.5 ± 1.5	68.5 ± 1.4	90.7 ± 2.0
$\text{KNO}_3 + \text{KBr } 1.0 \times 10^{-2}$	17.4 ± 1.8	37.5 ± 2.3	70.5 ± 2.9	95.7 ± 1.9
$\text{KNO}_3 + \text{KBr } 1.0 \times 10^{-1}$	25.4 ± 2.3	41.8 ± 1.9	72.2 ± 1.7	98.6 ± 2.0

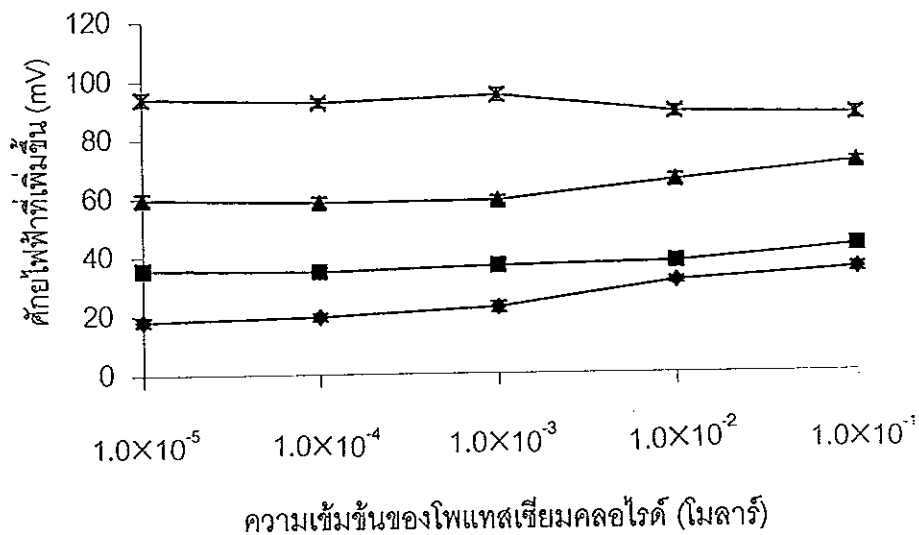


—◆— $\text{KNO}_3 1.0 \times 10^{-5}$ —■— $\text{KNO}_3 1.0 \times 10^{-4}$ —▲— $\text{KNO}_3 1.0 \times 10^{-3}$ —×— $\text{KNO}_3 1.0 \times 10^{-2}$

ภาพประกอบ 16 ความสัมพันธ์ระหว่างสัมพันธภาพการตอบสนองกับความเข้มข้นของโพแทสเซียมไนเตรทที่มีโพแทสเซียมโบรไมด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ตาราง 7 สัญญาณการตอบสนองกับความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทที่มีปริมาณโพแทสเซียมคลอไรด์และโพแทสเซียมโบรไมด์ต่างๆกัน

ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทที่มีปริมาณคลอไรด์และโบรไมด์ (โมลาร์)	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)			
	ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท (โมลาร์)			
	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}
KNO_3	18.2 ± 1.2	35.8 ± 1.8	61.5 ± 2.2	94.4 ± 2.0
$\text{KNO}_3 + \text{KCl} + \text{KBr } 1.0 \times 10^{-5}$	18.0 ± 1.4	35.5 ± 2.0	59.6 ± 2.0	93.9 ± 2.2
$\text{KNO}_3 + \text{KCl} + \text{KBr } 1.0 \times 10^{-4}$	19.4 ± 1.3	34.8 ± 1.5	58.4 ± 1.9	92.5 ± 1.5
$\text{KNO}_3 + \text{KCl} + \text{KBr } 1.0 \times 10^{-3}$	22.4 ± 1.8	36.5 ± 1.6	58.8 ± 1.4	94.7 ± 2.3
$\text{KNO}_3 + \text{KCl} + \text{KBr } 1.0 \times 10^{-2}$	31.1 ± 1.0	37.5 ± 1.6	65.5 ± 1.9	88.7 ± 1.8
$\text{KNO}_3 + \text{KCl} + \text{KBr } 1.0 \times 10^{-1}$	34.9 ± 1.5	42.8 ± 1.3	71.2 ± 1.2	87.6 ± 2.0



◆ $\text{KNO}_3 1.0 \times 10^{-5}$ ■ $\text{KNO}_3 1.0 \times 10^{-4}$ ▲ $\text{KNO}_3 1.0 \times 10^{-3}$ ✕ $\text{KNO}_3 1.0 \times 10^{-2}$

ภาพประกอบ 17 ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับความเข้มข้นของโพแทสเซียมไนเตรทที่มีโพแทสเซียมคลอไรด์และโพแทสเซียมโบรไมด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

3.3.5 ช่วงความเข้มข้นที่ให้ค่าการตอบสนองเชิงเส้น

การหาความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นของไอออน พิสูจน์จากสมการศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ใช้วัดไนเตรทไอออน (สมการ 2.4)

$$E = Q - 0.059 \log a_{\text{NO}_3^- \text{ test}}$$

และเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับสมการเส้นตรง

$$y = mx + c \quad (3.1)$$

เมื่อ

- y = ค่าการตอบสนอง
- m = ความชันของกราฟ
- x = ความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์
- c = จุดตัดของกราฟ

จะเห็นว่าหากเขียนกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้า (E เป็น y) และลอคของความเข้มข้นไนเตรทไอออน ($\log a_{\text{NO}_3^- \text{ test}}$ เป็น x) จะได้กราฟเส้นตรงซึ่งมีความชัน 0.059 โวลต์ ดังนั้นในการวิเคราะห์ผลการทดลองจากข้อมูลต่างๆจึงเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าและลอคการริทึมของความเข้มข้น

ตาราง 8 แสดงผลการตอบสนองของไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดต่อสารละลายไนเตรทความเข้มข้นต่างๆ จะเห็นว่าเมื่อวัดด้วยเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสช่วงความเข้มข้นของสารละลายไนเตรท 1.0×10^{-5} ถึง 1.0×10^{-2} โมลาร์ จะให้สัญญาณการตอบสนองที่มีความสัมพันธ์เป็นเชิงเส้นกับค่าลอคของความเข้มข้น (ภาพประกอบ 18) โดยมีความไววิเคราะห์เพียง 23 มิลลิโวลต์ต่อ 10 เท่าของความเข้มข้น ซึ่งน้อยกว่าตามทฤษฎีของเนินสต์ (59 มิลลิโวลต์ต่อ 10 เท่าของความเข้มข้น) 60% ส่วนการวัดแบบจุ่มช่วงความเข้มข้นของสารละลายไนเตรท 1.0×10^{-6} ถึง 1.0×10^{-1} โมลาร์ จะให้สัญญาณการตอบสนองมีความสัมพันธ์เป็นเชิงเส้นกับค่าลอคของความเข้มข้น

จากการทดสอบโดยใช้อิเล็กโทรดวัดปริมาณไนเตรทโดยจุ่มลงในสารละลายและรอจนกว่าการตอบสนองคงที่ (สภาวะสมดุล) พบว่าค่าความไววิเคราะห์อยู่ในช่วง 57-59 มิลลิโวลต์ต่อ 10 เท่าของความเข้มข้น (ตาราง 8 ภาพประกอบ 19) ซึ่งเป็นไปตามสมการเนินสต์ แสดงว่าค่าความไววิเคราะห์ที่น้อยลงของระบบแบบซีอินเจกชันอนาไลซิส น่าจะมีผลเนื่องมาจากปริมาตรสารที่น้อยลงนั่นคือ เพียง 20 ไมโครลิตร นอกจากนี้น่าจะเป็นผลเนื่องจากเวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วย

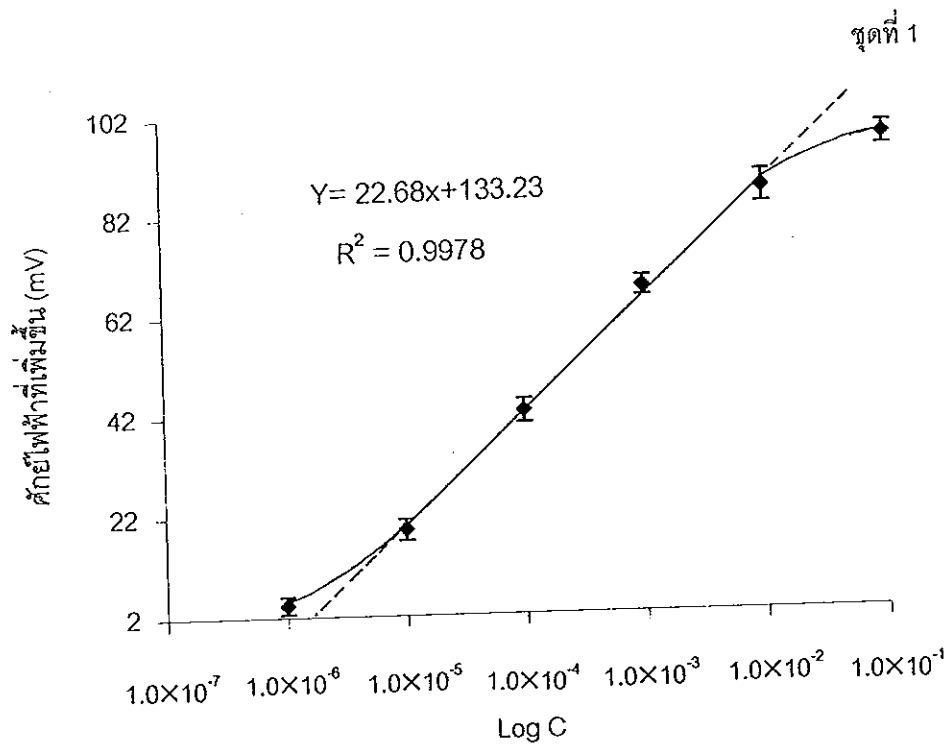
ในการวัดแบบจุ่มจะใช้เวลาวิเคราะห์ต่อตัวอย่างมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารตัวอย่างน้อยลง (ตาราง 8) ที่ความเข้มข้น 1.0×10^{-1} โมลาร์ ใช้เวลาประมาณ 45 วินาที ที่ความเข้มข้น 1.0×10^{-6} โมลาร์ ใช้เวลาประมาณ 5 นาที สำหรับเทคนิคแบบทรีอินเจกชันอนาไลซิสเวลาที่สารละลายอยู่ที่ผิวอิเล็กโทรดเท่ากันทุกความเข้มข้น ทั้งนี้เนื่องจากอัตราเร็วในการขนส่งสารละลาย อัตราเร็วในการฉีดสารละลาย ระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรด และปริมาตรของสารตัวอย่างเท่ากัน จึงทำให้เวลาที่สารละลายมีโอกาสแลกเปลี่ยนไอออนน้อยกว่าการวัดแบบจุ่ม ดังนั้นการแลกเปลี่ยนไอออนจึงไม่ถึงสภาวะสมดุลที่แท้จริง ทำให้ค่าการตอบสนองจากเทคนิคแบบทรีอินเจกชันอนาไลซิสน้อยกว่าการวัดแบบจุ่ม ด้วยเหตุผลเดียวกันความไวของระบบจึงต่ำกว่าที่ควรจะเป็นตามสมการเนินสต์ (59 มิลลิโวลต์ต่อ 10 เท่าความเข้มข้น) ซึ่งเป็นค่าความไววิเคราะห์ที่เกิดเมื่อระบบอยู่ในสภาวะสมดุล

นอกจากนี้เมื่อฉีดสารละลายลงไปในระบบ จากความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของสารละลายที่ฉีดลงไปกับสารละลายภายในเซลล์ ทำให้เกิดการแพร่กระจายของไนเตรทไอออนบางส่วน จากที่ความเข้มข้นสูงไปยังสารละลายภายในเซลล์ที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า ทำให้สารละลายที่เคลื่อนที่เข้าสู่ผิวหน้าอิเล็กโทรดเจือจางลงจากเดิม ซึ่งเป็นอีกเหตุผลหนึ่งที่ทำให้ค่าการตอบสนองที่วัดด้วยเทคนิคนี้ต่ำกว่าการวัดแบบจุ่มซึ่งความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างมีค่าคงที่

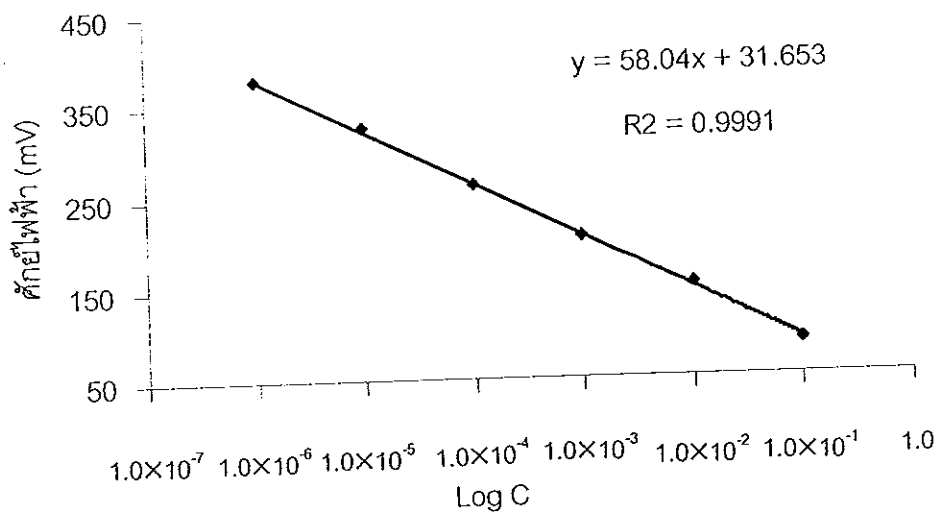
ตาราง 8 สัญญาณการตอบสนองที่ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทต่างๆกัน
เมื่อวัดด้วยเทคนิคแบบซอินเจกชันอนาไลซิสและวัดแบบจุ่ม

ความเข้มข้นของ	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)			เวลาต่อ	ศักย์ไฟฟ้า			เวลาต่อ
	วัดด้วยเทคนิค BIA				วัดแบบจุ่ม			
ไนเตรท	ของเทคนิค BIA			ของเทคนิค BIA	วัดแบบจุ่ม			
(โมลาร์)	1	จุดที่ 2	3	(วินาที)	1	2	3	(วินาที)
1.0×10^{-6}	4.4 ± 1.7	วัดไม่ได้	12.8 ± 1.2	20	378.4	378.4	375.6	300
1.0×10^{-5}	19.2 ± 2.1	17.4 ± 1.5	18.7 ± 1.4	30	325.3	323.7	326.7	240
1.0×10^{-4}	42.5 ± 2.4	39.8 ± 1.7	35.5 ± 2.0	42	261.4	265.9	267.2	180
1.0×10^{-3}	67.1 ± 2.0	61.2 ± 2.1	53.6 ± 2.6	55	203.8	208.4	206.1	140
1.0×10^{-2}	86.6 ± 3.2	86.0 ± 2.5	68.2 ± 2.7	75	152.4	154.6	155.3	60
1.0×10^{-1}	96.7 ± 2.3	100.5 ± 3.0	92.7 ± 2.9	90	87.4	78.4	91.5	45
ความไวของระบบ	22.68	22.72	16.66		58.04	58.99	57.02	
(มิลลิโวลต์/10 เท่าของความเข้มข้น)								
สัมประสิทธิ์การลดทอน	0.9978	0.9991	9983		0.9991	0.9971	0.9987	
เชิงเส้นกำลังสอง								

หมายเหตุ การวัดด้วยเทคนิคแบบซอินเจกชันอนาไลซิสใช้วิธีการวัดค่าสัมบูรณ์ของศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไป โดยวัดจากความสูงของสัญญาณที่เกิดขึ้นจึงทำให้สัญญาณมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทเพิ่มขึ้น ส่วนการวัดแบบจุ่มศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้คือศักย์ไฟฟ้าที่สภาวะสมดุลและเป็นไปตามสมการ $E = Q - 0.059 \log a_{\text{NO}_3^- \text{ test}}$ จึงมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น



ภาพประกอบ 18 ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทที่ความเข้มข้นต่างๆ (ชุดที่ 1 วัดด้วยเทคนิคแบทซ์อินเจกชันอนาไลซิส)



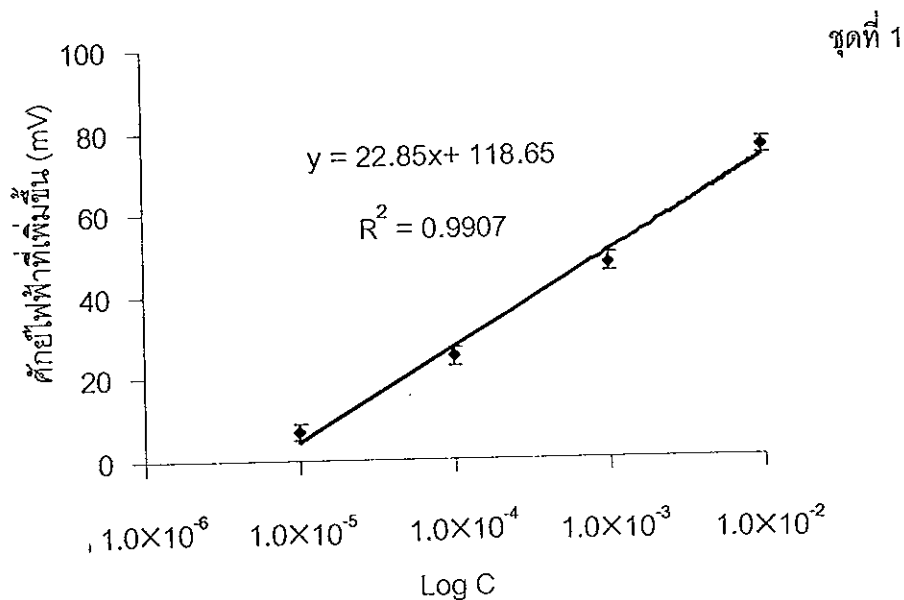
ภาพประกอบ 19 ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทที่ความเข้มข้นต่างๆ (ชุดที่ 1 วัดแบบจุ่ม)

3.4 การวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทในสารละลายมาตรฐาน

ในการวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทจากสารละลายมาตรฐานด้วยเทคนิคแบบซีอินเจกชัน อนุไลซิส (2.7) เริ่มต้นจากการทำกราฟมาตรฐาน (ตาราง 9 ภาพประกอบ 20) เพื่อให้ในการคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง หลังจากนั้นนำสารละลายไนเตรทที่เตรียมขึ้นมาไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนุไลซิส ได้สัญญาณการตอบสนองดังแสดงในตาราง 10 แล้วจึงนำค่านี้ไปคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างจากสมการของกราฟมาตรฐาน (ตาราง 10) เมื่อเปรียบเทียบค่าความเข้มข้นของไนเตรทที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนุไลซิส (ภาพประกอบ 21) จะได้ผลการวิเคราะห์แตกต่างจากค่าจริงมาก (ตาราง 11) ทั้งนี้เนื่องจากความไวของระบบ (ความชันของกราฟมาตรฐาน) มีค่าต่ำเพียง 23 มิลลิโวลต์ต่อ 10 เท่าของความเข้มข้น ซึ่งต่ำกว่าตามทฤษฎีของเนิสต์ (59 มิลลิโวลต์ต่อ 10 เท่าของความเข้มข้น) นอกจากความไวของระบบที่ค่อนข้างต่ำแล้วผลการตอบสนองซึ่งมีความสัมพันธ์กับค่าลิอของ ความเข้มข้นของไอออนไนเตรททำให้ความแม่นยำของระบบน้อย หากค่าการตอบสนองคลาดเคลื่อนไปเพียงเล็กน้อยจะทำให้ผลการวิเคราะห์เกิดความคลาดเคลื่อนมาก หากความไววิเคราะห์เป็นไปตามตามทฤษฎีเนิสต์การตอบสนองที่เบี่ยงเบนไปเพียง ± 1 มิลลิโวลต์ จะทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนในการวิเคราะห์ความเข้มข้นไป $\pm 4\%$ ในกรณีของระบบนี้ความไวของระบบมีค่าเพียง 23 มิลลิโวลต์ต่อ 10 เท่าความเข้มข้น หากผลการวิเคราะห์เบี่ยงเบนเพียง ± 1 มิลลิโวลต์ จะทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนของผลการทดลอง $\pm 11\%$ ของความเข้มข้น จากผลการทดลองซึ่งมีค่าเบี่ยงเบนอยู่ในช่วง $\pm 1.2 - \pm 2.3$ มิลลิโวลต์ เพราะฉะนั้นผลการวิเคราะห์จะคลาดเคลื่อนไป 13-26% ดังนั้นหากปรับปรุงให้ความไวของระบบมีค่าสูงขึ้นและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานต่ำลง ผลการวิเคราะห์ก็ จะมีความคลาดเคลื่อนน้อย

ตาราง 9 สัญญาณการตอบสนองจากสารละลายไนเตรทมาตรฐาน เพื่อใช้เป็นกราฟมาตรฐาน

ความเข้มข้นของ สารละลายไนเตรท มาตรฐาน (โมลาร์)	สัญญาณการตอบสนอง (mV)		
	จุดที่		
	1	2	3
1.0×10^{-5}	6.8 ± 1.9	6.4 ± 1.0	3.3 ± 1.1
1.0×10^{-4}	25.0 ± 2.1	25.3 ± 1.6	15.8 ± 1.0
1.0×10^{-3}	47.4 ± 2.3	47.3 ± 2.0	35.5 ± 1.6
1.0×10^{-2}	75.5 ± 2.0	68.2 ± 1.8	48.6 ± 1.3
ความไวของระบบ (มิลลิโวลต์/10เท่าของความเข้มข้น)	22.85	20.74	15.56
สัมประสิทธิ์การถดถอย เชิงเส้นกำลังสอง	0.9907	0.9991	0.9921



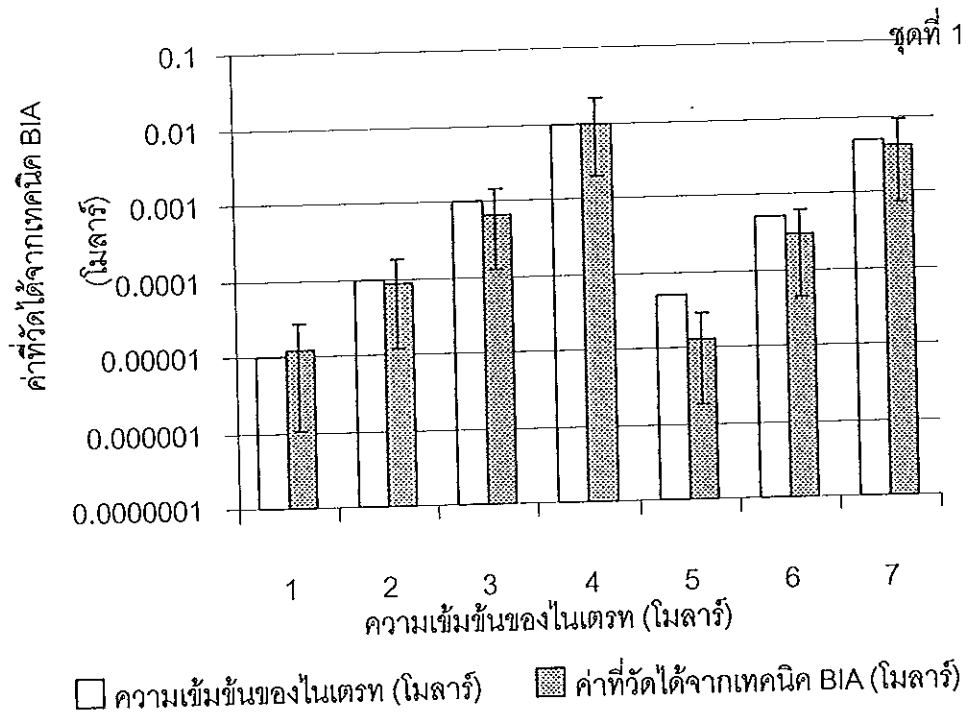
ภาพประกอบ 20 สัญญาณการตอบสนองจากสารละลายไนเตรทมาตรฐานที่ได้จากเทคนิคแบบซีเอ็นเจกซ์อนนาไลซิส เพื่อใช้เป็นกราฟมาตรฐาน (จุดที่ 1)

ตาราง 10 สัญญาณการตอบสนองและผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทที่วัดได้จากสารละลาย
ไนเตรทมาตรฐานด้วยเทคนิคแบบอินเจกชันอนาไลซิส

ความเข้มข้นของ สารละลายไนเตรท มาตรฐาน (โมลาร์)	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)			ค่าที่วัดได้จากเทคนิค แบบอินเจกชันอนาไลซิส(โมลาร์)		
	ชุดที่			ชุดที่		
	1	2	3	1	2	3
1.0×10^{-5}	6.5 ± 1.2	5.6 ± 1.7	3.5 ± 1.2	1.2×10^{-5}	9.9×10^{-6}	1.2×10^{-5}
1.0×10^{-4}	25.6 ± 1.5	26.8 ± 1.3	16.0 ± 1.4	8.5×10^{-5}	1.0×10^{-4}	7.4×10^{-5}
1.0×10^{-3}	46.1 ± 2.0	40.3 ± 1.5	31.8 ± 2.0	6.7×10^{-4}	4.7×10^{-4}	7.7×10^{-4}
1.0×10^{-2}	72.8 ± 2.2	65.8 ± 2.0	50.9 ± 2.0	9.8×10^{-3}	7.9×10^{-3}	1.3×10^{-2}
5.0×10^{-5}	6.9 ± 1.4	15.6 ± 1.8	12.4 ± 1.0	1.3×10^{-5}	3.0×10^{-5}	4.4×10^{-5}
5.0×10^{-4}	37.7 ± 1.5	33.4 ± 1.9	22.6 ± 1.5	2.9×10^{-4}	2.2×10^{-4}	2.0×10^{-4}
5.0×10^{-3}	64.4 ± 2.0	57.5 ± 2.0	44.0 ± 1.3	4.2×10^{-3}	3.1×10^{-3}	4.7×10^{-3}

ตาราง 11 ผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทที่วัดได้จากสารละลายไนเตรทมาตรฐานชุดที่ 1 ด้วย
เทคนิคแบบอินเจกชันอนาไลซิส

ความเข้มข้นของ สารละลายไนเตรท มาตรฐาน (โมลาร์)	ศักย์ไฟฟ้า ที่เพิ่มขึ้น (mV)	ค่าที่คำนวณ ได้จากค่าเฉลี่ย ของศักย์ไฟฟ้า (โมลาร์)	ค่าเบี่ยงเบน ในเชิงบวก (โมลาร์)	ค่าเบี่ยงเบน ในเชิงลบ (โมลาร์)	ความแตกต่างระหว่าง ค่าที่ได้จากเทคนิค BIA กับค่าความเข้มข้นของ ไนเตรท (%)
1.0×10^{-5}	6.5 ± 1.2	1.2×10^{-5}	1.4×10^{-5}	1.1×10^{-5}	20
1.0×10^{-4}	25.6 ± 1.5	8.5×10^{-5}	9.8×10^{-5}	7.3×10^{-5}	-15
1.0×10^{-3}	46.1 ± 2.0	6.7×10^{-4}	8.2×10^{-4}	5.5×10^{-4}	-33
1.0×10^{-2}	72.8 ± 2.2	9.8×10^{-3}	1.2×10^{-2}	7.9×10^{-3}	-20
5.0×10^{-5}	6.9 ± 1.4	1.3×10^{-5}	1.5×10^{-5}	1.1×10^{-5}	-74
5.0×10^{-4}	37.7 ± 1.5	2.9×10^{-4}	3.3×10^{-4}	2.5×10^{-4}	-42
5.0×10^{-3}	64.4 ± 2.0	4.2×10^{-3}	5.2×10^{-3}	3.5×10^{-3}	-16



ภาพประกอบ 21 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทในสารละลายมาตรฐานชุดที่ 1 ระหว่างเทคนิคแบคทีเรียอินเจกชันอนาไลซิสกับค่าความเข้มข้นของไนเตรท

3.5 ศึกษาเปรียบเทียบระบบแบบทรีอินเจกชันอนาไลซิสเมื่อมีและไม่มีปลอก สวมอิเล็กทรอนิกส์

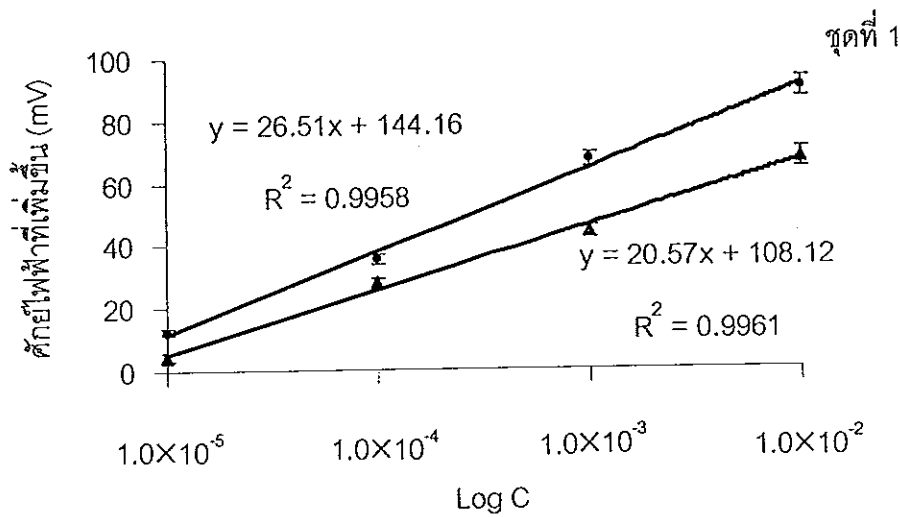
3.5.1 ผลของปลอกอิเล็กทรอนิกส์

การศึกษากการใช้ปลอกอิเล็กทรอนิกส์เพื่อปรับปรุงสัญญาณการตอบสนองให้ดีขึ้น (2.8.1) พบว่า การสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์ทำให้ได้สัญญาณการตอบสนองสูงกว่าแบบไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์ (ตาราง 12 ภาพประกอบ 22) ทั้งนี้่าจะเนื่องจากการสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์จะป้องกันไม่ใ้สารตัวอย่างแพร่กระจายไปยังสารละลายภายในเซลล์เร็วเกินไป ทำให้การแลกเปลี่ยนไอออนที่เกิดขึ้นบริเวณผิวหน้าอิเล็กทรอนิกส์เกิดได้มากขึ้น มีผลให้ค่าการตอบสนองของสัญญาณสูงขึ้นและความไวของระบบแบบทรีอินเจกชันอนาไลซิสแบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์มีค่าสูงกว่าแบบไม่สวมปลอกเฉลี่ยทั้ง 3 ชุด โดยมีค่าสูงกว่าประมาณ 20% แต่ก็ยังต่ำกว่าค่าตามทฤษฎีของเนินสต์โดยความไวของระบบนี้จะต่ำกว่าประมาณ 56 %

สำหรับเวลาต่อสัญญาณแบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์จะใช้เวลาต่อสัญญาณที่ความเข้มข้นต่างๆมากกว่าแบบไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์ประมาณ 20-60 % (ตาราง 13 ภาพประกอบ 23) ถึงแม้ว่าจะใช้เวลาต่อสัญญาณสูงกว่าแบบไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์แต่เนื่องจากให้ค่าการตอบสนองสูงกว่า ดังนั้นระบบที่สวมปลอกนี้่าจะให้ผลการทดลองที่ดีขึ้น

ตาราง 12 ผลของปลอกอิเล็กทรอนิกส์ที่มีต่อสัญญาณการตอบสนอง

ความเข้มข้นของ สารละลายโพแทสเซียม ไนเตรท (โมลาร์)	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)					
	แบบไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์			แบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์		
	ชุดที่			ชุดที่		
	1	2	3	1	2	3
1.0×10^{-5}	4.7 ± 1.3	6.8 ± 0.6	8.6 ± 1.5	12.4 ± 1.0	19.2 ± 1.3	15.5 ± 1.2
1.0×10^{-4}	27.7 ± 1.7	25.0 ± 1.0	24.5 ± 1.8	35.6 ± 1.6	49.2 ± 1.9	37.2 ± 1.4
1.0×10^{-3}	44.4 ± 2.0	39.2 ± 2.2	45.7 ± 2.5	67.3 ± 2.1	67.1 ± 2.4	59.5 ± 2.2
1.0×10^{-2}	67.7 ± 3.2	75.5 ± 4.8	66.1 ± 3.6	90.2 ± 3.4	96.9 ± 3.2	92.8 ± 3.4
ความไวของระบบ (มิลลิโวลต์/10เท่าความเข้มข้น)	20.57	22.03	19.37	26.51	25.01	25.42
สัมประสิทธิ์การถดถอยเชิง เส้นกำลังสอง	0.9961	0.9541	0.9963	0.9958	0.9911	0.9881

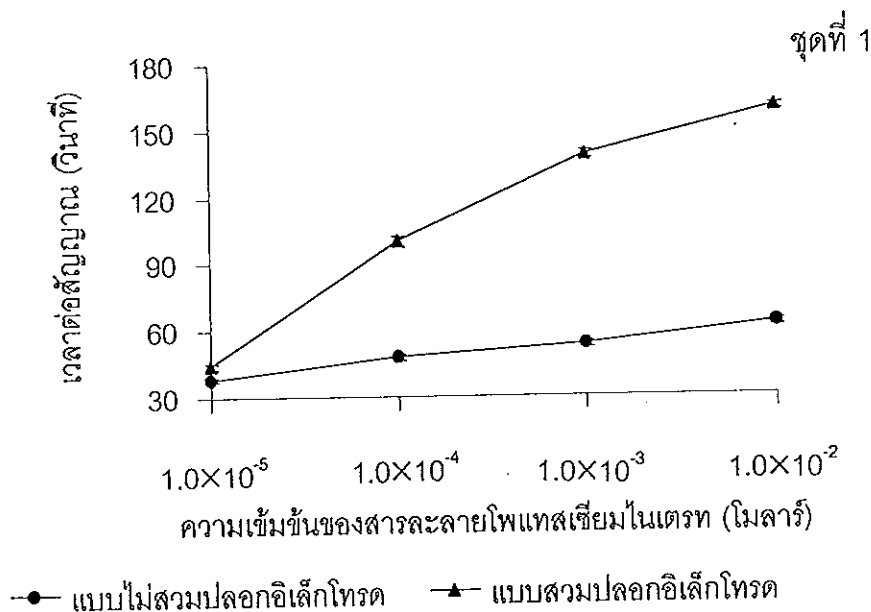


- ▲ แบบไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์ • แบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์

ภาพประกอบ 22 เปรียบเทียบสัญญาณการตอบสนองกับความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท เมื่อมีและไม่มีปลอกอิเล็กทรอนิกส์ (ชุดที่ 1 จากตาราง 12 ชุดอื่นให้ผลในลักษณะเดียวกัน)

ตาราง 13 ผลของปลอกอิเล็กทรอนิกส์ที่มีต่อเวลาต่อสัญญาณ

ความเข้มข้นของ สารละลายโพแทสเซียม ไนเตรท (โมลาร์)	เวลาต่อสัญญาณ (วินาที)					
	แบบไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์			แบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์		
	ชุดที่			ชุดที่		
	1	2	3	1	2	3
1.0×10^{-5}	38.0 ± 1.0	39.4 ± 0.9	40.0 ± 1.3	44.5 ± 1.5	50.2 ± 1.3	58.5 ± 1.0
1.0×10^{-4}	48.0 ± 1.2	45.5 ± 1.6	46.0 ± 1.8	100.0 ± 2.0	103.4 ± 1.8	98.0 ± 2.1
1.0×10^{-3}	53.4 ± 1.2	55.6 ± 1.6	54.0 ± 1.5	139.0 ± 2.0	141.0 ± 1.9	138.5 ± 1.8
1.0×10^{-2}	62.5 ± 1.4	64.0 ± 1.8	64.0 ± 2.0	159.6 ± 1.4	162.0 ± 1.6	160.0 ± 2.0



ภาพประกอบ 23 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาต่อสัญญาณของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทที่ความเข้มข้นต่างๆเมื่อมีและไม่มีปลอกอิเล็กทรอนิกส์ (ชุดที่ 1 จากตาราง 13 ชุดอื่นให้ผลในลักษณะเดียวกัน)

3.6 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปัจจัยพื้นฐานของระบบแบบทซ์อินเจกชันอนาไลซิส เมื่อสวมปลอกอิเล็กโทรด

การศึกษาเปรียบเทียบปัจจัยต่างๆ ได้แก่ อัตราการคนสารละลาย เวลาต่อสัญญาณ อัตราเร็วในการฉีดสารละลาย ระยะห่างระหว่างปลายปีเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรด และปริมาตรของสารละลายตัวอย่างแสดงในตาราง 14, 15, 16, 17, 18 และภาพประกอบ 24, 25, 26, 27, 28 ตามลำดับ ให้ผลเหมือนกันคือสวมปลอกอิเล็กโทรดสัญญาณการตอบสนองจะสูงกว่าไม่สวมปลอกอิเล็กโทรด แต่เวลาวิเคราะห์ต่อสัญญาณแบบสวมปลอกอิเล็กโทรดจะสูงกว่าแบบไม่สวมปลอกอิเล็กโทรด โดยค่าที่เหมาะสมที่สุดของแต่ละปัจจัยพิจารณาจากค่าที่ให้สัญญาณการตอบสนองสูงสุด ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ต่ำสุดและใช้เวลาวิเคราะห์น้อยที่สุด

- อัตราการคนสารละลาย

จากการศึกษาเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณการตอบสนองที่อัตราเร็วในการคนสารละลาย 100, 300, 400 และ 500 รอบต่อนาที ระหว่างเมื่อสวมและไม่สวมปลอกอิเล็กโทรด (2.9.1) พบว่า เมื่อสวมปลอกอิเล็กโทรดจะให้สัญญาณการตอบสนองที่สูงกว่าเมื่อไม่สวมปลอกอิเล็กโทรด แต่ขนาดของสัญญาณการตอบสนองเมื่อสวมปลอกอิเล็กโทรดจะสูงที่สุดที่อัตราเร็ว 100 รอบต่อนาที ในขณะที่ไม่สวมปลอกอิเล็กโทรดสัญญาณการตอบสนองสูงสุดที่อัตราเร็ว 300 รอบต่อนาที (ตาราง 14 ภาพประกอบ 24) อาจเนื่องมาจากที่อัตราเร็ว 100 รอบต่อนาทีเมื่อไม่มีปลอกอิเล็กโทรดสารตัวอย่างที่อยู่ผิวอิเล็กโทรดเคลื่อนที่ออกจากผิวได้ช้า ไอออนในสารตัวอย่างที่จะเข้าไปแทนที่อาจจะแพร่ไปยังส่วนอื่นๆ ในเซลล์ก่อนที่จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับอิเล็กโทรด ส่วนที่มีปลอกอิเล็กโทรดจะมีสารละลายอยู่ปริมาตรหนึ่งที่ค้ำที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนขึ้น ถ้าอัตราเร็วในการคนสารละลายนี้ก็จะเคลื่อนที่ออกจากผิวได้ช้า ด้วยเหตุนี้จึงทำให้สัญญาณการตอบสนองดี ส่วนเวลาต่อสัญญาณจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราเร็วในการคนสารละลายลดลง โดยเวลาต่อสัญญาณแบบสวมปลอกอิเล็กโทรดอยู่ในช่วง 85-120 วินาทีสูงกว่าแบบไม่สวมปลอกอิเล็กโทรดประมาณ 2 เท่า (35-55 วินาที) (ตาราง 15 ภาพประกอบ 25) แต่เมื่อพิจารณาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เฉลี่ยของ 3 ชุดการทดลอง ทั้งเมื่อสวมและไม่สวมปลอกอิเล็กโทรด ที่อัตราการคน 100, 300, 400 และ 500 รอบต่อนาที จะมีค่าใกล้เคียงกันคือ 6% 4% 7% 8% และ 7% 4% 6% 9% ตามลำดับ

ในการเลือกอัตราเร็วที่เหมาะสมควรจะพิจารณาอัตราเร็วที่ให้ค่าการตอบสนองสูง ประกอบกับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ต่ำซึ่งแสดงว่าผลการทดลองนั้นมีความเที่ยงสูง ดังนั้นระหว่างอัตราเร็วในการคนสารละลาย 100 และ 300 รอบต่อนาที จึงเลือกที่จะใช้อัตราเร็ว 300

รอบต่อนาที ซึ่งค่าการตอบสนองสัญญาณต่ำกว่าอัตราเร็ว 100 รอบต่อนาทีเพียง 7% แต่ให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์น้อยกว่า

- อัตราเร็วในการฉีดสารละลาย

จากการศึกษาเปรียบเทียบสัญญาณการตอบสนองกับผลของอัตราเร็วที่ใช้ในการฉีดสารละลายตัวอย่างระหว่างสวมปลอกและไม่สวมปลอกอิเล็กโทรด (2.9.2) โดยทำการทดลองที่ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไนเตรท 1.0×10^{-4} โมลาร์ พบว่า ระบบแบบซีอินเจกชันอนาลิซิสทั้งแบบสวมและไม่สวมปลอกอิเล็กโทรด จะให้สัญญาณการตอบสนองสูงสุดที่อัตราเร็ว 4 (ตาราง 16 ภาพประกอบ 26) แต่แบบสวมปลอกอิเล็กโทรดจะให้ค่าการตอบสนองเฉลี่ยของ 3 ชุดที่อัตราเร็ว 4 สูงกว่าแบบไม่สวมปลอกอิเล็กโทรด 15% และเมื่อพิจารณาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เฉลี่ย 3 ชุด ทั้งแบบสวมและไม่สวมปลอกอิเล็กโทรดของอัตราเร็ว 1 3 4 5 และ 7 จะมีค่าใกล้เคียงกัน คือ 7% 7% 4% 6% 7% และ 8% 6% 5% 7% 7% ตามลำดับ ดังนั้นจึงควรใช้อัตราเร็วในการฉีดสารละลาย 4 ในการทดลองต่อไป

- ระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรด

เมื่อได้ศึกษาเปรียบเทียบสัญญาณการตอบสนองกับระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรดระหว่างสวมและไม่สวมปลอกอิเล็กโทรด (2.9.3) พบว่าทั้งแบบสวมปลอกและไม่สวมปลอกอิเล็กโทรด จะให้ผลการทดลองในทำนองเดียวกัน กล่าวคือที่ระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรดเป็น 2.0 และ 3.0 มิลลิเมตร จะให้ค่าการตอบสนองสูงกว่าที่ระยะอื่นๆ (ตาราง 17 ภาพประกอบ 27) โดยที่แบบสวมปลอกอิเล็กโทรดจะให้ค่าการตอบสนองสูงกว่าแบบไม่สวมปลอกอิเล็กโทรดที่ระยะ 2.0 และ 3.0 มิลลิเมตร 20% และ 19% ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เฉลี่ย 3 ชุด ทั้งแบบสวมและไม่สวมปลอกอิเล็กโทรด ที่ระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรด 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 และ 5.0 มิลลิเมตร จะมีค่าเท่ากับ 4%, 2%, 3%, 3%, 3% และ 5%, 2%, 3%, 3%, 4% ตามลำดับ ดังนั้นระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรดที่ 2.0 มิลลิเมตรน่าจะเป็นเป็นระยะที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากให้สัญญาณการตอบสนองสูงและให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์น้อย

- ปริมาตรของสารละลายตัวอย่าง

จากการศึกษาเปรียบเทียบสัญญาณการตอบสนองกับปริมาตรของสารละลายตัวอย่าง แบบสวมและไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์ (2.9.4) พบว่า การเปลี่ยนแปลงสัญญาณการตอบสนองทั้ง 2 แบบ จะให้ผลการทดลองในลักษณะเดียวกันคือ ที่ปริมาตรสารละลายตัวอย่างน้อย สัญญาณการตอบสนองจะเพิ่มสูงขึ้น จนกระทั่งถึงที่ปริมาตร 20 ไมโครลิตร (ตาราง 18 ภาพประกอบ 28) หลังจากนั้นแม้ว่าเพิ่มปริมาตรของสารตัวอย่างมากขึ้นเพียงใดก็ตาม สัญญาณการตอบสนองที่จะได้จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย หรือมีค่าเกือบคงที่ แต่สัญญาณการตอบสนองแบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์จะให้ค่าการตอบสนองสูงกว่าประมาณ 16 %

จากผลการทดลองนี้จึงสามารถสรุปได้ว่า ปริมาตรที่เหมาะสมที่สุดของระบบแบบพีอินเจกชันอนาไลซิสแบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์ คือ 20 ไมโครลิตร เนื่องจากให้สัญญาณการตอบสนองมากที่สุด

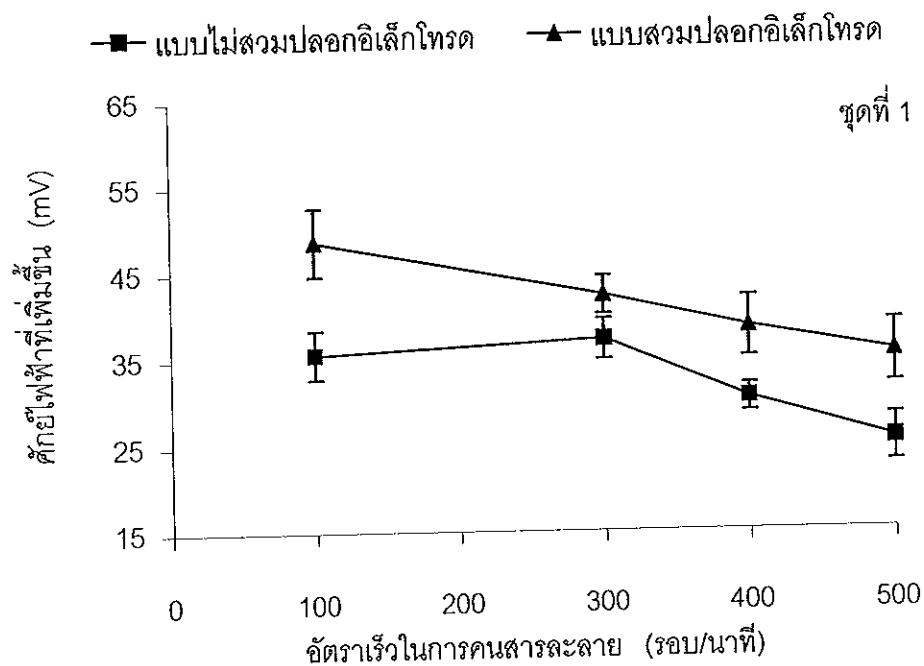
จากการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมของปัจจัยพื้นฐานของระบบแบบพีอินเจกชันอนาไลซิสแบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์ พบว่าแบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์จะให้ค่าการตอบสนองสูงกว่าแบบไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์ในทุกๆ ปัจจัยพื้นฐานของระบบนี้ แต่สภาวะที่เหมาะสมของปัจจัยพื้นฐานทั้งแบบสวมและไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์ จะอยู่ที่ค่าเดียวกัน ซึ่งสรุปได้ดังนี้

- อัตราเร็วในการคนสารละลาย	300	รอบต่อนาที
- อัตราเร็วในการฉีดสารละลาย	4	
- ระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กทรอนิกส์	2	มิลลิเมตร
- ปริมาตรของสารละลายตัวอย่าง	20	ไมโครลิตร

ที่สภาวะดังกล่าวแบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์ใช้เวลาต่อสัญญาณ 50 - 160 วินาที (ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น) สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ 20 - 70 ครั้งต่อหนึ่งชั่วโมง

ตาราง 14 ขนาดของสัญญาณการตอบสนองที่ใช้อัตราคนสารละลายต่างๆกันเมื่อมีและไม่มีปลอกสวมอิเล็กทรอนิกส์

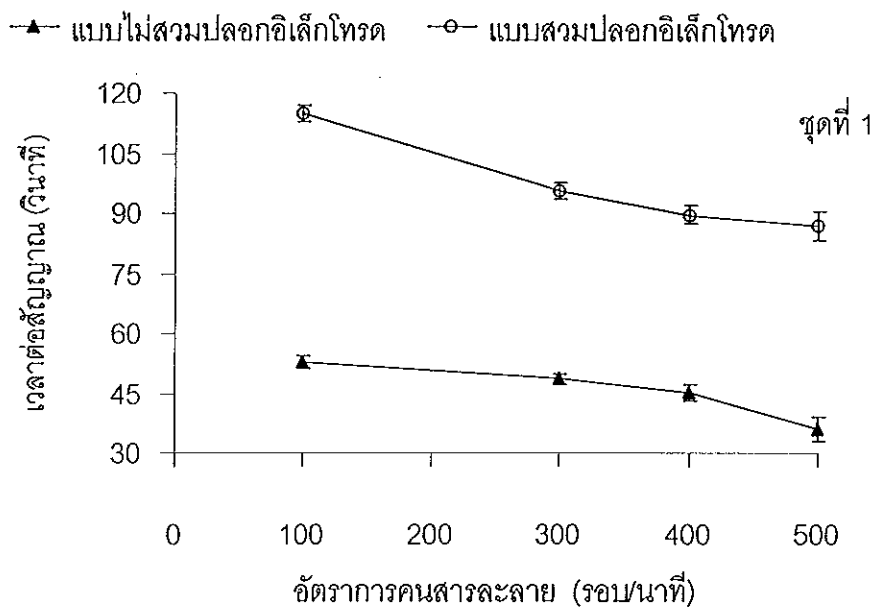
อัตราเร็วในการคน สารละลาย (รอบ/นาที)	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)					
	แบบไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์			แบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์		
	ชุดที่			ชุดที่		
	1	2	3	1	2	3
100	35.6 ± 2.8	44.6 ± 2.9	48.4 ± 3.0	48.6 ± 3.9	58.4 ± 3.0	61.3 ± 2.6
300	37.2 ± 2.3	47.4 ± 1.5	52.3 ± 1.8	42.3 ± 2.2	54.8 ± 1.8	59.6 ± 1.6
400	30.3 ± 1.6	44.2 ± 3.7	49.8 ± 2.7	38.5 ± 3.5	45.7 ± 3.1	55.6 ± 3.3
500	25.5 ± 2.7	36.6 ± 3.1	47.5 ± 3.8	35.3 ± 3.6	45.4 ± 3.8	52.8 ± 3.7



ภาพประกอบ 24 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของสัญญาณการตอบสนองกับอัตราเร็วในการคนสารละลาย เมื่อสวมและไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์ (ชุดที่ 1 จากตาราง 14 ชุดอื่นๆให้ผลในลักษณะเดียวกัน)

ตาราง 15 เวลาต่อสัญญาณกับอัตราเร็วในการคนสารละลายต่างๆกัน เมื่อมีและไม่มี
 ป्लอกสวมอิเล็กโทรด

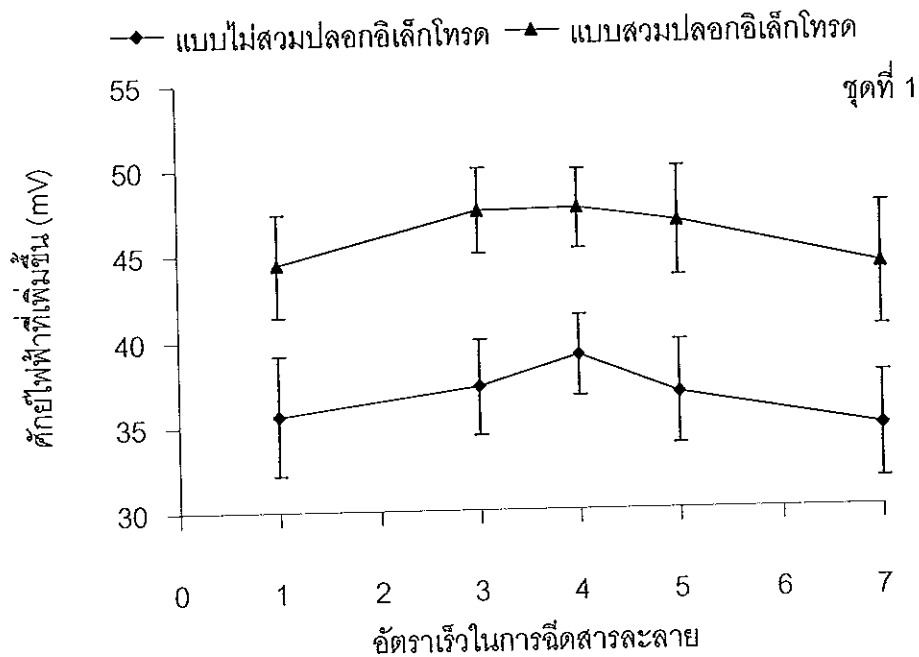
อัตราเร็วในการคน สารละลาย (รอบ/นาที)	เวลาต่อสัญญาณ (วินาที)					
	แบบไม่สวมปลอกอิเล็กโทรด			แบบสวมปลอกอิเล็กโทรด		
	ชุดที่			ชุดที่		
	1	2	3	1	2	3
100	53.0 ± 1.6	52.0 ± 1.8	51.4 ± 1.9	115.0 ± 2.1	118.3 ± 1.8	116.4 ± 2.2
300	48.7 ± 1.2	50.2 ± 1.5	49.2 ± 1.4	95.4 ± 2.0	98.6 ± 1.4	102.5 ± 1.3
400	45.3 ± 2.0	44.6 ± 2.4	47.0 ± 1.9	89.6 ± 2.2	92.8 ± 2.4	94.6 ± 3.0
500	36.0 ± 2.9	34.4 ± 4.0	40.0 ± 2.4	87.0 ± 3.5	85.0 ± 4.2	88.2 ± 4.0



ภาพประกอบ 25 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาต่อสัญญาณกับอัตราเร็วในการคนสารละลายเมื่อมี
 และไม่มีปลอกอิเล็กโทรด (ชุดที่ 1 จากตาราง 15 ชุดอื่นให้ผลในลักษณะ
 เดียวกัน)

ตาราง 16 ขนาดของสัญญาณการตอบสนองที่ใช้อัตราเร็วในการฉีดสารละลายต่างๆกัน
เมื่อสวมและไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์

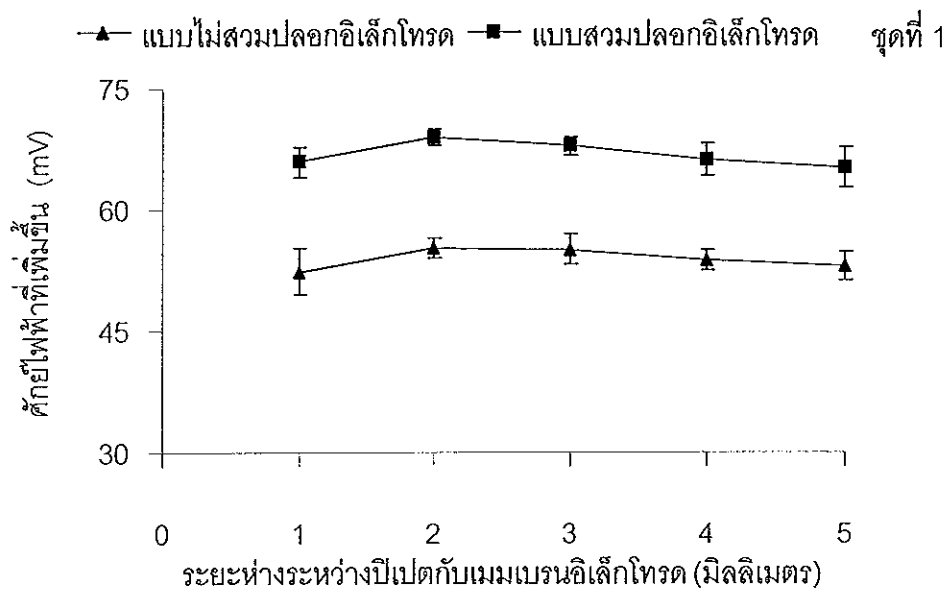
อัตราเร็วในการ ฉีดสารละลาย	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)					
	แบบไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์			แบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์		
	จุดที่			จุดที่		
	1	2	3	1	2	3
1	35.6 ± 3.5	40.0 ± 3.2	38.1 ± 2.1	44.4 ± 3.0	46.4 ± 2.8	43.4 ± 3.7
3	37.2 ± 2.8	41.1 ± 3.2	38.9 ± 1.3	47.5 ± 2.5	48.5 ± 2.5	41.2 ± 4.4
4	39.0 ± 2.4	43.0 ± 2.5	40.8 ± 1.5	47.6 ± 2.3	49.4 ± 1.7	46.6 ± 1.6
5	36.8 ± 3.0	41.1 ± 3.2	39.3 ± 2.0	46.8 ± 3.2	46.8 ± 2.6	44.6 ± 2.8
7	34.7 ± 3.1	40.0 ± 3.2	37.4 ± 1.9	44.2 ± 3.6	44.2 ± 2.6	41.3 ± 2.8



ภาพประกอบ 26 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของสัญญาณการตอบสนองกับอัตราเร็วในการฉีด
สารละลาย เมื่อสวมปลอกและไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์ (จุดที่ 1 จากตาราง 16
จุดอื่นให้ผลในลักษณะเดียวกัน)

ตาราง 17 ขนาดของสัญญาณการตอบสนองกับระยะห่างระหว่างปลายปีเปิดกับเมมเบรน
อิเล็กโทรด เมื่อสวมปลอกและไม่สวมปลอกอิเล็กโทรด

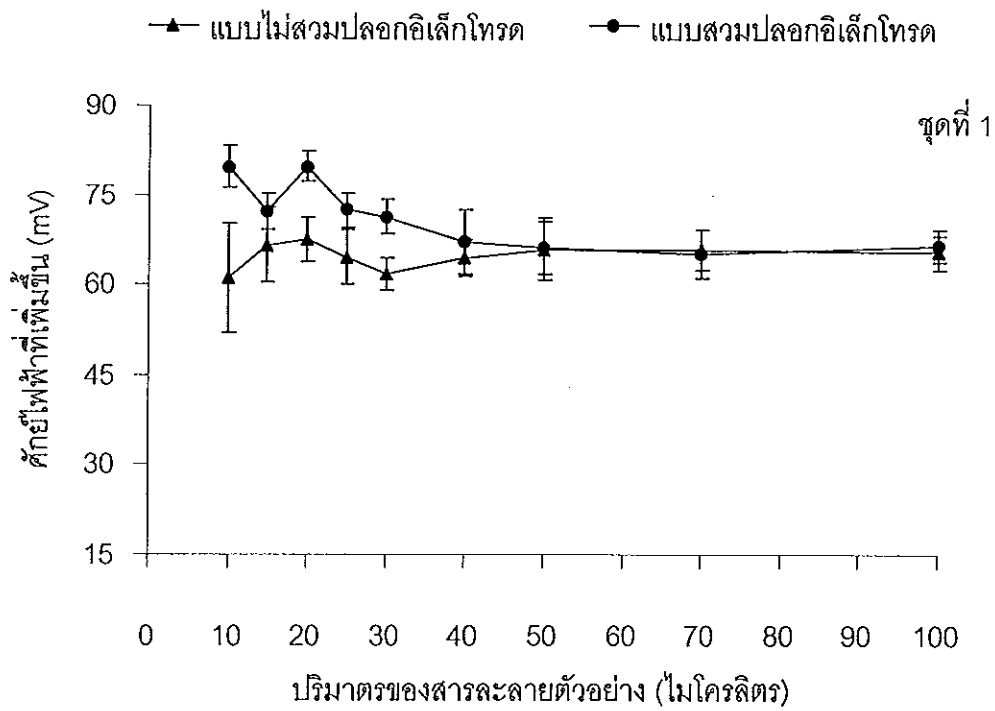
ระยะห่างระหว่าง ปลายปีเปิดกับ เมมเบรนอิเล็กโทรด (มิลลิเมตร)	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)					
	แบบไม่สวมปลอกอิเล็กโทรด			แบบสวมปลอกอิเล็กโทรด		
	ชุดที่			ชุดที่		
	1	2	3	1	2	3
1	52.3±2.9	56.5±1.8	44.2±2.7	65.9±1.8	63.2±3.3	64.8±1.6
2	55.3±1.2	58.5±1.9	51.0±1.2	69.0±1.0	71.0±1.2	65.3±1.2
3	55.1±1.9	59.2±1.7	50.5±1.1	67.9±1.2	70.1±1.1	65.1±1.9
4	53.8±2.2	57.5±2.3	49.5±1.6	66.3±2.0	69.0±1.8	64.4±2.0
5	53.0±1.7	56.8±2.9	49.0±1.8	65.2±2.5	67.8±2.0	63.8±1.7



ภาพประกอบ 27 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของสัญญาณการตอบสนองกับระยะห่าง
ระหว่างปลายปีเปิดกับเมมเบรนอิเล็กโทรดเมื่อสวมและไม่สวมปลอก
อิเล็กโทรด (ชุดที่ 1 จากตาราง 17 ชุดอื่นๆให้ผลในลักษณะเดียวกัน)

ตาราง 18 ขนาดของของสัญญาณการตอบสนองกับผลของปริมาณสารละลายตัวอย่าง
เมื่อสวมและไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์

ปริมาณของ สารละลาย ตัวอย่าง (ไมโครลิตร)	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)					
	แบบไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์			แบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์		
	ชุดที่			ชุดที่		
	1	2	3	1	2	3
10	61.1± 3.5	53.2±2.7	55.2±3.0	79.7± 6.2	65.2± 5.5	68.2± 2.5
15	66.5±3.1	56.0±2.0	56.8±2.5	72.1± 2.5	65.6± 3.0	70.0± 2.3
20	67.5± 2.4	57.6±1.8	57.6± 2.0	79.7± 1.6	68.0± 2.5	72.0± 1.9
25	64.6± 2.9	52.4±1.9	57.2± 2.8	72.4± 2.6	65.8± 2.7	70.4± 2.2
30	61.8± 2.9	51.6± 2.3	55.6± 2.5	71.3± 2.5	65.2± 2.4	69.6± 2.2
40	64.5± 5.5	48.0± 2.4	54.0± 3.0	67.1± 3.1	64.5± 2.6	69.2± 2.3
50	65.8± 4.4	51.6± 3.0	53.6± 3.5	66.2± 5.2	63.9± 2.5	68.5± 2.5
70	65.8±3.9	47.6± 3.2	52.8± 4.0	65.1± 3.5	63.4± 2.3	67.2±2.6
100	65.4±2.7	46.8± 3.4	51.6± 5.5	66.6± 2.9	63.3± 2.5	64.4± 2.4



ภาพประกอบ 28 ขนาดของสัญญาณการตอบสนองกับปริมาณของสารละลายตัวอย่าง เมื่อสวมและไม่สวมปลอกอิเล็กโทรด (ชุดที่ 1 จากตาราง 18 ชุดอื่นให้ผลในลักษณะเดียวกัน)

3.7 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ไนเตรทแบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์โทรด

3.7.1 ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด

ในการศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด เพื่อให้ในการวิเคราะห์ไนเตรทด้วยเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสแบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์โทรด (2.10.1) พบว่า ความเข้มข้นของไนเตรทที่ให้สัดส่วนระหว่างสัญญาณการตอบสนองต่อสัญญาณการรบกวนเท่ากับ 2 คือที่ความเข้มข้น 1.0×10^{-5} ไมลาร์ ซึ่งมีค่าเท่ากับขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดเทคนิคนี้แบบไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์โทรด นั่นคือขีดจำกัดต่ำสุดของระบบการทดลองคือที่ไนเตรท 1.0×10^{-5} ไมลาร์

3.7.2 ช่วงความเข้มข้นที่ให้ค่าการตอบสนองเชิงเส้น

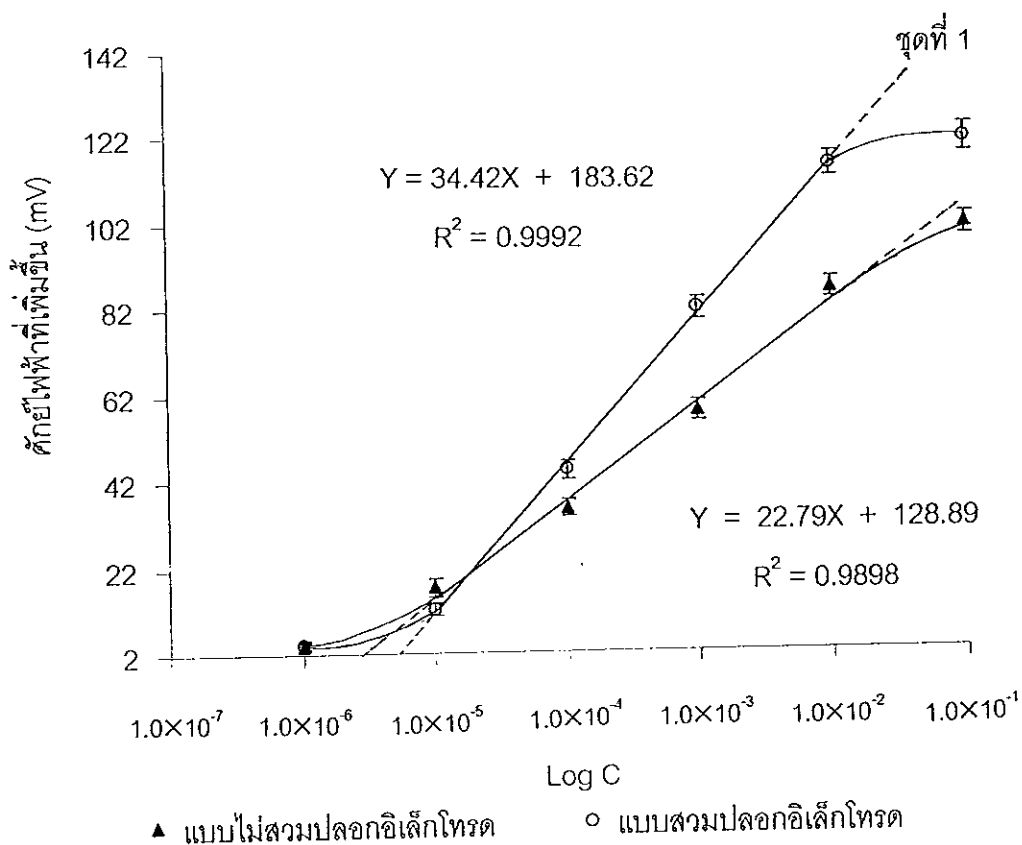
ในการศึกษาหาช่วงการตอบสนองเชิงเส้นเมื่อทำการทดลองเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสแบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์โทรด (2.10.2) ทำการทดลองทั้งหมด 3 ชุดพบว่า ช่วงการตอบสนองเชิงเส้นคือ ความเข้มข้นของสารละลายไนเตรท $1.0 \times 10^{-2} - 1.0 \times 10^{-5}$ ไมลาร์ (ตาราง 19 ภาพประกอบ 29) ซึ่งสอดคล้องกับแบบไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์โทรด แต่สัญญาณการตอบสนองของแบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์โทรดจะสูงกว่าและสัญญาณการตอบสนองจะเริ่มคงที่คือไม่เปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นที่ 1.0×10^{-1} ไมลาร์ ทั้งนี้ น่าจะเนื่องมาจากสัญญาณการตอบสนองขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน ในช่วงที่ความเข้มข้นของไนเตรทน้อย การเพิ่มความเข้มข้นของไนเตรทไอออนจะทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนเพิ่มขึ้น แต่จะเพิ่มขึ้นในอัตราที่ช้าลงในช่วงความเข้มข้นของไนเตรทไอออนสูงขึ้น และในที่สุดเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนไม่สามารถเพิ่มขึ้นอีกถึงแม้จะเพิ่มความเข้มข้นของไอออนไนเตรท ส่วนที่ความเข้มข้น 1.0×10^{-6} ไมลาร์ วัดค่าการตอบสนองได้น้อยมากและในบางครั้งวัดไม่ได้เลย เนื่องจากปริมาณไนเตรทไอออนมีน้อยอีกทั้งปริมาตรที่ใช้ในการทดลองก็มีเพียง 20 ไมโครลิตร ประกอบกับเมมเบรนอิเล็กทรอนิกส์โทรดเสื่อมสภาพลง (พิจารณาจากค่าความไววิเคราะห์ที่ลดลง) ซึ่งเป็นอีกเหตุผลหนึ่งซึ่งทำให้วัดการตอบสนองที่ความเข้มข้นต่ำมากไม่ได้

ตาราง 19 ภาพประกอบ 29 แสดงผลการเปรียบเทียบความไววิเคราะห์เมื่อสวมและไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์โทรด จะเห็นว่าความไววิเคราะห์ของระบบแบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์โทรดมีค่าสูงกว่าแบบไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์โทรดเฉลี่ยทั้ง 3 ชุด โดยมีความสูงกว่าประมาณ 18 %

ตาราง 19 สัญญาณการตอบสนองที่ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรตต่างๆกัน
เมื่อสวมและไม่สวมปลอกอิเล็กโทรด

ความเข้มข้นของ สารละลายโพแทสเซียม ไนเตรต (โมลาร์)	ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น (mV)					
	แบบไม่สวมปลอกอิเล็กโทรด			แบบสวมปลอกอิเล็กโทรด		
				ชุดที่		
	1	2	3	1	2	3
1.0×10^{-6}	3.8 ± 1.0	6.4 ± 1.1	วัดไม่ได้	4.5 ± 1.0	14.4 ± 1.3	5.9 ± 1.7
1.0×10^{-5}	17.4 ± 2.2	25.6 ± 1.4	3.6 ± 1.2	12.3 ± 1.5	27.2 ± 1.9	12.4 ± 2.1
1.0×10^{-4}	35.5 ± 1.8	44.4 ± 2.5	17.9 ± 2.6	44.2 ± 2.1	66.0 ± 2.3	36.5 ± 1.9
1.0×10^{-3}	57.6 ± 2.4	64.0 ± 2.2	31.8 ± 2.3	81.5 ± 2.7	92.5 ± 3.0	55.4 ± 2.5
1.0×10^{-2}	86.0 ± 2.3	85.6 ± 1.9	50.9 ± 2.1	114.6 ± 2.7	127.2 ± 2.9	83.4 ± 2.5
1.0×10^{-1}	100.5 ± 2.6	92.5 ± 2.7	79.2 ± 2.8	120.4 ± 3.2	134.2 ± 3.1	120.0 ± 2.9
ความไวของระบบ (มิลลิโวลต์/10เท่าความเข้มข้น)	22.79	19.96	15.58	34.42	32.65	23.19
สัมประสิทธิ์การถดถอย เชิงเส้นกำลังสอง	0.9898	0.9990	0.9940	0.9992	0.9953	0.9948

จากตาราง 19 ความไวของระบบที่แสดงเป็นความไวของระบบในช่วงที่ให้ค่าการตอบสนองเชิงเส้นคือ ที่ 1.0×10^{-5} - 1.0×10^{-2} โมลาร์



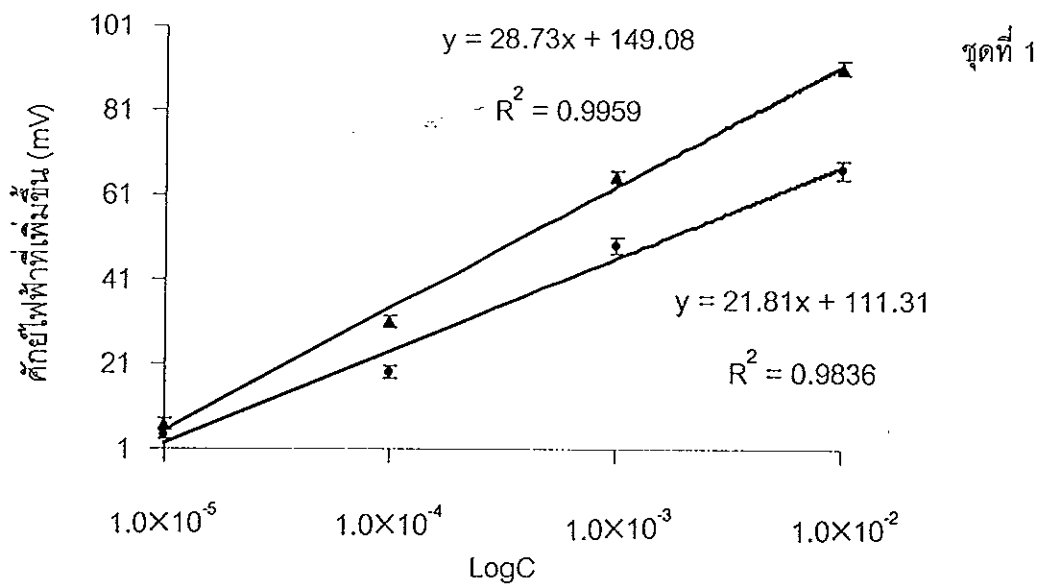
ภาพประกอบ 29 ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทที่ความเข้มข้นต่างๆ (ชุดที่ 1 ตาราง 19 ชุดอื่นให้ผลในลักษณะเดียวกัน)

3.8 การวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทในสารละลายมาตรฐานเมื่อสวมปลอกอิเล็กโทรด

ใช้ระบบแบบพีอินเจกชันนาไลซิสทั้งแบบสวมและไม่สวมปลอกอิเล็กโทรดวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทจากสารละลายที่เตรียมขึ้นมา (2.11) โดยนำผลการวัดที่ได้มาคำนวณเป็นความเข้มข้นของไนเตรท จากกราฟมาตรฐาน (ตาราง 20 ภาพประกอบ 30) ได้ผลดังแสดงในตาราง 21, 22, 23 และ 24 เมื่อเปรียบเทียบค่าที่คำนวณได้จากผลการทดลองกับค่าความเข้มข้นของไนเตรทดังภาพประกอบ 31 และ 32 จะเห็นว่าค่าที่ได้จากแบบไม่สวมปลอกจะน้อยกว่าค่าจริงประมาณ 33 เปอร์เซ็นต์ แต่ค่าที่ได้จากแบบสวมปลอกจะน้อยกว่าถึง 55 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งขัดแย้งกับความเป็นจริง เนื่องจากแบบสวมปลอกอิเล็กโทรดค่าความไววิเคราะห์ของระบบสูงกว่าแบบไม่สวมปลอกอิเล็กโทรดแต่ผลการวิเคราะห์กลับต่ำกว่า จากการพิจารณาพบว่าสาเหตุหนึ่งน่าจะเนื่องจากการทดลองของแบบสวมปลอกอิเล็กโทรดทำหลังจากแบบไม่สวมปลอกซึ่งในเวลาดังกล่าวส่วนของเมมเบรนอิเล็กโทรดซึ่งเกี่ยวข้องกับการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างของเหลวที่แทรกอยู่ตามรูพรุนของเมมเบรนกับไอออนของสารตัวอย่างมีความสามารถลดลง เพื่อทดสอบสมมติฐานดังกล่าวจึงทำการทดลองหาระยะเวลาที่เหมาะสมในการใช้อิเล็กโทรด เพื่อแก้ปัญหาดังที่ได้กล่าวมา

ตาราง 20 สัญญาณการตอบสนองที่ได้จากสารละลายไนเตรทมาตรฐานแบบสวมและไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์ เพื่อให้เป็นกราฟมาตรฐาน

ความเข้มข้นของ สารละลายไนเตรท มาตรฐาน (โมลาร์)	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)					
	แบบไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์			แบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์		
	ชุดที่			ชุดที่		
	1	2	3	1	2	3
1.0×10^{-5}	4.4 ± 1.2	7.4 ± 1.0	3.8 ± 1.6	6.8 ± 1.3	10.6 ± 1.2	5.7 ± 1.7
1.0×10^{-4}	19.2 ± 1.5	31.4 ± 1.3	18.7 ± 2.0	31 ± 1.5	32 ± 2.0	24.5 ± 1.5
1.0×10^{-3}	49.2 ± 2.0	49.2 ± 1.9	30.8 ± 2.2	65.1 ± 1.4	61.8 ± 2.2	45.7 ± 2.6
1.0×10^{-2}	67.1 ± 2.1	67.8 ± 2.5	50.9 ± 2.4	91.2 ± 1.7	83.4 ± 1.6	66.1 ± 2.0
ความไวของระบบ (มิลลิโวลต์/10 เท่าของความเข้มข้น)	21.81	19.90	15.34	28.73	24.82	20.24
สัมประสิทธิ์การถดถอย เชิงเส้นกำลังสอง	0.9836	0.9951	0.9894	0.9953	0.9955	0.9994



- แบบไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์
- ▲ แบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์

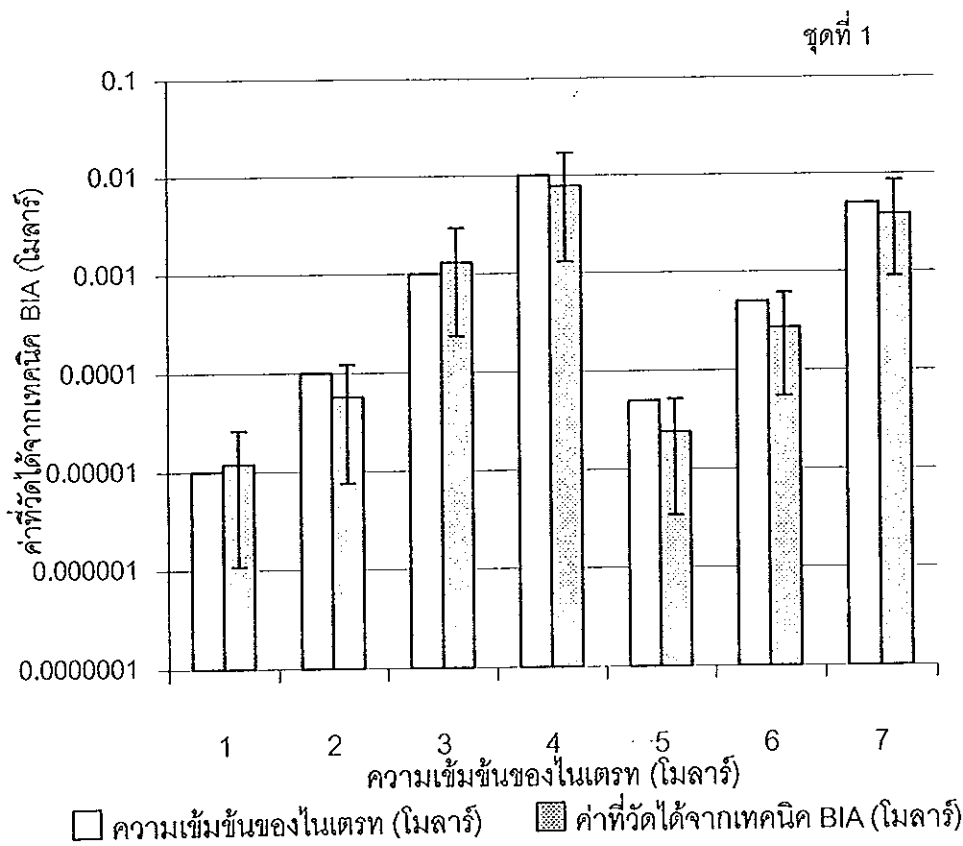
ภาพประกอบ 30 สัญญาณการตอบสนองจากสารละลายไนเตรทมาตรฐานที่ได้จากเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสแบบไม่สวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์เพื่อใช้เป็นกราฟมาตรฐาน เพื่อใช้เป็นกราฟมาตรฐาน (ชุดที่ 1 จากตาราง 20)

ตาราง 21 สัญญาณการตอบสนองและผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทที่วัดได้จากสารละลาย
ไนเตรทมาตรฐานด้วยเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสแบบไม่สวมปลอกอิลีกโทรด

ความเข้มข้นของ สารละลายไนเตรท มาตรฐาน (โมลาร์)	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)			ค่าที่วัดได้จากเทคนิค แบบซีอินเจกชันอนาไลซิส(โมลาร์)		
	จุดที่			จุดที่		
	1	2	3	1	2	3
1.0×10^{-5}	4.3 ± 1.2	7.0 ± 1.5	4.0 ± 1.3	1.2×10^{-5}	7.8×10^{-6}	1.2×10^{-5}
1.0×10^{-4}	18.7 ± 1.3	30.5 ± 1.2	18.5 ± 1.4	5.7×10^{-5}	1.2×10^{-4}	1.0×10^{-4}
1.0×10^{-3}	48.5 ± 2.0	51.4 ± 1.5	28.6 ± 1.7	1.3×10^{-3}	1.3×10^{-3}	4.6×10^{-4}
1.0×10^{-2}	65.3 ± 1.7	65.6 ± 1.3	48.7 ± 2.0	7.8×10^{-3}	6.9×10^{-3}	9.5×10^{-3}
5.0×10^{-5}	10.5 ± 1.4	19.6 ± 1.7	12.4 ± 1.7	2.4×10^{-5}	3.4×10^{-5}	4.1×10^{-5}
5.0×10^{-4}	33.5 ± 2.2	40.0 ± 2.0	22.9 ± 1.6	2.7×10^{-4}	3.6×10^{-4}	2.0×10^{-4}
5.0×10^{-3}	58.4 ± 2.4	56.5 ± 2.1	39.4 ± 1.9	3.8×10^{-3}	2.4×10^{-3}	2.3×10^{-3}

ตาราง 22 ผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทที่วัดได้จากสารละลายไนเตรทมาตรฐานด้วยเทคนิค
แบบซีอินเจกชันอนาไลซิสแบบไม่สวมปลอกอิลีกโทรดจุดที่ 1

ความเข้มข้นของ สารละลายไนเตรท มาตรฐาน (โมลาร์)	ศักย์ไฟฟ้า ที่เพิ่มขึ้น (mV)	ค่าที่คำนวณ ได้จากค่าเฉลี่ย ของศักย์ไฟฟ้า (โมลาร์)	ค่าเบี่ยงเบน ในเชิงบวก (โมลาร์)	ค่าเบี่ยงเบน ในเชิงลบ (โมลาร์)	ความแตกต่างระหว่าง ค่าที่ได้จากเทคนิค BIA กับค่าความเข้มข้นของ ไนเตรท (%)
1.0×10^{-5}	4.3 ± 1.2	1.2×10^{-5}	1.1×10^{-5}	1.4×10^{-5}	20
1.0×10^{-4}	18.7 ± 1.3	5.7×10^{-5}	4.9×10^{-5}	6.5×10^{-5}	-43
1.0×10^{-3}	48.5 ± 2.0	1.3×10^{-3}	1.1×10^{-3}	1.6×10^{-3}	30
1.0×10^{-2}	65.3 ± 1.7	7.8×10^{-3}	6.5×10^{-3}	9.3×10^{-3}	-22
5.0×10^{-5}	10.5 ± 1.4	2.4×10^{-5}	2.1×10^{-5}	2.8×10^{-5}	-52
5.0×10^{-4}	33.5 ± 2.2	2.7×10^{-4}	2.1×10^{-4}	3.4×10^{-4}	-46
5.0×10^{-3}	58.4 ± 2.4	3.8×10^{-3}	2.9×10^{-3}	4.8×10^{-3}	-24



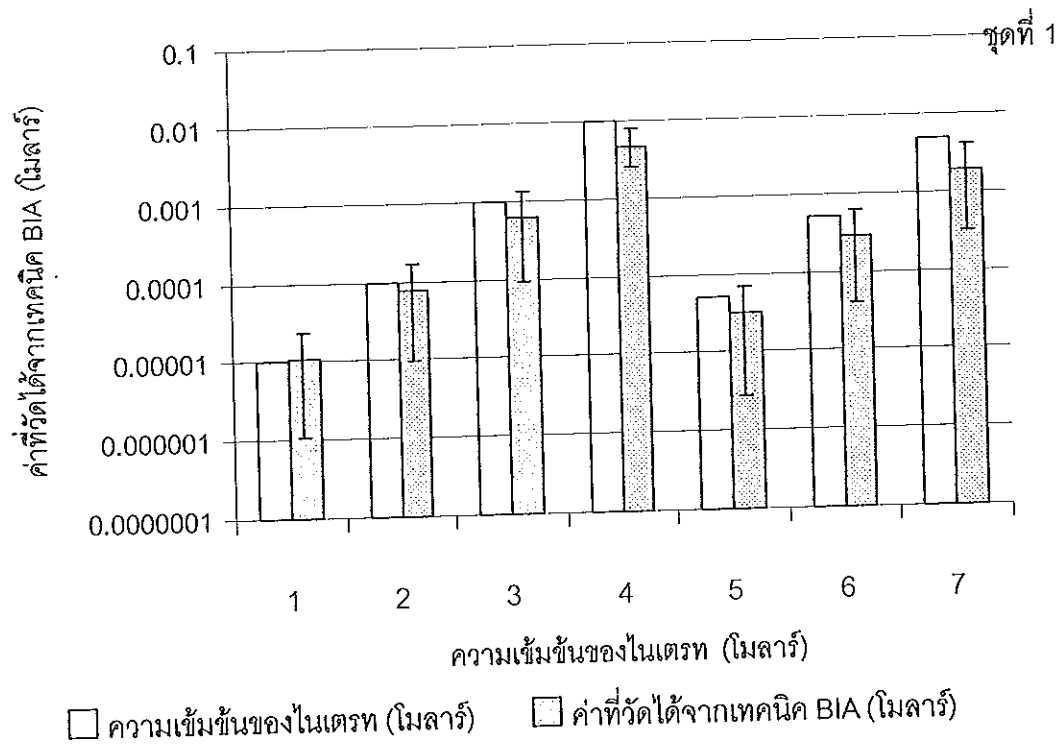
ภาพประกอบ 31 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทในสารละลายมาตรฐานแบบ
ไม่สวมปลอกอ็อกซิเจนระหว่างเทคนิคแบทชีอินเจกชันอนาไลซิสกับ
ความเข้มข้นของไนเตรท ชุดที่ 1

ตาราง 23 สัญญาณการตอบสนองและผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทที่วัดได้จากสารละลายไนเตรทมาตรฐานด้วยเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสแบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์

ความเข้มข้นของ สารละลายไนเตรท มาตรฐาน (โมลาร์)	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)			ค่าที่วัดได้จากเทคนิค แบบซีอินเจกชันอนาไลซิส(โมลาร์)		
	ชุดที่			ชุดที่		
	1	2	3	1	2	3
1.0×10^{-5}	6.6 ± 1.3	11.0 ± 1.1	5.5 ± 1.0	1.1×10^{-5}	1.1×10^{-5}	1.0×10^{-5}
1.0×10^{-4}	30.6 ± 1.7	32.4 ± 1.5	22.8 ± 1.9	7.5×10^{-5}	8.2×10^{-5}	7.5×10^{-5}
1.0×10^{-3}	56.7 ± 2.0	59.2 ± 1.6	43.6 ± 1.4	6.1×10^{-4}	9.9×10^{-4}	7.9×10^{-4}
1.0×10^{-2}	75.3 ± 2.5	71.8 ± 2.0	59.4 ± 2.3	4.7×10^{-3}	6.1×10^{-3}	5.9×10^{-3}
5.0×10^{-5}	20.1 ± 1.3	22.4 ± 1.9	13.6 ± 1.5	3.2×10^{-5}	3.2×10^{-5}	4.1×10^{-5}
5.0×10^{-4}	46.9 ± 1.8	44.5 ± 2.0	34.5 ± 2.2	2.8×10^{-4}	2.5×10^{-4}	2.8×10^{-4}
5.0×10^{-3}	70.6 ± 2.0	68.7 ± 1.6	56.4 ± 1.5	1.9×10^{-3}	2.4×10^{-3}	3.4×10^{-3}

ตาราง 24 ผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทที่วัดได้จากสารละลายไนเตรทมาตรฐานด้วยเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสแบบสวมปลอกอิเล็กทรอนิกส์ ชุดที่ 1

ความเข้มข้นของ สารละลายไนเตรท มาตรฐาน (โมลาร์)	ศักย์ไฟฟ้า ที่เพิ่มขึ้น (mV)	ค่าที่คำนวณ ได้จากค่าเฉลี่ย ของศักย์ไฟฟ้า (โมลาร์)	ค่าเบี่ยงเบน ในเชิงบวก (โมลาร์)	ค่าเบี่ยงเบน ในเชิงลบ (โมลาร์)	ความแตกต่างระหว่าง ค่าที่ได้จากเทคนิค BIA กับค่าความเข้มข้นของ ไนเตรท (%)
1.0×10^{-5}	6.6 ± 1.3	1.1×10^{-5}	1.2×10^{-5}	9.9×10^{-6}	10
1.0×10^{-4}	30.6 ± 1.7	7.5×10^{-5}	8.6×10^{-5}	6.6×10^{-5}	-25
1.0×10^{-3}	56.7 ± 2.0	6.1×10^{-4}	7.1×10^{-4}	5.2×10^{-4}	-39
1.0×10^{-2}	75.3 ± 2.5	4.7×10^{-3}	3.3×10^{-3}	2.2×10^{-3}	-53
5.0×10^{-5}	20.1 ± 1.3	3.2×10^{-5}	3.6×10^{-5}	2.9×10^{-5}	-36
5.0×10^{-4}	46.9 ± 1.8	2.8×10^{-4}	3.2×10^{-4}	2.4×10^{-4}	-44
5.0×10^{-3}	70.6 ± 2.0	1.9×10^{-3}	2.2×10^{-3}	1.6×10^{-3}	-62



ภาพประกอบ 32 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทในสารละลายมาตรฐานแบบ
 สวมปลอกอิลีกโทรดระหว่างเทคนิคแบทซ์อินเจกชันอนาไลติสกับ
 ความเข้มข้นของไนเตรท ชุดที่ 1

3.9 การหาระยะเวลาที่เหมาะสมในการใช้ไนเตรทซีเล็กทีฟอิลิกโทรด

3.9.1 ผลของเวลาในการใช้เมมเบรนอิลิกโทรดที่มีต่อสัญญาณการตอบสนองของเมมเบรน

จากการศึกษาผลของระยะเวลาในการใช้เมมเบรนอิลิกโทรดที่มีต่อสัญญาณการตอบสนองของเมมเบรน (2.12.1) พบว่า ระยะเวลาในการใช้เมมเบรนอิลิกโทรดมีผลต่อสัญญาณการตอบสนอง ดังแสดงใน ตาราง 25 และภาพประกอบ 33 จากการทดสอบโดย ANOVA พบว่า ผลการทดลองที่ทำภายในแต่ละชั่วโมงจะไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่ผลการทดลองภายในชั่วโมงหนึ่งเทียบกับผลในชั่วโมงถัดไปจะมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ฉะนั้นการใช้ไนเตรทซีเล็กทีฟอิลิกโทรดในการทดลองในระบบเบสอินเจกชันอนาลิซิสใช้อย่างต่อเนื่องได้ไม่เกิน 1 ชั่วโมง

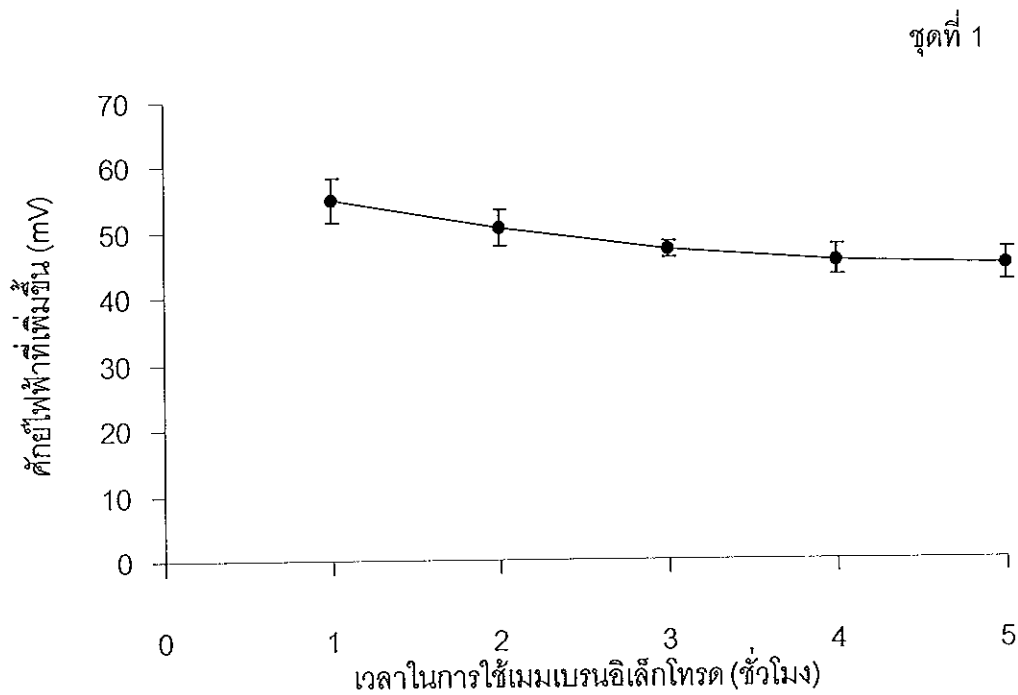
3.9.2 ผลของระยะเวลาที่เหมาะสมในการจุ่มไนเตรทซีเล็กทีฟอิลิกโทรดในสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 0.1 โมลาร์ เพื่อให้ค่าการตอบสนองคืนสู่สภาพเดิม

วิธีแก้ไขให้ไนเตรทซีเล็กทีฟอิลิกโทรดมีการตอบสนองเพิ่มขึ้น คือการจุ่มอิลิกโทรดในสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 0.1 โมลาร์ สิ่งที่ต้องการคือระยะเวลาน้อยที่สุดในการจุ่มไนเตรทซีเล็กทีฟอิลิกโทรดในสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 0.1 โมลาร์ (2.12.2) ที่ทำให้ค่าการตอบสนองคืนสู่สภาพเดิม นั่นคือเมื่อค่าการตอบสนองของไนเตรทซีเล็กทีฟอิลิกโทรดให้ผลที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญและสามารถทำการวิเคราะห์ต่อไป

จากการทดลองพบว่า เมื่อจุ่มไนเตรทซีเล็กทีฟอิลิกโทรด 15 30 และ 45 นาที สัญญาณการตอบสนองจะยังมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับผลการวัดเมื่อเริ่มการทดลอง (ตาราง 26 ภาพประกอบ 34) ส่วนที่เวลา 60 นาที สัญญาณการตอบสนองให้ผลที่ไม่แตกต่างกับเมื่อเริ่มการทดลอง นั่นคือเมื่อทำการทดลองไปแล้ว 1 ชั่วโมงต้องจุ่มไนเตรทซีเล็กทีฟอิลิกโทรดในสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 0.1 โมลาร์ อีก 1 ชั่วโมงก่อนที่ทำการวิเคราะห์ต่อไป

ตาราง 25 ผลของเวลาในการใช้เมมเบรนอิเล็กทรอนิกส์ที่มีต่อสัญญาณการตอบสนองของเมมเบรน

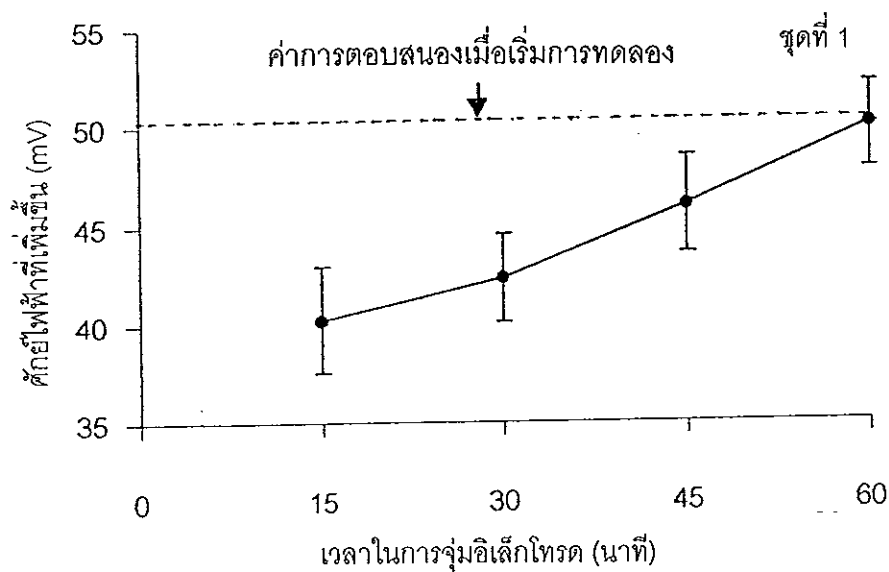
เวลาในการใช้ เมมเบรนอิเล็กทรอนิกส์ (ชั่วโมง)	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)		
	ชุดที่		
	1	2	3
1	54.9±3.3	47.1±3.6	44.0±2.3
2	50.6±2.7	44.3±2.2	41.7±1.3
3	47.2±1.1	42.7±4.1	40.6±1.0
4	45.4±2.3	41.7±1.4	37.6±1.0
5	44.7±2.4	41.4±1.1	36.2±1.0



ภาพประกอบ 33 ความสัมพันธ์ของเวลาในการใช้เมมเบรนอิเล็กทรอนิกส์ที่มีต่อสัญญาณการตอบสนองของเมมเบรน

ตาราง 26 ผลของระยะเวลาที่เหมาะสมในการจุ่มไมตรทซีเล็กทีฟอเล็กโทรดในสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 0.1 โมลาร์ เพื่อให้ค่าการตอบสนองคืนสู่สภาพเดิม

เวลาที่จุ่มอิเล็กโทรดในสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 0.1 โมลาร์ เพื่อให้ค่าการตอบสนองคืนสู่สภาพเดิม (นาที)	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)		
	ชุดที่		
	1	2	3
15	40.2±2.7	41.3±2.6	40.4±1.8
30	42.3±2.2	42.6±3.3	45.1±2.0
45	46.0±2.5	45.1±3.0	48.5±2.5
60	50.0±2.2	57.0±2.4	55.3±2.3
การตอบสนองเมื่อเริ่มการทดลอง	50.3±2.5	57.2±2.6	55.2±2.5



ภาพประกอบ 34 ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณการตอบสนองกับระยะเวลาที่เหมาะสมในการจุ่มไมตรทซีเล็กทีฟอเล็กโทรดในสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 0.1 โมลาร์ เพื่อให้ค่าการตอบสนองคืนสู่สภาพเดิม (ชุดที่ 1 จากตาราง ชุดอื่นให้ผลในลักษณะเดียวกัน)

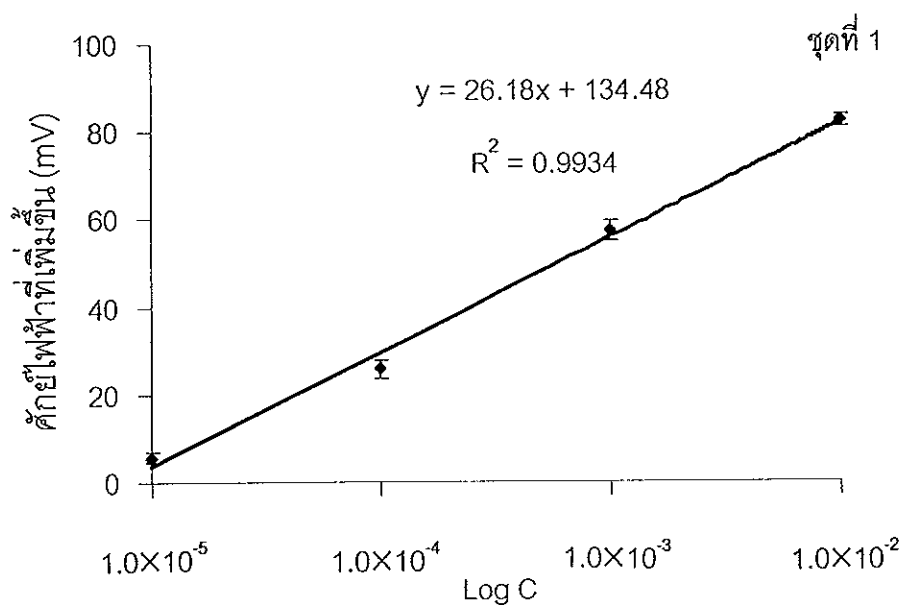
3.9.3 การวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทในสารละลายมาตรฐาน

ผลการทดลองในหัวข้อที่แล้วแสดงให้เห็นว่าถ้าใช้เมมเบรนอิเล็กโทรดอย่างต่อเนื่องภายในเวลา 1 ชั่วโมง สัญญาณการตอบสนองจะไม่มีแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ จากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวอาจจะแก้ไขผลการวิเคราะห์ที่วัดได้ต่ำกว่าค่าจริงในหัวข้อ 3.8 ได้ เมื่อนำระบบแบบซีอินเจกชันอนาลิซิสแบบสวมปลอกอิเล็กโทรดมาวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทในสารละลายที่เตรียมขึ้นมา โดยทำการวิเคราะห์ภายในเวลา 1 ชั่วโมง (2.12.4) พบว่าเมื่อนำผลการวัดที่ได้มาคำนวณเป็นความเข้มข้นไนเตรท (ตาราง 28 และ 29) จากกราฟมาตรฐาน (ตาราง 27 ภาพประกอบ 35) พบว่าค่าความเข้มข้นของไนเตรทที่วัดได้จากระบบนี้แตกต่างจากค่าจริงมาก (ภาพประกอบ 36) แม้ได้มีการปรับปรุงระบบการทดลองโดยสวมปลอกอิเล็กโทรดและใช้เมมเบรนอิเล็กโทรดภายในเวลา 1 ชั่วโมง แต่ผลการวิเคราะห์ยังไม่ดีพอ ทั้งนี้คงเนื่องจากความไววิเคราะห์ยังไม่มากพอนั่นเอง

จากการสังเกตพบว่าสาเหตุหนึ่งน่าจะขึ้นอยู่กับอายุการใช้งานของเมมเบรนอิเล็กโทรด เนื่องจากเมื่ออายุการใช้งานของเมมเบรนอิเล็กโทรดมากขึ้น พบว่าเมมเบรนอิเล็กโทรดมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลดลง จึงจะพิจารณาสัญญาณการตอบสนองเมื่ออายุการใช้งานของเมมเบรนอิเล็กโทรดต่างกัน เพื่อเป็นแนวทางในการแก้ไขปัญหาค่าความไววิเคราะห์ต่ำ

ตาราง 27 สัญญาณการตอบสนองจากสารละลายไนเตรทมาตรฐาน เพื่อใช้เป็นกราฟมาตรฐาน

ความเข้มข้นของ สารละลายไนเตรท มาตรฐาน (ไมลาร์)	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)		
	ชุดที่		
	1	2	3
1.0×10^{-5}	5.7 ± 1.2	10.2 ± 1.0	4.4 ± 1.3
1.0×10^{-4}	25.8 ± 2.0	37.0 ± 2.0	26.6 ± 1.6
1.0×10^{-3}	57.5 ± 2.4	65.3 ± 1.9	53.1 ± 1.4
1.0×10^{-2}	82.4 ± 1.5	92.4 ± 2.2	76.5 ± 1.7
ความไวของระบบ (มิลลิโวลต์/10เท่าของความเข้มข้น)	26.18	27.49	24.28
สัมประสิทธิ์การถดถอย เชิงเส้นกำลังสอง	0.9934	0.9999	0.9990



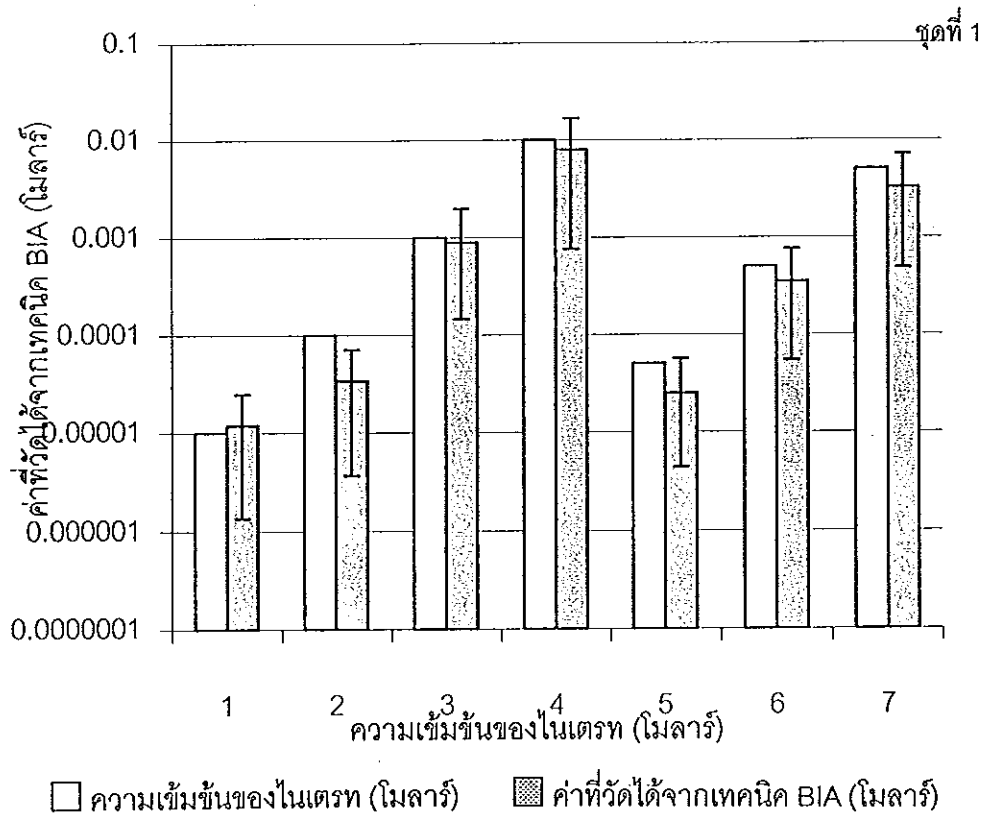
ภาพประกอบ 35 สัญญาณการตอบสนองที่ได้จากสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท เพื่อใช้เป็นกราฟมาตรฐาน

ตาราง 28 สัญญาณการตอบสนองและผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทที่วัดได้จากสารละลาย
ไนเตรทที่เตรียมขึ้นมาจากด้วยเทคนิคแบทซ์อินเจกชันอานาไลซิส

ความเข้มข้นของ สารละลายไนเตรท มาตรฐาน (โมลาร์)	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)			ค่าที่วัดได้จากเทคนิค แบทซ์อินเจกชันอานาไลซิส(โมลาร์)		
	ชุดที่			ชุดที่		
	1	2	3	1	2	3
1.0×10^{-5}	5.3 ± 1.0	9.5 ± 1.2	5.5 ± 1.4	1.2×10^{-5}	9.6×10^{-6}	1.2×10^{-5}
1.0×10^{-4}	17.5 ± 1.3	33.8 ± 1.0	20.3 ± 1.5	3.4×10^{-5}	7.3×10^{-5}	4.8×10^{-5}
1.0×10^{-3}	54.6 ± 2.0	65.5 ± 1.8	58.5 ± 2.0	8.9×10^{-3}	1.0×10^{-3}	1.8×10^{-3}
1.0×10^{-2}	79.4 ± 1.1	92.4 ± 1.5	75.4 ± 1.3	7.9×10^{-3}	9.9×10^{-3}	8.9×10^{-3}
5.0×10^{-5}	14.2 ± 2.4	12.8 ± 1.9	14.0 ± 1.7	2.5×10^{-5}	1.3×10^{-5}	2.6×10^{-5}
5.0×10^{-4}	43.9 ± 1.8	39.5 ± 1.7	44.8 ± 2.1	3.5×10^{-4}	1.2×10^{-4}	4.9×10^{-4}
5.0×10^{-3}	69.3 ± 2.0	74.5 ± 2.2	68.7 ± 1.9	3.2×10^{-3}	2.2×10^{-3}	4.7×10^{-3}

ตาราง 29 ผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทที่วัดได้จากสารละลายไนเตรทที่เตรียมขึ้นมาจากด้วยเทคนิคแบทซ์อินเจกชันอานาไลซิส ชุดที่ 1 ค่าเบี่ยงเบนของความเข้มข้นในเชิงบวกและลบไม่เท่ากันเนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้มีความสัมพันธ์กับลอคความเข้มข้น

ความเข้มข้นของ สารละลายไนเตรท มาตรฐาน (โมลาร์)	ศักย์ไฟฟ้า ที่เพิ่มขึ้น (mV)	ค่าที่คำนวณ ได้จากค่าเฉลี่ย ของศักย์ไฟฟ้า (โมลาร์)	ค่าเบี่ยงเบน ในเชิงบวก (โมลาร์)	ค่าเบี่ยงเบน ในเชิงลบ (โมลาร์)	ความแตกต่างระหว่าง ค่าที่ได้จากเทคนิค BIA กับค่าความเข้มข้นของ ไนเตรท (%)
1.0×10^{-5}	5.3 ± 1.0	1.2×10^{-5}	1.3×10^{-5}	1.1×10^{-5}	20
1.0×10^{-4}	17.5 ± 1.3	3.4×10^{-5}	3.6×10^{-5}	3.0×10^{-5}	-66
1.0×10^{-3}	54.6 ± 2.0	8.9×10^{-4}	1.1×10^{-3}	7.5×10^{-4}	-11
1.0×10^{-2}	79.4 ± 1.1	7.9×10^{-3}	8.7×10^{-3}	7.1×10^{-3}	-21
5.0×10^{-5}	14.2 ± 2.4	2.5×10^{-5}	3.1×10^{-5}	2.1×10^{-5}	-50
5.0×10^{-4}	43.9 ± 1.8	3.5×10^{-4}	4.1×10^{-4}	3.0×10^{-4}	-30
5.0×10^{-3}	69.3 ± 2.0	3.2×10^{-3}	3.9×10^{-3}	2.7×10^{-3}	-36



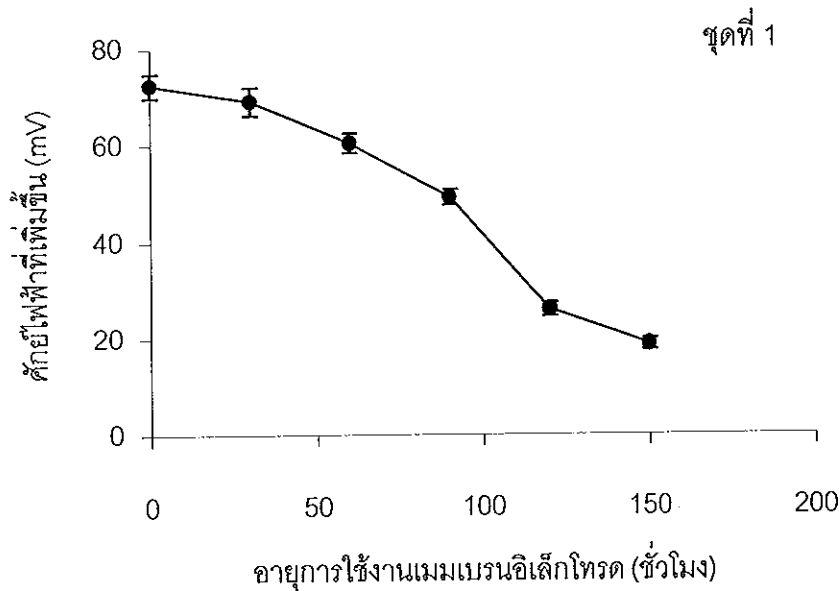
ภาพประกอบ 36 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทในสารละลายไนเตรทที่เตรียมขึ้นมาระหว่างเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาลิซิสกับค่าที่ได้จริงที่ได้จากการทำการทดลองใช้ไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดภายในเวลา 1 ชั่วโมง ชุดที่ 1

3.10 อายุการใช้งานของเมมเบรนอิเล็กโทรด

เวลานอกจากจะมีผลต่อการตอบสนองในการใช้อิเล็กโทรดแต่ละครั้งดังแสดงใน 3.8.2 เมื่อใช้อิเล็กโทรดไปนานๆ ตัวเมมเบรนอิเล็กโทรดจะเสื่อมสภาพลงซึ่งจะมีผลต่อการตอบสนองเช่นกัน จากการพิจารณาผลการทดลองจากเมมเบรนที่ผ่านมากการใช้งานเป็นเวลา 0 30 60 90 120 และ 150 ชั่วโมง (ตาราง 30 ภาพประกอบ 37) พบว่าขนาดของสัญญาณที่ความเข้มข้น 1.0×10^{-4} โมลาร์มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ โดยเมื่ออายุการใช้งานมากกว่า 90 ชั่วโมงสัญญาณการตอบสนองจะลดลงกว่า 50% ควรจะเปลี่ยนอิเล็กโทรดอันใหม่

ตาราง 30 ขนาดของสัญญาณการตอบสนองเมื่ออายุการใช้งานของเมมเบรนอิเล็กโทรดต่างกัน

อายุการใช้งานของ เมมเบรนอิเล็กโทรด (ชั่วโมง)	ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (mV)		
	อันที่		
	1	2	3
0	72.4±2.5	75.3±3.0	65.4±1.4
30	69.1±2.9	64.5±2.8	57.4±3.0
60	60.5±2.0	55.6±2.5	47.3±1.4
90	49.3±1.6	40.8±2.4	32.5±2.0
120	26.0±1.4	21.0±1.6	25.4±2.0
150	18.7±1.2	18.0±1.4	16.6±1.2



ภาพประกอบ 37 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของสัญญาณการตอบสนองกับอายุการใช้งานของเมมเบรนอิเล็กโทรด

บทที่ 4

บทสรุป

งานวิจัยนี้ทดสอบการใช้เทคนิคแบทซ์อินเจกชันอนาไลซิสร่วมกับไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด ซึ่งเป็นตัวตรวจวัดแบบโพเทนซิโอเมตริก และเลือกใช้อิออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดสำหรับไนเตรทเป็นกรณีศึกษา โดยวัดศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากการแลกเปลี่ยนไอออนของสารตัวอย่างที่มีไนเตรทที่บริเวณผิวหน้าอิเล็กโทรด และศักย์ไฟฟ้านี้มีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารตัวอย่าง

ในการหาสภาวะที่เหมาะสมของปัจจัยพื้นฐานของระบบแบทซ์อินเจกชันอนาไลซิส พบว่า อัตราเร็วในการคนสารละลายที่เหมาะสมเพื่อล้างสารละลายตัวอย่างออกจากผิวหน้าอิเล็กโทรด และช่วยแพร่กระจายสารตัวอย่างไปยังสารละลายภายในเซลล์หลังจากที่มีการตรวจวัดแล้วคือ 300 รอบต่อนาที โดยมีอัตราเร็วในการฉีดสารละลายโดยเครื่อง EDOS 5221 ที่ 4 และระยะห่างระหว่างปลายปิเปตกับเมมเบรนอิเล็กโทรด 2 มิลลิเมตร ปริมาตรสารละลายตัวอย่าง 20 ไมโครลิตร

เมื่อศึกษาการวิเคราะห์ไนเตรทพบว่า แบทซ์อินเจกชันอนาไลซิสที่ใช้ไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดให้สัญญาณการตอบสนองที่มีความเที่ยงสูง โดยมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เพียง 2% สามารถทำการตรวจวัดได้โดยที่สารตัวอย่างที่ฉีดลงบนเมมเบรนอิเล็กโทรดจะไม่มีผลต่อการตรวจวัดสารตัวอย่างที่จะทำการวิเคราะห์ในครั้งต่อไป และช่วงความเข้มข้นของสารละลายไนเตรทที่ให้การตอบสนองเชิงเส้น $1.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-2}$ โมลาร์

สำหรับขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ไนเตรทด้วยเทคนิคนี้คือ 1.0×10^{-5} โมลาร์ ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับการวัดแบบจุ่มไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดลงในสารละลายตัวอย่าง เช่น ในการศึกษาของ Langmuir และ Jacobson (1970) สามารถตรวจวัดไนเตรทในช่วง 1-6000 พีพีเอ็ม หรือ $1.6 \times 10^{-5} - 0.1$ โมลาร์ ในทำนองเดียวกัน Hara และ Okazaki (1984) ตรวจวัดได้ในช่วง $1.3 \times 10^{-5} - 7.6 \times 10^{-2}$ โมลาร์ อย่างไรก็ตามการใช้ไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดวัดแบบจุ่ม ไม่สามารถวัดสารตัวอย่างได้อย่างต่อเนื่อง เนื่องจากการวัดสารตัวอย่างเป็นการจุ่มไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดลงในสารละลายตัวอย่าง ฉะนั้นเมื่อเปลี่ยนสารละลายตัวอย่างในการตรวจวัดทุกครั้งจึงต้องล้างหัวอิเล็กโทรดก่อนการตรวจวัดในครั้งต่อไป อีกทั้งในการวัดแบบจุ่มปริมาตรตัวอย่างที่น้อยที่สุดที่สามารถนำมาวิเคราะห์ได้คือ 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร (ธวัชชัย ศรีวิบูลย์, 2539) แต่การใช้ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดร่วมกับเทคนิคแบทซ์อินเจกชันอนาไลซิสนี้ สามารถตรวจวัดปริมาณสาร

ตัวอย่างได้ในระดับไมโครลิตรคือ 20 ไมโครลิตร วิธีนี้จึงน่าจะสามารแก้ไขข้อจำกัดในการตรวจวัดด้วยไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดได้

ในส่วนของขีดจำกัดต่ำสุด ระบบการทดลองนี้มีขีดจำกัดต่ำสุดค่อนข้างสูงเมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ไนเตรทในปัจจุบัน เช่น ขีดจำกัดต่ำสุดของเทคนิคไอออนโครมาโตกราฟี 6.5×10^{-7} โมลาร์ (Righini and Carrozzino, 1995) เทคนิคสเปกโตรโฟโตเมตรี 7.0×10^{-7} โมลาร์ หรือเทคนิคคลอสมบ์เมตริก 2.0×10^{-6} โมลาร์ (Nakata *et al*; 1990) แต่เทคนิคดังกล่าวเครื่องมือมีราคาแพง ขึ้นตอนยุ่งยาก ต้องเตรียมสารตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์และปฏิบัติต้องมีความรู้ความชำนาญ ซึ่งเทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสจะมีข้อดีกว่าเทคนิคอื่นคือ เครื่องมือราคาไม่แพง ใช้งานง่าย นอกจากนี้ยังพบว่าระบบการวิเคราะห์นี้ การรบกวนจากไอออนอื่นๆน้อยจากการศึกษาไอออนที่น่าจะมีผลต่อการวัดไอออนไนเตรท เช่น คลอไรด์ไอออนและโบรมได์ไอออนพบว่าคลอไรด์ไอออนที่มีอยู่ในสารละลายไนเตรทจะไม่มีผลต่อการวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรท ส่วนโบรมได์ไอออนต้องมีความเข้มข้นสูงกว่า 1.0×10^{-3} โมลาร์จึงจะเริ่มมีผลต่อการวิเคราะห์ซึ่งปริมาณนี้มากกว่าที่พบในน้ำธรรมชาติมาก (5.6×10^{-4} - 1.7×10^{-2} โมลาร์)

ระบบแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ 20-70 ครั้งต่อหนึ่งชั่วโมงขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ในการวิเคราะห์แต่ละตัวอย่างในการทดลองนี้ฉีดสารตัวอย่าง 5 ครั้งต่อหนึ่งความเข้มข้น ทำให้เสียเวลาค่อนข้างมาก ประมาณ 5-15 นาทีต่อหนึ่งความเข้มข้น แต่เนื่องจากความแตกต่างของผลการตอบสนองใน 5 ครั้งนี้จะมีประมาณ 2 % ดังนั้นในการใช้งานจริงอาจจะฉีดสารตัวอย่างเพียงครั้งเดียวซึ่งจะลดเวลาลงเหลือแค่ 1-3 นาทีต่อตัวอย่าง อย่างไรก็ตามถึงแม้จะฉีดตัวอย่างถึง 5 ครั้งก็ยังใช้เวลาน้อยกว่าการวัดแบบจุ่มซึ่งใช้เวลา 1-5 นาทีต่อครั้ง อีกทั้งสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้มากกว่าในเวลาเท่ากัน

อย่างไรก็ตามการใช้เทคนิคแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสร่วมกับไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดซึ่งเป็นอิเล็กโทรดชนิดลิควิดเมมเบรนมีข้อจำกัดในเรื่องระยะเวลาในการใช้อิเล็กโทรดโดยจะใช้อิเล็กโทรดอย่างต่อเนื่องได้ไม่เกิน 1 ชั่วโมง เมื่อทำการทดลองไปแล้ว 1 ชั่วโมงต้องจุ่มไนเตรทซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดในสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท 0.1 โมลาร์ อีก 1 ชั่วโมง ก่อนที่จะทำการวิเคราะห์ต่อไปได้ นอกจากนี้ปัญหาหลักอยู่ที่ค่าความไววิเคราะห์ของระบบต่ำ ทั้งนี้เนื่องจากการใช้อิเล็กโทรดในระบบแบบซีอินเจกชันอนาไลซิสจะอยู่ในลักษณะหงายขึ้น ใช้ปริมาตรของสารตัวอย่างน้อยทำให้การแลกเปลี่ยนไอออนของสารตัวอย่างที่บริเวณผิวหน้าอิเล็กโทรดเกิดขึ้นได้น้อยกว่าการวัดแบบจุ่ม ฉะนั้นสิ่งที่ควรปรับปรุงคือทำให้ค่าความไวของระบบวิเคราะห์ดีขึ้น แนวทางหนึ่งที่ช่วยทำให้ค่าความไวของระบบดีขึ้น คือการสวมปลอกอิเล็กโทรดซึ่งจะป้องกันไม่ให้สารตัวอย่างแพร่

กระจายไปยังสารละลายภายในเซลล์เร็วเกินไปแล้ว การเพิ่มความสูงของปลอกอิเล็กโทรดโดยเพิ่มระยะห่างของรูระดับแรกของปลอกอิเล็กโทรดจากเมมเบรนอิเล็กโทรดให้มากขึ้นจะเป็นการเพิ่มปริมาตรของสารละลายที่ค้างที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดให้มากขึ้น ทำให้การแลกเปลี่ยนไอออนที่เกิดขึ้นบริเวณผิวหน้าอิเล็กโทรดเกิดได้มากขึ้น ซึ่งน่าจะมีผลให้ค่าการตอบสนองของสัญญาณสูงขึ้นและความไวของระบบวิเคราะห์สูงขึ้น นอกจากนี้อีกวิธีหนึ่งที่จะช่วยทำให้การแลกเปลี่ยนไอออนเกิดได้มากขึ้น คือการใช้อัตราเร็วในการคนสารละลายที่ช้าลง เมื่อสวมปลอกอิเล็กโทรดปริมาตรสารละลายที่ค้างที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดก็จะเคลื่อนที่ออกจากผิวหน้าอิเล็กโทรดได้ช้า ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้มากขึ้น ถ้าอัตราเร็วในการคนสารละลายช้าสารละลายนี้ ด้วยเหตุนี้จึงทำให้สัญญาณการตอบสนองดีขึ้น ซึ่งน่าจะมีผลทำให้ค่าความไววิเคราะห์ของระบบดีขึ้น

การปรับปรุงดังกล่าวอาจจะทำที่ตัวอิเล็กโทรด โดยเลือกใช้อิเล็กโทรดที่สามารถเปลี่ยนเมมเบรนได้ง่ายดังที่ Chen และคณะ (Chen *et al.*, 1993) ได้ใช้เทคนิคแบทช์อินเจกชันอนาลิซิสร่วมกับอิเล็กโทรดชนิดลิควิดเมมเบรน โดยเตรียมเมมเบรนที่มีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนที่ต้องการวัดเองมาใส่หาปริมาณโพแทสเซียมและโซเดียม โดยความไวของระบบในการตรวจวัดโพแทสเซียมและโซเดียม 49.3 และ 35.7 มิลลิโวลต์ต่อ 10 เท่าความเข้มข้น ตามลำดับ เมมเบรนที่เตรียมด้วยวิธีง่าย ๆ และสามารถเปลี่ยนได้สะดวกอาจจะช่วยแก้ปัญหาในเรื่องอายุการใช้งานของเมมเบรนอิเล็กโทรดได้ หรืออาจจะเปลี่ยนประเภทของไอออนที่เล็กที่ฟิเล็กโทรดมาเป็นชนิดโซลิดสเตทเหมือนที่ Wang และ Taha (1991b) ใช้ในระบบแบทช์อินเจกชันอนาลิซิสเมื่อตรวจวัดปริมาณฟลูออไรด์และคลอไรด์ ระบบนี้มีความไววิเคราะห์สูงถึง 56.8 และ 57.8 มิลลิโวลต์ต่อ 10 เท่าของความเข้มข้น ตามลำดับ และอิเล็กโทรดชนิดนี้มีความจำเพาะเจาะจงค่อนข้างสูง อีกทั้งลักษณะของเมมเบรนของแข็งทำให้สามารถทำการทดลองได้อย่างต่อเนื่อง ไม่ประสบปัญหาค่าการตอบสนองลดลงเมื่อระยะเวลาในการใช้อิเล็กโทรดมากขึ้นเหมือนดังเช่นไอออนที่เล็กที่ฟิเล็กโทรดชนิดลิควิดเมมเบรนที่ใช้ในการทดลองนี้

อีกแนวทางหนึ่งที่จะช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพการทำงานของลิควิดเมมเบรนไอออนที่เล็กที่ฟิเล็กโทรดให้ดีขึ้นคือการเปลี่ยนจากระบบแบทช์อินเจกชันอนาลิซิสมาเป็นระบบฟิวส์อินเจกชันอนาลิซิส โดยให้สารละลายไหลผ่านอิเล็กโทรดที่สอดอยู่ใน flow cell ซึ่งสามารถจัดระบบให้วิเคราะห์ได้อย่างต่อเนื่อง และเมื่ออิเล็กโทรดมีค่าการตอบสนองลดลงสามารถผ่านสารละลายโพแทสเซียมในอัตรา 0.1 โมลาร์เข้าไปใน flow cell และทิ้งไว้จนอิเล็กโทรดพร้อมที่จะทำงานต่อไป ซึ่งช่วยแก้ปัญหาในเรื่องระยะเวลาในการใช้เมมเบรนอิเล็กโทรด สามารถยืดอายุใช้งานของเมมเบรนอิเล็กโทรดให้นานขึ้น และน่าจะทำให้ความไววิเคราะห์และขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด

เพิ่มขึ้น อีกทั้งน่าจะทำให้อายุการใช้งานของเมมเบรนอิเล็กโทรดเพิ่มขึ้นด้วย แต่ปริมาณของสารตัวอย่างและเวลาวิเคราะห์ต่อตัวอย่างของเทคนิคฟิล์มอินเจกชันอนาไลซิสน่าจะมากกว่าเทคนิคแบบอินเจกชันอนาไลซิส

ผลการทดลองที่กล่าวมาแล้วแสดงให้เห็นว่าหากมีการปรับปรุงระบบแบบอินเจกชันอนาไลซิสที่เข้าร่วมกับไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดให้เหมาะสม และทำให้ค่าความไวของระบบวิเคราะห์ดีขึ้น ระบบนี้น่าจะนำไปวิเคราะห์หาปริมาณสารที่สะดวกและรวดเร็วได้

บรรณานุกรม

- ชุติมา เลิศขวณะกุล. 2526. เคมีวิเคราะห์. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง.
- ธวัชชัย ศรีวิบูลย์. 2537. วิธีทางโพเทนชิโอเมตริก ในเคมีวิเคราะห์ 2, หน้า 72-73, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง.
- เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ. 2539. โพเทนชิโอเมตริในเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า. หน้า 66-68. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- เพริศพิชญ์ คณาธำณา. 2533. รายงานผลงานวิจัยเรื่องการศึกษาหาปริมาณไนเตรตและไนไตรต์ ในน้ำของภาคใต้ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- ไพศาล เหล่าสุวรรณ. 2535. สถิติสำหรับการวิจัยทางเกษตร. ม.ป.ท.: ม.ป.พ.
- ศุภชัย ใ้เทียมวงศ์. 2541. การวิเคราะห์โดยการวัดศักย์ไฟฟ้าในเคมีวิเคราะห์. หน้า 379-381. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สุรพงษ์ สุวจิตตานนท์. 2531. อิเล็กโทรดเลือกเฉพาะไอออนในไฟฟ้าเคมี. หน้า 141-144. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- อุดมผล พิชนันโพนุลย์. 2535. เทคนิคการวิเคราะห์น้ำและน้ำเสีย. ภาควิชาวิศวกรรมโยธา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- Aylott, J.W., Richardson, D.J., and Russell, D.A. 1977. Optical biosensing of nitrates ions using a sol-gel immobilized nitrate reductase. *Analyst*. 122 : 77-80.

- Backofen, U., Hoffmann, W. and Matysik, F.M. 1998. Capillary batch injection analysis : a novel approach for analyzing nanoliter samples. *Analytica Chimica Acta*. 362 : 213 -301.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R. 1980. Electrochemical method fundamental and application. New York: John Wiley&Sons.
- Berube, T.R. and Buck, R.P. 1989. Comparison of proposed response mechanism of precipitate ion-selective electrodes in the presence of interfering ions. *Analytical Chemistry*. 60 : 295-301.
- Brett, C.M.A., Fungaro, D.A., Morgada, J.M. and Gil, M.H.1999. Novel polymer-modified electrode for batch injection sensors and application to environmental analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 468 : 26-33.
- Brett, C.M.A., Brett, A.M.O. and Tugulea, L. 1996a. Anodic stripping voltammetry of trace metals by batch injection analysis. *Analytica Chimica Acta*. 322 : 151-157.
- Brett, C.M.A., Brett, A.M.O. , Matysik, F.M., Matysik, S. and Kumbhat, S. 1996b. Nafion-coated mercury thin film electrodes for batch injection analysis with anodic stripping voltammetry. *Talanta*. 43 : 2015-2022.
- Carrozzino, S. and Righini, F. 1995. Ion chromatographic determination of nutrients in sea water. *Journal of Chromatography A*. 706 : 277-280.
- Chen, Q., Lu, J., Diamond, D. and Wang, J. 1993. Inverted poly(vinyl chloride) - liquid membrane ion-selective electrodes for high-speed batch injection potentiometric analysis. *Analyst*. 118 : 1131-1135.

- Christian, G.D. 1980. Analytical chemistry. 3rd.ed. New York: John Wiley&Sons.
- Ebdon, L., Braven, J., and Frampton, N.C. 1991. Nitrate-selective electrodes containing Immobilized ion exchangers within a rubbery membrane with controlled crosslink density. *Analyst*. 116 1005 -1010.
- Frant, M.S. 1994. History of the early commercialization of ion-selective electrode. *Analyst*. 199 : 2293-2301.
- Glazier, S.A., Campbell, E.R. and Campbell, W.H. 1998. Construction and characterization of nitrate reductase-based amperometric electrode and nitrate assay of fertilizers and drinking water. *Analytical Chemistry*. 70 : 1511-1515.
- Groeneveld, R., Bouwman, A.F., Kruitwagen, S. and Vanlerland, E.C. 1998. Nitrate leaching in dairy farming : economics effects of environmental restrictions. *Environmental Pollution*. 102 : 755-761.
- Hara, H. and Okazaki, S. 1985. Effect of surfactants on the determination of nitrate in stream waters by using a nitrate ion-selective electrode. *Analyst*. 110 : 11-14.
- Hara, H., Wakizaka, Y., and Okazaki, S. 1995. Silver chloride pre-treatment for the direct potentiometric determination of chloride in stream waters using a solid – state chloride ion – selective electrode. *Analyst*. 110 : 1087-1090.
- Hernandez, L.J., Castro, G.M.J., Blanco, V.M.E., Oderize, V.M.L. and Lozano, S.J. 1994. HPLC determination of sugars and strach in green beans. *J.Food Science* 59 : 1048-1049.

- Holmes, E.W. 1997. Coupled enzymatic assay for the determination sucrose. *Analytical Biochemistry*. 224 : 103-109.
- Hulanicki, A., Lewandowski, R. and Maj, M. 1974. Determination of nitrate in water with a new construction of ion-selective electrode. *Analytica Chimica Acta*. 69 : 409-414.
- Kanatharana, P. and Chantanawatana, A. 1989. Study of nitrate and nitrite in Thale Sap Songkla : water qualityof Thale Sap Songkla. *Journal Environmental Science Health*. A24(1) 87-96.
- Khalil, S.A.H., Moody, G.J., and Thomas, J.D.R. 1995. Studies of calcium ion – selective electrodes in the presence of biochemical. *Analyst*. 110 : 353 -358.
- Koncki, R., Walcerz, I. and Leszezynska, E. 1999. Enzymatically modified ion-selective electrodes for flow injection analysis. *Journal of Pharmatical and Biomedicine Analysis*. 19 : 633-638.
- Langmuir, D. and Jacobson, R.L. 1970. Specific-ion electrode determination of nitrate in some freshwaters and sewage effluents. *Environmental Science &Technology* 4 : 834-838.
- Lindner, E., Graf, E., Neigreisz, Z., Toth, K., and Pungor, E. 1988. Responses of site-Controlled, plasticized membrane electrodes. *Analytical Chemistry*. 60 : 295-301.
- Macca, C. 1996. Determination of potentiometric selectivity. *Analytica Chimica Acta*. 321 : 1-10.

- Maj-Zurawska, M. and Hulanicki, A. 1982. Effect of the platinum surface on the potential of nitrate – selective electrodes without internal solution. *Analytica Chimica Acta*. 136 : 395-398.
- Mathis, D.E., Freeman, R.M., Clark, S.T. and Buck, R.P. 1979. Ion transport in free and supported nitrobenzene aliquat nitrate liquid membrane ion-selective electrodes. *Journal of Membrane Science*. 5 : 103 -116.
- Mattos, L., Zagatto, E.A.G. and Jacintho, A.O. 1988. Spectrophotometric flow-injection determination of sucrose and total reducing sugar in sugar cane juice and molasses. *Analytica Chimica Acta*. 214 : 247-257.
- Merritt, W. and Settle, D. 1981. pH and Ion selective potentiometry In *Instrumental methods of Analysis*, pp. 645-647.
- Nakata, R., Terashita, M., Nitta, A., and Ishikawa, K. 1990. Spectrophotometric or Coulometric determination of nitrate with on electrochemical reductor using flow injection. *Analyst*. 115 : 425-430.
- Ohki, A., Maeda, S., Lu, J.P., and Bartsch, R.A. 1994. Sodium ion – selective electrodes Based on Dibenzo – 16 – crown – 5 compounds with Pendent Amide groups. *Analytical chemistry*. 66 : 1743-1746.
- Skoog, D.A. and West , D.M. 1963. Potentiometric methods. In *Principle of instrumental Analysis*, pp. 446-459. New York: Academic Press.
- Skoog, D.A. and West , D.M. 1980. Potentiometric methods. In *Principle of instrumental Analysis* (2nd ed.), Japan: Holt-Saunders International.

- Skoog, D.A., West, D.M. and Holler F.J. 1992. Fundamentals of analytical chemistry (6th ed.), 892pp. New York: Saunders College.
- Solsky, R.L. 1990. Ion-selective electrodes. *Analytical Chemistry*. 62 : 21R-33R.
- Srobel, H.A. 1973. Chemical Instrumentation : A Systematic Approach. 2nd.ed. London: Addison-Wesley Publishing Company.
- Thavarungkul, P., Suppapitnarm, P., Kanatharana, P. and Mattiasson, B. 1999. Batch Injection analysis for the determination of sucrose in sugar cane juice using immobilized invertase and thermometric detection. *Biosensors & Bioelectronics* 14 : 19-25.
- Thayer, T.R. and Huffaker, R.C. 1980. Determination of nitrate and nitrite by high-Performance chromatography: comparison with other methods for nitrate determination. *Analytical Biochemistry*. 102 : 110-119.
- Thomas, J.D.R. 1994. Selective membrane electrode for analysis. *Analyst*. 119 : 203-208.
- Wang, J. 1992. Injection analysis-from flow-injection analysis to batch-injection analysis. *Microchemical Journal*. 45 : 219-224.
- Wang, J. and Taha, Z. 1991a. Batch injection analysis. *Analytical Chemistry*. 63 : 1053-1056.
- Wang, J. and Taha, Z. 1991b. Batch injection with potentiometric detection. *Analytica Chimica Acta*. 252 : 215-221.

Wang, J., Rayson, G.D. and Taha, Z. 1992. Batch injection analysis using fiber-optic fluorometric detection. *Applied Spectroscopy*. 45 : 107-110.

Wang, J. 1984. Potentiometry. In: *Analytical Electrochemistry*, pp. 107-131.
New York: WILEY-VCH.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นางสาวอัจฉรา รอดเข็ม

วัน เดือน ปีเกิด 10 มกราคม 2517

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (ศึกษาศาสตร์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี	2537

ทุนการศึกษา

สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติแห่งชาติ

(มิถุนายน 2538 ถึง กันยายน 2543)