



การพัฒนาขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสต์ด้วยเฮมิน/พอลิไพร์โรล
สำหรับการตรวจวัดปริมาณไนไตรท์ในน้ำดื่ม

Modification of Carbon Paste Electrode with Hemin/Polypyrrole
for Nitrite Determination in Drinking Water

ฉัตรชัย พลเชื้อ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

อ.ฉัตรชัย จ.ปทุมธานี 12110

E-mail: chatchai@rmUTT.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาขั้วไฟฟ้าสำหรับตรวจวัดไนไตรท์ โดยการตรึงฟิล์มของเฮมินและพอลิไพร์โรลบนขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสต์ ด้วยกระบวนการอิเล็กโตรพอลิเมอร์ไรเซชัน และศึกษาคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่ตรึงได้ โดยสามารถนำขั้วไฟฟ้าไปใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไนไตรท์ จากผลการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้าที่ได้พัฒนาขึ้นนี้สามารถใช้ได้ในการตรวจวิเคราะห์ไนไตรท์ในตัวอย่างน้ำดื่ม โดยมีช่วงการทำงานและขีดจำกัดการตรวจวัด เท่ากับ 0.5 ถึง 25.0 mg/L และ 0.1 mg/L ตามลำดับ จากผลการทดลองเทคนิคดังกล่าวช่วยเพิ่มขีดจำกัดการตรวจวัดปริมาณไนไตรท์ ง่าย และรวดเร็ว ในกระบวนการวิเคราะห์ ดังนั้นเทคนิคที่ได้พัฒนาขึ้นนี้จึงเหมาะสมในการนำมาประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดปริมาณไนไตรท์ในน้ำดื่มได้เป็นอย่างดี

คำสำคัญ: การตรวจวัดปริมาณไนไตรท์ เฮมิน/พอลิไพร์โรล การพัฒนาขั้วไฟฟ้า

Received: Oct 08, 2013

Revised: Nov 27, 2013

Accepted: Nov 30, 2013

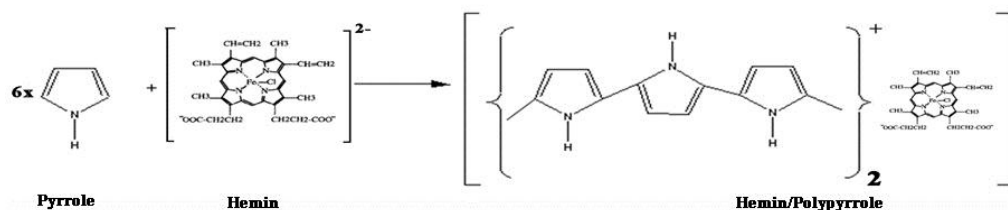
Abstract

In this work, an electrochemical nitrite sensor was developed by electropolymerization of Hemin/Polypyrrole films on carbon paste electrode (Hm/PPy-CPE). The modified electrode was characterized and used for nitrite determination of drinking water with the working range and detection limit of 0.5 to 25.0 mg/L and 0.1 mg/L, respectively. The result was achieved with highly sensitive, easy, and rapid for nitrite determination. Therefore, this technique was suitable for apply for nitrite monitoring in drinking water.

Keyword: nitrite determination, Hemin/Polypyrrole, electrode modification

1. บทนำ (Introduction)

หน่วยงานคุ้มครองสิ่งแวดล้อมโลก Environmental Protection Agency (EPA) ได้กำหนดมาตรฐานน้ำดื่มไว้ว่าต้องมีปริมาณไนไตรท์(NO_2^-)น้อยกว่า 1.0 mg/L เพราะถ้าได้รับเข้าสู่ร่างกายไปในปริมาณเกินมาตรฐาน ไนไตรท์จะไปมีผลต่อการขนส่งก๊าซออกซิเจน นอกจากนี้ถ้าหากมนุษย์นำน้ำที่มีปริมาณไนไตรท์เกินมาตรฐานมาใช้อุปโภค บริโภค จะส่งผลกระทบต่อร่างกาย จะก่อให้เกิดโรคมะเร็งที่โมโกลิลิน หรือโรคเลือดขาดออกซิเจนเพราะฉะนั้นการวิเคราะห์หาปริมาณไนไตรท์จึงมีความสำคัญอย่างยิ่งเพื่อตรวจสอบว่าน้ำดื่มดังกล่าวอยู่ในมาตรฐานการอุปโภคบริโภคหรือไม่ วิเคราะห์ทั่วไปนิยมใช้ Ion Chromatography (IC) แต่พบว่าวิธีนี้มีข้อจำกัด คือ เครื่องมือมีขนาดใหญ่ ไม่สามารถพกพาไปวิเคราะห์ในภาคสนามได้จะต้องทำการวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการเท่านั้น และที่สำคัญเครื่องมือและอุปกรณ์มีราคาสูงต้องนำเข้าจากต่างประเทศ รวมทั้งต้องอาศัยผู้เชี่ยวชาญที่มีความชำนาญด้วย ในงานวิจัยนี้ จึงมีแนวคิดที่จะพัฒนาเทคนิคที่ง่ายต่อการใช้งาน ราคาถูก และยังคงได้ผลที่ถูกต้องและรวดเร็ว โดยสนใจที่จะพัฒนาเทคนิคด้านเคมีไฟฟ้าที่ใช้สารเคมีเป็นตัวเร่งสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า เรียกเทคนิคนี้ว่า เคมีคอลเซนเซอร์ (Chemical sensor) ด้วยเทคนิคดังกล่าวจะมีข้อได้เปรียบในเรื่องการทนต่อสภาพแวดล้อมที่เปลี่ยนแปลงได้มากกว่า ไบโอสเซนเซอร์ การเก็บรักษาก็ไม่ยุ่งยาก โดยสนใจพัฒนาขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสซึ่งมีราคาถูกและเตรียมง่ายด้วยการเพิ่มความว่องไวในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยการตรึงเฮมินที่มีโครงสร้างเป็นโลหะเหล็กอยู่ตรงกลางทำหน้าที่ช่วยเร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไนไตรท์ที่ขั้วไฟฟ้า และที่สำคัญโมเลกุลของเฮมินจะมีประจุเป็นลบ เหมาะที่จะทำให้เกิดเป็นพันธะไอออนิกได้ดีกับพอลิไพโรล เข้าไปยึดเกาะเป็นฟิล์มที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้เป็นอย่างดี ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของการเกิดฟิล์ม Polypyrrole/Hemin ที่ขั้วไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของการเกิดฟิล์ม Polypyrrol/Hemin ที่ขั้วไฟฟ้า

2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย (Materials and Experiment)

2.1 วัสดุอุปกรณ์ (Materials)

เครื่องวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าแบบตั้งโต๊ะ Potentiostat : AUTOLAB model PGSTAT20 voltammetric analyzer (Eco Chemie, Utrecht, Netherlands) ส่วนสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยจะใช้สารเคมีเกรดสำหรับงานวิเคราะห์ คือ เฮมิน (Hemin; Fluka) ไพโรล (Pyrrole; Fluka) กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid; Merck) อซิไดโนไทรล์ (Acetonitrile; Merck) สารละลายมาตรฐานไนไตรท์ (Standard nitrite; Fluka) ผงกราไฟต์สังเคราะห์ (Graphite powder; Aldrich) และน้ำมันธรรมชาติ (Mineral oil; Sigma-Aldrich)

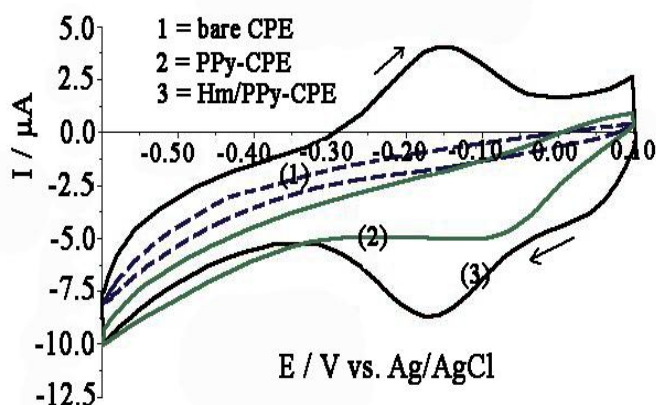
2.2 วิธีดำเนินการวิจัย (Experiment)

ใช้คาร์บอนเพส(ผงกราไฟต์:น้ำมันธรรมชาติ; 60%:40% โดยน้ำหนัก) เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน(working electrode) ขั้วไฟฟ้า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) และขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) ขั้นตอนการตรึงขั้วไฟฟ้าโดยจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสามลงในสารละลายที่ใช้ตรึงขั้วไฟฟ้าที่มีส่วนผสมของสารต่างๆดังนี้คือ เฮมิน/ไพโรล/กรดไฮโดรคลอริกในสารละลายของอซิไดโนไทรล์ทำการศึกษาตัวแปรที่ส่งผลต่อกระแสไฟฟ้าได้แก่ ความเข้มข้นของเฮมิน และกรดไฮโดรคลอริก ระยะเวลาและค่าศักย์ไฟฟ้าในการตรึงขั้วไฟฟ้า โดยใช้โหมดแอมเพอร์โรเมตรี หลังจากนั้นศึกษาคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่ตรึงเรียบร้อยแล้วในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.1 mol/L ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.6 ถึง -0.1 V เมื่อเทียบกับ Ag/AgCl โดยใช้โหมดไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry) ในการวิเคราะห์ปริมาณไนไตรท์ โดยจะวิเคราะห์ปริมาณไนไตรท์ในโหมดไซคลิกโวลแทมเมตรี อัตราการสแกน (scan rate 100 mV/s) ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.1 mol/L เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยจะปรับสภาวะต่างๆให้เหมาะสม เพื่อติดตามสัญญาณทางไฟฟ้าที่ต้องการคือ ให้ได้สภาพไว (Sensitivity) สูงๆ และได้ขีดจำกัดการวิเคราะห์ (detection limit) ต่ำ และที่สำคัญคือขั้นตอนการวิเคราะห์จะต้องไม่ยุ่งยากเพื่อให้เหมาะสมกับการประยุกต์ไปใช้จริงต่อไป

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย (Angsana New 16 bold)

3.1 ผลการตรึงขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพส(carbon paste electrode; CPE) ด้วย เสมิน/พอลิไพโรล(Hm/PPy)

ในการตรึงขั้วไฟฟ้าดังกล่าวจะควบคุมศักย์ไฟฟ้าให้คงที่ 0.7 V vs Ag/AgCl ซึ่งเป็นศักย์ไฟฟ้าในการเกิดฟิล์มพอลิเมอร์ของไพโรล โดยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ของไพโรล (Polymerization process) จะเกิดเป็นฟิล์มของพอลิไพโรลที่มีเสมินผสมอยู่ด้านในดังแสดงกลไกในรูปที่ 1 เรียกลักษณะดังกล่าวนี้ว่าการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันร่วม (Copolymerization) เพื่อเป็นการยืนยันว่าสัญญาณที่ได้จากการตรึงเสมิน/พอลิไพโรลนั้นเป็นสัญญาณของเสมินอย่างเดียว ซึ่งงานวิจัยนี้ต้องการตรึงไว้ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าเพื่อทำหน้าที่เร่งการส่งผ่านอิเล็กตรอนระหว่าง โนโตรเจนและขั้วไฟฟ้า ได้ทดลองเดิมสารแต่ละชนิดในสารละลายที่ใช้ตรึงขั้วไฟฟ้าที่ละตัว เพื่อติดตามว่าเป็นสัญญาณของสารตัวใด จากรูปที่ 2 พบว่าสัญญาณที่เกิดขึ้นเป็นสัญญาณเฉพาะของเสมินอย่างเดียวที่ค่าศักย์ไฟฟ้า -0.15 V และ -0.17 V ซึ่งเป็นศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันและรีดักชันของเสมินตามลำดับ [1] ซึ่งลักษณะสัญญาณของพอลิไพโรลจะไม่เกิดที่ศักย์ไฟฟ้าดังกล่าว แต่การใส่ไพโรลเข้าไปจะมีผลต่อค่าการทำซ้ำ (Repeatability) ในการเตรียมแต่ละครั้ง [2]



รูปที่ 2 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าที่ได้จากการตรึงขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสกับสารชนิดต่างๆ

ในสารละลาย 0.1M HCl

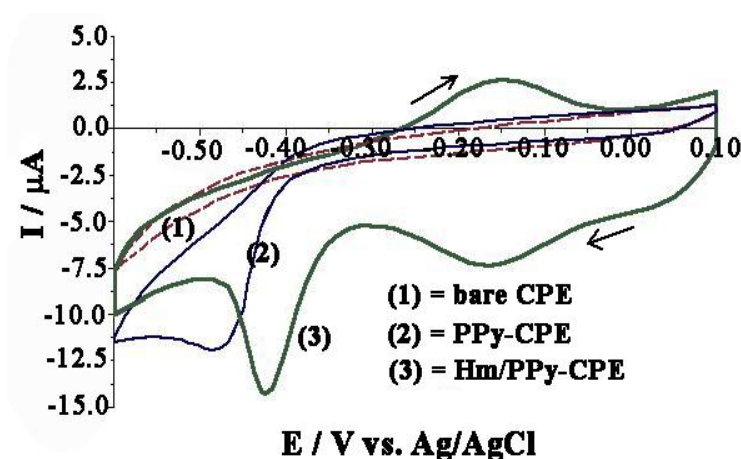
- 1) ไม่ได้ตรึงด้วยสารใดๆ (bare-CPE)
- 2) ตรึงด้วยพอลิไพโรลอย่างเดียว (PPy-CPE)
- 3) ตรึงด้วยเสมิน/พอลิไพโรล (Hm/PPy-CPE)

ในการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า Hm/PPy-CPE จากความสัมพันธ์ของค่าอัตราสแกน (scan rate) และสัญญาณกระแส เมื่อพิจารณาช่วง scan rate 10 ถึง 200 mV/s จะสัมพันธ์กันเป็นเส้นตรงกับค่ากระแส ทั้งออกซิเดชัน และ รีดักชันของเสมิน ซึ่งลักษณะความสัมพันธ์ดังกล่าว แสดงให้เห็นว่ากลไกการ

เกิดปฏิกิริยาของสารที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าที่ตรึงด้วย เฮมิน/พอลิไพโรล กระแสจะถูกควบคุมด้วยอัตราการเคลื่อนที่ของสารบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเป็นหลัก เราเรียกลักษณะดังกล่าวว่า Surface control [3]

3.2 ผลการเร่งปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าเฮมิน/พอลิไพโรล กับสัญญาณไนโตรที่

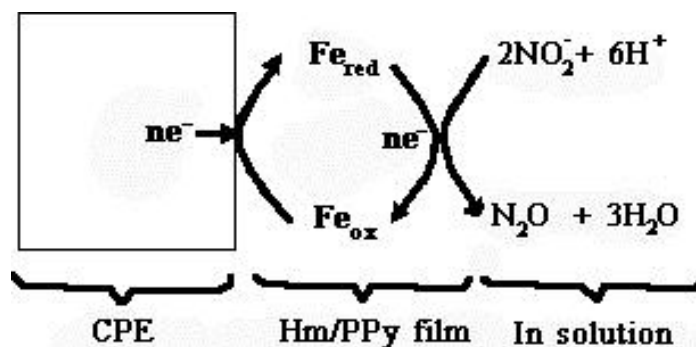
จากการศึกษาผลการเร่งปฏิกิริยาการส่งผ่านอิเล็กตรอนของไนโตรที่ขั้วที่ตรึงด้วยเฮมิน/พอลิไพโรล ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ กรดไฮโดรคลอริก 0.1 mol/L และเติม 5.0 mg/L ของไนโตรที่ พบว่า เฮมินมีคุณสมบัติที่ดีในการเร่งปฏิกิริยาการส่งผ่านอิเล็กตรอนของไนโตรที่ขั้วไฟฟ้า จากรูปที่ 3 แสดงให้เห็นว่าเมื่อขั้วไฟฟ้าประกอบด้วย เฮมินที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า(Hm/PPy -CPE) จะช่วยให้สัญญาณของไนโตรที่มากกว่าการตรึงเฉพาะพอลิไพโรล(PPy-CPE) และขั้วไฟฟ้าเปลือย (bare CPE)



รูปที่ 3 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของไนโตรที่ความเข้มข้น 5.0 mg/L ในสารละลาย กรดไฮโดรคลอริก 0.1 mol/L

- (1) ไม่ได้ตรึงด้วยสารใดๆ(bare-CPE)
- (2) ตรึงด้วยพอลิไพโรลอย่างเดียว(PPy-CPE)
- (3) ตรึงด้วยเฮมิน/พอลิไพโรล(Hm/PPy-CPE)

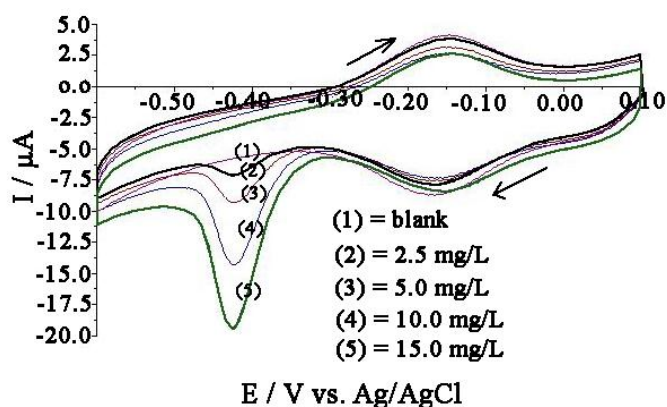
จากรูปที่ 3 จะเห็นว่าขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสต์ที่ตรึงด้วยเฮมิน/พอลิไพโรล จะสามารถตรวจวัดสัญญาณของไนโตรที่ได้เป็นอย่างดีที่ศักย์ไฟฟ้า -0.4 V vs Ag/AgCl โดยไนโตรที่จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันรับอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าผ่านตัวกลาง(mediator)หลักที่อยู่ในโครงสร้างของเฮมิน ลักษณะกลไกการถ่ายโอนอิเล็กตรอนน่าจะเป็นดังในรูปที่ 4 [4]



รูปที่ 4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไนไตรท์ (NO_2^-) ผ่านเหล็ก (Fe) ที่อยู่ในโครงสร้างของเฮมิน

3.3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณของ ไนไตรท์ ด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสที่ตรึงด้วย เฮมิน/พอลิไพโรล

จากการศึกษาสถานะต่างๆ ในการตรึงขั้วไฟฟ้าเพื่อให้ได้ขั้วไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพการตรวจวิเคราะห์ปริมาณไนไตรท์ให้ดีที่สุด พบว่าสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมสารละลายที่ใช้ตรึงขั้วไฟฟ้าควรมีความเข้มข้นคือ 0.025 mol/L hydrochloric acid / 0.04 M pyrrole / 0.025 mmol/L hemin ในสารละลาย 90 % acetonitrile โดยใช้สถานะที่ใช้ในการตรึงขั้วไฟฟ้า คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึงขั้วไฟฟ้า (Deposition potential) = 0.7 V vs Ag/AgCl ระยะเวลาในการตรึงขั้วไฟฟ้า (Deposition time) = 60 s คนสารละลายตลอดเวลาขณะทำการตรึงขั้วไฟฟ้า จากสถานะต่างๆ เหมาะสมในการตรึงขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพส ด้วยเฮมิน/พอลิไพโรล จะได้ลักษณะไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ไนไตรท์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ดังรูปที่ 5 โดยแสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของไนไตรท์ในช่วง 2.5-15.0 mg/L ค่ากระแสรีดักชันที่เพิ่มขึ้นตามค่าความเข้มข้น



รูปที่ 5 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ไนไตรท์ความเข้มข้นต่าง ในสารละลาย 0.1 mol/L HCl ด้วยการตรึงขั้วไฟฟ้าที่สถานะที่เลือก (0.025 mol/L hydrochloric acid / 0.04 mol/L pyrrole / 0.025 mmol/L hemin ในสารละลาย 90 % acetonitrile)

ซึ่งจากการทดลองที่สถานะที่เหมาะสมที่สุดพบว่าสามารถวิเคราะห์ปริมาณไนไตรท์ในสารละลายกรดได้ในช่วงการทำงาน (Working range) เท่ากับ 0.5 ถึง 25.0 mg/L มีค่าความเป็นเส้นตรงของสารมาตรฐาน

(correlation coefficient) เท่ากับ 0.9986 ($y = -0.7347x + 0.5963$) และมีขีดจำกัดการวิเคราะห์ต่ำสุด (detection limit) เท่ากับ 0.10 mg/L (คิดจาก 3 เท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัญญาณแบลนด์) เทคนิคที่ได้พัฒนาขึ้นมีข้อดีคือ สามารถวิเคราะห์ได้ง่าย ได้ผลการวิเคราะห์รวดเร็ว

4. สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการพัฒนาขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสต์ด้วยการตรึงเฮมิน/พอลิไพโรล สามารถหาสถานะต่างๆในการเตรียมขั้วไฟฟ้าคือ สารละลายที่ใช้ตรึงขั้วไฟฟ้าควรมีความเข้มข้นคือ 0.025 mol/L HCl / 0.04 mol/L pyrrole / 0.025 mmol/L hemin ในสารละลาย 90 % CH₃CN โดยใช้สภาวะที่ใช้ในการตรึงขั้วไฟฟ้า คือ ศักย์ไฟฟ้า = 0.7 V vs Ag/AgCl ระยะเวลาในการตรึง = 60s กลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าที่ตรึงด้วย เฮมิน/พอลิไพโรล กระแสจะถูกควบคุมด้วยอัตราการเคลื่อนที่ของสารบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเป็นหลัก ที่เรียกว่า Surface control เฮมินมีคุณสมบัติที่ดีในการเร่งปฏิกิริยาการส่งผ่านอิเล็กตรอนของไนโตรที่ขั้วไฟฟ้าสามารถใช้วิเคราะห์ปริมาณไนโตรที่ในสารละลายกรดได้ในช่วงการทำงาน (Working range) เท่ากับ 0.5 ถึง 25.0 mg/L มีค่าความเป็นเส้นตรงของสารมาตรฐาน (correlation coefficient) เท่ากับ 0.9986 และมีขีดจำกัดการวิเคราะห์ต่ำสุด (detection limit) เท่ากับ 0.10 mg/L เทคนิคที่ได้พัฒนาขึ้นมีข้อดีคือ สามารถวิเคราะห์ได้ง่าย ได้ผลการวิเคราะห์รวดเร็ว ซึ่งเหมาะที่จะนำไปใช้วิเคราะห์ปริมาณไนโตรที่เพื่อติดตามคุณภาพของน้ำดื่มได้เป็นอย่างดี

5. เอกสารอ้างอิง

- [1] Fethi B, StCphane T, ValCrie A, Maria G and Gomez V., Jacques Devynck Design iron(III) and characterization of chemically modified electrodes with porphyrinic-based polymers: Study of their reactivity toward nitrites and nitric oxide in aqueous solution *Anal. Chim. Acta* 341 (1997) 177-185.
- [2] Xiangqin Z, Yan S, Zhangquan P, Lei Z, Lihua B, Yuling W and Shaojun D. Preparation of a phosphopolyoxomolybdate $P_2Mo_{18}O_{32}^{6-}$ doped polypyrrole modified electrode and its catalytic properties. *J. Electroanal. Chem.* 566 (2004) 63-71.
- [3] Joseph W. Controlled potential techniques. *Anal. Electrochem.* USA, 2006.
- [4] Jian-S. Y, Ying W, Wei D. Z, Hui-F. C, Leong M. G, Guo Q. X., Application of multi-walled carbon nanotubes functionalized with hemin for oxygen detection in neutral solution. *J. Electroanal. Chem.* 562 (2004) 241-246.