การสร้างพอลิเมอร์เมมเบรนสำหรับขั้วไฟฟ้าแบบเลือกจำเพาะต่อไอออนซิลเวอร์ โดยใช้อนุพันธ์ของแอนทราควิโนนเป็นไอโอโนฟอร์

Fabrication of Plasticized Polymer Membrane for Silver Ion Selective Electrode Using Anthraquinone Derivative as an Ionophore

วันวิสา เจนรุ่งโรจน์สกุล[1*] ธัญชรินทร์ ธนศรีวิวัฒน์[1] ดวงรัตน์ ทองคำ[1] และ ธวัชชัย ตันฑุลานิ[2]

Wanwisa Janrungroatsakul[1*], Thancharin Thanasiwiwat[1], Duangrat Thongkum[1] and Thawatchai Tuntulani[2]

[1] *ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร*

[2] *ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย*

[1] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University*

[2] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University*

Received : 21 March 2016

Accepted : 14 June 2016

Published online : 6 July 2016

บทคัดย่อ

ทำการสร้างขั้วไฟฟ้าอิเล็กโทรดแบบเลือกจำเพาะต่อไอออนซิลเวอร์ (Ag-ISE) ด้วยพอลิเมอร์เมมเบรนที่มี DOS เป็นพลาสติไซเซอร์ มีอนุพันธ์ของแอนทราควิโนน, **L1**, เป็นไอโอโนฟอร์ และมี KT*p*ClPB เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนในปริมาณ 25, 50 และ 75 เปอร์เซ็นต์โมล (เทียบกับจำนวนโมล **L1**) แล้วนำมาศึกษาการตอบสนองของพอลิเมอร์เมมเบรนต่อแคทไอออนต่างๆ ได้แก่ Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ag^+, Hg^{2+} และ Pb^{2+} พบว่ามีการตอบสนองต่อ Ag^+ มากที่สุด และนำมาศึกษาความเลือกจำเพาะต่อไอออนซิลเวอร์โดยเปรียบเทียบกับแคทไอออนต่างๆ ด้วยวิธี การแยกสารละลาย พบว่าที่ปริมาณ KT*p*ClPB เป็น 75 เปอร์เซ็นต์โมล ให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเลือกจำเพาะที่ดีต่อ Ag^+ ยกเว้น Cu^{2+} และ Hg^{2+} ต่ำกว่า Ag^+ อิเล็กโทรดที่สร้างขึ้นภายใต้สภาวะที่เหมาะสมแล้วให้ค่าความชันเข้าใกล้ค่าความชันจากสมการของเนินสท์เท่ากับ 55.41 $\pm$ 0.6 มิลลิโวลต์ต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น 10 เท่า มีช่วงความเป็นเส้นตรงเป็น 1.0×10^{-5} ถึง 1.0×10^{-2} โมลต่อลิตร และขีดจำกัดการตรวจวัดเท่ากับ 8.74×10^{-7} โมลต่อลิตร

คำสำคัญ : พอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรด ไอโอโนฟอร์ พลาสติไซเซอร์ ไอออนซิลเวอร์

*Corresponding author. E-mail : wanwisaj@nu.ac.th

Abstract

The fabrication of silver ion selective electrode (Ag-ISE) was carried out using polyvinyl chloride (PVC) membrane having anthraquinone derivative, **L1**, as ionophore, DOS as plasticizer and KT*p*ClPB as ionic additive in 25, 50 and 75 mol% (relative to **L1**). The polymeric membrane electrode showed high response to Ag^{+} compared to other cations (Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} and Pb^{2+}). The selectivity coefficients ($\log K^{pot}_{Ag,j}$) of the polymeric membrane electrodes were determined by separate solution method (SSM), and the results showed that other metal ions, except Cu^{2+} and Hg^{2+}, had significantly lower selectivity coefficients than that of Ag^{+}. The optimized membrane electrode exhibited near theoretical Nernstian slope of 55.41 $\pm$ 0.6 mV $decade^{-1}$ with a linear working range from 1.0×10^{-5} to 1.0×10^{-2} mol L^{-1} and a detection limit of 8.74×10^{-7} mol L^{-1}.

Keywords : polymeric membrane electrode, ionophore, plasticizer, silver ion

บทนำ

ไอออนซิลเวอร์เป็นองค์ประกอบสำคัญที่ใช้ในการผลิตภาพถ่ายและอุตสาหกรรมการถ่ายภาพ ทันตกรรมและผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์ ผลิตภัณฑ์อุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ และผลิตภัณฑ์อื่นๆ เช่น เครื่องประดับ เหรียญ และกระจก (Mousavi *et al*., 2006) นอกจากนี้เงินยังเป็นองค์ประกอบสำคัญในยาบางชนิด เช่น ครีมซิลเวอร์ซัลฟาไดอะซีนใช้ในการรักษาผู้ป่วยที่ผิวหนังถูกไฟไหม้ และพบการตกค้างของเงินที่ผิวหนัง เหงือก กระจกตา ตับและไตของผู้ป่วย (Kazuyuki *et al*., 2001; Abbaspour *et al*., 2004) มีรายงานว่าความเข้มข้นของไอออนซิลเวอร์ในน้ำมากกว่า 1.6 นาโนโมลต่อลิตรจะเป็นพิษต่อปลาและจุลินทรีย์ และความเข้มข้นของไอออนซิลเวอร์ในน้ำดื่มที่เป็นพิษต่อมนุษย์มากกว่า 0.9 ไมโครโมลต่อลิตร (EPA, 1989; Lai *et al*., 2010) ดังนั้นการตรวจวัดปริมาณไอออนซิลเวอร์ในตัวอย่างต่างๆ จึงเป็นสิ่งจำเป็น จากรายงานการวิจัยที่ผ่านมามีการตรวจวัดไอออนซิลเวอร์โดยใช้เทคนิค atomic absorption spectroscopy (AAS), inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES), inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) และ flow injection analysis (FIA) เป็นต้น แต่เทคนิคดังกล่าวมีค่าวิเคราะห์ค่อนข้างแพง ใช้เวลานานในการวิเคราะห์ การเตรียมสารค่อนข้างยุ่งยาก และเครื่องมือวิเคราะห์มีขนาดใหญ่ ดังนั้นจึงมีการพัฒนาวิธีการตรวจวัดปริมาณไอออนซิลเวอร์โดยใช้โมเลกุลสังเคราะห์เพื่อใช้เป็นเซนเซอร์ทางเคมี (chemosensor) แทนเครื่องมือวิเคราะห์ชั้นสูง แต่ยังคงมีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ใกล้เคียงหรือเท่าเทียมกัน เพื่อช่วยลดระยะเวลาในการตรวจวัดและช่วยประหยัดค่าใช้จ่ายในการตรวจวิเคราะห์

ขั้วไฟฟ้าแบบเลือกจำเพาะต่อไอออน (ion selective electrodes; ISEs) จัดเป็นเซนเซอร์ทางเคมีชนิดหนึ่งที่อาศัยหลักการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าเคมี คือศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของผิวเมมเบรนกับสารละลาย (phase boundary potential) ที่ต้องการตรวจวัด เมมเบรนเตรียมจากพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยส่วนสำคัญหลักคือไอโอโนฟอร์ (ionophore) ซึ่งจะทำหน้าที่ในการเลือกจำเพาะต่อไอออนโดยการเกิดอันตรกิริยา (interaction) แบบนอนโควาเลนต์ (non-covalent) ระหว่างไอออนกับไอโอโนฟอร์ตามหลักของเคมีโฮสต์-เกสต์ (host-guest chemistry) ทำให้เกิดการเลือกจับแบบจำเพาะ กระบวนการดังกล่าวจะเกิดขึ้นที่พื้นผิวของอิเล็กโทรดแล้วให้ศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปตามปริมาณของไอออนนั้นๆ (Cattrall, 1997) โดยศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่พื้นผิวของอิเล็กโทรดจะเป็นสัดส่วนกับค่าลอกกาลิทึมของไอออน (หรือความเข้มข้นของไอออน) ที่ต้องการวิเคราะห์

ไอโอโนฟอร์ที่ใช้ในการสร้างอิเล็กโทรดแบบเลือกจำเพาะต่อไอออนซิลเวอร์ (Ag-ISEs) มีการศึกษากันอย่างแพร่หลาย โดยไอโอโนฟอร์เหล่านี้จะมีส่วนของรีเซ็บเตอร์ที่มีพายอิเล็กตรอน (π-electrons) (Kimura *et al*., 2000; Bobacka *et al*., 2002) หรือเฮทเทอโรอะตอม (Mittal *et al*., 2007; Ngeontae *et al*., 2008; Mittal *et al*., 2010; Abu-Shawish *et al*., 2013) ที่ใช้ในการเกิดอันตรกิริยากับไอออนซิลเวอร์ แต่ไอโอโนฟอร์ที่ใช้พายอิเล็กตรอนในการเกิดอันตรกิริยากับไอออนซิลเวอร์จะมีอันตรกิริยาที่อ่อนกว่าไอโอโนฟอร์ที่ใช้เฮทเทอโรอะตอม เช่น ไนโตรเจนอะตอม ออกซิเจนอะตอม หรือซัลเฟอร์อะตอมในการเกิดอันตรกิริยากับไอออนซิลเวอร์ ทำให้มีแคทไอออนชนิดอื่นมารบกวนได้ง่าย ในงานวิจัยนี้สนใจนำอนุพันธ์ของแอนทราควิโนน (**L1**) (Thongkum *et al*., 2015) มาเป็นไอโอโนฟอร์เพื่อสร้างเป็นพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรดแบบเลือกจำเพาะต่อไอออนซิลเวอร์ โดยคาดว่า **L1** จะใช้ไนโตรเจนอะตอมจากหมู่ไพริดีน ออกซิเจนอะตอมและคลอรีนอะตอมจากหมู่แอนทราควิโนนเป็นอะตอมผู้ให้อิเล็กตรอนในการเกิดอันตรกิริยากับไอออนซิลเวอร์ โดยศึกษาสัดส่วนขององค์ประกอบของอิเล็กโทรดเมมเบรนที่เหมาะสมต่อการเลือกจำเพาะต่อไอออนซิลเวอร์ ในปริมาณของตัวแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchanger) คือ KT*p*ClPB เท่ากับ 25, 50 และ 75 เปอร์เซ็นต์โมล (เทียบกับจำนวนโมล **L1**) ในพลาสติไซเซอร์ชนิด DOS

วิธีดำเนินการวิจัย

1. สารเคมี

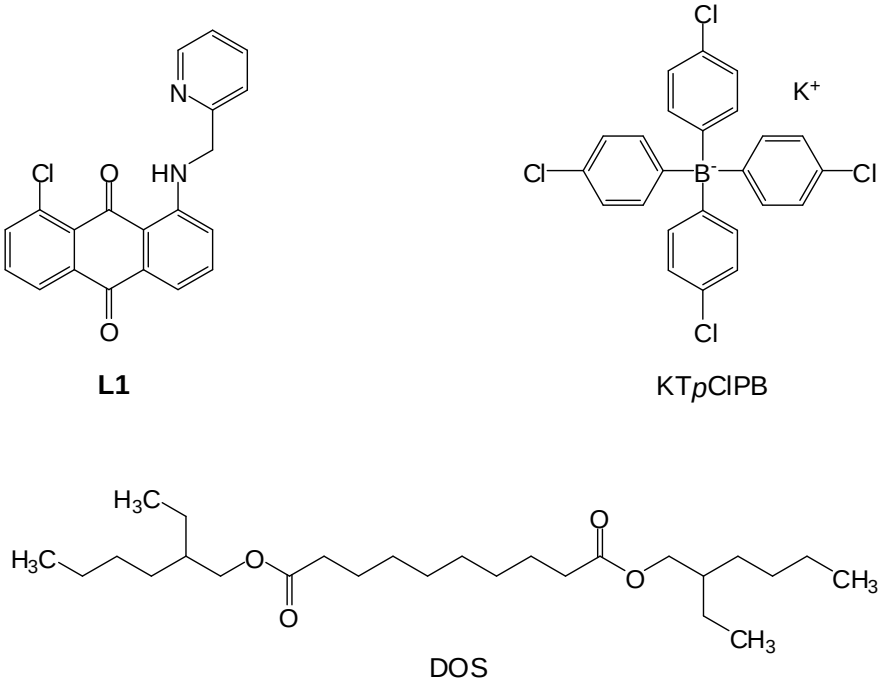
potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate (KT*p*ClPB), *bis*(2-ethylhexyl)sebacate (DOS), polyvinyl chloride (PVC) และเตตระไฮโดรฟูแรน (THF) จากบริษัท Fluka เกลือไนเตรตและเกลือคลอไรด์ของแคทไอออนจากบริษัท Merck, Fluka, Sigma-Aldrich และ Carlo Erba

2. อุปกรณ์และเครื่องมือ

ไมโครปิเปตขนาด 200 และ 1000 ไมโครลิตร (micropipette, 200-1000 μL) จากบริษัทแบรนด์ และเครื่องพีเอช/มิลลิโวลต์ มิเตอร์ (pH/mV meter) จากบริษัทมิท เทคโนโลยี

3. การเตรียมแผ่นพอลิเมอร์เมมเบรน

เตรียมส่วนผสมของเมมเบรน (membrane cocktail) จากไอโอโนฟอร์ **L1** (10 มิลลิโมลต่อกิโลกรัม) KT*p*ClPB ร้อยละ 25-75 PVC ร้อยละ 33 และ DOS ร้อยละ 66 โดยน้ำหนัก (ตารางที่ 1) นำไปละลายใน THF 2 มิลลิลิตร เมื่อส่วนผสมทั้งหมดละลายเป็นเนื้อเดียวกัน นำมาขึ้นรูปเป็นพอลิเมอร์เมมเบรนโดยเทสารละลายของผสมลงในแม่แบบแก้ววงกลม (เส้นผ่านศูนย์กลาง 30 มิลลิเมตร) ที่ยึดติดกับแผ่นแก้ว ทิ้งค้างคืนไว้ที่อุณหภูมิห้องจนตัวทำละลายระเหยออกไปจนหมด จะได้แผ่นพอลิเมอร์เมมเบรนที่มีลักษณะใส ซึ่งมีความหนาประมาณ 200 ไมโครเมตร



ภาพที่ 1 โครงสร้างของไอโอโนฟอร์ **L1**, KT*p*ClPB และ DOS

ตารางที่ 1 องค์ประกอบของเมมเบรนอิเล็กโทรด

อิเล็กโทรด หมายเลข	องค์ประกอบเมมเบรน (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)				รวม
	L1 (มิลลิโมลต่อกิโลกรัม)	KT*p*ClPB (มิลลิโมลต่อกิโลกรัม)	PVC	DOS	
1	0.35 (10.18)	0.11 (2.47)	33.16	66.37	100
2	0.36 (10.05)	0.25 (5.15)	33.12	66.27	100
3	0.36 (10.27)	0.38 (7.59)	33.15	66.12	100

4. การตอบสนองของพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรดต่อแคทไอออน

นำแผ่นเมมเบรนที่เตรียมได้ในข้อ 3 มาตัดให้มีลักษณะเป็นวงกลมโดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.83 เซนติเมตร แล้วนำแผ่นเมมเบรนแช่ด้วยสารละลายเกลือไนเตรตของไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ความเข้มข้น 1.0×10^{-2} โมลต่อลิตร ทิ้งไว้ 1 คืน หลังจากนั้นนำแผ่นเมมเบรนมาประกอบเป็นอิเล็กโทรดโดยบรรจุด้วยสารละลายอ้างอิงภายในซึ่งจะใช้เกลือคลอไรด์ของไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ความเข้มข้น 1.0×10^{-2} โมลต่อลิตร นำขั้วอิเล็กโทรดที่ประกอบได้ (ISE) และขั้วอ้างอิง (Ag/AgCl) มาต่อกับเครื่อง pH/mV meter (ปรับโหมดให้อ่านค่าเป็นศักย์ไฟฟ้า) แล้วอ่านค่าศักย์ไฟฟ้า (electromotive force; EMF) ของไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ความเข้มข้น 1.0×10^{-8} ถึง 1.0×10^{-2} โมลต่อลิตร แล้วนำค่าศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้ในแต่ละความเข้มข้นมาสร้างกราฟการตอบสนองของไอออนที่ต้องการวิเคราะห์

5. การหาค่าความจำเพาะของพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรดต่อ Ag^+ โดยเปรียบเทียบกับแคทไอออนอื่นๆ โดยใช้วิธีการแยกสารละลาย (separate solution method; SSM) (Bakker *et al*., 1997)

ทำโดยสร้างกราฟการตอบสนองของไอออนรบกวน (interfering ion) ต่อพอลิเมอร์เมมเบรน จากนั้นนำอิเล็กโทรดเดิมไปวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของ Ag^+ ที่ความเข้มข้น 1.0 x 10^{-8} ถึง 1.0 x 10^{-2} โมลต่อลิตร เทียบกับขั้วอ้างอิง แล้วนำค่าศักย์ไฟฟ้าของไอออนรบกวนและ Ag^+ ที่มีความชันอยู่ในช่วงเนินสท์มาคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ความเลือกจำเพาะ (selectivity coefficient; log $K^{pot}_{Ag,j}$) ตามสมการของ Nikoskii-Eisenman ดังนี้

$$\log K^{pot}_{i,j} = \frac{z_i F\{E(j) - E(i)\}}{2.303RT} + \log\left(\frac{a_i(i)}{a_j(j)^{z_i/z_j}}\right) \quad (1)$$

เมื่อ E(i) และ E(j) คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของแคทไอออนที่สนใจ (i) และแคทไอออนที่รบกวน (j) ตามลำดับ, $a_i(i)$ คือ แอกทิวิตีของแคทไอออนที่สนใจ, $a_j(j)$ คือ แอกทิวิตีของแคทไอออนรบกวน, z_i คือ ประจุของแคทไอออนที่สนใจ, z_j คือ ประจุของแคทไอออนที่รบกวน, F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96485 C mol^{-1}), R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (8.134 J K^{-1} mol^{-1}), T คือ อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน (K)

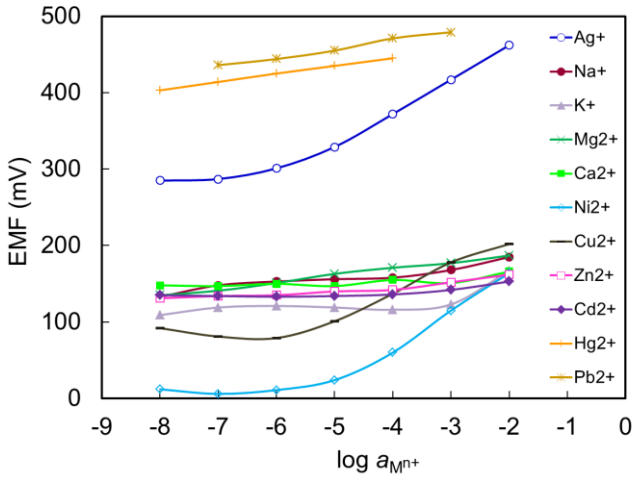
ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

1. ผลการศึกษาการตอบสนองของไอออนซิลเวอร์

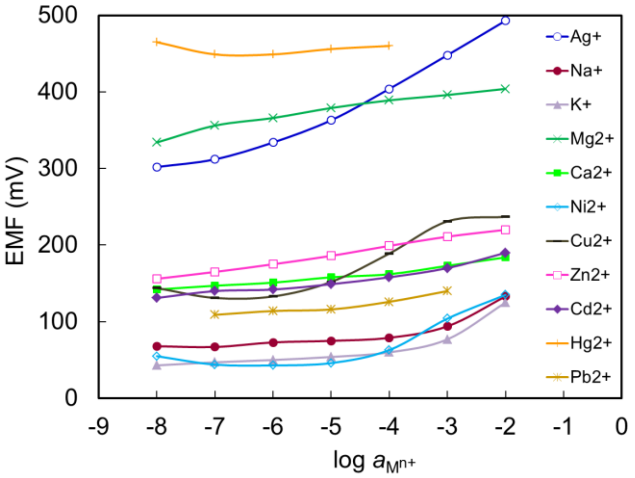
อนุพันธ์ของแอนทราควิโนน **L1** เป็นโมเลกุลสังเคราะห์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาการแทนที่ระหว่างหมู่อะมิโนของโมเลกุล 2-picolylamine กับ 1,8-chloroanthraquinone ในตัวทำละลายโทลูอีน (Thongkum *et al*., 2015) โมเลกุล **L1** มีอะตอมผู้ให้อิเล็กตรอนของออกซิเจนอะตอมและคลอรีนอะตอมจากหมู่แอนทราควิโนน และไนโตรเจนอะตอมจากหมู่ไพริดีนที่สามารถใช้ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแคทไอออนได้ ในงานวิจัยนี้จึงใช้ **L1** เป็นไอโอโนฟอร์ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรด โดยจะทำหน้าที่เป็นตัวพาที่ไม่มีประจุ (neutral carrier) ในการเลือกจำเพาะต่อแคทไอออนที่อยู่ในสารละลาย (aqueous phase) สกัดนำเข้ามาในแผ่นพอลิเมอร์เมมเบรน (organic phase) แล้วเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของไอโอโนฟอร์กับแคทไอออนที่สนใจ ส่งผลให้เกิดศักย์ไฟฟ้าที่ผิวรอยต่อระหว่างพอลิเมอร์เมมเบรนกับสารละลาย

พอลิเมอร์เมมเบรนเตรียมได้จากไอโอโนฟอร์ **L1** (10 มิลลิโมลต่อกิโลกรัม) ด้วยอัตราส่วนของ PVC ต่อ DOS เป็น 1:2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้ตัวแลกเปลี่ยนไอออนปริมาณ 25, 50 และ 75 เปอร์เซ็นต์โมล (เทียบกับจำนวนโมล **L1**) โดยสมบัติของไอโอโนฟอร์ **L1** ในพอลิเมอร์เมมเบรนจะถูกนำมาศึกษาด้วยการตอบสนองกับแคทไอออนชนิดต่างๆ ได้แก่ Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ag^+, Hg^{2+} และ Pb^{2+} แสดงดังภาพที่ 2 ซึ่งจะเห็นว่าการตอบสนองของพอลิเมอร์เมมเบรน **L1** ต่อแคทไอออนต่างๆ นั้นจะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นบวก โดยที่ความชันในช่วงความเป็นเส้นตรงของแคทไอออนแต่ละชนิดมีค่าต่ำกว่าค่าความชันที่ได้ตามสมการเนินสท์ ยกเว้น Ag^+

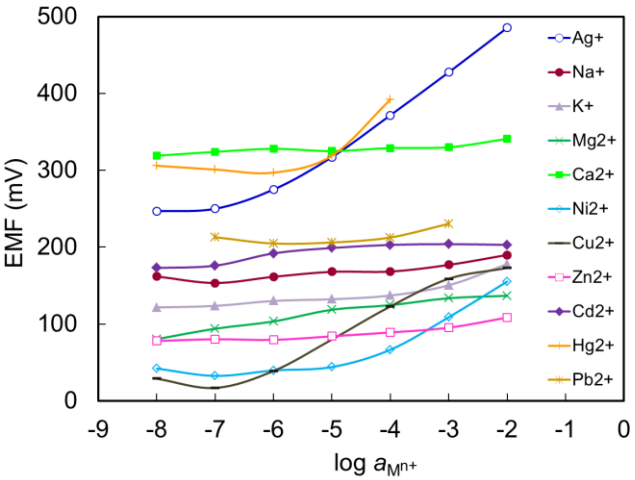
(ก)



(ข)



(ค)



ภาพที่ 2 การตอบสนองของแคทไอออนชนิดต่างๆ ต่อเมมเบรนอิเล็กโทรดที่ประกอบด้วยไอโอโนฟอร์ **L1** (10 มิลลิโมลต่อกิโลกรัม) และ KT*p*ClPB ปริมาณ 25 (ก), 50 (ข) และ 75 (ค) เปอร์เซ็นต์โมล (เทียบกับจำนวนโมล **L1**)

นอกจากไอโอโนฟอร์ **L1** จะมีความสามารถในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Ag^+ ได้ดีแล้ว ตัวแลกเปลี่ยนไอออนยังเป็นองค์ประกอบที่สำคัญอีกส่วนหนึ่งของพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรด ซึ่งจะทำหน้าที่แลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายเข้ามาในแผ่นพอลิเมอร์เมมเบรน และควบคุมสมดุลประจุภายในเมมเบรนเพื่อป้องกันการเกิดไอออนแพร์ (ion pair) จึงมีสมบัติในการช่วยให้ไอโอโนฟอร์ในพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรดมีการตอบสนองต่อ Ag^+ ได้ดีขึ้น และยังช่วยเพิ่มความไวของเมมเบรนอิเล็กโทรด (sensitivity) ต่อ Ag^+ ด้วย (Eugster *et al*., 1991; Rosatzin *et al*., 1993) ดังนั้น จึงศึกษาถึงปริมาณที่แตกต่างกันของตัวแลกเปลี่ยนไอออนซึ่งใช้เป็นองค์ประกอบในการเตรียมพอลิเมอร์เมมเบรน คือ 25, 50 และ 75 เปอร์เซ็นต์โมล (เทียบกับจำนวนโมล **L1**) เพื่อหาปริมาณ KT*p*ClPB ที่เหมาะสมที่จะมีผลต่อการตอบสนองต่อ Ag^+ ได้ดีที่สุด

ตารางที่ 2 การตอบสนองของไอออนซิลเวอร์ต่อพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรดที่มี KT*p*ClPB ปริมาณ 25, 50 และ 75 เปอร์เซ็นต์โมล (เทียบกับจำนวนโมล **L1**)

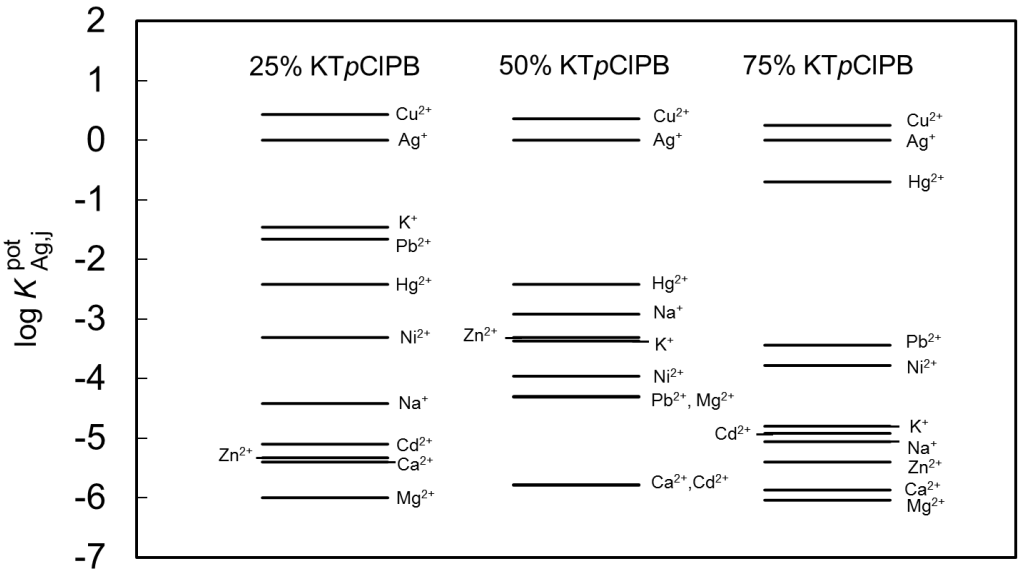
อิเล็กโทรดหมายเลข	ความชัน (มิลลิโวลต์ต่อดีเคด)	ช่วงความเป็นเส้นตรง (โมลต่อลิตร)	ขีดจำกัดการตรวจวัดล่าง (โมลต่อลิตร)
1	41.92 ± 1.2	1.0×10^{-5} ถึง 1.0×10^{-2}	4.92×10^{-6}
2	52.14 ± 1.0	1.0×10^{-5} ถึง 1.0×10^{-2}	2.15×10^{-6}
3	55.41 ± 0.6	1.0×10^{-5} ถึง 1.0×10^{-2}	8.74×10^{-7}

ตารางที่ 2 เป็นการตอบสนองของพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรดหมายเลข **1**, **2** และ **3** ต่อ Ag^+ ซึ่งทำที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1.0×10^{-8} ถึง 1.0×10^{-2} โมลต่อลิตร พบว่าอิเล็กโทรดทั้งสามชนิดให้ช่วงความเป็นเส้นตรงตั้งแต่ความเข้มข้น 1.0×10^{-5} ถึง 1.0×10^{-2} โมลต่อลิตรโดยให้ค่าความชันเท่ากับ 41.92 ± 1.2, 52.14 ± 1.0 และ 55.41 ± 0.6 มิลลิโวลต์ต่อดีเคดด้วยขีดจำกัดการตรวจวัดล่างเท่ากับ 4.92×10^{-6}, 2.15×10^{-6} และ 8.74×10^{-7} โมลต่อลิตร ตามลำดับ การตอบสนองของ Ag^+ ต่อพอลิเมอร์เมมเบรนเมื่อปริมาณของ KT*p*ClPB เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้การตรวจวัดมีค่าความชันที่สูงขึ้น และมีขีดจำกัดการตรวจวัดที่ต่ำ แสดงว่าปริมาณของตัวแลกเปลี่ยนไอออนที่เพิ่มขึ้นจะช่วยลดค่าความต้านทานของพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรด โดยการสกัด Ag^+ เข้ามาในพอลิเมอร์เมมเบรนมากขึ้น (Eugster *et al*., 1991; Rosatzin *et al*., 1993) เพื่อช่วยให้ไอโอโนฟอร์ **L1** เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Ag^+ ได้ดีขึ้นในเมมเบรนอิเล็กโทรด จากผลการทดลองการตอบสนองของไอออนซิลเวอร์ต่อพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรดที่ให้ความชันใกล้เคียงความชันจากสมการของเนินสท์ (55.41 ± 0.6 มิลลิโวลต์ต่อดีเคด) และมีขีดจำกัดการตรวจวัดที่ต่ำ คือ อิเล็กโทรดหมายเลข **3** ซึ่งใช้ปริมาณ KT*p*ClPB เป็น 75 เปอร์เซ็นต์โมล (เทียบกับจำนวนโมล **L1**)

2. ผลการศึกษาการเลือกจำเพาะต่อไอออนซิลเวอร์เทียบกับแคทไอออนอื่น ๆ

การศึกษาความเลือกจำเพาะของอิเล็กโทรด (selectivity) เป็นสิ่งสำคัญที่สุดสำหรับการสร้างอิเล็กโทรดแบบเลือกจำเพาะต่อไอออน ในการทดลองนี้จะหาค่าสัมประสิทธิ์ความเลือกจำเพาะด้วยวิธีการแยกสารละลายซึ่งเป็นวิธีที่สะดวกและรวดเร็ว โดยจะทำการศึกษาการตอบสนองของแคทไอออนที่สนใจ (i) เทียบกับแคทไอออนอื่นๆ (j) ในสารละลายตาม IUPAC (Umezawa *et al*., 2000) ได้กล่าวถึงค่าสัมประสิทธิ์ความเลือกจำเพาะไว้ว่า ถ้าค่าสัมประสิทธิ์ความเลือกจำเพาะ

มากกว่า 1 แสดงว่าอิเล็กโทรดมีการตอบสนองต่อแคทไอออนอื่นๆ มากกว่าที่จะมีความเลือกจำเพาะต่อแคทไอออนที่เราสนใจ แต่โดยทั่วไปแล้วค่าสัมประสิทธิ์ความเลือกจำเพาะจะมีค่าน้อยกว่า 1 นั่นคืออิเล็กโทรดจะตอบสนองและมีความเลือกจำเพาะต่อแคทไอออนที่เราสนใจมากกว่าไอออนรบกวน ภาพที่ 3 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ความเลือกจำเพาะของไอออนซิลเวอร์เทียบกับไอออนของอัลคาไลน์ แอลคาไลน์เอิร์ท และโลหะหนักบางชนิดของพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรดที่มี KT*p*ClPB เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนในปริมาณ 25, 50 และ 75 เปอร์เซ็นต์โมล (เทียบกับจำนวนโมล L1) ซึ่งมีค่า log $K^{pot}_{Ag,j}$ เป็นลบ และมีค่าน้อยกว่า -1 แสดงว่าอิเล็กโทรดมีความเลือกจำเพาะที่ดีต่อไอออนซิลเวอร์เมื่อเทียบกับแคทไอออนอื่นๆ ยกเว้น Cu^{2+} นอกจากนี้ปริมาณของ KT*p*ClPB ที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเลือกจำเพาะของแคทไอออนที่นำมาศึกษานั้นมีค่าเป็นลบเพิ่มมากขึ้นแสดงว่าแคทไอออนเหล่านี้จะไม่รบกวนการตอบสนองของ Ag^+ ต่อพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรด จึงแสดงว่าไอโอโนฟอร์ L1 มีความเลือกจำเพาะต่อ Ag^+ เพิ่มขึ้นด้วย



ภาพที่ 3 การเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์ความเลือกจำเพาะ (log $K^{pot}_{Ag,j}$) ของไอออนซิลเวอร์กับแคทไอออนชนิดต่างๆ ต่อเมมเบรนอิเล็กโทรดที่ประกอบด้วยไอโอโนฟอร์ L1 (10 มิลลิโมลต่อกิโลกรัม) และ KT*p*ClPB ปริมาณ 25, 50 และ 75 เปอร์เซ็นต์โมล (เทียบกับจำนวนโมล L1)

อย่างไรก็ตามในกรณีของ Hg^{2+} เมื่อมีปริมาณของตัวแลกเปลี่ยนไอออนในพอลิเมอร์เมมเบรนเพิ่มขึ้น ค่า log $K^{pot}_{Ag,Hg}$ จะเข้าใกล้ Ag^+ มากขึ้น (มีค่าเป็นลบน้อยลง) คือ -2.42, -2.42 และ -0.70 ในปริมาณของตัวแลกเปลี่ยนไอออนเป็น 25, 50 และ 75 เปอร์เซ็นต์โมล (เทียบกับจำนวนโมล L1) ตามลำดับ นั่นคือ Hg^{2+} มีแนวโน้มรบกวนการตรวจวัด Ag^+ เหตุผลอาจเนื่องมาจาก Hg^{2+} มีคุณสมบัติความเป็นซอร์ฟ แอซิด เหมือนกับ Ag^+ และในโมเลกุล L1 มีหมู่ไพริดีนซึ่งมีไนโตรเจนอะตอมเป็นอะตอมผู้ให้อิเล็กตรอนจัดอยู่ในกลุ่มบอดเดอร์ไลน์ เบส สามารถเกิดอันตรกิริยาได้ทั้งซอร์ฟ แอซิด และ ฮาร์ด แอซิด ทำให้โดยทั่วไปแล้วอิเล็กโทรดชนิด Ag-ISEs ส่วนใหญ่จะมีไอออนรบกวนเป็น Hg^{2+}

ส่วนค่าสัมประสิทธิ์ความเลือกจำเพาะของ Cu^{2+} จะมีค่าแตกต่างจากแคทไอออนอื่นๆ ข้างต้น โดยมีค่า log $K^{pot}_{Ag,Cu}$ เป็นบวก โดยอิเล็กโทรดที่มีปริมาณ KT*p*ClPB เป็น 25, 50 และ 75 เปอร์เซ็นต์โมล (เทียบกับจำนวนโมล **L1**) มีค่า log $K^{pot}_{Ag,Cu}$ เป็น 0.43, 0.36 และ 0.25 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าไม่แตกต่างกันมากนักเมื่อองค์ประกอบของแผ่นเมมเบรนมีปริมาณตัวแลกเปลี่ยนไอออนเพิ่มขึ้น นั่นก็แสดงว่า Cu^{2+} จะรบกวนการตอบสนองของไอออนซิลเวอร์ โดยพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรดที่มีปริมาณ KT*p*ClPB เป็น 75 เปอร์เซ็นต์โมล (เทียบกับจำนวนโมล **L1**) จะถูกรบกวนจาก Cu^{2+} ได้น้อยที่สุด

สรุปผลการวิจัย

การเตรียมพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรดด้วยไอโอโนฟอร์ **L1** (10 มิลลิโมลต่อกิโลกรัม) ในอัตราส่วน PVC ต่อ DOS เป็น 1:2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และใช้ KT*p*ClPB เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออน ศึกษาการเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์ความเลือกจำเพาะของไอออนซิลเวอร์เทียบกับแคทไอออนชนิดอื่นๆ ในพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรดที่มีปริมาณตัวแลกเปลี่ยนไอออนแตกต่างกันเป็น 25, 50 และ 75 เปอร์เซ็นต์โมล (เทียบกับจำนวนโมล **L1**) พบว่า KT*p*ClPB 75 เปอร์เซ็นต์โมล (เทียบกับจำนวนโมล **L1**) ให้ค่า log $K^{pot}_{Ag,j}$ ดีที่สุด โดยไอออนของอัลคาไลน์ แอลคาไลน์เอิร์ท และโลหะทรานซิชันมีค่า log $K^{pot}_{Ag,j}$ น้อยกว่า -3.44 ยกเว้น Cu^{2+} และ Hg^{2+} แสดงว่าแคทไอออนเหล่านี้จะไม่รบกวนการตอบสนองของไอออนซิลเวอร์ แต่ Cu^{2+} มีค่า log $K^{pot}_{Ag,Cu}$ สูงกว่าไอออนซิลเวอร์ ส่วน Hg^{2+} มีค่า log $K^{pot}_{Ag,Hg}$ เป็นลบ แต่เข้าใกล้ Ag^{+} มาก (เมื่อเปรียบเทียบค่า log $K^{pot}_{Ag,Hg}$ ของอิเล็กโทรดที่มี KT*p*ClPB ปริมาณ 25 และ 50 เปอร์เซ็นต์โมล (เทียบกับจำนวนโมล **L1**)) แสดงว่าทั้ง Cu^{2+} และ Hg^{2+} สามารถรบกวนการตรวจวัด Ag^{+} ได้ โดยพอลิเมอร์เมมเบรนอิเล็กโทรด **L1** มีการตอบสนองต่อไอออนซิลเวอร์ให้ค่าความชันใกล้ความชันที่ได้ตามสมการของเนินสท์เป็น 55.41 $\pm$ 0.6 มิลลิโวลต์ต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น 10 เท่า ในช่วงการทำงานเส้นตรงที่กว้าง (1×10^{-5} ถึง 1×10^{-2} โมลต่อลิตร) ด้วยขีดจำกัดการตรวจวัด 8.74×10^{-7} โมลต่อลิตร

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้ มหาวิทยาลัยนเรศวร ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558 (รหัสโครงการ R2558C153) ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร และหน่วยวิจัยเคมีซุปราโมเลคิวลาร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้ออุปกรณ์เพิ่มเติมสำหรับการศึกษาขั้วไฟฟ้าแบบเลือกจำเพาะต่อไอออนซิลเวอร์

เอกสารอ้างอิง

Abbaspour, A., Izadyar, A., Sharghi, H. (2004). Carbon Composition PVC based Membrane in a Highly Selective and Sensitive Coated Wire Electrode for Silver Ion. *Analytica Chimica Acta*, *525*, 91–96.

Abu-Shawish, H. M., Saadeh, S. M., Dalloul, H. M., Najri, B., Al Athamna, H. (2013). Modified Carbon Paste Electrode for Potentiometric Determination of Silver(I) Ions in Burning Cream and Radiological Films. *Sensors and Actuators B*, *182*, 374–381.

Bakker, E., Bühlmann, E., Pretsch, E. (1997). Carrier-based Ion-selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics. *Chemical Reviews*, *97*, 3083–3132.

Bobacka, J., Lahtinen, T., Koskinen, H., Rissanen, K., Lewenstam, A., Ivaska, A. (2002). Silver Ion-selective Electrodes Based on π-Coordinating Ionophores without Heteroatoms. *Electroanalysis*, *14*, 1353–1357.

Cattrall, R. W. (1997). *Chemical Sensors*. New York: Oxford Science Publications.

EPA (Environmental Protection Agency). (1989). EPA 7440-7422-7444. Office of Water Regulations, Washington. DC.

Eugster, E., Morf, P. M., Spichiger, U., Simon, W. (1991). Selectivity-modifying Influence of Anionic Sites in Neutral Carrier-based Membrane Electrodes. *Analytical Chemistry*, *63*, 2285–2289.

Kazuyuki, M., Nobuo, H., Takatoshi, K., Yuriko, K., Osamu, H., Yashihisa, I., Kiyoko, S. (2001). Sensitive Method for Detection and Semiquantification of Bence Jones Protein by Cellulose Acetate Membrane Electrophoresis using Colloidal Silver Staining. *Clinical Chemistry*, *47*, 763–766.

Kimura, K., Yajima, S., Tatsumi, K., Yokoyama, M., Oue, M. (2000). Silver Ion-selective Electrodes using π-Coordinate Calix[4]arene Derivatives as Soft Neutral Carriers. *Analytical Chemistry*, *72*, 5290–5294.

Lai, C. -Z., Fierke, M. A., Costa, R. C., Gladysz, J. A., Stein, A., Bühlmann, P. (2010). Highly Selective Detection of Silver in the Low ppt Range with Ion-selective Electrodes based on Ionophore-doped Fluorous Membranes. *Analytical Chemistry*, *82*, 7634–7640.

Mittal, S. K., Kumar, A. S. K., Kaur, S., Kumar, S. (2007). Potentiometric Performance of 2-Aminothiophenol based Dipodal Ionophore as a Silver Sensing Material. *Sensors and Actuators B*, *121*, 386–395.

Mittal, S. K., Kumar, P., Kumar S K, A., Lindoy, L. F. (2010). A Comparative Study of Linked 2,2'-Dipyridylamine Ligand System as an Ion Selective Electrode for Ag (I) Ions. *International Journal of Electrochemical Science*, *5*, 1984–1995.

Mousavi, Z., Bobacka, J., Lewenstam, A., Ivaska, A. (2006). Response Mechanism of Potentiometric Ag^{+} Sensor based on Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Doped with Silver Hexabromocarborane. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *593*, 219–226.

Ngeontae, W., Janrungroatsakul, W., Morakot, N., Aeungmaitrepirom, W., Tuntulani. T. (2008). New Silver Selective Electrode Fabricated from Benzothiazole Calix[4]arene: Speciation Analysis of Silver Nanoparticles. *Sensors and Actuators B*, *134*, 377–385.

Rosatzin, T., Bakker, E., Suzuki, K., Simon, W. (1993). Lipophilic and Immobilized Anionic Additive in Solvent Polymeric Membranes of Cation Selective. *Analytica Chimica Acta*, *280*, 197–203.

Thongkum, D., Punaray, J., Sanguankul, W., Ratchakom, V., Kumplong, P. (2015). Alkylamine Anthraquinone Chemical Sensors to Detect Nickel and Copper Ions. *Srinakharinwirot Science Journal*, *31*(1), 51–64. (in thai)

Umezawa, Y., Bühlmann, K., Umezawa, K., Tohda, K., Amemiya, S. (2000). Potentiometric Selectivity Coefficients of Ion-selective Electrodes. *Pure and Applied Chemistry*, *72*, 1851–2082.