บทที่ 1

1.1 บทนำ (Introduction)

Ion-selective electrode (ISE) หรือ ion selectrode เป็น electrochemical half-cell ชนิดหนึ่งที่สามารถให้ response ต่ออิออนอิสระเฉพาะอย่าง (specific free ion) ซึ่งเป็นไปตาม Nernst equation ปัจจุบันอาจเรียก electrode เหล่านี้ว่า chemical sensing electrode แทน ทั้งนี้เนื่องจากว่า electrode บางชนิดไม่ได้ response ต่อเฉพาะอิออน (ion) เพียงอย่างเดียวเท่านั้น แต่จะ response ต่อโมเลกุลด้วย เช่น electrode ที่ใช้วิเคราะห์ NH_3, CO_2, SO_2 เป็นต้น

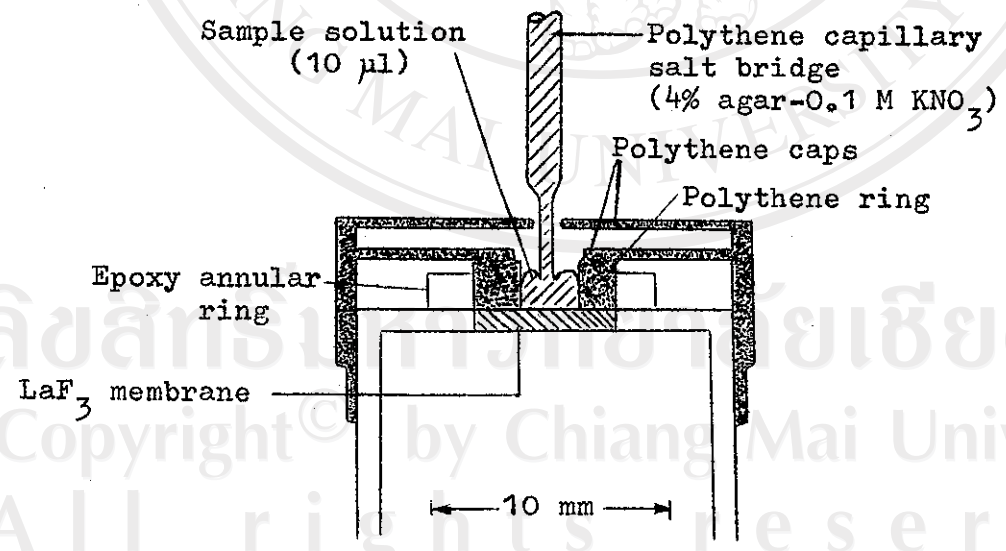
ในราวศตวรรษที่ 19 นักฟิสิกส์ได้สังเกตและพบว่ามีกระแสไฟฟ้า และความต่างศักย์เกิดขึ้นใน organism (1) ต่อมาในปี ค.ศ. 1848 du Bois-Reymond (1) ได้ให้ความเห็นว่าผิวของ biological formation ซึ่งมีคุณสมบัติเหมือน electrode ของ galvanic cell เป็นแหล่งที่เกิดของปรากฏการณ์ bio-electric phenomena แต่ในสมัยนั้นยังไม่สามารถอธิบายให้ทราบถึงรายละเอียดต่างๆได้ จนต่อมาความรู้ทางเคมีฟิสิคัล (physical chemistry) ใหม่ๆ ได้ถูกค้นพบขึ้นในปี ค.ศ. 1875 Gibbs (1) ได้ใช้ความสัมพันธ์ทางเทอร์โมไดนามิคส์ (thermo-dynamic) ในการอธิบายสภาวะสมดุลย์ (equilibrium) ที่เกิดขึ้นใน membrane เนื่องจากในตอนนั้นยังไม่มีทฤษฎีอื่นใดที่อธิบายถึงสารละลาย electrolyte ได้ดี ดังนั้นผลงานของ Gibbs จึงไม่ได้กล่าวถึงอิออน และศักดาไฟฟ้า จนปี ค.ศ.1887 - Arrhenius ก็สามารถอธิบายเกี่ยวกับอิออนในสารละลาย electrolyte ได้ ต่อมา Nernst และ Planks (1) ได้ค้นพบขั้นตอนที่สำคัญเกี่ยวกับ transport process ที่เกิดขึ้นในสารละลาย electrolyte ซึ่งได้อธิบายถึงอัตราการแพร่ของ electri-cally charged component ของสารละลาย electrolyte และได้อธิบายถึง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ความต่างศักดาไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างของเหลวซึ่งเป็นผลทำให้เกิดอัตราการแพร่ขึ้น ต่อมาในปี ค.ศ. 1890 Oswald (1) ได้พิจารณาถึง semipermeable membrane ซึ่งมีคุณสมบัติไม่ยอมให้อิออนบางตัวผ่านไปได้ และในปี ค.ศ. 1902 Bernstein (1) เป็นคนแรกที่ได้ตั้งทฤษฎีเกี่ยวกับ membrane ขึ้น จนต่อมาในปี ค.ศ. 1906 Cremer, Haber และ Klemensiewioz (3) ได้ศึกษาเกี่ยวกับ glass electrode และพบว่ามีความต่างศักย์เกิดขึ้นระหว่างพื้นผิวทั้ง 2 ข้างของ membrane ที่สัมผัสอยู่กับสารละลาย 2 อย่างที่มีความเข้มข้นของ hydrogen ions แตกต่างกันซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นของ ISE และจากการศึกษาต่อมาโดย Eisenmen (12) ยังพบว่าเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงส่วนประกอบของแก้วที่ใช้ในการทำ membrane ไปแล้วจะทำให้ selectivity ของ membrane เปลี่ยนไปดังนั้น glass membrane จึงจัดเป็น ISE ชนิดแรกที่สร้างขึ้นมาซึ่งใช้กันอย่างแพร่หลาย แต่เนื่องจาก glass membrane electrode มีข้อจำกัดมาก และใช้ได้กับเฉพาะ univalent ions เช่น Na^+, K^+, H^+, Ag^+, Li^+, Cs^+, Rb^+ และ NH_4^+ เท่านั้น ดังนั้นจากความคิดอันนี้เองในปีต่อๆ มาจึงได้มีการพัฒนา ISE ขึ้นมาอีกเพื่อใช้สำหรับวัดพวก divalent cations และ anions โดยใช้สารอนินทรีย์มาทำเป็น membrane สารเคมีทั้ง 2 ชนิดนี้ได้แก่ inorganic solid พวก synthetic single crystal และ organic liquid ion exchanger resin เป็นต้น ซึ่งเริ่มต้นโดย Kolthoff และ Saunder (2,12) ในปี ค.ศ. 1937 ได้ใช้พวก single crystal ของพวก silver halide มาใช้ในการทำ membrane โดยการอัดภายใต้ความดันที่เหมาะสม membrane ที่ได้นี้จะ selective ต่อ Cl^-, Br^-, I^- ตามลำดับ แต่การทำ membrane โดยใช้ silver halide เพียงอย่างเดียวมีข้อเสียคือเกิดผลของแสง (photoelectric effect) ต่อ membrane และมีความต้านทานสูง ต่อมาในระยะหลังๆ ได้มีการนำเอา silver sulphide ผสมลงไปเป็น inert matrix เรียกว่าเป็นแบบ mixed crystal membrane electrode ซึ่งอธิบาย

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

โดย Ross (1) ก็จะสามารถกำจัดข้อเสียต่างๆ ในตอนแรกออกไปได้ electrode ชนิดนี้ได้รับการพัฒนาขึ้นมาเรื่อยๆ จนถึงปี ค.ศ. 1975 Van de leest (30) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับ solid state membrane โดยการทำเป็นชั้นบางๆ ของ - silver halide เคลือบอยู่บนสารตัวนำไฟฟ้า (conducting material) เช่น Ag_2S , Ag_3SI , Ag_3SBr พบว่าในการทำเช่นนี้จะให้ response time เร็วกว่าในกรณี mixed crystal นอกจากพวก mixed crystal แล้ว single crystal membrane ที่สำคัญที่ใช้ในการหาปริมาณ fluoride ได้ศึกษาโดย Frant และ Ross ในปี ค.ศ. 1966 (19) โดยการผสม LaF_3 กับ Eu^{2+} แล้วนำไปอัดเป็น membrane พบว่าจะได้กราฟเส้นตรงอยู่ในช่วง 10^{-1} - 10^{-6} M และมีเฉพาะ - hydroxyl ions เพียงตัวเดียวเท่านั้นที่ interfere (12) ต่อมาในปี ค.ศ. 1967 Durst และ Taylor (18) ได้พัฒนา fluoride electrode ขึ้นมาใหม่สำหรับใช้ในการหาปริมาณ fluoride โดยใช้สารละลายตัวอย่างเพียงเล็กน้อย (micro electrode) ประมาณ 10 µl มี agar gel เป็น internal filling solution ดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 micro electrode LaF_3 membrane (12)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Heterogeneous membrane electrode ได้มีผู้ศึกษาครั้งแรกในปี ค.ศ. 1957-1959 โดย Tendeloo (12) โดยใช้ paraffin wax เป็น inert matrix ผลจากการศึกษาพบว่ามี effect ต่างๆ มากมาย ต่อมาได้มีการศึกษา และเปลี่ยนแปลง inert matrix ที่ใช้ไป จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1969 Prof. E. Pungor ได้พัฒนา heterogeneous membrane ให้ดีขึ้น ซึ่งเรียกว่า Pungor type โดยใช้ silicone rubber เป็น inert matrixจะให้ผลการทดลองได้ดีในการหาปริมาณ Cl^-, Br^-, I^-, $S^=$, CN^-, SCN^- และ Ag^+(2)

ต่อมาในปี ค.ศ. 1970 Hirata และ Date (20) ได้สร้าง copper และ lead membrane electrode ขึ้นมาโดยใช้ Cu_2S, PbS เป็น active material กระจัดกระจายอยู่ใน silicone rubber ในขณะเดียวกัน Růžička (21, 22) และคณะได้ใช้ hydrophobic porous graphite - impregnated ด้วยของผสมระหว่าง silver halide และ silver sulphide สำหรับใช้ในการหาปริมาณของ halide ions นอกจากนี้แล้ว Růžička (23) และ Sharp (24) ยังได้ศึกษาเกี่ยวกับ membrane ที่ทำด้วย thermoplastic - polymer impregnated ด้วย silver halide และ metallic sulphides เพื่อใช้ในการหาปริมาณของ Cl^-, Cu^{2+} และ $S^=$ อีกด้วย

สำหรับ liquid ion exchange membrane ประกอบไปด้วย ion exchanger ซึ่งเป็น inorganic group เกาะอยู่กับพวก organic group ที่ละลายในตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ ได้มีผู้ศึกษาครั้งแรกในปี ค.ศ. 1964 โดย Sollner และ Shean (26) ภายหลังจากที่ ion exchanger resin ได้ถูกค้นพบแล้ว ต่อมาได้มีการพัฒนา electrode ชนิดนี้ขึ้นมามากโดย Ross (3,27) ในปี ค.ศ. 1967 เพื่อใช้ในการหาปริมาณของ divalent cation เช่น calcium selective electrode โดยการใช้เกลือ calcium ของ dodecyl phosphoric

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

acid ละลายใน di-n-acetyl phenyl phosphonate พบว่า ช่วงที่ใช้งานได้ดีอยู่ในช่วง 10^{-1} - 10^{-4} M Ca^{2+} โดยมี H^+, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Pb^{2+} และ Cu^{2+} เป็น interfering ions ซึ่งต่อมา electrode นี้ได้รับการพัฒนาเพื่อนำไปใช้ในการหาความเข้มข้นของพวก divalent cation ทั้งหมด (selectivity ของ Ca^{2+} และ Mg^{2+} พอๆ กัน) ในน้ำ เพื่อศึกษาเกี่ยวกับความกระด้างของน้ำ นอกจากนี้แล้ว ในปี ค.ศ. 1967 Shatkay (28) ได้ใช้ membrane ซึ่งประกอบด้วย tributyl phosphate solution ของ theonyltrifluoroacetone กระจัดกระจายอยู่ใน polyvinyl chloride ซึ่งใช้ในการหาปริมาณ Ca^{2+} ได้เช่นเดียวกัน

ต่อมาในปี ค.ศ. 1969 Rechnitz (29) ก็ได้พัฒนาเกี่ยวกับ calcium selective electrode ขึ้นมาอีกสำหรับพวก anion selective electrode ที่ใช้หาปริมาณของ NO_3^-, ClO_4^- และ BF_4^- นั้นก็ได้รับการพัฒนาขึ้นมาใช้โดยมี ion exchanger ละลายใน O-phenanthroline chelating group จากที่ได้กล่าวมาแล้ว ในระยะหลังๆ มาพวก liquid ion exchange membrane ได้ถูกพัฒนาขึ้นมาใช้อย่างมากมายในด้านต่างๆ

นอกจาก electrode ชนิดต่างๆ ได้ถูกพัฒนาขึ้นมาใช้อย่างมากมายแล้วในตอนหลัง ได้มีการพัฒนาเกี่ยวกับ membrane covered electrode เช่น enzyme electrode เพื่อนำไปใช้เกี่ยวกับทางด้านการแพทย์ และด้านชีวเคมี สำหรับประโยชน์ของ ISE นี้มีที่ใช้กันอย่างกว้างขวางนั้นได้อธิบายไว้ในหนังสือ The IUPAC International Symposium on selective ion-sensitive electrodes, Cardiff, Wales, 1973 (1)

ในระยะเวลา 3-4 ปีที่แล้วมานี้ได้มีการพัฒนา ISE ขึ้นมาก และได้มีบริษัทต่างๆ ผลิต ISE ออกมาสู่ตลาดอย่างมากมาย เช่น บริษัท Beckman, ORION,

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Coleman, Corning, Glass Works, Fexboro, Philips, Glolilarnpenfabrieken, Radelkis Electrochemical Instruments, Radiometer เป็นต้น ซึ่ง electrode ที่ได้ผลิตออกมาขายแล้ว ดังแสดงในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 แสดง electrodes ที่ผลิตออกขาย (14)

Electrodes	ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (M)	Principle interferents
H^+(G)	10^{-14}	OH^- ที่ pH 13
Na^+(S)	10^{-6}	H^+
Na^+(G)	10^{-6}	H^+, Ag^+
K^+(G)	10^{-6}	H^+, Ag^+, NH_4^+, Li^+, Na^+
K^+(L)	10^{-6}	Cs^+, Rb^+
NH_4^+(G)	10^{-6}	K^+, Na^+, Rb^+, Li^+
NH_3(diffusion)	10^{-6}	Volatile amines
Ca^{2+}(L)	10^{-5}	Zn^{2+}, Fe^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}
Ca^{2+}-Mg^{2+}(L)	10^{-5}	Zn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} Ba^{2+}, Sr^{2+}
Cd^{2+}(S)	10^{-7}	Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}
Pb^{2+}(S)	10^{-7}	Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}
Ag^+(S,P)	10^{-7}	Hg^{2+}
Cu^{2+}(S)	10^{-8}	Ag^+, Hg^{2+}
F^-(S)	10^{-6}	OH^-
Cl^-(S,L,P)	10^{-5}	$S^=$, Br^-, I^-, CN^-

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ตารางที่ 1.1 (ต่อ)

Electrodes	ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (M)	Principle interferents
Br^-(S,P)	10^{-5}	$S^=$, I^-, CN^-
I^-(S,P)	10^{-6}	$S^=$, CN^-
CN^-(S,P)	10^{-6}	$S^=$, I^-
SCN^-(S)	10^{-5}	$S_2O_3^=$, $S^=$, I^-, Cl^-, Br^-
NO_3^-(L)	10^{-5}	ClO_4^-, I^-, ClO_3^-, Br^-
BF_4^-(L)	10^{-5}	I^-, ClO_4^-
ClO_4^-(L)	10^{-5}	I^-
$S^=$(S,P)	10^{-17}	None

G = glass ; S = homogeneous solid-state ;

L = liquid membrane ; P = Pungor heterogeneous type

นอกจากบริษัทต่างๆ ได้ผลิตออกมาจำหน่ายกันแล้วในปัจจุบันนี้ในห้องปฏิบัติการก็มีแนวโน้มที่จะทำการสร้าง ISE ขึ้นมาใช้กันเองมากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการสร้างทำได้สะดวกทั้งราคา และต้นทุนในการสร้างถูก ผลที่ได้ก็ดีพอๆ กับของที่มีขายอยู่ตามท้องตลาด สำหรับ ISE ที่ได้มีการสร้างกันขึ้นมาใช้เองได้แล้วมีหลายชนิดเช่น heterogeneous membrane, mixed crystal AgX-Ag_2S และ coated wire ISE เป็นต้น สำหรับพวก liquid ion exchanger นั้น วิธีการสร้างทำได้ค่อนข้างยาก และคุณสมบัติในการใช้งานสู้แบบ solid-state membrane ไม่ได้ จึงทำให้การผลิตขึ้นมาใช้เองยังมีอยู่น้อยมาก

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

ก. เพื่อสร้าง halide (Cl^-, Br^-, I^-) ion-selective electrodes ชนิด solid-state ขึ้นมาใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณของ halide ions คือ Cl^-, Br^- และ I^-

ข. เพื่อศึกษาถึงผลของแฟคเตอร์ต่างๆ ที่มีอิทธิพลต่อการวัดค่าศักดาไฟฟ้าของ halide ion-selective electrodes ที่สร้างขึ้น

ค. เพื่อนำ halide ion-selective electrodes ที่สร้างขึ้นไปใช้ในการวิเคราะห์ halide ions ในสารตัวอย่าง เช่น น้ำ และ ยา

ง. เพื่อศึกษา และเปรียบเทียบผลต่างๆ ตามข้อ ก.-ค. ของ halide ion-selective electrodes ที่สร้างขึ้นกับของบริษัท Orion Research Inc., U.S.A.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved