

3.1 วัสดุ และวิธีการทดลอง

3.1.1 วัสดุ วัสดุที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้ แบ่งออกเป็น 3 ประเภทคือ

3.1.1.1 สารเคมี ได้แก่

- Cupric sulphide, CuS , laboratory grade, May & Baker Ltd.
- Potassium cyanide, KCN , analytical grade, BDH-chemicals Ltd.
- Potassium nitrate, KNO_3 , analytical grade, BDH-chemicals Ltd.
- Silver bromide, AgBr , laboratory grade, BDH-chemicals Ltd.
- Silver chloride, AgCl , analytical grade, Erg. B.6., Fluka AG., Buchs SG.
- Silver iodide, AgI , laboratory grade, BDH chemicals Ltd.
- Silver nitrate, AgNO_3 , analytical grade, BDH chemicals Ltd.
- Silver sulphide, Ag_2S , laboratory grade, E. Merck, A.G., Darmstadt.
- Silver metal wire, Ag , S.W.G. 16, เส้นผ่าศูนย์กลาง 1.63 มิลลิเมตร, BDH chemicals Ltd.
- Sodium sulphide, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, analytical grade, E. Merck, Darmstadt.

- Sodium fluoride, NaF, analytical grade, E. Merck AG., Darmstadt.
- Sodium bromide, NaBr, analytical grade, E. Merck AG., Darmstadt.
- Sodium chloride, NaCl, puriss p.a., Fluka AG., chemische Fabrik, CH-9470 Buchs.
- Sodium thiosulphate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, analytical grade, BDH chemicals Ltd.
- Sodium hydroxide pellets, NaOH, laboratory grade, BDH chemicals Ltd.
- Ammonia solution, NH_3 aq, 25% NH_3 , sp. gr. 0.912, laboratory grade, May & Baker Ltd.
- Hydrochloric acid, HCl, laboratory grade, BDH chemicals Ltd.
- Sulphuric acid, H_2SO_4 , 98%, sp. gr. 1.835, laboratory grade, BDH chemicals Ltd.
- สารละลายมาตรฐาน NaCl, ความเข้มข้น 0.1000 ± 0.0005 M ที่ 25°C , Orion Research Inc., Cambridge, U.S.A.
- สารละลายมาตรฐาน NaBr, ความเข้มข้น 0.1000 ± 0.0005 M ที่ 25°C , Orion Research Inc., Cambridge, U.S.A.
- สารละลายมาตรฐาน NaI, ความเข้มข้น 0.1000 ± 0.0005 M ที่ 25°C , Orion Research Inc., Cambridge, U.S.A.
- น้ำกลั่นที่กำจัดไอออนออกแล้ว (Deionized-distilled water) เป็นน้ำที่ไตจากกรกัณ 2 ครั้ง แล้วผ่าน mixed bed resin เพื่อกำจัด cations และ anions แต่ไม่ไคผ่าน inert gas หรือ

คม เพื่อได้ CO_2 มี specific conductivity เท่ากับ
0.84 μs ที่ 26°C และมี pH เท่ากับ 6.75

3.1.1.2 วัสดุอื่นๆ ไคแก

- Araldite rapid/adhesive, CIBA-GEIGY(UK) Ltd.
- Araldite rapid/hardener, CIBA-GEIGY(UK) Ltd.
- Acrylic tube เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 7.50 มิลลิเมตร เส้น
ผ่าศูนย์กลางภายนอก 14.00 มิลลิเมตร
- สายไฟฟ้า (shielded cable)

3.1.1.3 เครื่องมือ

- Digital pH/mV meter, model 701, Orion Research Inc.,
Cambridge, U.S.A.
- pH-meter, type PHM 51, Radiometer, Copenhagen.
- Servograph pen drive R.E. 310, type 51, Radiometer,
Copenhagen.
- Magnetic stirrer, Pyromag-stirr S, Cenco instru-
mentation NU. N.Y., U.S.A.
- Magnetic stirring bars, Teflon coated, 2 x 0.8 cm.,
Cenco instrumentation NU. N.Y., U.S.A.
- LAUDA small refrigerated thermostats, type K2R
Electronic, Messgerate-werk lauda/tauber, Western
Germany, accuracy $\pm 0.1^\circ\text{C}$
- Conductivity meter, type CDM 3, Radiometer, Copen-
hagen.

- Conductivity cell, type CDC 304 หรือ immersion type, cell constant 1 cm^{-1} , Radiometer, Copenhagen.
- Syringe ขนาด 1 มิลลิลิตร, Hamilton company, Inc., Whilter, California.
- Thermometer ขนาด $0-40^{\circ}\text{C}$, accuracy $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$
- Chloride Ion Activity Electrode แบบ Solid-state membrane, model 94-17, Orion Research Inc., Cambridge, U.S.A.
- Iodide Ion Activity Electrode แบบ Solid-state membrane, model 94-53, Orion Research Inc., Cambridge, U.S.A.
- Double junction reference electrode, model 90-02, Orion Research Inc., Cambridge, U.S.A.
- 30 Ton press C-30, research&industrial instruments company, London, England.
- High vacuum pump, Edwards high vacuum, The British Oxygen company Ltd., England.

3.1.2 วิธีการทดลอง

3.1.2.1 การเตรียม silver(I)sulphide, Ag_2S (31,32)

ผสมสารละลาย sodium thiosulphate $1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ กับสารละลาย silver nitrate $1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ หลังจากผสมแล้ว 2-3 นาที ตมสารละลายนี้ที่ 60°C ในภาชนะปิด จากนั้นทำให้สารละลายผสม เย็นลงอีกครั้งหนึ่ง จะได้ตะกอนของ Ag_2S เกิดขึ้น จากนั้นทำการกรองแล้วล้างตะกอนที่ได้ออกด้วย ammonium nitrate

ตามควยน้ำ และ ethanol โดยการทำเช่นนี้หลายๆ ครั้ง นำตะกอนที่ได้ไปทำให้แห้งที่ 110°C และนำตะกอนที่เตรียมได้ไป run X-rays เปรียบเทียบกับ Ag_2S มาตรฐานจะปรากฏคั้งแสดงในรูปที่ 3.1 จากการทดสอบคุณสมบัติของ Ag_2S ที่เตรียมได้พบว่าเป็นผลึกสีดำ ละลายได้ใน KCN แต่ไม่ละลายใน aqueous NH_3

3.1.2.2 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน $NaCl$, NaF , $NaBr$, NaI , Na_2S , KCN ที่มีความเข้มข้น 1.0 M

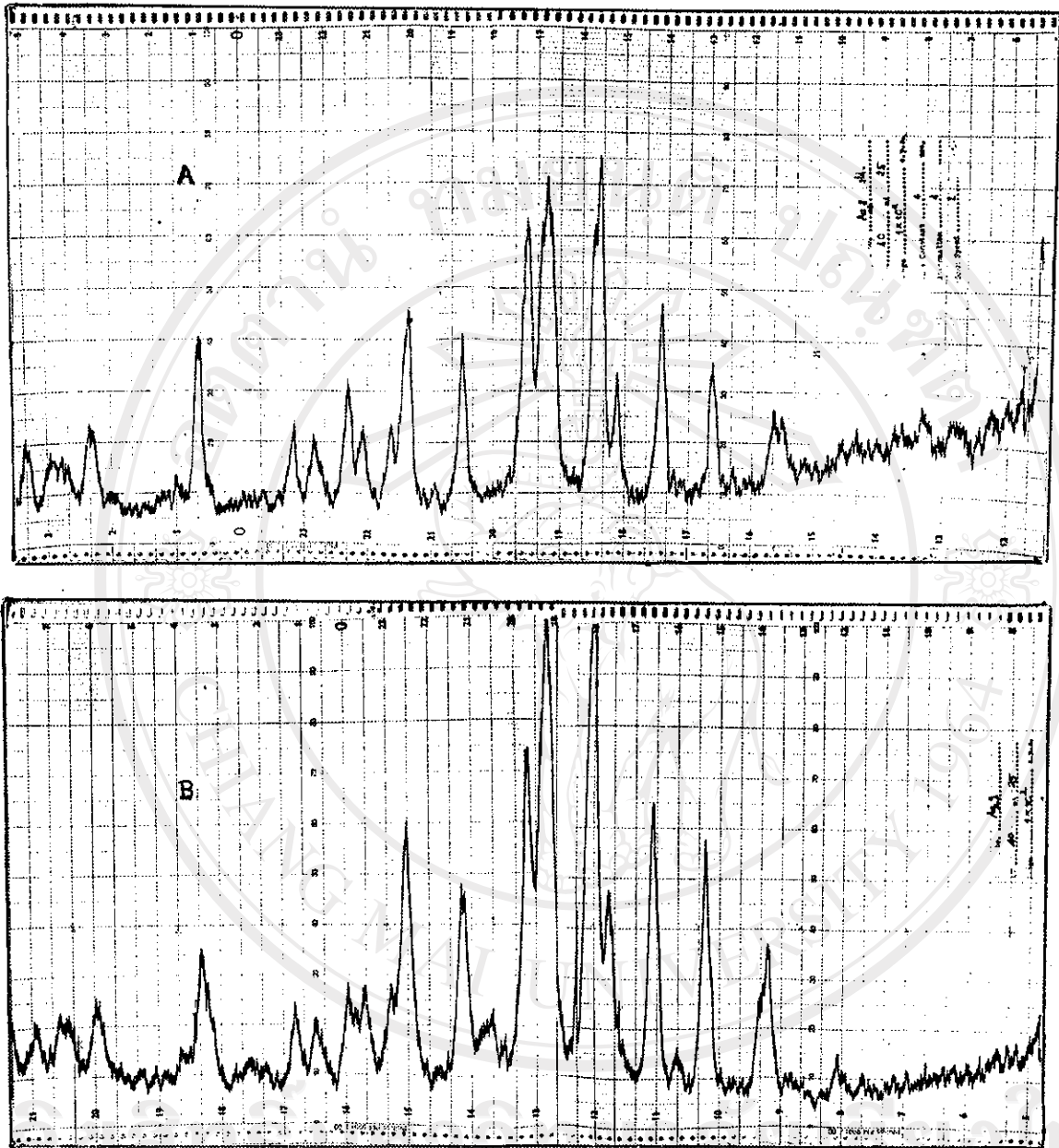
ละลาย $NaCl$ หนัก 5.8440 กรัม ควยน้ำกลั่นที่กำจัดไอออนออกแล้วจนได้สารละลายมาตรฐาน $NaCl$ 100 ml ใน volumetric flask ซึ่งจะมี $NaCl$ ขน 1.0 M สำหรับ NaF , $NaBr$, NaI , Na_2S , KCN ก็เตรียมได้ในทำนองเดียวกันกับของ $NaCl$

3.1.2.3 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน aqueous NH_3 ที่มีความเข้มข้น 1.0 M

ดูดสารละลาย aqueous NH_3 ในข้อ 3.1.1.1 มา 7.47 ml แล้วทำให้เจือจางควย น้ำกลั่นที่กำจัดไอออนแล้วใหม่ปริมาตร 100 ml ใน volumetric flask นำสารละลาย aqueous NH_3 ที่เตรียมได้ไป standardize โดยการไทเทรตกับ 0.1000 M HCl

3.1.2.4 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน $NaCl$, $NaBr$, NaI ขน 1.0×10^{-1} - 1.0×10^{-8} M

ดูดสารละลายมาตรฐาน $NaCl$ ขน 1.0×10^{-1} M (Orion Research Inc., U.S.A.) มา 10 ml ทำให้เจือจางควยน้ำกลั่นที่กำจัดไอออนแล้วจนมีปริมาตร 100 ml ใน volumetric flask ซึ่งจะเป็นความเข้มข้นของ $NaCl$ เท่ากับ 1.0×10^{-2} M แล้วทำให้เจือจางเป็นสารละลายที่มีความเข้มข้น 1.0×10^{-3}



รูปที่ 3.1 X-rays diffraction spectra ของ Ag_2S
A. standard Ag_2S
B. synthetic Ag_2S

Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

ถึง 1.0×10^{-8} M ตามลำดับ โดยวิธี ten-fold dilution ในทำนองเดียวกัน
คูดสารละลายมาตรฐาน NaCl ข้น 1.0×10^{-1} M มา 30 ml ทำให้เจือจางด้วย
น้ำกลั่นที่กำจัดไอออนแล้วจนมีปริมาตร 100 ml ใน volumetric flask ซึ่งจะเป็น
ความเข้มข้นของ NaCl เท่ากับ 3.0×10^{-2} M จากนั้นเตรียมเป็นสารละลาย NaCl
ที่มีความเข้มข้น 3.0×10^{-3} ถึง 3.0×10^{-8} M ตามลำดับ

สำหรับสารละลายมาตรฐาน NaBr, NaI ก็เตรียมได้ในทำนองเดียวกัน
กับที่ได้กล่าวมาแล้ว โดยใช้สารละลายมาตรฐาน 1.0×10^{-1} M (Orion Research
Inc., U.S.A.)

3.1.2.5 การสร้าง halide solid-state ISE

ก. การเตรียม chloride, bromide และ iodide membrane

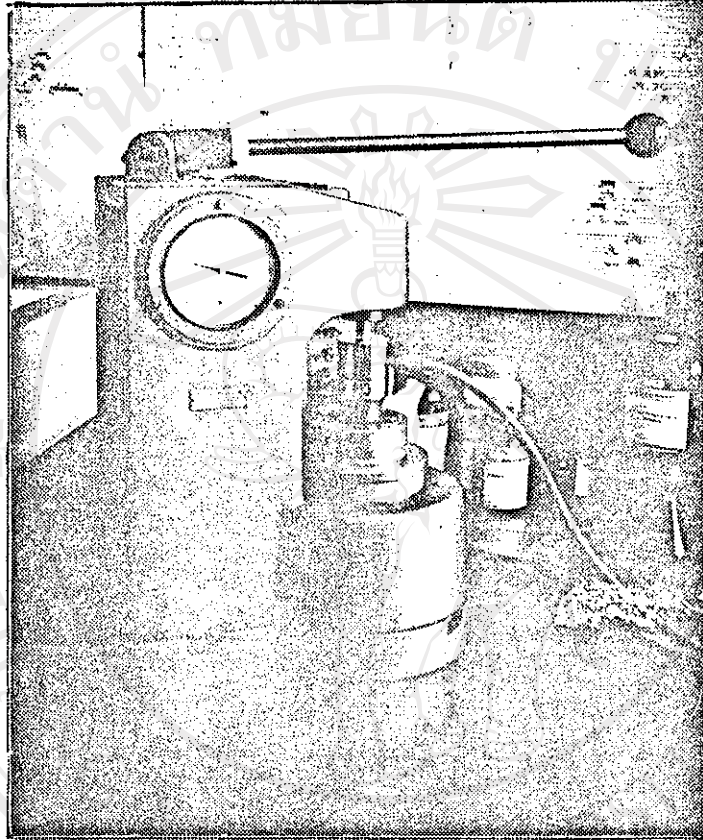
(34,35)

ในกรณีของ chloride membrane เตรียมได้จากการผสม Ag_2S
6.3346 กรัม กับ $AgCl$ 3.6657 กรัม (คิดเป็นอัตราส่วน 50% โมล) บดให้ละเอียด
เป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous powder) จากนั้นนำสารผสมที่บดเข้ากันแล้วนี้ประมาณ
0.3 กรัม ไปอัดเป็นแผ่นบางๆ โดย KBr disc เทคนิค (30 Ton press C-30,
research industrial instruments, company, London, England) ที่
อุณหภูมิห้อง ความดันประมาณ 40-50 ตันต่อเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.50 นิ้ว จะทำให้สารผสม
หลอมตัว เมื่อความดันค่อยๆ ลดลงสารผสมที่เกิดการหลอมตัวนั้น เมื่อเกิดการเย็นตัวลง
กลายเป็น single crystal membrane ซึ่งมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.50 นิ้ว ดังรูป
ที่ 3.2

สำหรับ bromide membrane เตรียมโดยใช้ $AgBr$ 4.3119 กรัม
ผสมกับ Ag_2S 5.6881 กรัม (คิดเป็นอัตราส่วน 50% โมล) membrane ที่ได้จะ -

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

response ต่อ bromide ions และ iodide membrane ใช้ AgI 44.5000
กรัมผสมกับ Ag_2S 4.9996 กรัม + CuS 0.5000 กรัม (คิดเป็นอัตราส่วนของ
 $AgI:Ag_2S:CuS$ เท่ากับ 89:10:1 เปอร์เซ็นต์) membrane ที่ให้ response
ต่อ iodide ions

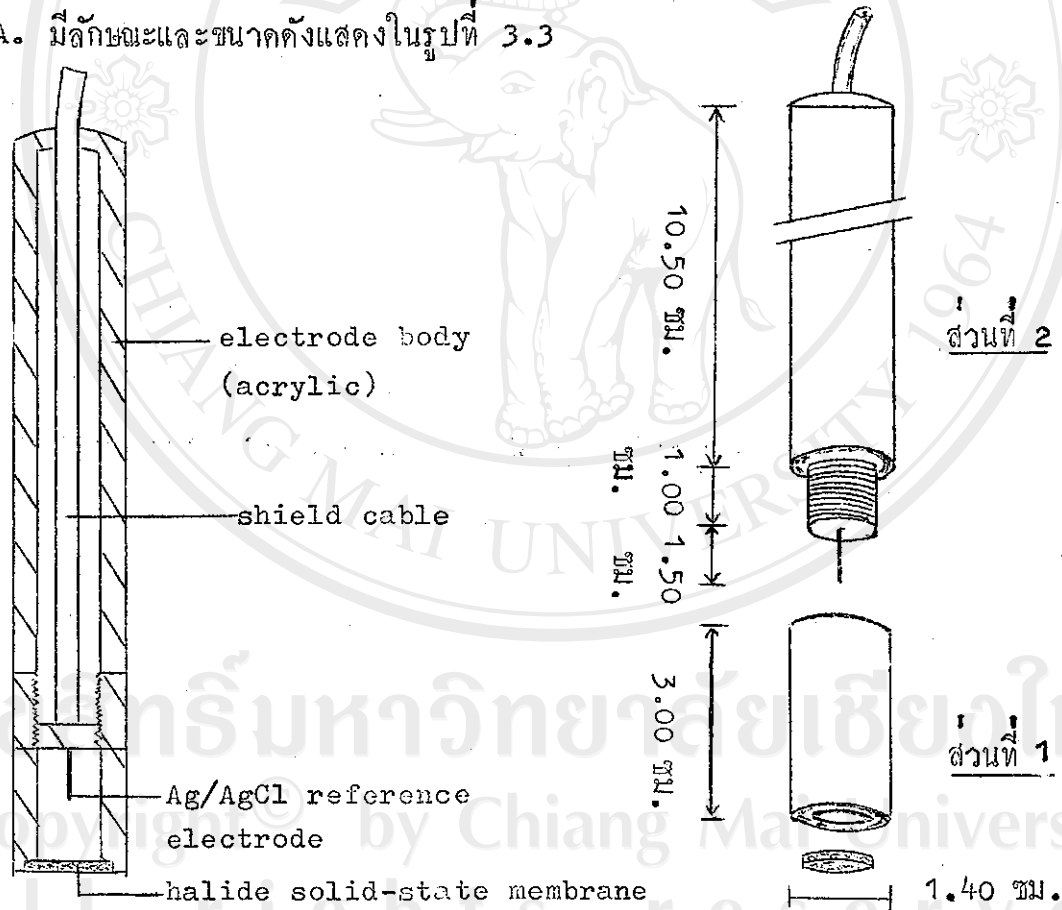


รูปที่ 3.2 แสดงส่วนประกอบของ 30 TON press C-30 และลักษณะการ
อัด membrane ของ Solid-state

ข. การสร้างตัว electrode (electrode body) (สร้างตามแนวความคิดของ
Dr. Fleet จาก Imperial College, London University และของ ดร. พิมพ์
เวียนวิธนา) ในการสร้างตัว electrode แบ่งการสร้างออกเป็น 2 ส่วน

ส่วนที่ 1 เป็นส่วนหัวที่จะนำเอา membrane ที่เตรียมได้ในข้อ ก. มาติดซึ่งมีขนาด และลักษณะดังแสดงในรูปที่ 3.3 ในการทำส่วนที่ 1 ของตัว electrode นี้ทำโดยให้นำเอา membrane ที่เตรียมได้ในข้อ ก. ซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.50 นิ้วมาทำให้เหลือเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.90 เซนติเมตรแล้วนำเอา membrane ไปติดเข้ากับตอนปลายของส่วนที่ 1 โดยใช้ araldite rapid/adhesive ผสมกับ araldite rapid/hardness อย่างละเท่าๆ กัน เป็นตัวเชื่อมดังแสดงในรูปที่ 3.3

ส่วนที่ 2 เป็นส่วนที่ประกอบควย Ag-AgCl reference electrode (Ag-AgCl electrode เตรียมได้ตามข้อ 3.1.2.6) เชื่อมติดกับสายไฟฟ้า (shielded cable) ซึ่งต่อไปยัง Digital pH/mV meter model 701 ของ Orion Research Inc., U.S.A. มีลักษณะและขนาดดังแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แสดงลักษณะขนาดและส่วนประกอบต่างๆ ของ halide ion-selective electrode แบบ solid-state ที่สร้างขึ้นมา

3.1.2.6 การเตรียม silver-silver chloride electrode
(Ag-AgCl) ซึ่งใช้เป็น internal reference electrode โดยวิธีการ electrolysis (36) ของลวด Ag ในสารละลาย 0.1 M HCl

โดยนำเอาส่วนที่ 2 ของตัว electrode ในข้อ ข. ซึ่งเป็นลวด Ag จุ่มลงในกรดไนตริก (HNO_3) เข้มข้น ล้างด้วยน้ำกลั่น แลวนำเอาไปทำ electrolysis ใน HCl ข้น 1.0×10^{-1} M โดยมี platinum (Pt) เป็น cathode ลวด Ag เป็น anode ต่อเข้ากับ battery ซึ่งมีแรงเคลื่อนไฟฟ้า 1.5 โวลต์ ทำ electrolysis เป็นเวลานาน 15-20 นาที

3.1.2.7 การเตรียม internal filling solution

internal filling solution ที่ใช้ต้องเป็นสารละลายที่มีไอออนที่สามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนที่อยู่ใน membrane และมีไอออนที่อยู่ในสภาวะสมดุลกับไอออนจาก internal reference electrode ส่วนที่ 1 ของข้อ ข. เมื่อนำเอาตัว - electrode ส่วนที่ 2 มาประกอบกันดังรูปที่ 3.3 แล้ว Ag-AgCl electrode จะจุ่มอยู่ใน internal filling solution (ในกรณีของ chloride ISE ใช้ 1.0×10^{-1} M NaCl ส่วนในกรณี bromide และ iodide ISE ใช้ 1.0×10^{-1} M NaBr รวมกับ 1.0×10^{-1} M NaCl และใช้ 1.0×10^{-1} M NaI รวมกับ 1.0×10^{-1} M NaCl ตามลำดับ)

3.1.2.8 การศึกษาคุณสมบัติของ chloride, bromide, iodide
solid-state ISE

ก. การหาค่า slope , ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ ,
% actual slope และผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าความต่างศักย์ของการวัด

นำสารละลายมาตรฐาน NaCl ที่มีความเข้มข้น 1.0×10^{-1} M ถึง 1.0×10^{-6} M ในข้อ 3.1.2.4 มาวัดค่าความต่างศักย์ด้วย chloride solid-state ISE ที่สร้างขึ้น และเปรียบเทียบกับ ISE ที่ซื้อจาก Orion Research Inc., U.S.A., model 94-17 เทียบกับ reference electrode ซึ่งเป็น double junction electrode model 90-02 ซึ่งภายในบรรจุไว้อยู่ สารละลายอิมิตัวของ KNO_3 โดยใช้ Digital pH/mV meter model 701 ณ อุณหภูมิ $13.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ และ $39.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ จากนั้นนำค่าความต่างศักย์ที่วัดได้ไปเขียนกราฟเทียบกับ chloride ion activity บนกระดาษ semilog เป็นกราฟเส้นตรง แล้วคำนวณหาค่า slope ของกราฟแต่ละเส้นในช่วงที่เป็นเส้นตรงจากค่า slope ที่ได้ นำไปคำนวณหา % actual slope ได้จากสมการที่ 3.1.1

$$\% \text{ actual slope} = \frac{100x}{2.303RT/Z_i F} \quad (3.1.1)$$

x = ค่า slope ที่หาได้จากกราฟเส้นตรง ณ อุณหภูมิที่ศึกษา

ค่า % actual slope จะแสดงถึงประสิทธิภาพการใช้งานของ electrode ว่าดีเพียงไร ตามปกติถ้าเปอร์เซ็นต์ actual slope ต่ำกว่า 90% ไม่นิยมใช้ electrode นั้นในการวิเคราะห์ต่อไป

สำหรับความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ หาได้จากกราฟแต่ละเส้น ในช่วงที่ความต่างศักย์ของ chloride ISE ไม่เปลี่ยนแปลงไปตาม activity ของ chloride ions ส่วนผลของอุณหภูมิพิจารณาได้จากกราฟเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป

สำหรับ bromide และ iodide ISE ก็สามารศึกษาได้ในทำนองเดียวกันของ chloride ISE แต่ใช้สารละลายอิมิตัว KCl แทนสารละลายอิมิตัวของ KNO_3 ใน double junction electrode model 90-02

ข. การศึกษาผลของ pH ที่มีต่อความต่างศักย์ของ chloride, bromide, iodide ISE

นำสารละลายมาตรฐานของ NaCl ขน 1.0×10^{-1} M และ 1.0×10^{-4} M มาปรับค่า pH โดยใช้ H_2SO_4 และ NaOH ให้ได้ค่า pH ต่างๆ กัน จากนั้นนำสารละลายมาตรฐาน NaCl ที่ปรับค่า pH แล้วนี้ไปวัดค่าความต่างศักย์ด้วย chloride ISE ที่โครงสร้างขึ้น และเปรียบเทียบกับ ISE ที่ซื้อมาจาก Orion Research Inc., U.S.A., model 94-17 เทียบกับ reference electrode ซึ่งเป็น double junction electrode model 90-02 ที่ภายในบรรจุไว้ด้วยสารละลายอิออนตัวของ KNO_3 โดยใช้ Digital pH/mV meter model 701 ณ อุณหภูมิ $23.0 \pm 0.5^\circ C$ จากค่าความต่างศักย์ที่ได้นำไปเขียนกราฟเทียบกับ pH ที่เปลี่ยนแปลงไป

สำหรับ bromide และ iodide ISE ก็สามารถศึกษาได้ในทำนองเดียวกันกับของ chloride ISE แต่ใช้สารละลายอิออนตัวของ KCl แทนสารละลายอิออนตัวของ KNO_3 ใน double junction electrode model 90-02

ค. การศึกษา response time ของ chloride, bromide และ iodide ISE (9)

การศึกษา response time แบ่งออกเป็น 2 กรณีคือ

กรณีที่ 1 response time ของ chloride, bromide และ iodide ISE ในสารละลายมาตรฐานบริสุทธิ์ ทำได้โดยนำสารละลายมาตรฐาน NaCl ขน $1.0 \times 10^{-5} M$ มา 100 ml นำมาวัดค่าความต่างศักย์ด้วย chloride ISE ที่โครงสร้างขึ้นเปรียบเทียบกับ ISE ที่ซื้อจาก Orion Research Inc., U.S.A. เทียบกับ reference electrode ซึ่งเป็น double junction electrode model 90-02 ที่ภายในบรรจุด้วย

สารละลายอิออนตัว KNO_3 โดยใช้ Digital pH/mV meter model 701 ซึ่งต่อเข้ากับ servograph pen drive R.E. 310 type 51 ที่ตั้ง full scale 1mV/เซนติเมตร scan speed 5 วินาที/เซนติเมตรที่ $23.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ จากนั้นฉีด NaCl 1.0×10^{-2} M 0.90 ml ลงไปอย่างรวดเร็วในขณะที่คนสารละลายอยู่ตลอดเวลา ด้วยอัตราเร็วคงที่จะได้ potential-time profile เมื่อความเข้มข้นเปลี่ยนจาก 1.0×10^{-5} ไปเป็น 1.0×10^{-4} M ต่อจากนั้นก็ทำเช่นเดียวกันอีก โดยฉีด 1.0×10^{-1} M และ 1.0 M ลงไปอีก 0.90 ml ตามลำดับ ก็จะได้ potential-time profile อีก 2 รูป เมื่อความเข้มข้นเปลี่ยนไปจาก 1.0×10^{-4} M เป็น 1.0×10^{-3} M และจาก 1.0×10^{-3} M เป็น 1.0×10^{-2} M ตามลำดับจาก potential-time profile ที่ได้ทั้งหมดนำมาหาค่า V_{95} ซึ่งจะช่วยให้หาค่า t_{95} ได้

กรณีที่ 2 response time ของ chloride, bromide, iodide ISE ในสารละลายที่มี interfering ions อยู่ด้วย ทำได้โดยนำสารละลายมาตรฐาน NaCl ขน 1.0×10^{-5} M มา 100 ml แล้วเติม interfering ions ที่ต้องการศึกษา ลงไปด้วยความเข้มข้นต่างๆ กัน ตามลำดับ จากนั้นทำการทดลองได้ในทำนองเดียวกับกรณีที่ 1 ซึ่งจะให้ potential-time profile ที่มี V_{95} ต่างๆ กันไปตามความเข้มข้นของ interfering ions และชนิดของ ions ที่เติมลงไป

สำหรับ bromide และ iodide ISE ก็ทำได้เช่นเดียวกับของ - chloride ISE ทั้งในกรณีที่ 1 และ 2 แต่เปลี่ยนสารละลายอิออนตัวใน double junction electrode เป็น KCl เท่านั้น

ง. การศึกษาค่าผลของ interfering ions ที่มีต่อค่าความต่างศักย์ของ chloride, bromide, iodide ISE ซึ่งแบ่งออกได้หลายกรณี

กรณีที่ 1 เป็นการศึกษาด้านคุณภาพวิเคราะห์ (Qualitative analysis) โดยนำสารละลายมาตรฐาน NaCl ที่ขน 1.0×10^{-4} M มา 100 ml นำมาวัดความ

ต่างศักย์ควย chloride ISE ที่สร้างขึ้นมา และของ Orion Research Inc. เทียบ
กับ reference electrode ซึ่งเป็น double junction electrode model 90-02
ที่อยู่ในบรรจุควยสารละลายอิมตัว KNO_3 โดยใช้ Digital pH/mV meter model
701 จากนั้นเติมไอออนที่ต้องการศึกษาลงไปควยความเข้มข้นต่างๆ กัน แล้วนำค่าความต่าง
ศักย์ที่วัดได้ไปเขียนกราฟเทียบกับความเข้มข้นของไอออนที่เติมลงไป ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

กรณีที่ 2 เป็นการศึกษาทางปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative analysis)

โดยการหาค่า selectivity ratio หรือ selectivity coefficient (K_{ij}^{Pot})
ในกรณีที่มีไอออนที่สนใจกับไอออนที่ต้องการศึกษา (interfering ions) ไม่ได้อยู่รวม
กันซึ่งทำได้โดยนำสารละลายมาตรฐาน NaCl ขน 3.0×10^{-3} M และ 1.0×10^{-5} M
มาวัดค่าความต่างศักย์ควย chloride ISE ทั้งของที่สร้างขึ้นมา และของบริษัท Orion
Research Inc. เทียบกับ reference electrode ซึ่งเป็น double junction
electrode model 90-02 ที่อยู่ในบรรจุควยสารละลายอิมตัว KNO_3 โดยใช้
Digital pH/mV meter model 701 จะได้ค่าความต่างศักย์เป็น E_1 จากนั้นนำ
เอาสารละลายมาตรฐานของ interfering ion ที่สนใจ และมีความเข้มข้นเท่ากับ
สารละลายมาตรฐาน NaCl มาวัดค่าความต่างศักย์ เช่นเดียวกับที่กล่าวมาแล้วจะได้ค่า
ความต่างศักย์เป็น E_2 โดยทำการทดลองที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ จากค่าความต่างศักย์ E_1
และ E_2 นำไปคำนวณหาค่า selectivity coefficient (K_{ij}^{Pot}) ได้ตามสมการ
ที่ 2.1.25

กรณีที่ 3 เป็นการศึกษาทางปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative analysis)

โดยการหาค่า selectivity ratio หรือ selectivity coefficient (K_{ij}^{Pot})
ในกรณีที่มีไอออนที่สนใจกับไอออนที่ต้องการศึกษา (interfering ions) ไม่ได้อยู่รวมกัน
ทำได้ในทำนองเดียวกับกรณีที่ 2 ที่กล่าวมาแล้ว แต่เราเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลาย
มาตรฐาน NaCl ไปเรื่อยๆ จนกระทั่งได้ค่าความต่างศักย์เท่ากับในการวัด inter-
fering ion ขน 1.0×10^{-5} M และ 3.0×10^{-3} M จากค่าความเข้มข้นที่

โคของไอออนที่สนใจ กับไอออนที่ก่อการศึกษา (interfering ions) นำไปคำนวณหา ค่า selectivity coefficient (K_{ij}^{Pot}) โคตามสมการที่ 2.1.27 ณ อุณหภูมิ $25.0 \pm 0.5^{\circ}C$ สำหรับ interfering ions ทั่วอื่นๆ ก็ทำได้เช่นเดียวกัน

กรณีที่ 4 เป็นการศึกษาดังปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative analysis) โดยการหาค่า selectivity ratio หรือ selectivity coefficient (K_{ij}^{Pot}) ในกรณีที่มีไอออนที่สนใจกับไอออนที่ก่อการศึกษา (interfering ions) อยู่รวมกันโดยให้ความเข้มข้นของไอออนที่ก่อการศึกษามีความเข้มข้นคงที่ ทำได้โดยนำสารละลายมาตรฐาน NaCl ขนตั้งแต่ 1.0×10^{-6} M ถึง 1.0×10^{-1} M มาอย่างละ 30 ml แล้วเติมไอออนที่ก่อการศึกษาลงไปให้มีความเข้มข้นที่ 1.0×10^{-5} และ 4.3×10^{-5} M จากนั้นนำไปวัดค่าความต่างศักย์ที่ $25.0 \pm 0.5^{\circ}C$ ด้วย chloride ISE ที่สร้างขึ้นมา และของ Orion Research Inc., U.S.A. เทียบกับ reference electrode ซึ่งเป็น double junction electrode model 90-02 ที่ภายในบรรจุด้วยสารละลายอิ่มตัว KNO_3 โดยใช้ Digital pH/mV meter model 701 นำค่าความต่างศักย์ที่วัดได้นี้ไปเขียนกราฟเส้นตรงเทียบกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน NaCl จากกราฟที่ได้นำไปคำนวณหา ค่า selectivity coefficient (K_{ij}^{Pot}) จากสมการที่ 2.1.27

สำหรับกรณีของ bromide และ iodide ISE ก็วิเคราะห์ได้ในทำนองเดียวกันกับของ chloride ISE ที่กล่าวมาแล้ว เพียงแต่เปลี่ยนสารละลายอิ่มตัวภายใน double junction electrode เป็น KCl เท่านั้น

จ. การนำ solid-state ISE ที่สร้างขึ้นไปใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์

การศึกษเกี่ยวกับประโยชน์ของ chloride, bromide และ iodide ISE แบ่งออกได้เป็น 3 กรณีคือ

กรณีที่ 1 การเตรียมสารละลายตัวอย่างของ chloride ISE ทำได้โดยการเก็บน้ำธรรมชาติซึ่งเป็นน้ำคูเมือง แม่น้ำปิง น้ำบ่อน้ำบาดาล น้ำประปา น้ำคลองส่งน้ำชลประทาน ฯลฯ มาทำการวัดค่าความต่างศักย์ด้วย chloride ISE ทั้งของที่สร้างขึ้นมาเองและของ Orion Research Inc., U.S.A. เทียบกับ reference electrode ซึ่งเป็น double junction electrode model 90-02 ซึ่งภายในบรรจุด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KNO_3 นำค่าความต่างศักย์ที่วัดได้ไปเทียบกับ calibration curve ตามรูปที่ 3.39 ก็จะหาความเข้มข้นของ chloride ในน้ำธรรมชาติได้

กรณีที่ 2 การเตรียมสารละลายตัวอย่างของ bromide และ iodide ISE ทำได้โดยคูลสารละลายตัวอย่าง ยานชนิดต่างๆ มา 1.00 ml แล้วทำให้เจือจางเป็น 250 ml ด้วยน้ำกลั่นที่กำจัดอ็อกซิเจนแล้ว จากนั้นนำไปวัดค่าความต่างศักย์ด้วย bromide และ iodide ISE ทั้งของที่สร้างขึ้นมาเอง และของ Orion Research Inc., U.S.A. เทียบกับ reference electrode ซึ่งเป็น double junction electrode model 90-02 ซึ่งภายในบรรจุด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KCl นำค่าความต่างศักย์ที่วัดได้ไปเทียบกับ calibration curve ตามรูปที่ 3.41 และ 3.40 ตามลำดับ ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ก็จะหาความเข้มข้นของ bromide และ iodide ในสารละลายตัวอย่างได้

ฉ. การหาค่าเปอร์เซ็นต์ recovery และ accuracy

เป็นการทำเพื่อหาความถูกต้องของการวิเคราะห์ทำได้โดยคูลสารละลายน้ำธรรมชาติตัวอย่าง ซึ่งทราบปริมาณของ chloride เท่ากับ 3.20 ppm จากนั้นเติมสารละลายมาตรฐาน NaCl ลงไปเป็นปริมาณ 35.50, 71.00 และ 106.50 ppm ตามลำดับ แล้วนำไปวัดค่าความต่างศักย์เทียบหาปริมาณ chloride จาก calibration curve ได้เท่ากับ 37.30, 74.60 และ 110.00 ตามลำดับ จากปริมาณ chloride ที่วิเคราะห์ได้และปริมาณ chloride ตามทฤษฎีนำไปคำนวณหาค่าเปอร์-

เซ็นต์ recovery ได้ตามสมการที่ 3.1.2

$$\% \text{ recovery} = \frac{\text{ปริมาณ chloride ที่วิเคราะห์ได้}}{\text{ปริมาณ chloride ตามทฤษฎี}} \times 100 \quad (3.1.2)$$

สำหรับในกรณีของ bromide และ iodide solid-state ISE ก็ทำ
ได้ในทำนองเดียวกัน

3.2 ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง

3.2.1 ลักษณะภายนอกของ chloride, bromide และ iodide solid-state ISE ที่ได้สร้างขึ้น

จากการทดลองตามข้อ 3.1.2.5 เมื่อนำเอาส่วนต่างๆ ของ halide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นมาประกอบกันเข้าเป็น electrode จะมีลักษณะภายนอกดัง
แสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 แสดงลักษณะภายนอก
ของ halide solid-state ISE
ที่สร้างขึ้น
A, B, C เป็น interchangeable
electrode heads
เช่น Cl^- , Br^- , I^-

จากรูปที่ 3.3 และ 3.4 จะเห็นได้ว่า ขนาดและลักษณะของ ISE ที่สร้างขึ้น คล้ายคลึงกับที่ซื้อจากบริษัท Orion Research Inc. คือ ISE ที่สร้างขึ้น มีความยาว 135 มิลลิเมตร เส้นผ่าศูนย์กลางภายนอก 14 มิลลิเมตร สำหรับ ISE ที่ซื้อ จากบริษัท Orion Research Inc. มีความยาว 139 มิลลิเมตร เส้นผ่าศูนย์กลาง ภายนอก 12 มิลลิเมตร ปริมาณสารละลายที่ใช้ในการวัดความต่างศักย์ โดย ISE ทั้ง สองนี้ประมาณ 5 ml เนื่องจากตัว electrode ของ ISE ทำด้วย acrylic ซึ่ง เป็น polymer ชนิดหนึ่งที่มีลักษณะแข็งใส ทนกรด ด่าง และสารอินทรีย์บางชนิด ดังนั้น ในกรณีนี้จึงมีผลของแสงต่อ membrane และต่อ internal reference electrode ซึ่งเป็น Ag/AgCl electrode (14,36) อันนี้จะเป็นข้อเสียของ ISE ที่สร้างขึ้นเมื่อ เทียบกับ ISE ที่ซื้อจาก Orion Research Inc. ซึ่งตัว electrode ทำด้วย - teflon ซึ่งมีคุณสมบัติทนทานกว่า

จากลักษณะของตัว ISE ที่สร้างขึ้นจะเห็นได้ว่าส่วนหัวของ ISE สามารถถอดแยกออกจากส่วนที่ 2 ได้ (ดูรูปที่ 3.4) จึงทำให้สะดวกในการใช้งานและ ยังประหยัดค่าใช้จ่าย โดยไม่ต้องมี ISE เฉพาะแต่ละไอออน แต่ ISE ที่สร้างขึ้นจะมี ส่วนที่ 2 ซึ่งเป็นตัว electrode เพียงอันเดียว ถ้าต้องการหาปริมาณไอออนชนิดไหนก็นำ เอาส่วนหัวซึ่งเป็นส่วนที่ 1 มาเปลี่ยนเท่านั้น ก็จะสามารถใช้หาปริมาณไอออนที่ต้องการได้

ในการสร้าง membrane ของ ISE สารที่นำมาใช้จะต้องทนต่อแรงกด คั้น ไม่ทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการวิเคราะห์ ละลายน้ำได้น้อย และสามารถอัดเป็นแผ่น ได้โดยไม่มีรอยแตกร้าว ในกรณีของ halide ISE แบบ solid-state membrane ที่สร้างนั้น จะเห็นได้ว่า AgX และ Ag_2S ที่ใช้มีค่าการละลายต่ำ และนำไฟฟ้าได้ดี ในการ ทำโดยการผสม AgX ลงใน Ag_2S โดยให้ทั้งสองนั้นเป็นเนื้อเดียวกัน การที่ผสม AgX ลงไปใน Ag_2S ทำให้ผลของแสงที่มีต่อ AgX ลง พร้อมกับเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าและเพิ่ม sensitivity ของการวิเคราะห์ให้สูงขึ้นด้วย เนื่องจาก Ag_2S มีค่าการละลายต่ำและมีค่าการนำไฟฟ้าสูง ซึ่งเมื่อทำการอัดเป็น membrane ร่วมกับ AgX แล้วจะเกิดเป็น Ag_3SX

(1) ซึ่งเป็นสารตัวนำไฟฟ้าที่ดี

3.2.2 การศึกษาคุณสมบัติของ chloride, bromide และ iodide solid-state ISE

ในการศึกษาคุณสมบัติเกี่ยวกับการใช้งานของ halide solid-state ISE ได้ศึกษาเปรียบเทียบกับของ Orion Research Inc., U.S.A. ยกเว้น bromide solid-state ISE เท่านั้นที่ศึกษาเฉพาะ bromide solid-state ที่สร้างขึ้น ผลของการศึกษาคุณสมบัติของ electrode แบ่งออกได้ดังนี้

3.2.2.1 การศึกษาเกี่ยวกับค่า slope, เปอร์เซ็นต์ actual slope, ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ และ ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่า slope

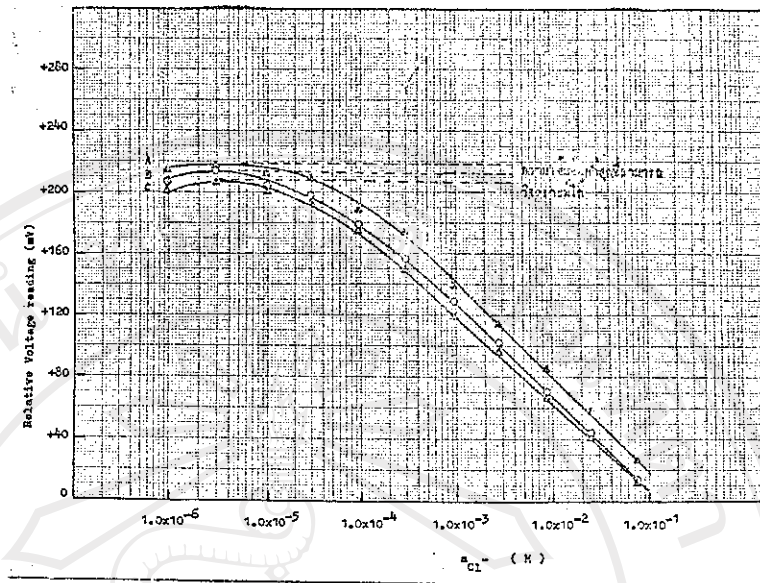
Chloride solid-state ISE ได้ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3.1-3.4 และในรูปที่ 3.5-3.7

จากผลการทดลองตามตารางที่ 3.1 ได้กราฟเส้นตรง อยู่ในช่วง Cl^- activity $3.0 \times 10^{-4} \text{ M} - 7.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ และ $4.0 \times 10^{-4} \text{ M} - 7.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ดังแสดงในรูปที่ 3.5 และรูปที่ 3.6 ตามลำดับ

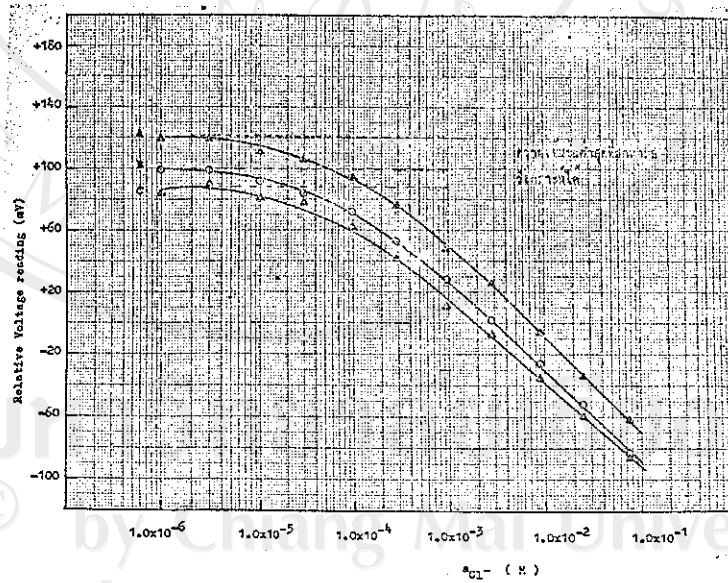
ตารางที่ 3.1 แสดงค่าความเข้มข้น และ ion activity ของสารละลายมาตรฐาน NaCl เทียบกับค่า relative

voltage reading (mV) ของเครื่องมือต่าง ๆ

ความเข้มข้นของ chloride, (N)	Total ionic strength (μ) M	Cl ⁻ activity coefficient (r_{Cl^-})	Cl ⁻ activity (a_{Cl^-}) M	เปรียบเทียบค่า Rel. voltage reading (mV)					
				Orion 94-17		ISE ที่ต่าง ๆ			
				13.0 ± 0.5 °C	25.0 ± 0.5 °C	39.0 ± 0.5 °C	13.0 ± 0.5 °C	25.0 ± 0.5 °C	39.0 ± 0.5 °C
1.0x10 ⁻¹	1.0x10 ⁻¹	0.75	7.6x10 ⁻²	+12	+14	+27	-86	-83	-62
3.0x10 ⁻²	3.0x10 ⁻²	0.84	2.5x10 ⁻²	+41	+44	+58	-60	-52	-34
1.0x10 ⁻²	1.0x10 ⁻²	0.90	9.0x10 ⁻³	+67	+71	+85	-35	-26	-6
3.0x10 ⁻³	3.0x10 ⁻³	0.94	2.8x10 ⁻³	+96	+101	+114	-7	+2	+26
1.0x10 ⁻³	1.0x10 ⁻³	0.96	9.7x10 ⁻⁴	+119	+129	+139	+11	+28	+48
3.0x10 ⁻⁴	3.0x10 ⁻⁴	0.98	2.9x10 ⁻⁴	+149	+157	+173	+42	+53	+76
1.0x10 ⁻⁴	1.0x10 ⁻⁴	0.99	9.9x10 ⁻⁵	+175	+179	+188	+62	+72	+94
3.0x10 ⁻⁵	3.0x10 ⁻⁵	0.99	3.0x10 ⁻⁵	+193	+198	+209	+78	+84	+106
1.0x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻⁵	1.0	1.0x10 ⁻⁵	+201	+205	+212	+81	+92	+111
3.0x10 ⁻⁶	3.0x10 ⁻⁶	1.0	3.0x10 ⁻⁶	+207	+214	+216	+90	+99	+119
1.0x10 ⁻⁶	1.0x10 ⁻⁶	1.0	1.0x10 ⁻⁶	+201	+207	+214	+84	+99	+119
slope				56.0	59.8	62.0	55.0	59.0	62.0



รูปที่ 3.5 แสดง calibration curves TDA chloride solid-state ISE (Orion 94-17), A ที่ $39.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$; B ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ C ที่ $13.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$



รูปที่ 3.6 แสดง calibration curves TDA chloride solid-state ISE ที่โครงสร้างอื่น, A ที่ $39.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$; B ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ C ที่ $13.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

สำหรับค่า slope, ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ และเปอร์เซ็นต์ actual slope จะปรากฏผลดังในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 แสดงผลเปรียบเทียบค่า slope, ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ และเปอร์เซ็นต์ actual slope ระหว่าง - chloride solid-state ISE ที่สร้างขึ้นกับของ ORION 94-17 ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (°C)	เปรียบเทียบค่า slope วัดจากกราฟ		ความเข้มข้นต่ำสุดของ Cl ⁻ ที่สามารถวิเคราะห์ได้ (M)		% actual slope	
	ORION 94-17	ISE ที่ สร้างขึ้น	ORION 94-17	ISE ที่ สร้างขึ้น	ORION 94-17	ISE ที่ สร้างขึ้น
13.0 ± 0.5	56.0	55.0	5.0x10 ⁻⁶	3.0x10 ⁻⁶	98.7	96.9
25.0 ± 0.5	59.8	59.0	5.0x10 ⁻⁶	3.0x10 ⁻⁶	101.1	99.8
39.0 ± 0.5	62.0	62.0	7.0x10 ⁻⁶	3.0x10 ⁻⁶	100.2	100.2

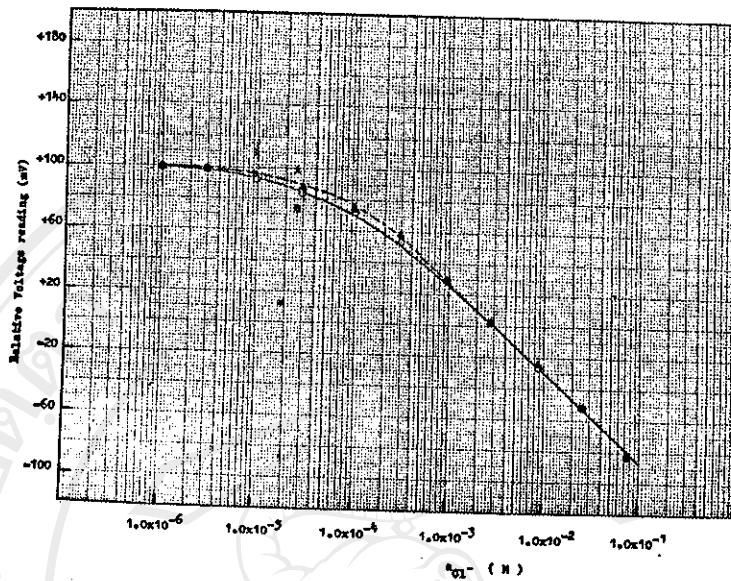
จากการศึกษาเกี่ยวกับค่า slope, เปอร์เซ็นต์ actual slope และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ของ chloride solid-state ISE ที่สร้างขึ้นมาภายหลังจากใช้งานติดต่อกันเป็นเวลา 3 สัปดาห์ ที่ 25.0 ± 0.5°C ปรากฏผลตามตารางที่ 3.3-3.4 และรูปที่ 3.7

ตารางที่ 3.3 แสดงค่าความเข้มข้น และ ions activity ของสารละลายมาตรฐาน NaCl เทียบกับค่า relative voltage reading ที่ $25.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ของ chloride solid-state ISE ที่สร้างขึ้นใหม่ กับที่ใช้งานติดต่อกันมาแล้วเป็นเวลา 3 สัปดาห์

ความเข้มข้นของ Cl^- M	Total ionic strength (μ), M	Cl^- activity coefficient (r_{Cl^-})	Cl^- activity (a_{Cl^-}) M	เปรียบเทียบ Rel. voltage reading (mV)	
				electrode ที่สร้างขึ้นใหม่	electrode ที่ใช้งาน 3 สัปดาห์
1.0×10^{-1}	1.0×10^{-1}	0.75	7.5×10^{-2}	-83	-83
3.0×10^{-2}	3.0×10^{-2}	0.84	2.5×10^{-2}	-52	-52
1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	0.90	9.0×10^{-3}	-26	-25
3.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}	0.94	2.8×10^{-3}	+2	+2
1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	0.96	9.6×10^{-4}	+28	+28
3.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	0.98	2.9×10^{-4}	+53	+53
1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	0.99	9.9×10^{-5}	+72	+74
3.0×10^{-5}	3.0×10^{-5}	0.99	3.0×10^{-5}	+84	+88
1.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	1.0	1.0×10^{-5}	+92	+95
3.0×10^{-6}	3.0×10^{-6}	1.0	3.0×10^{-6}	+99	+98
1.0×10^{-6}	1.0×10^{-6}	1.0	1.0×10^{-6}	+99	+99

ตารางที่ 3.4 แสดงผลเปรียบเทียบค่า slope เปอร์เซ็นต์ actual slope และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ระหว่าง chloride solid-state ISE ที่สร้างขึ้นใหม่กับภายหลังที่ใช้งานติดต่อกันมาแล้วเป็นเวลา 3 สัปดาห์ที่ $25.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

ระยะเวลาที่ใช้งานของ electrode ที่สร้างขึ้น	slope วัดจากกราฟ	ความเข้มข้นต่ำสุดของ Cl^- ที่สามารถวิเคราะห์ได้ (M)	% actual slope
สร้างขึ้นใหม่	59.0	3.0×10^{-6}	99.8
หลังใช้งาน 3 สัปดาห์	59.0	4.5×10^{-6}	99.8



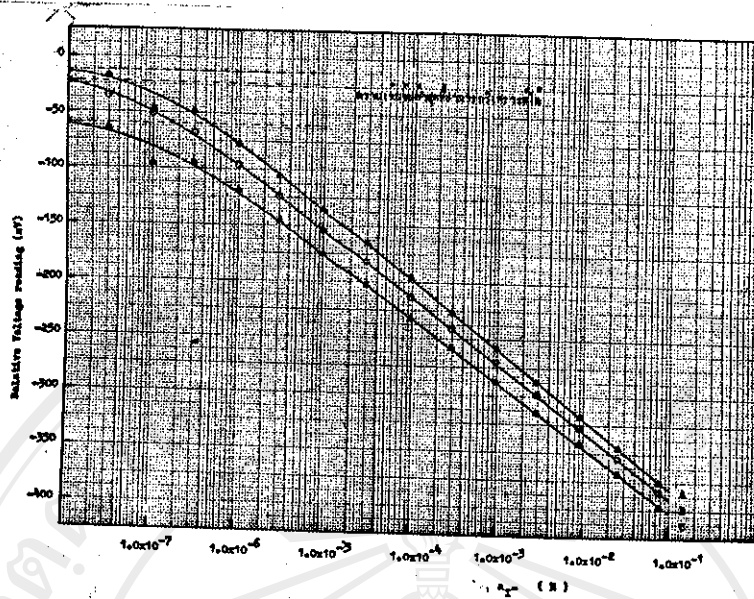
รูปที่ 3.7 แสดงผลเปรียบเทียบ calibration curve ของ chloride solid-state ISE ที่โครงสร้างชั้นที่ $25.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$
A ภายหลังจากใช้งานไป 3 สัปดาห์
B electrode ที่สร้างขึ้นใหม่

Iodide solid-state ISE โดผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3.5 ถึงตารางที่ 3.8 และในรูปที่ 3.8 - 3.10

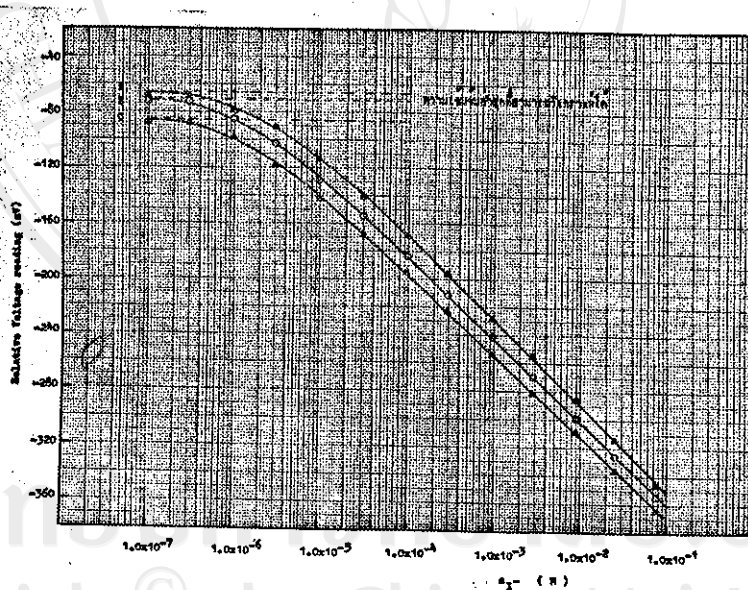
จากผลการทดลองตามตารางที่ 3.5 โดกราฟเส้นตรงอยู่ในช่วง I^- activity $1.0 \times 10^{-6} \text{ M} - 7.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ และ $3.0 \times 10^{-6} \text{ M} - 7.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ ที่ $25.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ดังแสดงในรูปที่ 3.8 และ 3.9 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.5 แสดงค่าความเข้มข้น และ ion activity ของสารละลายยาปรอทฐาน NaI เทียบกับค่า
ความเข้มข้นของ iodide, M relative voltage reading (mV) ที่อุณหภูมิต่างๆ

ความเข้มข้นของ iodide, M	Total ionic strength (μ) M	I ⁻ activity coefficient (r_{I^-})	I ⁻ activity (a_{I^-}) M	เปรียบเทียบค่า Rel. voltage reading (mV)					
				Orion 94-53					
				13.0± 0.5°C	25.0± 0.5°C	39.0± 0.5°C	ISE พลังงาน		
1.0x10 ⁻¹	1.0x10 ⁻¹	0.75	7.6x10 ⁻²	-397	-384	-375	-365	-355	-346
3.0x10 ⁻²	3.0x10 ⁻²	0.84	2.5x10 ⁻²	-368	-355	-345	-336	-326	-314
1.0x10 ⁻²	1.0x10 ⁻²	0.90	9.0x10 ⁻³	-342	-328	-318	-309	-299	-286
3.0x10 ⁻³	3.0x10 ⁻³	0.94	2.8x10 ⁻³	-315	-299	-288	-281	-270	-255
1.0x10 ⁻³	1.0x10 ⁻³	0.96	9.7x10 ⁻⁴	-288	-271	-259	-254	-242	-228
3.0x10 ⁻⁴	3.0x10 ⁻⁴	0.98	2.9x10 ⁻⁴	-258	-241	-227	-223	-212	-197
1.0x10 ⁻⁴	1.0x10 ⁻⁴	0.99	9.9x10 ⁻⁵	-232	-213	-197	-196	-184	-169
3.0x10 ⁻⁵	3.0x10 ⁻⁵	0.99	3.0x10 ⁻⁵	-203	-183	-166	-168	-155	-141
1.0x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻⁵	1.0	1.0x10 ⁻⁵	-175	-154	-136	-142	-129	-114
3.0x10 ⁻⁶	3.0x10 ⁻⁶	1.0	3.0x10 ⁻⁶	-146	-124	-106	-118	-103	-91
1.0x10 ⁻⁶	1.0x10 ⁻⁶	1.0	1.0x10 ⁻⁶	-119	-96	-78	-98	-85	-79
3.0x10 ⁻⁷	3.0x10 ⁻⁷	1.0	3.0x10 ⁻⁷	-95	-68	-49	-88	-73	-70
1.0x10 ⁻⁷	1.0x10 ⁻⁷	1.0	1.0x10 ⁻⁷	-96	-51	-47	-87	-73	-69
3.0x10 ⁻⁸	3.0x10 ⁻⁸	1.0	3.0x10 ⁻⁸	-65	-37	-22	-87	-73	-69
1.0x10 ⁻⁸	1.0x10 ⁻⁸	1.0	1.0x10 ⁻⁸	-60	-23	-14	-87	-73	-69
slope				57.0	59.5	62.0	57.0	59.0	61.0



รูปที่ 3.8 แสดง calibration curves ของ iodide solid-state ISE (Orion 94-53) ณ อุณหภูมิต่างๆ, A ที่ $39.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ B ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$; C ที่ $13.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$



รูปที่ 3.9 แสดง calibration curves ของ iodide solid-state ISE ที่สร้างขึ้น ณ อุณหภูมิต่างๆ, A ที่ $39.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ B ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$; C ที่ $13.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

สำหรับค่า slope ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ และเปอร์เซ็นต์ actual slope จะปรากฏผลดังแสดงในตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 แสดงผลเปรียบเทียบค่า slope ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ และเปอร์เซ็นต์ actual slope ระหว่าง iodide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นมากับของ ORION 94-53 ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (°C)	เปรียบเทียบค่า slope วัดจากกราฟ		ความเข้มข้นต่ำสุดของ I^- ที่สามารถวิเคราะห์ได้ (M)		% actual slope	
	ORION 94-53	ISE ที่ สร้างขึ้น	ORION 94-53	ISE ที่ สร้างขึ้น	ORION 94-53	ISE ที่ สร้างขึ้น
13.0±0.5	57.0	57.0	1.0×10^{-8}	2.5×10^{-7}	100.4	100.4
25.0±0.5	59.5	59.0	1.0×10^{-8}	2.5×10^{-7}	100.6	99.8
39.0±0.5	62.0	61.0	1.0×10^{-8}	3.0×10^{-7}	100.2	98.5

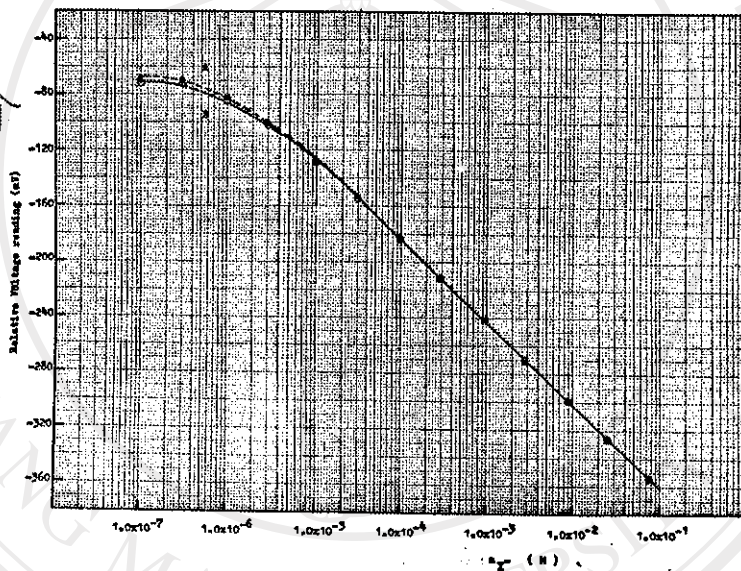
จากการศึกษาเกี่ยวกับ slope เปอร์เซ็นต์ actual slope และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ของ iodide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นมาภายหลังจากใช้งานติดต่อกันเป็นเวลา 3 สัปดาห์ ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ C$ ปรากฏผลตามตารางที่ 3.7-3.8 และรูปที่ 3.10

ตารางที่ 3.7 แสดงค่าความเข้มข้น และ ion activity ของสารละลาย
มาตรฐาน NaI เทียบกับค่า relative voltage reading
(mV) ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ของ iodide solid-state ISE
ที่สร้างขึ้นใหม่กับที่ใช้งานติดต่อกันมาแล้วเป็นเวลา 3 สัปดาห์

ความเข้มข้น ของ I^- M	Total ionic strength (μ), M	I^- acti- vity co- efficient (r_{I^-})	I^- acti- vity (a_{I^-}) M	เปรียบเทียบ Rel. voltage reading (mV)	
				electrode ที่สร้างขึ้นใหม่	electrode ที่ใช้งาน 3 สัปดาห์
1.0×10^{-1}	1.0×10^{-1}	0.75	7.5×10^{-2}	-355	-355
3.0×10^{-2}	3.0×10^{-2}	0.84	2.5×10^{-2}	-326	-327
1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	0.90	9.0×10^{-3}	-299	-299
3.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}	0.94	2.8×10^{-3}	-270	-271
1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	0.96	9.6×10^{-4}	-242	-242
3.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	0.98	2.9×10^{-4}	-212	-212
1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	0.99	9.9×10^{-5}	-184	-184
3.0×10^{-5}	3.0×10^{-5}	0.99	3.0×10^{-5}	-155	-154
1.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	1.0	1.0×10^{-5}	-129	-129
3.0×10^{-6}	3.0×10^{-6}	1.0	3.0×10^{-6}	-103	-101
1.0×10^{-6}	1.0×10^{-6}	1.0	1.0×10^{-6}	-85	-82
3.0×10^{-7}	3.0×10^{-7}	1.0	3.0×10^{-7}	-73	-70
1.0×10^{-7}	1.0×10^{-7}	1.0	1.0×10^{-7}	-73	-70
3.0×10^{-8}	3.0×10^{-8}	1.0	3.0×10^{-8}	-73	-70
1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.0	1.0×10^{-8}	-73	-70

ตารางที่ 3.8 แสดงผลเปรียบเทียบค่า slope เปรียบเทียบกับ actual slope และความเข้มข้นค่าสุดท้ายที่สามารถวิเคราะห์ได้ระหว่าง iodide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นใหม่ กับภายหลังที่ใช้งานติดต่อกันมาแล้วเป็นเวลา 3 สัปดาห์ ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

ระยะเวลาที่ใช้งานของ electrode ที่สร้างขึ้น	slope วัดจากกราฟ	ความเข้มข้นค่าสุดท้ายที่สามารถวิเคราะห์ได้ (M)	% actual slope
สร้างขึ้นใหม่	59.0	2.5×10^{-7}	99.8
หลังจากใช้งาน 3 สัปดาห์	59.0	3.0×10^{-7}	99.8



รูปที่ 3.10 แสดงผลเปรียบเทียบ calibration curve ของ iodide solid-state ISE ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

- A ภายหลังจากใช้งานไป 3 สัปดาห์
- B electrode ที่สร้างขึ้นใหม่

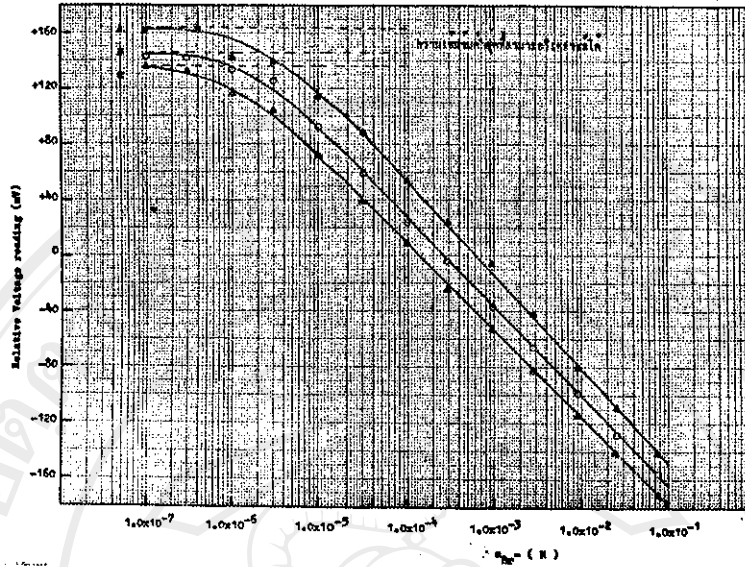
Bromide solid-state ISE ใ้ผลการทดลองทั้งแสดงในตารางที่ 3.9 -

ตารางที่ 3.12 และในรูปที่ 3.11-รูปที่ 3.12

ตารางที่ 3.9 แสดงค่าความเข้มข้น และ ion activity ของตัวละลายมาตรฐาน NaBr เทียบกับค่า relative voltage reading (mV) ที่อุณหภูมิต่างๆ

ความเข้มข้นของ bromide, M	Total ionic strength (μ) M	Br ⁻ activity coefficient (r_{Br^-})	Br ⁻ activity (a_{Br^-}) M	Relative voltage reading (mV)		
				ISE ที่ 13.0 ± 0.5°C	ISE ที่ 25.0 ± 0.5°C	ISE ที่ 39.0 ± 0.5°C
1.0x10 ⁻¹	1.0x10 ⁻¹	0.75	7.6x10 ⁻²	-172	-156	-141
3.0x10 ⁻²	3.0x10 ⁻²	0.84	2.5x10 ⁻²	-141	-128	-109
1.0x10 ⁻²	1.0x10 ⁻²	0.90	9.0x10 ⁻³	-114	-99	-80
3.0x10 ⁻³	3.0x10 ⁻³	0.94	2.8x10 ⁻³	-83	-66	-42
1.0x10 ⁻³	1.0x10 ⁻³	0.96	9.7x10 ⁻⁴	-53	-37	-6
3.0x10 ⁻⁴	3.0x10 ⁻⁴	0.98	2.9x10 ⁻⁴	-25	-5	+24
1.0x10 ⁻⁴	1.0x10 ⁻⁴	0.99	9.9x10 ⁻⁵	+9	+24	+54
3.0x10 ⁻⁵	3.0x10 ⁻⁵	0.99	3.0x10 ⁻⁵	+39	+59	+88
1.0x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻⁵	1.0	1.0x10 ⁻⁵	+73	+92	+114
3.0x10 ⁻⁶	3.0x10 ⁻⁶	1.0	3.0x10 ⁻⁶	+104	+125	+139
1.0x10 ⁻⁶	1.0x10 ⁻⁶	1.0	1.0x10 ⁻⁶	+116	+133	+142
3.0x10 ⁻⁷	3.0x10 ⁻⁷	1.0	3.0x10 ⁻⁷	+132	+141	+161
1.0x10 ⁻⁷	1.0x10 ⁻⁷	1.0	1.0x10 ⁻⁷	+135	+142	+161
slope				60.0	62.0	65.0

จากผลการทดลองตามตารางที่ 3.9 ได้กราฟเส้นตรงอยู่ในช่วง Br^- activity $4.0 \times 10^{-6} \text{ M} - 7.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ กิ่งแสดงในรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 Calibration curves ของ bromide solid-state ISE ที่โครงสร้างขึ้น ; A ที่ $36.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$; B ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ C ที่ $13.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

สำหรับค่า slope ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ และเปอร์เซ็นต์ actual slope จะปรากฏผลดังแสดงในตารางที่ 3.10

ตารางที่ 3.10 แสดงค่า slope ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ และเปอร์เซ็นต์ actual slope ของ bromide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นมาที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ ($^\circ\text{C}$)	slope วัดจากกราฟ	ความเข้มข้นต่ำสุดของ Br^- ที่สามารถวิเคราะห์ได้ (M)	% actual slope
13.0 ± 0.5	60.0	1.0×10^{-7}	105.7
25.0 ± 0.5	62.0	3.0×10^{-7}	104.9
36.0 ± 0.5	65.0	4.0×10^{-7}	105.0

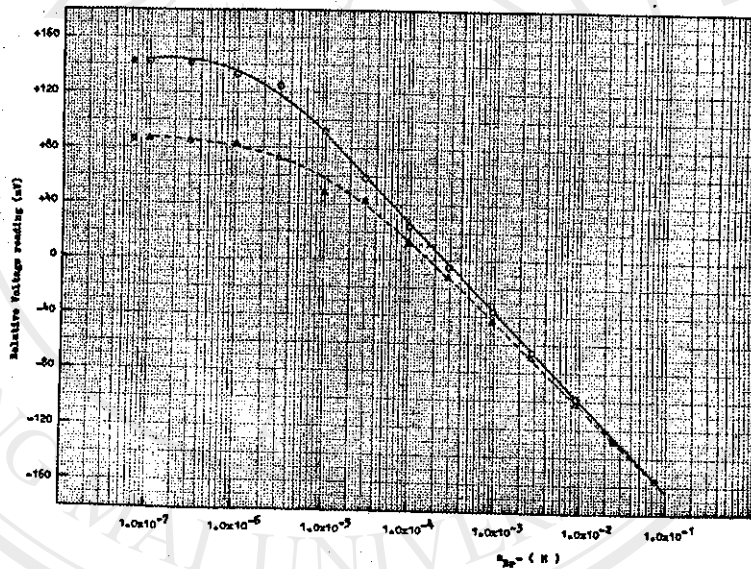
จากการศึกษาเกี่ยวกับค่า slope, เปอร์เซ็นต์ actual slope และ ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ของ bromide solid-state ISE ที่สร้าง ขึ้นมาภายหลังจากใช้งานติดต่อกันเป็นเวลา 3 สัปดาห์ที่ 25.0 ± 0.5 °C ปรากฏผลตาม ตารางที่ 3.11-3.12 และรูปที่ 3.12

ตารางที่ 3.11 แสดงค่าความเข้มข้น และ ion activity ของสารละลาย มาตรฐาน NaBr เทียบกับค่า relative voltage reading (mV) ที่ 25.0 ± 0.5 °C ของ bromide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นมาใหม่ กับที่ใช้งานติดต่อกันมาแล้วเป็นเวลา 3 สัปดาห์

ความเข้มข้นของ bromide, M	Total ionic strength (μ), M	Br ⁻ activity coefficient (r_{Br^-})	Br ⁻ activity (a_{Br^-}) M	เปรียบเทียบ Rel. voltage reading (mV)	
				electrode ที่สร้างขึ้น	electrode ที่ใช้งาน 3 สัปดาห์
1.0×10^{-1}	1.0×10^{-1}	0.75	7.5×10^{-2}	-156	-156
3.0×10^{-2}	3.0×10^{-2}	0.84	2.5×10^{-2}	-128	-128
1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	0.90	9.0×10^{-3}	-99	-102
3.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}	0.94	2.8×10^{-3}	-66	-69
1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	0.96	9.6×10^{-4}	-37	-44
3.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	0.98	2.9×10^{-4}	-5	-13
1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	0.99	9.9×10^{-5}	+24	+12
3.0×10^{-5}	3.0×10^{-5}	0.99	3.0×10^{-5}	+59	+42
1.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	1.0	1.0×10^{-5}	+92	+48
3.0×10^{-6}	3.0×10^{-6}	1.0	3.0×10^{-6}	+125	+73
1.0×10^{-6}	1.0×10^{-6}	1.0	1.0×10^{-6}	+133	+82
3.0×10^{-7}	3.0×10^{-7}	1.0	3.0×10^{-7}	+141	+86
1.0×10^{-7}	1.0×10^{-7}	1.0	1.0×10^{-7}	+142	+86

ตารางที่ 3.12 แสดงผลเปรียบเทียบค่า slope เปรียบเทียบกับ actual slope และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ระหว่าง bromide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นใหม่ กับภายหลังที่ใช้งานติดต่อกันมาแล้วเป็นเวลา 3 สัปดาห์ ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

ระยะเวลาที่ใช้งานของ electrode ที่สร้างขึ้น	slope วัดจากกราฟ	ความเข้มข้นต่ำสุดของ Br^- ที่สามารถวิเคราะห์ได้ (M)	% actual slope
สร้างขึ้นใหม่	62.0	3.0×10^{-7}	104.9
หลังใช้งาน 3 สัปดาห์	59.5	3.0×10^{-7}	100.6



รูปที่ 3.12 Calibration curve ของ bromide solid-state ISE

A electrode ที่สร้างขึ้นใหม่

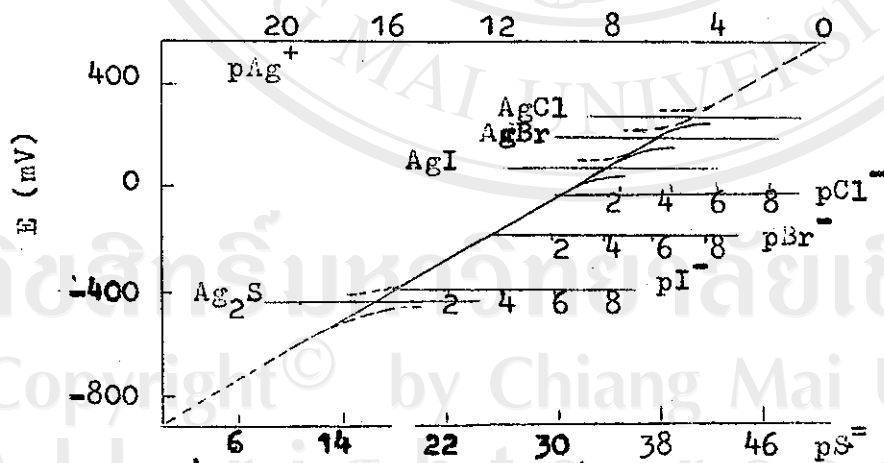
B ภายหลังจากใช้งานไป 3 สัปดาห์

จากการศึกษาเกี่ยวกับค่า slope และ % actual slope ของ calibration curve ของ chloride และ iodide ISE (ดูตารางที่ 3.2 และ 3.6) พบว่าทั้ง ISE ที่สร้างขึ้น และที่ซื้อจาก Orion Research Inc. ได้ผลใกล้เคียงกัน และใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้ตามทฤษฎี ในกรณีของ bromide ISE ให้ผลการทดลองเกี่ยวกับค่า slope และ % actual slope ของ calibration curve ใกล้เคียงกับการคำนวณตามทฤษฎี (ดูตารางที่ 3.10) จากการทดลองนี้ยังพบว่าการที่ค่า slope ของ halide ISE ที่สร้างขึ้นมาจะให้ผลใกล้เคียงกับที่คำนวณได้ตามทฤษฎีมากน้อยแค่ไหนขึ้นอยู่กับส่วนประกอบที่ใช้ในการทำ membrane และอัตราส่วนผสมของสารที่ใช้ (22) และนอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับความหนาบางของ membrane ที่ใช้ ซึ่งพบว่าเมื่อ halide ISE membrane ที่ใช้มีความหนาเพิ่มขึ้น slope ที่ได้มีแนวโน้มจะสูงขึ้นด้วย จากการศึกษารายชื่อของ M. Mascini, Aziberit (39) พบว่าถ้าความหนาบางของ membrane อยู่ในช่วง 0.3-1.5 มิลลิเมตร แล้วจะไม่มีผลกระทบต่อสมบัติของ electrode ที่สร้างขึ้นเลย

จากผลของ % actual slope ที่ทดลองได้ของ halide ISE ที่สร้างขึ้นและของ Orion Research Inc., U.S.A. (ดูตารางที่ 3.2, 3.6 และ 3.10) พบว่าทุก electrode มีค่า % actual slope มากกว่า 90% ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณสารตัวอย่างได้

จากผลการทดลองที่ได้ตามตารางที่ 3.2, 3.6 และ 3.10 เกี่ยวกับความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ พบว่าได้ผลการทดลองมีค่าใกล้เคียงกันทั้ง ISE ที่สร้างขึ้นมาเอง และที่ซื้อจาก Orion Research Inc., U.S.A. ซึ่งจากการทดลองแสดงให้เห็นว่า sensitivity ในการวิเคราะห์ของ electrode ทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่ออุณหภูมิของสารละลายมีค่าสูงขึ้นค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์สูงขึ้น หรือมี sensitivity ลดลง (37) ทั้งนี้เนื่องจากว่าในขณะที่อุณหภูมิสูงขึ้นค่าการละลายของ AgX ใน membrane มีค่ามากขึ้น จากการคำนวณโดย

ค่า K_{sp} ของ AgX เมื่อใช้ AgX เพียงอย่างเดียวมาอีกเป็น membrane จะได้อา
 ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ของ chloride, bromide และ iodide
 เท่ากับ $3.8 \times 10^{-5} M$, $2.7 \times 10^{-6} M$ และ $3.8 \times 10^{-8} M$ (22)ตามลำดับ
 ซึ่งแสดงอยู่ในรูปที่ 3.13 จะเห็นได้ว่าค่าสูงที่หาได้จาก ISE ที่สร้างขึ้น และจาก
 electrode ของ Orion Research Inc., U.S.A. ที่ใช้ Ag_2S เป็น inert
 matrix ผสมลงใน AgX ซึ่งช่วยลดค่าการละลายของ AgX และเพิ่ม sensitivity
 ตามที่กล่าวมาแล้วข้างต้น การทดลองนี้สอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Jružička และ
 C.G. Lamm (22) นอกจากนี้ยังพบว่า ISE ที่สร้างขึ้นใหม่ให้ความเข้มข้นต่ำสุดที่
 สามารถวิเคราะห์ได้ ต่ำกว่า ISE ที่ถูกใช้งานไปแล้ว 3 สัปดาห์ติดต่อกัน (ดูตารางที่
 3.4, 3.8, 3.12 และรูปที่ 3.7, 3.10, 3.12) ทั้งนี้เนื่องมาจาก membrane ที่
 ใช้ติดต่อกันประมาณ 3 สัปดาห์เกิดการละลายออกมาทำให้ความหนาของ membrane
 เปลี่ยนไป หรือมีไอออนอื่นไปเกาะบน membrane ค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์
 ได้จึงสูงขึ้น จากการทดลองนี้ไปสอดคล้องกับผลงานของ Jružička และ C.G. Lamm
 (22) จากที่กล่าวมาแล้วแสดงให้เห็นว่า ในการผสม Ag_2S ลงไปใน AgX ทำให้ค่า
 sensitivity ของการวิเคราะห์ และค่า slope ของ ISE ที่สร้างขึ้นมีค่าสูงขึ้น



รูปที่ 3.13 Calibration curves ของ halide และ Ag_2S ISE
 ตามทฤษฎี (เส้นไขปลาแสดงของ Ag_2S ISE เส้นทึบแสดง
 ของ halide ISE)

3.2.2.2 การศึกษาผลของ pH ที่มีต่อค่าความต่างศักย์ของ chloride, bromide และ iodide ISE

Chloride solid-state ISE โดยผลการทดลองดังแสดงในรูปที่

3.14-3.15 และตารางที่ 3.13

ตารางที่ 3.13 แสดงผลเปรียบเทียบช่วง pH ระหว่าง chloride solid-state ISE ที่สร้างขึ้นกับของ Orion 94-17 ที่อุณหภูมิ $25.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

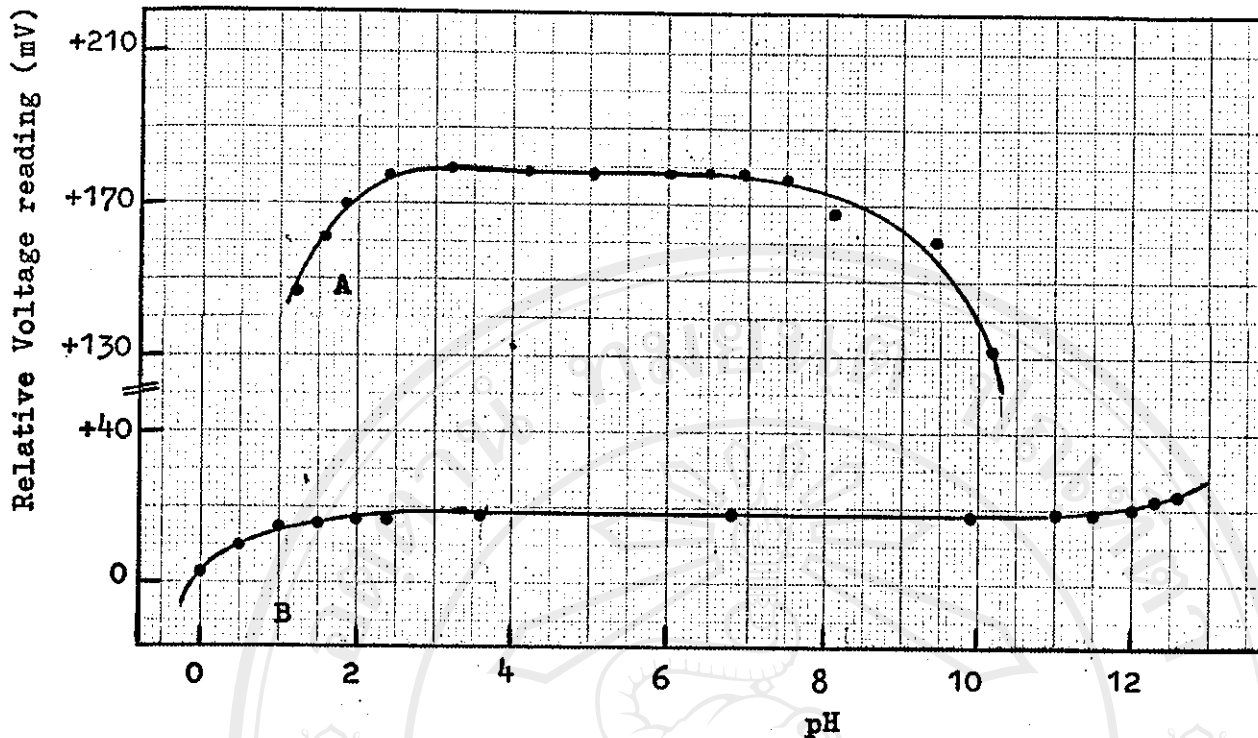
ความเข้มข้นของ chloride (M)	ช่วง pH ที่ค่าความต่างศักย์คงที่	
	Orion 94-17	ISE ที่สร้างขึ้น
1.0×10^{-1}	2.00-12.00	1.00-12.00
1.0×10^{-4}	2.50-7.50	1.70-10.00

Iodide solid-state ISE โดยผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3.16

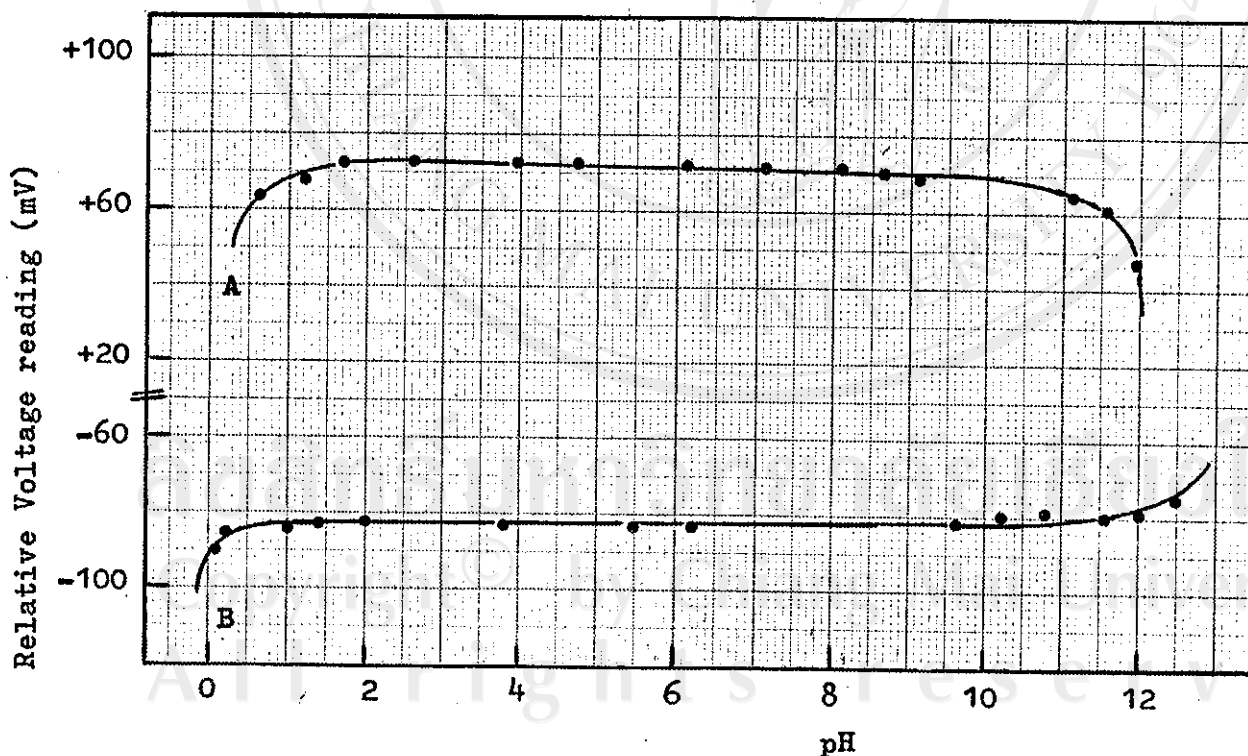
รูปที่ 3.17 และตารางที่ 3.14

ตารางที่ 3.14 แสดงผลเปรียบเทียบช่วง pH ระหว่าง iodide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นมากับของ Orion 94-53 ที่อุณหภูมิ $23.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

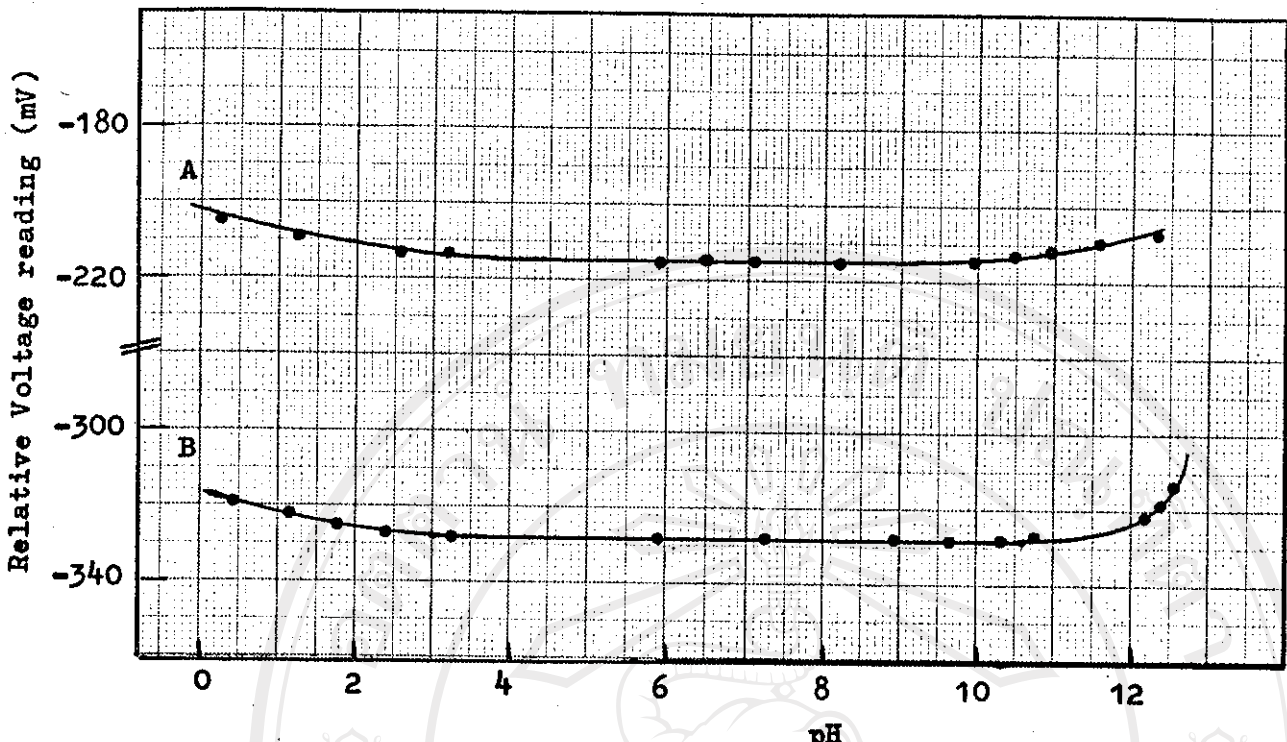
ความเข้มข้นของ iodide (M)	ช่วง pH ที่ค่าความต่างศักย์คงที่	
	Orion 94-53	ISE ที่สร้างขึ้น
1.0×10^{-2}	2.00-11.50	2.00-11.50
1.0×10^{-4}	2.50-10.50	2.50-10.00



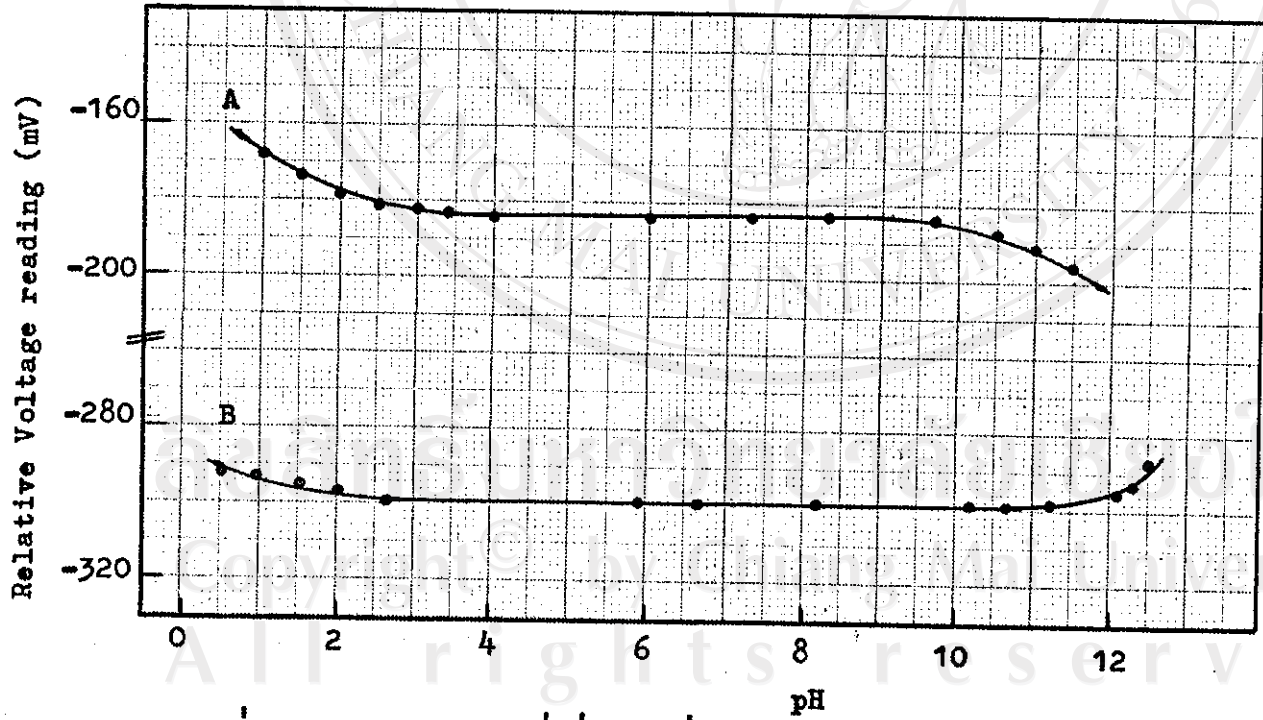
รูปที่ 3.14 ผลของ pH ต่อค่าความต่างศักย์ของ chloride solid-state ISE (Orion 94-17) A $1.0 \times 10^{-4} \text{ M Cl}^-$; B $1.0 \times 10^{-1} \text{ M Cl}^-$



รูปที่ 3.15 ผลของ pH ต่อค่าความต่างศักย์ของ chloride solid-state ISE ที่สร้างขึ้นมา A $1.0 \times 10^{-4} \text{ M Cl}^-$; B $1.0 \times 10^{-1} \text{ M Cl}^-$



รูปที่ 3.16 ผลของ pH ต่อค่าความต่างศักย์ของ iodide solid-state ISE (Orion 94-53) A 1.0×10^{-4} M I⁻ ; B 4.0×10^{-2} M I⁻



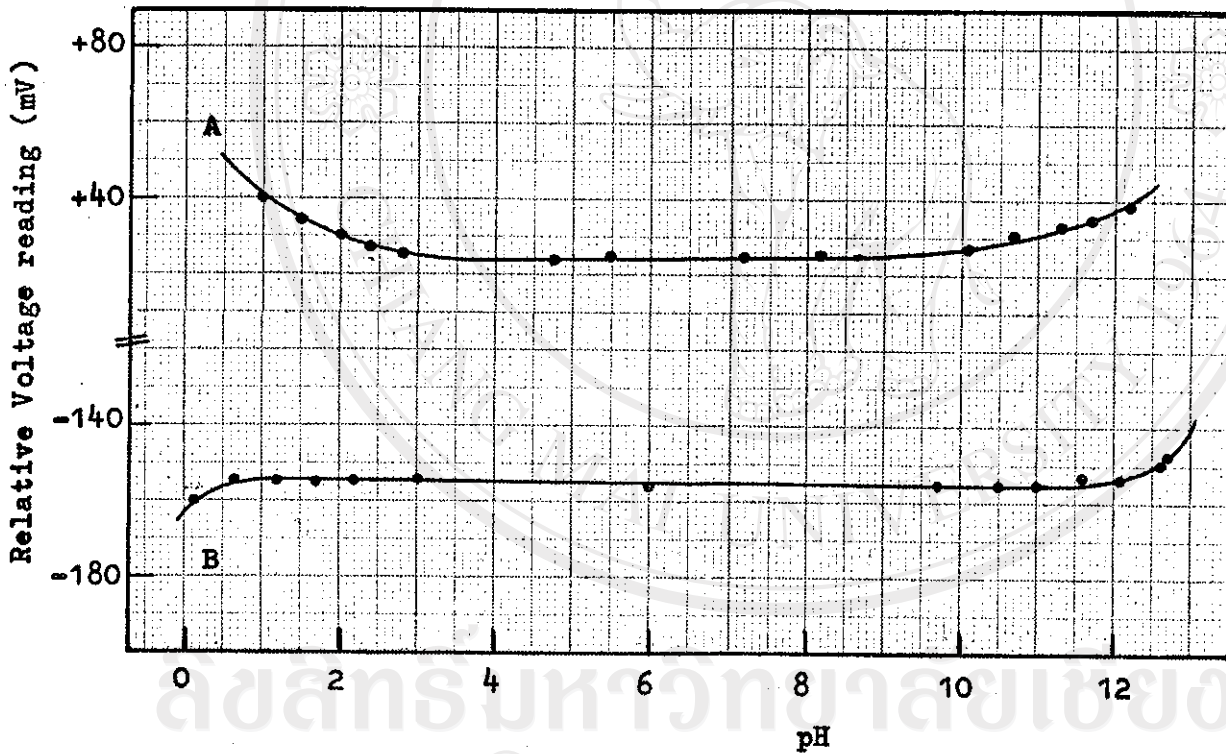
รูปที่ 3.17 ผลของ pH ต่อค่าความต่างศักย์ของ iodide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นมา A 1.0×10^{-4} M I⁻ ; B 1.0×10^{-2} M I⁻

Bromide solid-state ISE โด่งผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3.18

และตารางที่ 3.15

ตารางที่ 3.15 แสดงผลเปรียบเทียบช่วง pH ของ bromide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นมา ณ อุณหภูมิ $23.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

ความเข้มข้นของ bromide (M)	ช่วง pH ที่ความต่างศักย์คงที่
1.0×10^{-1}	0.60 - 12.10
1.0×10^{-4}	2.80 - 10.10



รูปที่ 3.18 ผลของ pH ต่อค่าความต่างศักย์ของ bromide solid-state ISE ที่สร้างขึ้น
 A 1.0×10^{-4} M Br^-
 B 1.0×10^{-1} M Br^-

จากการศึกษาเกี่ยวกับผลของ pH ที่มีต่อค่าความต่างศักย์ของ halide ISE ตามตารางที่ 3.13-3.15 และรูปที่ 3.14-3.18 พบว่าผลของ pH ต่อค่าความต่างศักย์ของ halide ISE ที่สร้างขึ้นมา และ ISE ที่ซื้อจาก Orion Research Inc., U.S.A. มีค่าใกล้เคียงกัน ซึ่งผลที่ได้จะสอดคล้องกับผลการวิจัยของ C.G. Lamm, Jružička, J.C. Tjell (22) และ Jružička, C.G. Lamm (22) นอกจากนี้ยังพบอีกว่า เมื่อความเข้มข้นของ halide ions มากขึ้น pH จะมีผลต่อความต่างศักย์น้อยลง ซึ่งเป็นไปตามที่ Bock, R., และ Strecker, S.Z. (38) ได้ศึกษาเกี่ยวกับผลของ pH ต่อ fluoride ISE แบบ solid-state จากผลการทดลองที่กล่าวมาแล้ว จะแสดงให้เห็นว่า ISE ชนิดหนึ่งจะใช้ได้ผลดีในช่วง pH หนึ่งเท่านั้น ซึ่งขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนที่ต้องการหาปริมาณด้วย

จาก pH profile curve ที่ได้ (รูปที่ 3.14-3.18) แบ่งออกได้เป็น 3 ช่วงโดยช่วงแรกเป็นช่วงที่มีความเป็นกรดมากพบว่า slope ที่เกิดขึ้นเนื่องจากผลของ hydrogen ions ที่มีความเข้มข้นมากๆ ถัดจากช่วงที่เป็นกรดมาจะเป็นช่วงที่เรียกว่า plateau ช่วงนี้พบว่า hydrogen ions ไม่มีผลต่อค่าความต่างศักย์ของ ISE เนื่องจากในช่วงนี้ Ag ใน membrane ไม่สามารถเกิดการ hydrolyse ได้ ถัดจากช่วง plateau จะเป็นช่วงที่มีความเข้มข้นของ hydroxyl ions มากขึ้น pH > 9 จะเห็นว่ามี slope เกิดขึ้นเนื่องจากการ hydrolyse ของ Ag ที่มีใน membrane ทำให้ความต่างศักย์ในช่วง plateau เปลี่ยนไป (40)

3.2.2.3 การศึกษาเกี่ยวกับ response time (t_{95})

จากการศึกษาเกี่ยวกับ response time ของ halide solid-state ISE โดยการเปลี่ยนแปลง ion activity ของสารละลายมาตรฐาน และ interfering ions ได้ผลดังต่อไปนี้

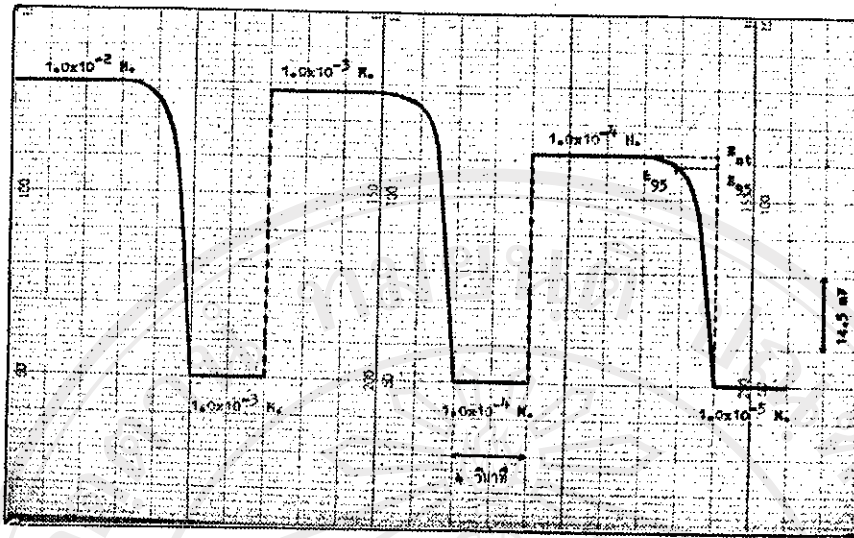
Chloride solid-state ISE การหาค่า response time (t_{95}) ของ chloride solid-state ISE ในสารละลายมาตรฐาน NaCl เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นไป 10 เท่า โดยผลคังแสดงในตารางที่ 3.16 และรูปที่ 3.19 ถึงรูปที่ 3.20

ตารางที่ 3.16 แสดงผลเปรียบเทียบค่า response time (t_{95}) ระหว่าง chloride solid-state ISE ที่สร้างขึ้นมากับของ Orion 94-17 ในสารละลายมาตรฐาน NaCl ที่ $23.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

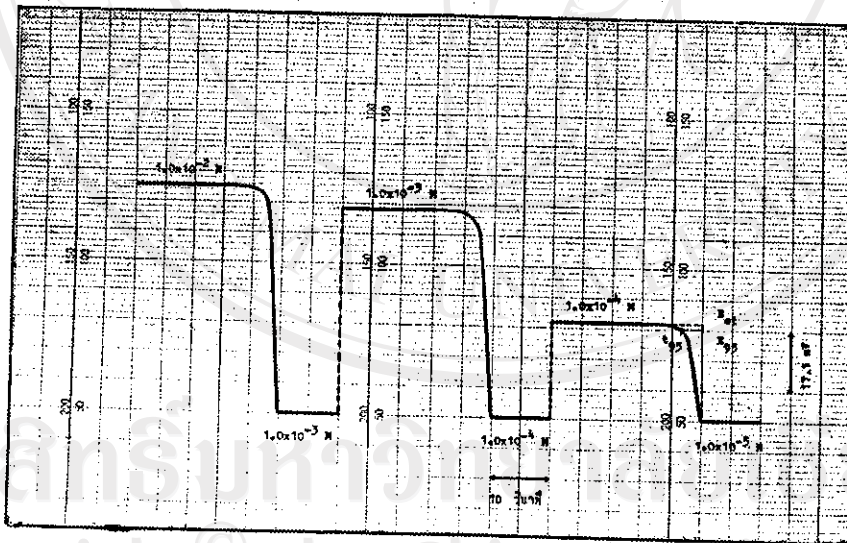
ความเข้มข้นของ chloride (M)	Response time (t_{95}) (วินาที)	
	Orion 94-17	ISE ที่สร้างขึ้น
$1.0 \times 10^{-5} \rightarrow 1.0 \times 10^{-4}$	2.3 ± 0.1	3.2 ± 0.1
$1.0 \times 10^{-4} \rightarrow 1.0 \times 10^{-3}$	2.0 ± 0.0	2.5 ± 0.1
$1.0 \times 10^{-3} \rightarrow 1.0 \times 10^{-2}$	2.0 ± 0.0	2.5 ± 0.0

ในการศึกษา response time ของ chloride solid-state ISE ในสารละลายมาตรฐานที่มี NaCl ที่มี interfering ions ความเข้มข้นต่างๆ กันอยู่ควย ปรากฏตามรูปที่ 3.21-3.22

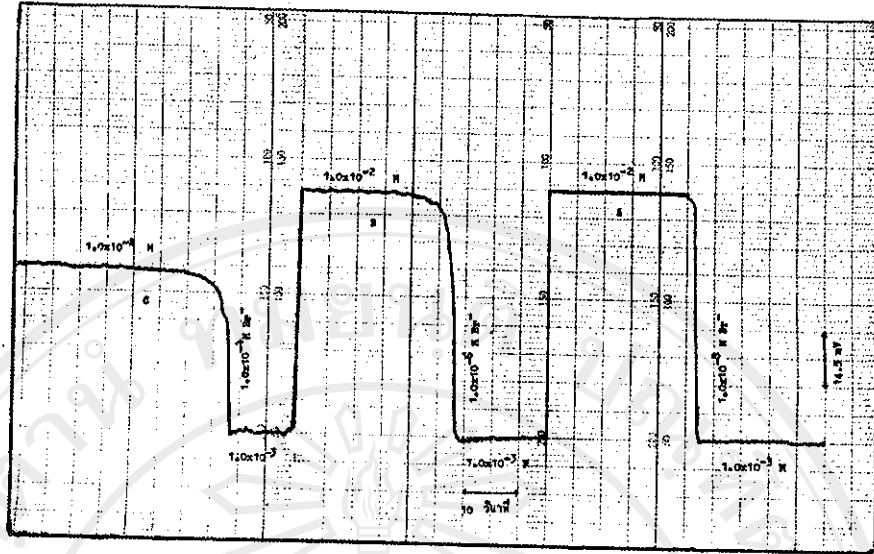
Iodide solid-state ISE การหาค่า response time (t_{95}) ของ iodide solid-state ISE ในสารละลายมาตรฐาน NaI เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นไป 10 เท่า โดยผลคังแสดงในตารางที่ 3.17 และรูปที่ 3.23-3.24



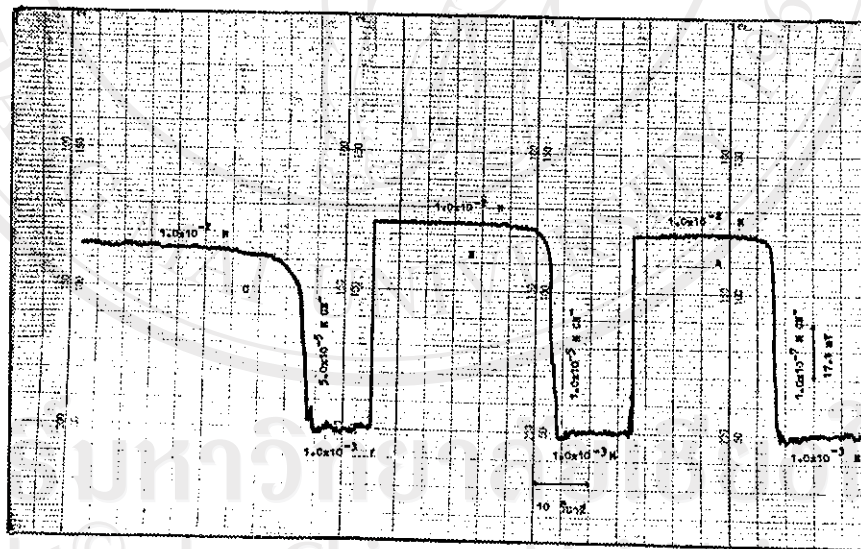
รูปที่ 3.19 แสดง potential-time profile ของ chloride solid-state ISE (Orion 94-17) เมื่อความเข้มข้นของ chloride เปลี่ยนไป 10 เท่าที่ $23.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$



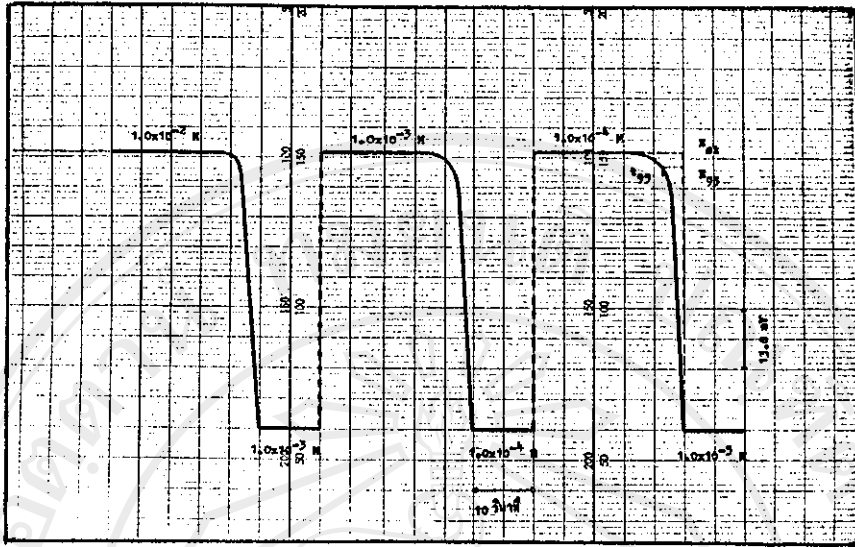
รูปที่ 3.20 แสดง potential-time profile ของ chloride solid-state ISE ที่สร้างขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ chloride เปลี่ยนไป 10 เท่าที่ $23.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$



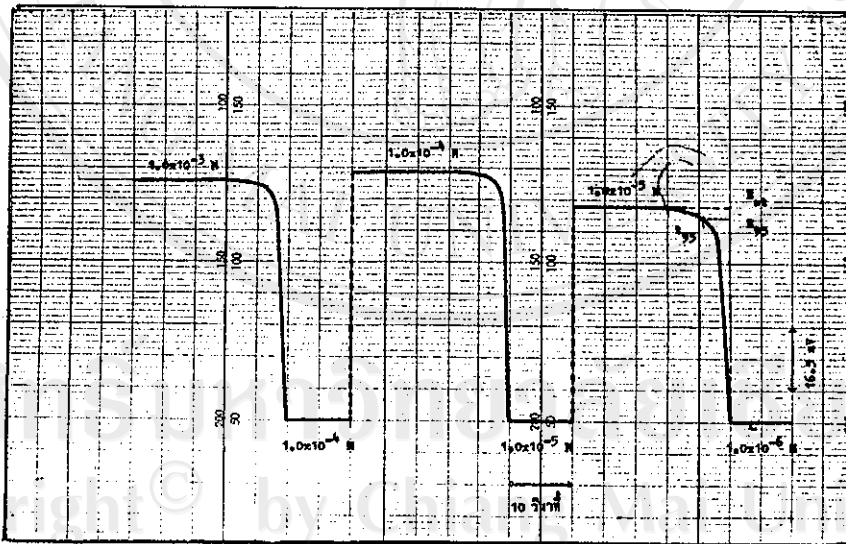
รูปที่ 3.21 แสดงผลของ Br^- activity ต่อค่า response time ของ chloride solid-state ISE (Orion 94-17) เมื่อความเข้มข้นของ chloride เปลี่ยนจาก $1.0 \times 10^{-5} \text{ M} \rightarrow 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$
A $1.0 \times 10^{-8} \text{ M Br}^-$; B $1.0 \times 10^{-6} \text{ M Br}^-$; C $1.0 \times 10^{-4} \text{ M Br}^-$



รูปที่ 3.22 แสดงผลของ CN^- activity ต่อค่า response time ของ chloride solid-state ISE ที่สร้างขึ้น เมื่อความเข้มข้นของ chloride เปลี่ยนจาก $1.0 \times 10^{-5} \text{ M} \rightarrow 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$
A $1.0 \times 10^{-7} \text{ M CN}^-$; B $1.0 \times 10^{-5} \text{ M CN}^-$; C $5.0 \times 10^{-5} \text{ M CN}^-$



รูปที่ 3.23 แสดง potential-time profile ของ iodide solid-state ISE (Orion 94-53) เมื่อความเข้มข้นของ iodide เปลี่ยนไป 10 เท่า ที่ $23.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 3.24 แสดง potential-time profile ของ iodide solid-state ISE ที่สร้างขึ้น เมื่อความเข้มข้นของ iodide เปลี่ยนไป 10 เท่า ที่ $23.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

ตารางที่ 3.17 แสดงผลเปรียบเทียบค่า response time (t_{95}) ระหว่าง iodide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นมา กับของ Orion 94-53 ในสารละลายมาตรฐาน NaI ที่ $23.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

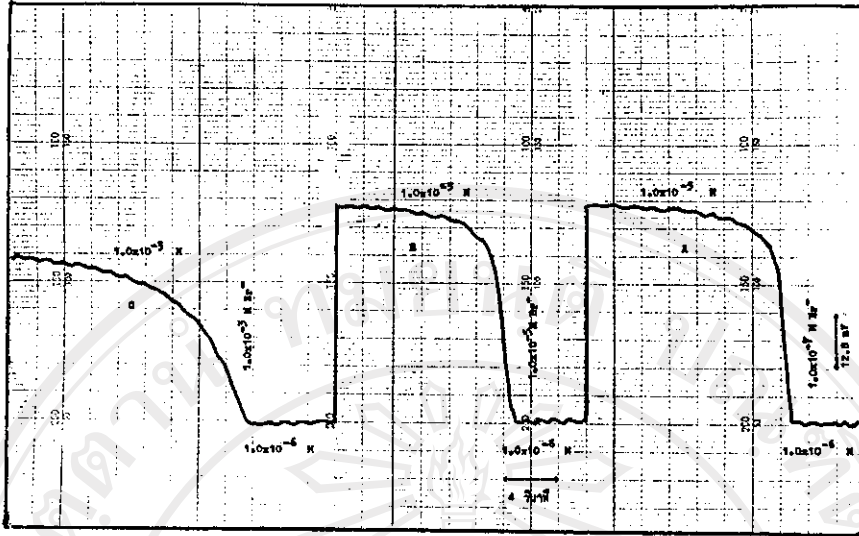
ความเข้มข้นของ iodide (M)	Response time (t_{95}) (วินาที)	
	Orion 94-53	ISE ที่สร้างขึ้นมา
$1.0 \times 10^{-6} \rightarrow 1.0 \times 10^{-5}$	4.3 ± 0.1	4.2 ± 0.2
$1.0 \times 10^{-5} \rightarrow 1.0 \times 10^{-4}$	3.7 ± 0.1	2.5 ± 0.1
$1.0 \times 10^{-4} \rightarrow 1.0 \times 10^{-3}$	2.4 ± 0.1	2.5 ± 0.0

ในการศึกษา response time ของ iodide solid-state ISE ในสารละลายมาตรฐาน NaI ที่มี interfering ions ความเข้มข้นต่างๆ กันอยู่ คอย ปรากฏผลตามรูปที่ 3.25-3.26

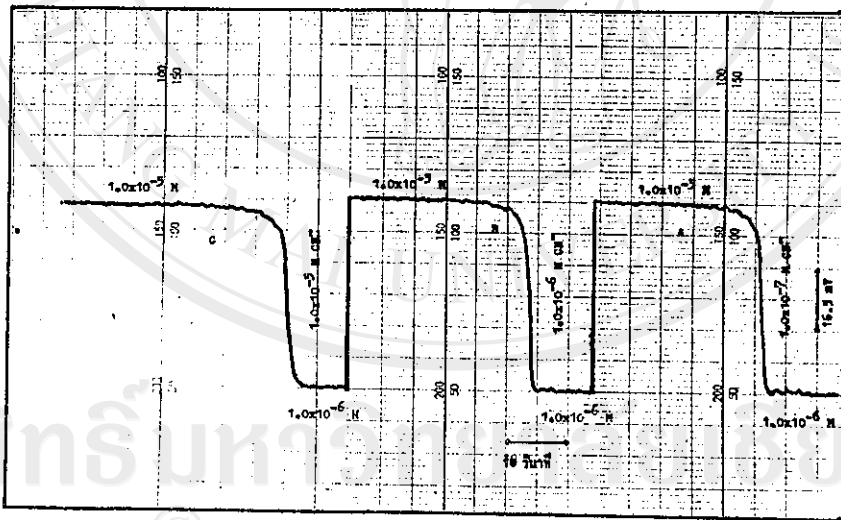
Bromide solid-state ISE การหาค่า response time (t_{95}) ของ bromide solid-state ISE ในสารละลายมาตรฐาน NaBr เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นไป 10 เท่า โดยผลดังแสดงในตารางที่ 3.18 และรูปที่ 3.27

ตารางที่ 3.18 แสดงค่า response time (t_{95}) ของ bromide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นมา ในสารละลายมาตรฐาน NaBr ที่ $23.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

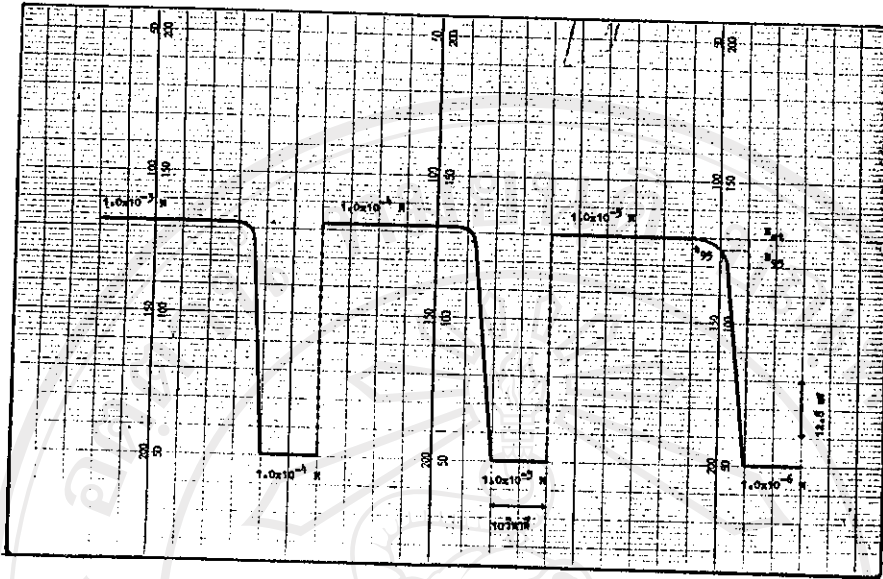
ความเข้มข้นของ bromide (M)	Response time (t_{95}) (วินาที)
$1.0 \times 10^{-5} \rightarrow 1.0 \times 10^{-4}$	3.9 ± 0.1
$1.0 \times 10^{-4} \rightarrow 1.0 \times 10^{-3}$	3.4 ± 0.1
$1.0 \times 10^{-3} \rightarrow 1.0 \times 10^{-2}$	3.1 ± 0.1



รูปที่ 3.25 แสดงผลของ Br^- activity ต่อค่า response time ของ iodide solid-state ISE (Orion 94-53) เมื่อความเข้มข้นของ iodide เปลี่ยนจาก $1.0 \times 10^{-6} \text{ M} \rightarrow 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$
A $1.0 \times 10^{-7} \text{ M Br}^-$; B $1.0 \times 10^{-5} \text{ M Br}^-$; C $1.0 \times 10^{-3} \text{ M Br}^-$

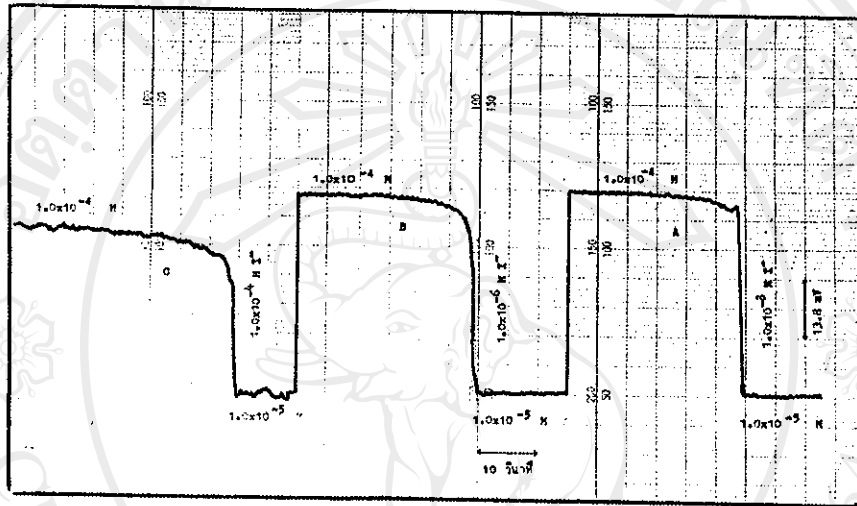


รูปที่ 3.26 แสดงผลของ CN^- activity ต่อค่า response time ของ iodide solid-state ISE ที่สร้างขึ้น เมื่อความเข้มข้นของ iodide เปลี่ยนจาก $1.0 \times 10^{-6} \text{ M} \rightarrow 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$
A $1.0 \times 10^{-7} \text{ M CN}^-$; B $1.0 \times 10^{-6} \text{ M CN}^-$; C $1.0 \times 10^{-5} \text{ M CN}^-$



รูปที่ 3.27 แสดง potential-time profile ของ bromide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นมา เมื่อ ความเข้มข้นของ bromide เปลี่ยนไป 10 เท่า ที่ $23.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

ในการศึกษา response time (t_{95}) ของ bromide solid-state ISE ในสารละลายมาตรฐาน NaBr ที่มี interfering ions ความเข้มข้นต่างๆ กัน อยู่ภายใต้ปรากฏการณ์ตามรูปที่ 3.28



รูปที่ 3.28 ผลของ iodide activity ต่อการ response time ของ bromide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ bromide เปลี่ยนจาก 1.0×10^{-4} M \rightarrow 1.0×10^{-3} M
A 1.0×10^{-8} M I^- ; B 1.0×10^{-6} M I^- ;
C 1.0×10^{-4} M I^-

จากผลของการศึกษา response time (t_{95}) ตามตารางที่ 3.16 ถึงตารางที่ 3.18 และตามรูปที่ 3.19, 3.20, 3.23, และ 3.24 ใควาในช่วงที่สารละลายมีความเข้มข้นน้อยมาก ค่า response time จะสูง คือใช้เวลานานกว่าจะอ่านค่าความต่างศักย์ได้คงที่ เนื่องจากปริมาณของไอออนที่จะทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนมีน้อย ทำให้ระยะเวลาในการที่ความต่างศักย์ของ ISE เปลี่ยนจากสภาวะสมดุลเดิมไปสู่ สภาวะสมดุลอันใหม่ นานกว่าปกติ นอกจากนี้ยังพบอีกว่าในสารละลายที่มี interfering ions อยู่ ค่า response time จะมีค่าสูง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า interfering ions มีผลต่อ response time ถ้ายิ่งความเข้มข้นของ interfering ions มีค่ามากเท่าไร ก็จะทำให้ค่า response time สูงมากขึ้นเท่านั้น ดังแสดงในรูปที่ 3.21, 3.22, 3.25, 3.26, และ 3.28 นอกจากปริมาณของ interfering ions ที่มีผลต่อค่า response time แล้ว ขนาดของ interfering ions ก็จะมีผลต่อค่า response time อีกด้วย พบว่าถ้า interfering ion มีขนาดใหญ่ การ response ของไอออนที่ต้องการจะใช้เวลามากขึ้น เพื่อให้ถึงสภาวะสมดุลใหม่ จากผลการทดลองที่กล่าวมาแล้ว ให้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ryan และ Fleet (11) ซึ่งพบว่า response time จะสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของไอออนที่จะวัดมีความเข้มข้นต่ำลงหรือ ความเข้มข้นและขนาดของ interfering ion มีค่าสูงขึ้น นอกจากที่กล่าวมาแล้ว Ryan และ Fleet (11) ยังพบอีกว่าค่า response time ยังขึ้นอยู่กับวิธีการที่ใช้ในการศึกษาด้วย ซึ่งแต่ละวิธีการก็จะให้ค่า response time แตกต่างกันไปสำหรับการทดลองนี้ใช้วิธีการฉีดสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงลงไปโดยให้ความเข้มข้นเปลี่ยนแปลงไป 10 เท่า ดังนั้นจะเห็นได้ว่าวิธีการนี้ความผิดพลาดที่เกิดขึ้นเกิดจากระยะเวลาในการฉีดสารละลายแต่ละครั้งไม่เท่ากัน จากการเปรียบเทียบผลการศึกษา halide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นกับ electrode ที่ซื้อจาก Orion Research Inc., U.S.A ในผลการทดลองใกล้เคียงกัน

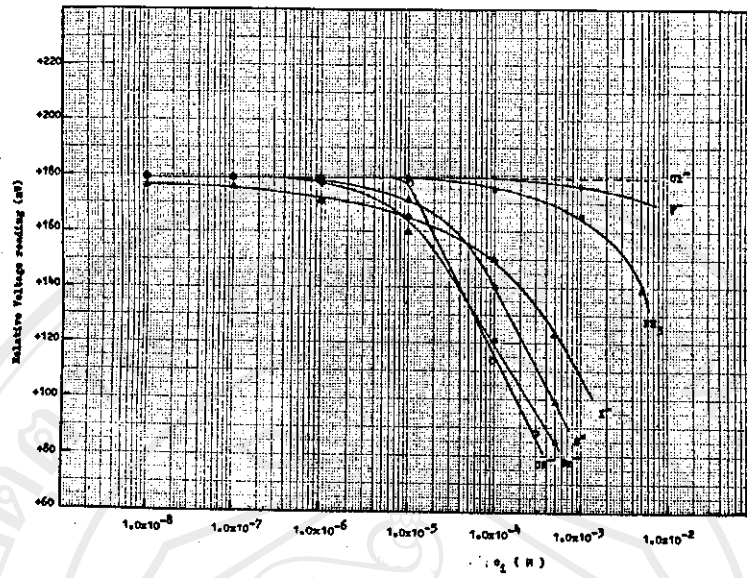
3.2.2.4' การศึกษาผลของ interfering ions ที่มีต่อค่าความต่างศักย์ของ chloride, bromide, iodide solid-state ISE และการหาค่า selectivity coefficient (K_{ij})

Chloride solid-state ISE การศึกษาผลของ interfering ions ที่มีค่าความต่างศักย์ของ chloride solid-state ISE แสดงอยู่ในรูปที่ 3.29-3.30

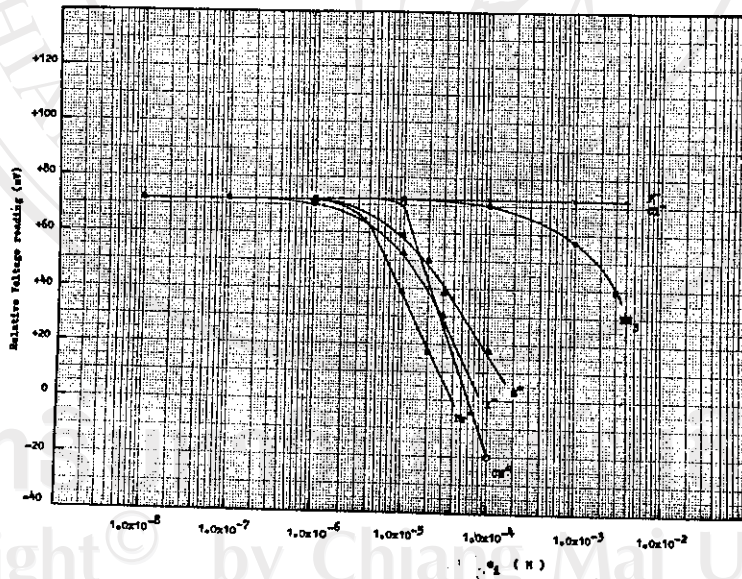
การหาค่า selectivity coefficient (K_{ij}) ของ chloride solid-state ISE ตามวิธีการที่ 1 และ 2 ในข้อ 2.1.4 ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3.19-3.21

ตารางที่ 3.19 แสดงค่า relative voltage reading (mV) ของ chloride solid-state ISE ที่เทียบกับค่าความเข้มข้นสารละลายมาตรฐาน NaCl และ interfering ions ที่มีค่าเท่ากันที่อุณหภูมิ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

ไอออน	ความเข้มข้น (c_i), M	เปรียบเทียบ Rel. voltage reading (mV)		ความเข้มข้น (c_i), M	เปรียบเทียบ Rel. voltage reading (mV)	
		Orion 94-17	ISE ที่สร้าง		Orion 94-17	ISE ที่สร้าง
Cl ⁻	1.0×10^{-5}	+205	+92	3.0×10^{-3}	+101	+2
S ⁼	1.0×10^{-5}	+213	+89	3.0×10^{-3}	+26	-50
Br ⁻	1.0×10^{-5}	+172	+46	3.0×10^{-3}	+44	-118
CN ⁻	1.0×10^{-5}	+197	+80	3.0×10^{-3}	+155	+26
I ⁻	1.0×10^{-5}	+143	+39	3.0×10^{-3}	+49	-280



รูปที่ 3.29 แสดงผลของ interfering ions ชนิดต่างๆต่อค่าความ
ทางศักย์ของ chloride solid-state ISE(Orion
94-17) ที่ $1.0 \times 10^{-4} \text{ M Cl}^-$



รูปที่ 3.30 แสดงผลของ interfering ions ชนิดต่างๆต่อค่าความ
ทางศักย์ของ chloride solid-state ISE ที่สร้างขึ้น
ที่ $1.0 \times 10^{-4} \text{ M Cl}^-$

ตารางที่ 3.20 แสดงค่า relative voltage reading (mV) ที่เท่ากันของ chlo -
ride solid-state ISE เทียบกับค่าความเข้มข้นของสารละลาย NaCl
มาตรฐาน NaCl และ interfering ions ณ 25.0 ± 0.5°C

inter- fering ions	Orion 94-17			ISE ที่สร้างขึ้น		
	ความเข้มข้น ของ inter fering ion M	ความเข้มข้น ของ Cl ⁻ M	Rel. voltage reading (mV)	ความเข้มข้น ของ inter fering ion, M	ความเข้มข้น ของ Cl ⁻ M	Rel. voltage reading (mV)
S ²⁻	1.0x10 ⁻⁵	5.5x10 ⁻⁶	+213	1.0x10 ⁻⁵	3.2x10 ⁻⁵	+89
Br ⁻	1.0x10 ⁻⁵	1.5x10 ⁻⁴	+172	1.0x10 ⁻⁵	4.5x10 ⁻⁴	+46
CN ⁻	1.0x10 ⁻⁵	3.6x10 ⁻⁵	+197	1.0x10 ⁻⁵	7.2x10 ⁻⁵	+80
I ⁻	1.0x10 ⁻⁵	5.4x10 ⁻⁴	+143	1.0x10 ⁻⁵	6.0x10 ⁻⁴	+39
NH ₃	1.0x10 ⁻⁴	1.0x10 ⁻⁵	+210	1.0x10 ⁻⁵	7.6x10 ⁻⁵	+79
S ²⁻	3.0x10 ⁻³	5.4x10 ⁻³	+86	3.0x10 ⁻³	2.6x10 ⁻²	-50
Br ⁻	3.0x10 ⁻³	3.0x10 ⁻²	+44	3.0x10 ⁻⁴	2.2x10 ⁻²	-46
CN ⁻	3.0x10 ⁻³	3.0x10 ⁻⁴	+155	3.0x10 ⁻³	1.1x10 ⁻³	+26
I ⁻	3.0x10 ⁻³	2.4x10 ⁻²	+49	1.0x10 ⁻⁴	1.1x10 ⁻³	+24
NH ₃	1.0x10 ⁻²	5.6x10 ⁻⁴	+142	3.0x10 ⁻³	2.6x10 ⁻⁴	+58

ตารางที่ 3.21 แสดงผลเปรียบเทียบค่า selectivity coefficient (K_{ij}) ที่หาได้จากวิธีที่ 1 และ วิธีที่ 2 ของ chloride solid-state ISE ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

inter-fering ions	ความเข้มข้นของ interfering ions M	selectivity coefficient (K_{ij})			
		Orion 94-53		ISE ที่สร้างขึ้น	
		วิธีที่ 1	วิธีที่ 2	วิธีที่ 1	วิธีที่ 2
S^-	1.0×10^{-5} ถึง	7.24×10^{-1} ถึง	1.74×10^{-3} ถึง	1.12 ถึง	1.01×10^{-2} ถึง
	3.0×10^{-3}	1.78	9.85×10^{-2}	7.59	4.74×10^{-1}
Br^-	1.0×10^{-5} ถึง	3.63 ถึง	15.0 ถึง	6.03 ถึง	45.0 ถึง
	3.0×10^{-3}	9.12	10.0	107	73.3
CN^-	1.0×10^{-5} ถึง	1.38 ถึง	3.60 ถึง	1.58 ถึง	7.20 ถึง
	3.0×10^{-5}	1.23×10^{-1}	1.10×10^{-1}	3.89×10^{-1}	3.50×10^{-1}
I^-	1.0×10^{-5} ถึง	11.2 ถึง	54.0 ถึง	7.94 ถึง	60.0 ถึง
	3.0×10^{-5}	7.59	8.00	5.89×10^4	11.3
NH_3	1.0×10^{-4} ถึง	@	1.00×10^{-1} ถึง	@	7.60** ถึง
	1.0×10^{-2}		5.60×10^{-3}		8.67×10^{-3}

** ความเข้มข้นของ $\text{NH}_3 = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ถึง $3.0 \times 10^{-3} \text{ M}$

@ เป็นค่าที่ไม่ได้ทำการทดลอง

การหาค่า selectivity coefficient (K_{ij}) ของ chloride solid-state ISE เมื่อสารละลายมาตรฐาน NaCl อยู่ร่วมกับ interfering ions ปรากฏผลตามตารางที่ 3.22-3.24 และ ในทำนองเดียวกับรูปที่ 3.31-3.32

ตารางที่ 3.22 แสดงค่าความเข้มข้น และ ions activity ของสารละลาย
มาตรฐาน NaCl เมื่อมี interfering ions ผสมอยู่ -
เทียบกับค่า relative voltage reading (mV) ของ
chloride solid-state ISE ที่ $25.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

ความเข้มข้น ของ chloride, M	Cl ⁻ activity (a _{Cl⁻}) M	Orion 94-17									
		relative voltage reading (mV)									
		S ⁼ φ	CN ⁻ φ	NH ₃ φ ³	Br ⁻ φ	I ⁻ φ	S ⁼ #	CN ⁻ #	NH ₃ # ³	Br ⁻ #	I ⁻ #
1.0x10 ⁻¹	7.5x10 ⁻²	+13	+15	+17	+14	+14	+10	+14	+16	+14	+12
3.0x10 ⁻²	2.5x10 ⁻²	+42	+42	+43	+41	+42	+42	+42	+43	+35	+42
1.0x10 ⁻²	9.0x10 ⁻³	+68	+71	+72	+68	+68	+66	+69	+73	+55	+67
3.0x10 ⁻³	2.8x10 ⁻³	+96	+101	+99	+93	+95	+91	+96	+99	+79	+93
1.0x10 ⁻³	9.6x10 ⁻⁴	+122	+128	+125	+112	+120	+116	+123	+125	+95	+119
3.0x10 ⁻⁴	2.9x10 ⁻⁴	+152	+156	+153	+129	+148	+142	+148	+147	+107	+139
1.0x10 ⁻⁴	9.9x10 ⁻⁵	+174	+179	+168	+134	+163	+158	+164	+164	+117	+152
3.0x10 ⁻⁵	3.0x10 ⁻⁵	+189	+193	+187	+143	+167	+167	+183	+176	+120	+157
1.0x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻⁵	+197	+201	+190	+144	+165	+169	+187	+184	+120	+152
3.0x10 ⁻⁶	3.0x10 ⁻⁶	+200	+200	+197	+141	+168	+172	+195	+190	+121	+156
1.0x10 ⁻⁶	1.0x10 ⁻⁶	+195	+202	+197	+139	+165	+171	+193	+190	+120	+152

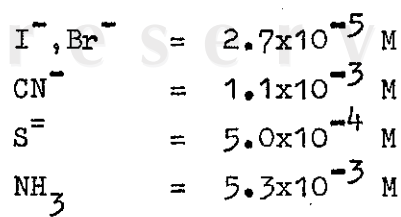
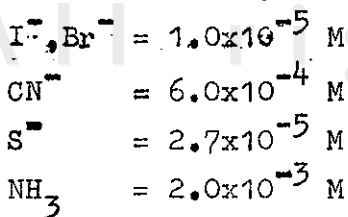
φ หมายถึงความเข้มข้น 1.0x10⁻⁵ M

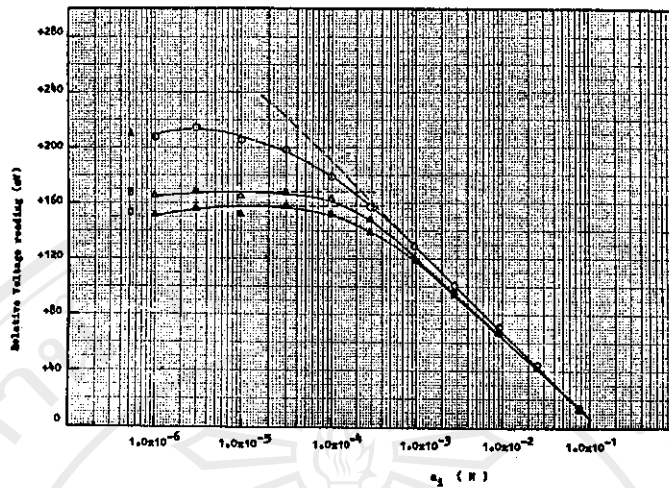
หมายถึงความเข้มข้น 4.3x10⁻⁵ M ยกเว้น NH₃ ที่มีความเข้มข้น 2.1x10⁻⁴ M

ตารางที่ 3.23 แสดงค่าความเข้มข้น และ ions activity ของสารละลายมาตรฐาน NaCl เมื่อมี interfering ions ผสมอยู่เทียบกับค่า relative voltage reading (mV) ของ chloride solid-state ISE ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

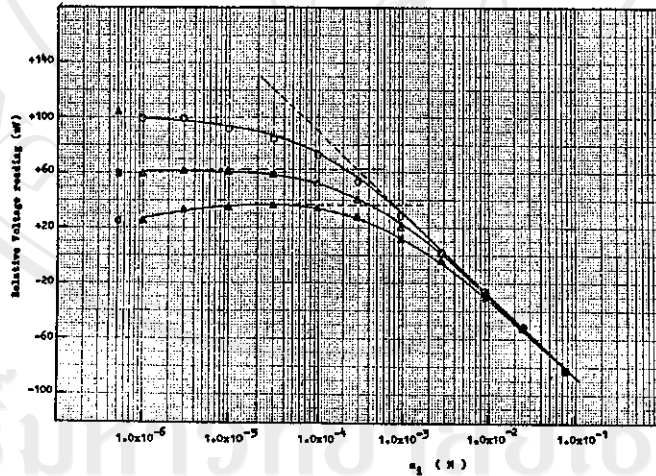
ความเข้มข้นของ chloride, M	Cl ⁻ activity (a _{Cl⁻}) M	ISE ที่สร้างขึ้น									
		relative voltage reading (mV)									
		S ⁼ φ	CN ⁻ φ	NH ₃ φ ³	Br ⁻ φ	I ⁻ φ	S ⁼ #	CN ⁻ #	NH ₃ # ³	Br ⁻ #	I ⁻ #
1.0x10 ⁻¹	7.5x10 ⁻²	-83	-83	-83	-83	-83	-83	-83	-83	-83	-83
3.0x10 ⁻²	2.5x10 ⁻²	-55	-53	-66	-53	-67	-57	-53	-66	-53	-67
1.0x10 ⁻²	9.0x10 ⁻³	-29	-23	-23	-25	-29	-35	-27	-29	-31	-31
3.0x10 ⁻³	2.8x10 ⁻³	+1	+11	+1	-1	+1	+10	-3	+1	-7	-5
1.0x10 ⁻³	9.6x10 ⁻⁴	+21	+23	+31	+17	+20	+1	+14	+25	+5	+11
3.0x10 ⁻⁴	2.9x10 ⁻⁴	+45	+44	+53	+37	+40	+18	+30	+38	+19	+27
1.0x10 ⁻⁴	9.9x10 ⁻⁵	+59	+59	+68	+44	+52	+34	+39	+50	+28	+34
3.0x10 ⁻⁵	3.0x10 ⁻⁵	+68	+69	+75	+52	+58	+33	+49	+53	+29	+36
1.0x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻⁵	+73	+74	+75	+55	+60	+31	+54	+53	+29	+34
3.0x10 ⁻⁶	3.0x10 ⁻⁶	+76	+79	+80	+57	+61	+34	+54	+58	+31	+33
1.0x10 ⁻⁶	1.0x10 ⁻⁶	+75	+79	+74	+57	+59	+31	+54	+54	+27	+25

φ หมายถึงความเข้มข้น ; # หมายถึงความเข้มข้น





รูปที่ 3.31 แสดงผลของ sulphide ion ที่มีค่าความเข้มข้นคงที่ ต่อค่าความต่างศักย์ของ chloride solid-state ISE (Orion 94-17) เมื่อเปลี่ยน Cl^- activity ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ C$
 A Cl^- บริสุทธิ์ ; B $1.0 \times 10^{-5} M S^-$; C $4.3 \times 10^{-5} M S^-$



รูปที่ 3.32 แสดงผลของ sulphide ion ที่มีค่าความเข้มข้นคงที่ ต่อค่าความต่างศักย์ของ chloride solid-state ISE ที่สร้างขึ้น เมื่อเปลี่ยน Cl^- activity ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ C$
 A Cl^- บริสุทธิ์ ; B $2.7 \times 10^{-5} M S^-$; C $5.0 \times 10^{-4} M S^-$

ตารางที่ 3.24 แสดงค่าเปรียบเทียบ selectivity coefficient (K_{ij}) ของ chloride solid-state ISE เมื่อสารละลายมาตรฐาน NaCl ผสมกับ interfering ions ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

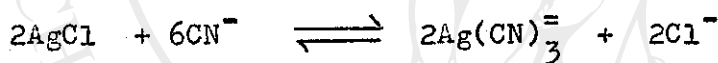
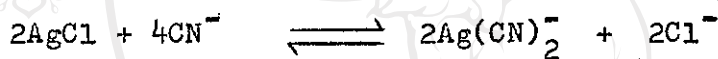
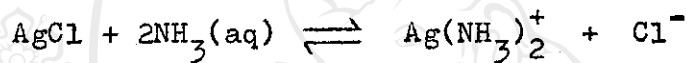
interfering ions	activity of interfering ion	Orion 94-17	activity of interfering ion	ISE ที่สร้างขึ้น
		selectivity coefficient (K_{ij})		selectivity coefficient (K_{ij})
S^{2-}	1.0×10^{-5} ถึง 4.3×10^{-5}	1.90×10^{-2} ถึง 2.70×10^{-2}	2.7×10^{-5} ถึง 5.0×10^{-4}	3.50×10^{-2} ถึง 4.00×10^{-2}
	CN^-	1.0×10^{-5} ถึง 4.3×10^{-5}	5.10 ถึง 1.85	6.0×10^{-4} ถึง 1.1×10^{-3}
NH_3		1.0×10^{-5} ถึง 2.1×10^{-4}	7.50 ถึง 5.00×10^{-1}	2.0×10^{-3} ถึง 5.3×10^{-3}
	Br^-	1.0×10^{-5} ถึง 4.3×10^{-5}	35.0 ถึง 30.0	1.0×10^{-5} ถึง 2.7×10^{-5}
I^-		1.0×10^{-5} ถึง 4.3×10^{-5}	23.0 ถึง 7.85	1.0×10^{-5} ถึง 2.7×10^{-5}

จากการศึกษาเกี่ยวกับ interfering ions ที่มีต่อ halide ISE แบบ solid-state พบว่าในกรณีของ chloride ISE ทั้งชนิดที่สร้างขึ้น และ ISE ที่ซื้อจาก Orion Research Inc. จะถูก interfere ด้ว interfering ions ต่างๆ เหมือนกันดังรูปที่ 3.29 และรูปที่ 3.30 ซึ่งเป็นไปตามอนุกรมดังนี้



และจากการหาค่า K_{ij} โดยวิธีที่ 1 ปรากฏผลในตารางที่ 3.21 ก็แสดงให้เห็นว่า เป็นไปตามอนุกรมข้างต้นเช่นเดียวกัน โดยที่ S^{2-} , Br^- , I^- , CN^- , และ NH_3 จะ interfere มากที่สุดซึ่งสามารถอธิบายได้ในกรณีของ I^- , Br^- , S^{2-}

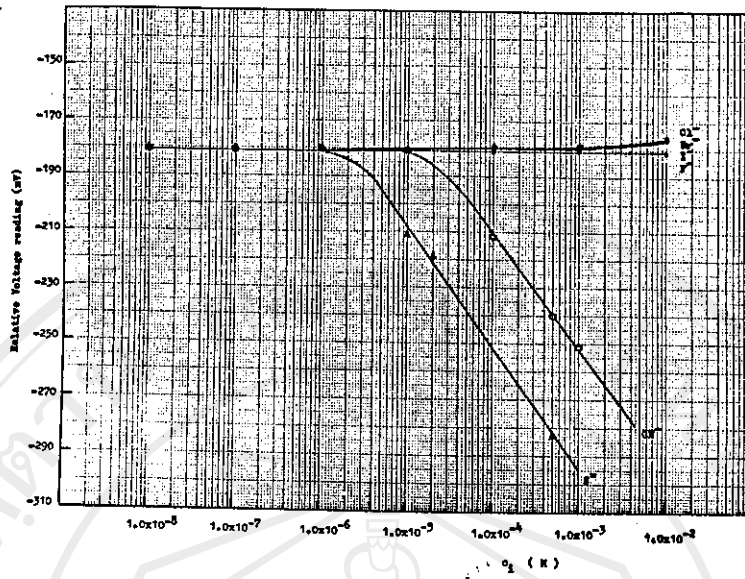
และ CN^- เนื่องจากค่า K_{sp} ของ AgI , AgBr , Ag_2S มีค่าน้อยกว่าค่า K_{sp} ของ AgCl มาก (K_{sp} ของ AgI , AgBr , Ag_2S , AgCl เท่ากับ 8.3×10^{-17} , 5.2×10^{-13} , 6.0×10^{-50} และ 1.82×10^{-10} ตามลำดับ) ดังนั้นจะทำให้เกิดเกลือ silver ของไอออนพวกนี้เคลือบอยู่ที่ผิวของ membrane ทำให้ selectivity ของ chloride ISE เสียไป (22) สำหรับการ interfere ของ NH_3 และ CN^- นั้นเนื่องจาก NH_3 และ CN^- สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ที่เสถียรภาพสูงกับ Ag^+ เป็น $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ และ $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ แล้วให้ chloride ion ออกมาจาก membrane ดังสมการ (42)



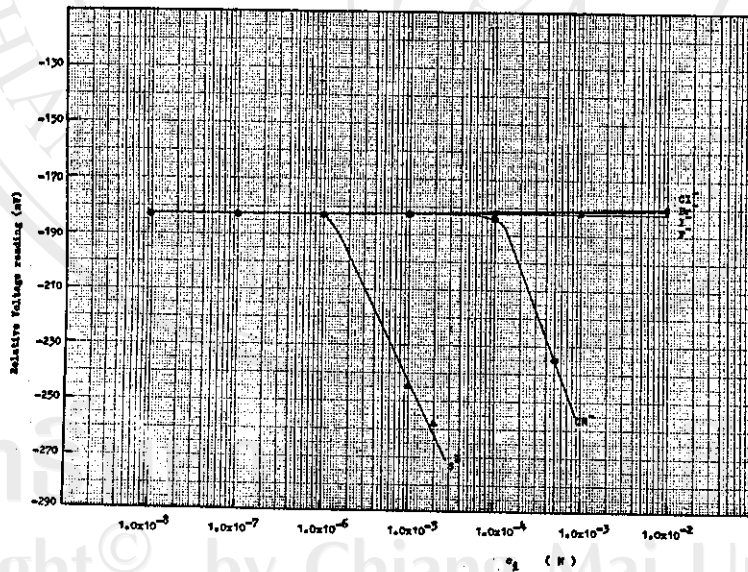
Iodide solid-state ISE การศึกษาผลของ interfering

ions ที่มีต่อค่าความต่างศักย์ของ iodide solid-state ISE แสดงอยู่ในรูปที่

3.33-3.34



รูปที่ 3.33 แสดงผลของ interfering ions ชนิดต่างๆต่อค่าความ
ทางศักย์ของ iodide solid-state ISE(Orion 94-53)
ที่ $1.0 \times 10^{-4} \text{ M I}^-$



รูปที่ 3.34 แสดงผลของ interfering ions ชนิดต่างๆต่อค่าความ
ทางศักย์ของ iodide solid-state ISE ที่สร้างขึ้น ที่
 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M I}^-$

การหาค่า selectivity coefficient (K_{ij}) ของ iodide solid-state ISE ตามวิธีการที่ 1 และ 2 ในข้อ 2.1.4 ปรากฏผลตามตารางที่ 3.25 - 3.27

ตารางที่ 3.25 แสดงค่า relative voltage reading (mV) ของ iodide solid-state ISE เทียบกับค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน NaI และ interfering ions ที่ค่าเท่ากับ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

ไอออน	ความเข้มข้น (c_i) M	เปรียบเทียบ Rel. voltage reading (mV)		ความเข้มข้น (c_i) M	เปรียบเทียบ Rel. voltage reading (mV)	
		Orion 94-53	ISE ที่ สร้างขึ้น		Orion 94-53	ISE ที่ # สร้างขึ้น
F ⁻	1.0×10^{-6}	-45	-51	3.0×10^{-3}	-51	-58
Cl ⁻	1.0×10^{-6}	-49	-63	3.0×10^{-3}	-86	-91
Br ⁻	1.0×10^{-6}	-26	-46	3.0×10^{-3}	-111	-99
CN ⁻	1.0×10^{-6}	-50	-51	3.0×10^{-3}	-194	-206
S ⁼	1.0×10^{-6}	-114	-92	3.0×10^{-3}	-308	-296
I ⁻	1.0×10^{-6}	-96	-94	3.0×10^{-3}	-302	-299

ไอออนทุกตัวความเข้มข้น 1.0×10^{-2} M

ตารางที่ 3.26 แสดงค่า relative voltage reading (mV) ที่เท่ากันของ iodide solid-state ISE เทียบกับค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน NaI และ interfering ions ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

interfering ions	Orion 94-53		Rel. voltage reading (mV)	ISE ที่สร้างขึ้น		Rel. voltage reading (mV)
	ความเข้มข้นของ interfering ions, M	ความเข้มข้นของ iodide M		ความเข้มข้นของ interfering ions M	ความเข้มข้นของ iodide M	
F ⁻	1.0×10^{-6}	7.0×10^{-8}	-45	1.0×10^{-6}	@	-51
Cl ⁻	1.0×10^{-6}	9.1×10^{-8}	-49	1.0×10^{-6}	@	-63
Br ⁻	1.0×10^{-6}	1.2×10^{-8}	-26	1.0×10^{-6}	@	-46
CN ⁻	1.0×10^{-6}	9.5×10^{-8}	-50	1.0×10^{-6}	@	-51
S ⁼	1.0×10^{-6}	1.4×10^{-6}	-114	1.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}	-92
F ⁻	3.0×10^{-3}	1.1×10^{-7}	-51	1.0×10^{-2}	@	-58
Cl ⁻	3.0×10^{-3}	6.8×10^{-7}	-86	1.0×10^{-2}	2.0×10^{-6}	-91
Br ⁻	3.0×10^{-3}	1.9×10^{-6}	-111	1.0×10^{-2}	3.0×10^{-6}	-99
CN ⁻	3.0×10^{-3}	5.0×10^{-5}	-194	1.0×10^{-2}	2.3×10^{-4}	-206
S ⁼	3.0×10^{-3}	4.6×10^{-3}	-308	1.0×10^{-2}	8.7×10^{-3}	-296

@ เป็นค่าที่ไม่สามารถหาได้จาก calibration curve ของ iodide solid-state ISE ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

ตารางที่ 3.27 แสดงผลเปรียบเทียบค่า selectivity coefficient (K_{ij}) ที่หาได้จากวิธีที่ 1 และวิธีที่ 2 ของ iodide solid-state ISE ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

interfering ions	ความเข้มข้นของ interfering ions, M	Selectivity coefficient (K_{ij})			
		Orion 94-53		ISE ที่ตารางที่ #	
		วิธีที่ 1	วิธีที่ 2	วิธีที่ 1	วิธีที่ 2
F ⁻	1.0x10 ⁻⁶ ถึง 3.0x10 ⁻³	1.38x10 ⁻¹ ถึง 5.75x10 ⁻⁵	7.00x10 ⁻² ถึง 3.30x10 ⁻⁴	1.86x10 ⁻¹ ถึง 8.32x10 ⁻⁵	@
Cl ⁻	1.0x10 ⁻⁶ ถึง 3.0x10 ⁻³	1.62x10 ⁻¹ ถึง 2.24x10 ⁻⁴	9.10x10 ⁻² ถึง 2.27x10 ⁻⁴	3.02x10 ⁻¹ ถึง 3.02x10 ⁻⁴	@ ถึง 2.00x10 ⁻⁴
Br ⁻	1.0x10 ⁻⁶ ถึง 3.0x10 ⁻³	6.61x10 ⁻² ถึง 5.89x10 ⁻⁴	1.15x10 ⁻² ถึง 6.63x10 ⁻⁴	1.55x10 ⁻¹ ถึง 4.17x10 ⁻⁴	@ ถึง 3.00x10 ⁻⁴
CN ⁻	1.0x10 ⁻⁶ ถึง 3.0x10 ⁻³	1.66x10 ⁻¹ ถึง 1.50x10 ⁻²	9.50x10 ⁻² ถึง 1.67x10 ⁻²	1.86x10 ⁻¹ ถึง 2.70x10 ⁻²	@ ถึง 2.30x10 ⁻²
S ⁼	1.0x10 ⁻⁶ ถึง 3.0x10 ⁻³	2.00 ถึง 1.26	1.40x10 ⁻³ ถึง 8.39x10 ⁻²	9.33x10 ⁻¹ ถึง 8.91x10 ⁻¹	2.00x10 ⁻³ ถึง 8.70x10 ⁻²

ความเข้มข้นของ interfering ions 1.0x10⁻⁶ - 1.0x10⁻² M

@ หมายถึงค่าที่ไม่ได้ทำการทดลอง

การหาค่า selectivity coefficient (K_{ij}) ของ iodide solid-state ISE เมื่อสารละลายมาตรฐาน NaI ผสมกับ interfering ions ปรากฏผลตามตารางที่ 3.28-3.29 และในทำนองเดียวกับรูปที่ 3.35-3.36

ตารางที่ 3.28 แสดงค่าความเข้มข้น และ ions activity ของสารละลายมาตรฐาน NaI เมื่อมี interfering ions ผสมอยู่เทียบกับค่า relative voltage reading (mV) ของ iodide solid-state ISE ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

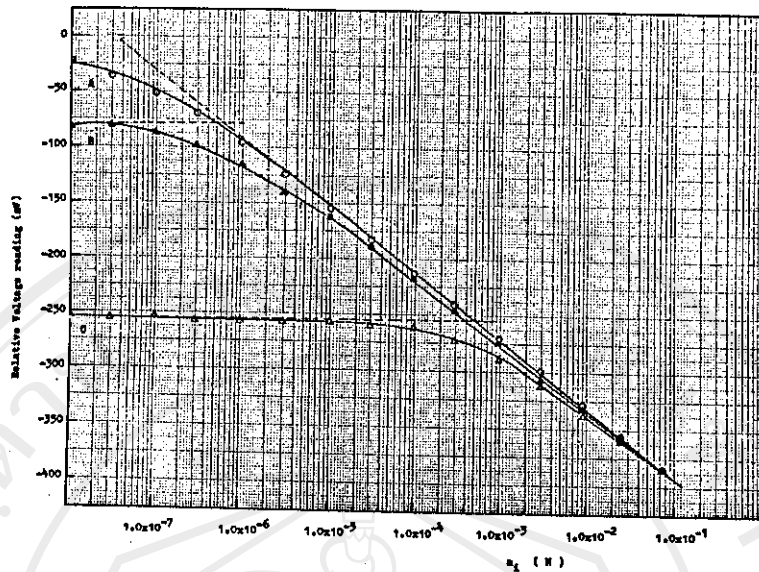
ความเข้มข้นของ iodide, M	I ⁻ activity (a _{I⁻}) M	เปรียบเทียบ Rel. voltage reading (mV)							
		Orion 94-53				ISE ที่สร้างขึ้น			
		CN ⁻ φ	S ⁼ φ	CN ⁻ #	S ⁼ #	CN ⁻ φ	S ⁼ φ	CN ⁻ #	S ⁼ *
1.0x10 ⁻¹	7.5x10 ⁻²	-385	-385	-385	-385	-356	-356	-356	-359
3.0x10 ⁻²	2.5x10 ⁻²	-356	-360	-356	-366	-326	-327	-326	-332
1.0x10 ⁻²	9.0x10 ⁻³	-328	-331	-328	-338	-300	-301	-297	-307
3.0x10 ⁻³	2.8x10 ⁻³	-302	-307	-302	-312	-272	-273	-272	-281
1.0x10 ⁻³	9.6x10 ⁻⁴	-272	-275	-272	-290	-244	-244	-241	-257
3.0x10 ⁻⁴	2.9x10 ⁻⁴	-245	-247	-245	-274	-214	-215	-215	-233
1.0x10 ⁻⁴	9.9x10 ⁻⁵	-215	-218	-214	-262	-187	-188	-185	-218
3.0x10 ⁻⁵	3.0x10 ⁻⁵	-187	-190	-187	-260	-157	-159	-157	-201
1.0x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻⁵	-162	-162	-165	-258	-136	-133	-134	-193
3.0x10 ⁻⁶	3.0x10 ⁻⁶	-140	-140	-149	-260	-116	-113	-121	-189
1.0x10 ⁻⁶	1.0x10 ⁻⁶	-127	-116	-137	-259	-103	-93	-107	-182
3.0x10 ⁻⁷	3.0x10 ⁻⁷	-120	-100	-135	-260	-92	-83	-103	-181
1.0x10 ⁻⁷	1.0x10 ⁻⁷	-114	-87	-128	-254	-95	-80	-99	-182
3.0x10 ⁻⁸	3.0x10 ⁻⁸	-110	-80	-130	-260	@	@	@	@
1.0x10 ⁻⁸	1.0x10 ⁻⁸	-108	-82	-128	-255	@	@	@	@

@ หมายถึง ไม่ได้นำการทดลอง

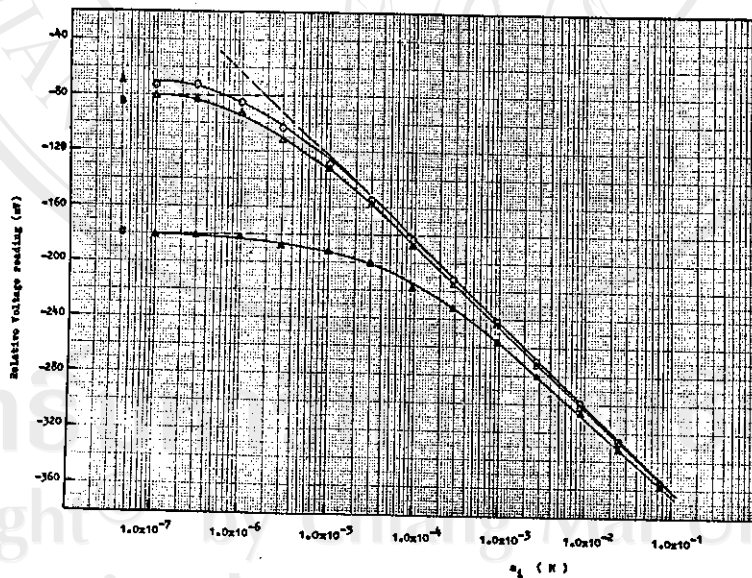
φ หมายถึง CN⁻, S⁼ ที่ 1.0x10⁻⁵ M

หมายถึง S⁼ ที่ 1.0x10⁻⁴ M และ CN⁻ ที่ 4.3x10⁻⁵ M

* หมายถึง S⁼ ที่ 4.3x10⁻⁵ M



รูปที่ 3.35 แสดงผลของ sulphide ion ที่มีความเข้มข้นที่ ทดค่าความ
 ทางศักย์ของ iodide solid-state ISE (Orion 94-53) เมื่อ
 เปลี่ยน I^- activity ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ C$
 A I^- บริสุทธิ์ ; B $1.0 \times 10^{-5} M S^{2-}$; C $1.0 \times 10^{-4} M S^{2-}$



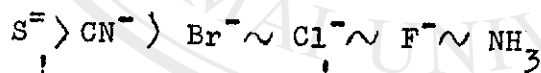
รูปที่ 3.36 แสดงผลของ sulphide ion ที่มีความเข้มข้นที่ ทดค่าความ
 ทางศักย์ของ iodide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นเมื่อเปลี่ยน
 I^- activity ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ C$
 A I^- บริสุทธิ์ ; B $1.0 \times 10^{-5} M S^{2-}$; C $4.3 \times 10^{-5} M S^{2-}$

ตารางที่ 3.29 แสดงค่า selectivity coefficient (K_{ij}) ของ iodide solid-state ISE เมื่อสารละลายมาตรฐาน NaI ผสมกับ interfering ions ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

interfering ions	activity ของ interfering ions	selectivity coefficient	
		Orion 94-53	ISE ที่สร้างขึ้น #
CN^-	1.0×10^{-5} - 4.3×10^{-5}	2.00×10^{-1} - 9.93×10^{-2}	2.80×10^{-1} - 9.24×10^{-2}
S^{2-}	1.0×10^{-5} - 1.0×10^{-4}	1.58×10^{-4} - 4.30×10^{-2}	6.01×10^{-4} - 1.37×10^{-2}

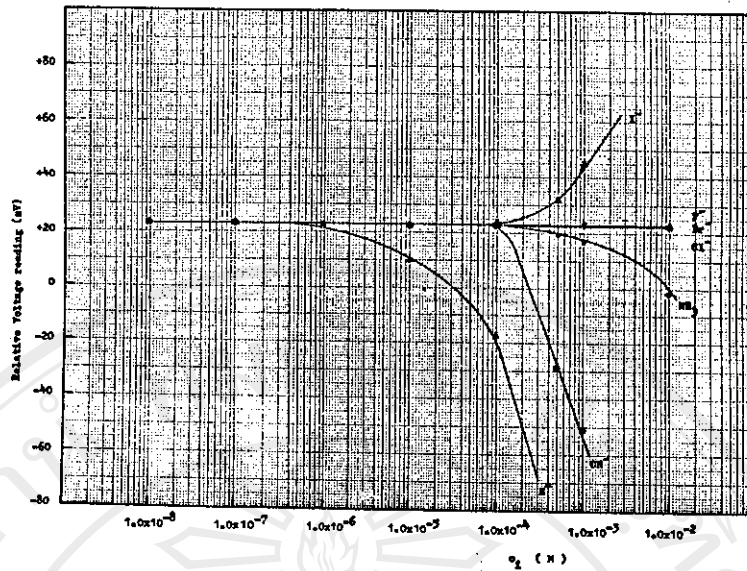
activity ของ S^{2-} เท่ากับ 1.0×10^{-5} - 4.3×10^{-5} M

ในกรณีของ iodide ISE (ดูรูปที่ 3.33-3.34) จะเห็นได้ว่ามี S^{2-} และ CN^- เท่านั้นที่เกิดการ interfere มาตรฐาน Br^- , Cl^- , F^- และ NH_3 จะไม่ interfere ซึ่งผลอันนี้จะสอดคล้องกับการหาค่า K_{ij} โดยวิธีที่ 1 ในตารางที่ 3.27 สามารถเขียนเป็นอนุกรมได้ดังนี้



การที่ S^{2-} interfere ต่อ iodide ISE มาก ก็อธิบายได้เช่นเดียวกับกรณีของ chloride ISE ส่วน Br^- , Cl^- , F^- การที่ interfere ต่อ iodide ISE น้อยเนื่องจาก อีออนพวกนี้ไม่สามารถที่จะไปเกิดเป็นเกลือ halide ของโลหะเงินเคลือบอยู่บนผิวของ iodide membrane ISE ได้ (ดูจากค่า K_{sp})

Bromide solid-state ISE การศึกษาผลของ interfering ions ที่มีต่อค่าความต่างศักย์ของ bromide solid-state ISE ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.37



รูปที่ 3.37 ผลของ interfering ions ชนิดต่างๆ ต่อค่าความต่างศักย์ของ bromide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นมาที่ $1.0 \times 10^{-4} \text{ M Br}^-$

การหาค่า selectivity coefficient (K_{ij}) ของ bromide solid-state ISE ตามวิธีที่ 1 และ 2 ในข้อ 2.1.4 ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3.30 ถึงตารางที่ 3.32

ตารางที่ 3.30 แสดงค่า relative voltage reading (mV) ของ bromide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นเทียบกับค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน NaBr และ interfering ions ที่มีค่าเท่ากัน ณ อุณหภูมิ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (@ ไม่โคทำการทดลอง)

ไอออน	ความเข้มข้น (M)	Rel. voltage reading (mV)	ความเข้มข้น (M)	Rel. voltage reading (mV)
Br^-	1.0×10^{-6}	+118	3.0×10^{-3}	-66
F^-	1.0×10^{-6}	+137	3.0×10^{-3}	+122
Cl^-	1.0×10^{-6}	+129	3.0×10^{-3}	+76
I^-	1.0×10^{-6}	+76	@	@
CN^-	1.0×10^{-6}	+139	3.0×10^{-3}	+21
S^-	1.0×10^{-6}	+88	3.0×10^{-3}	-143
NH_3	1.0×10^{-6}	+133	3.0×10^{-3}	+73

ตารางที่ 3.31 แสดงค่า relative voltage reading ที่เท่ากันของ bromide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นมา เทียบกับ ค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน NaBr และ interfering ions ที่ $25.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

interfering ions	ความเข้มข้นของ interfering ions, M	ความเข้มข้นของ bromide M	Rel. voltage reading (mV)
F ⁻	1.0×10^{-6}	9.2×10^{-7}	+133
Cl ⁻	1.0×10^{-6}	1.8×10^{-6}	+129
I ⁻	1.0×10^{-6}	1.8×10^{-5}	+76
CN ⁻	1.0×10^{-6}	7.0×10^{-7}	+139
S ⁼	1.0×10^{-6}	1.1×10^{-5}	+88
NH ₃	1.0×10^{-6}	1.4×10^{-6}	+133
F ⁻	3.0×10^{-3}	2.8×10^{-6}	+122
Cl ⁻	3.0×10^{-3}	1.8×10^{-5}	+76
I ⁻	1.0×10^{-4}	2.1×10^{-3}	-55
CN ⁻	3.0×10^{-3}	1.3×10^{-4}	+21
S ⁼	3.0×10^{-3}	5.2×10^{-2}	-143
NH ₃	3.0×10^{-3}	2.0×10^{-5}	+73

ตารางที่ 3.32 แสดงผลเปรียบเทียบค่า selectivity coefficient (K_{ij}) ที่หาได้จากวิธีที่ 1 และวิธีที่ 2 ของ bromide solid-state ISE ที่สร้างชั้น ฟิล์ม ออเทกมิ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

interfering ions	ความเข้มข้นของ interfering ions (M)	selectivity coefficient (K_{ij})	
		วิธีที่ 1	วิธีที่ 2
F ⁻	1.0×10^{-6} - 3.0×10^{-3}	4.79×10^{-1} - 6.61×10^{-4}	9.20×10^{-1} - 9.33×10^{-4}
Cl ⁻	1.0×10^{-6} - 3.0×10^{-3}	6.46×10^{-1} - 3.98×10^{-3}	1.80 - 5.83×10^{-3}
I ⁻	1.0×10^{-6} - 1.0×10^{-4}	5.13 - @	1.75×10^{-1} - 21.0
CN ⁻	1.0×10^{-6} - 3.0×10^{-3}	4.33×10^{-1} - 3.39×10^{-2}	7.00×10^{-1} - 4.33×10^{-2}
S ⁼	1.0×10^{-6} - 3.0×10^{-3}	3.24 - 20.0	1.13×10^{-2} - 9.49×10^{-1}
NH ₃	1.0×10^{-6} - 3.0×10^{-3}	5.62×10^{-1} - 4.47×10^{-3}	1.35 - 6.50×10^{-3}

@ เป็นค่าที่ไม่ได้ทำการทดลอง

การหาค่า selectivity coefficient (K_{ij}) ของ bromide solid-state ISE ที่สร้างชั้น เมื่อสารละลายมาตรฐาน NaBr ผสมกับ interfering ions ปรากฏผลตามตารางที่ 3.33-3.34 และในทำนองเดียวกันกับรูปที่ 3.38

ตารางที่ 3.33 แสดงค่าความเข้มข้น และ ion activity ของสารละลายมาตรฐาน NaBr เมื่อมี interfering ions ผสมอยู่เทียบกับค่า relative voltage reading (mV) ของ bromide solid-state ISE ที่วางขึ้นมา ณ อุณหภูมิ $25.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

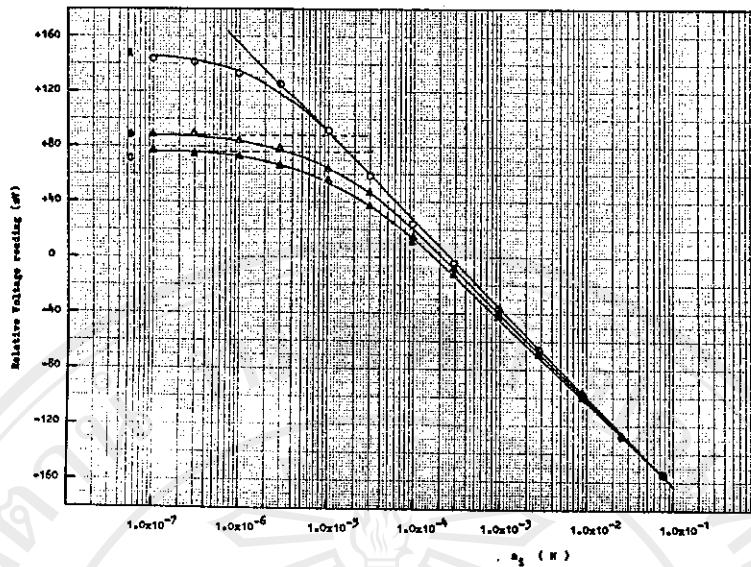
ความเข้มข้นของ bromide, M	Br ⁻ activity (a_{Br^-}), M	relative voltage reading (mV)							
		I ⁻ #	CN ⁻ #	S ⁼ #	NH ₃ #	I ⁻ φ	CN ⁻ φ	S ⁼ φ	NH ₃ φ
1.0×10^{-1}	7.5×10^{-2}	-157	-154	-156	-154	-160	-153	-157	-154
3.0×10^{-2}	2.5×10^{-2}	-131	-128	-130	-128	-135	-128	-130	-128
1.0×10^{-2}	9.0×10^{-3}	-107	-98	-100	-96	-116	-98	-105	-99
3.0×10^{-3}	2.8×10^{-3}	-79	-70	-72	-67	-92	-70	-78	-69
1.0×10^{-3}	9.6×10^{-4}	-64	-42	-42	-40	-84	-40	-50	-43
3.0×10^{-4}	2.9×10^{-4}	-49	-13	-18	-9	-86	-13	-49	-13
1.0×10^{-4}	9.9×10^{-5}	-42	+13	+1	+14	-87	+11	-61	+10
3.0×10^{-5}	3.0×10^{-5}	-40	+43	+17	+46	-86	+36	-77	+37
1.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	-40	+65	+27	+64	-85	+55	-102	+56
3.0×10^{-6}	3.0×10^{-6}	-39	+78	+33	+79	-85	+66		+66
1.0×10^{-6}	1.0×10^{-6}	-49	+88	+28	+84	-87	+75	-108	+73
3.0×10^{-7}	3.0×10^{-7}	-39	+92	+35	+89	-84	+75		+74
1.0×10^{-7}	1.0×10^{-7}	-40	+94	+34	+88	-81	+67	-116	+77

หมายถึง

S⁼, CN⁻, NH₃ ที่ 1.0×10^{-5} M
I⁻ ที่ 2.0×10^{-5} M

φ หมายถึง

S⁼, CN⁻, NH₃ ที่ 4.3×10^{-5} M
I⁻ ที่ 6.0×10^{-5} M

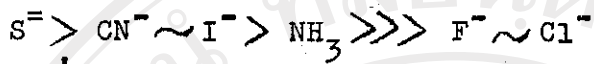


รูปที่ 3.38 ผลของ ammonium-ion ที่มีความเข้มข้นคงที่ต่อค่าความต่างศักย์ของ bromide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นมา เมื่อเปลี่ยนแปลง bromide-ion activity , A Br^- ปริมาณ ; B $1.0 \times 10^{-5} M NH_3$; C $4.3 \times 10^{-5} M NH_3$

ตารางที่ 3.34 แสดงค่า selectivity coefficient (K_{ij}) ของ bromide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นมา เมื่อสารละลายมาตรฐาน NaBr ผสมกับ interfering ions ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ C$

interfering ions	activity ของ interfering ion, M	selectivity coefficient (K_{ij})
I^-	$2.0 \times 10^{-5} - 6.0 \times 10^{-5}$	56.7 - 60.0
CN^-	$1.0 \times 10^{-5} - 4.3 \times 10^{-5}$	0.850 - 0.393
S^-	$1.0 \times 10^{-5} - 4.3 \times 10^{-5}$	0.0253 - 0.228
NH_3	$1.0 \times 10^{-5} - 4.3 \times 10^{-5}$	1.10 - 0.393

ในกรณีของ bromide ISE พบว่า S^- , CN^- , I^- และ NH_3 เท่านั้นที่เกิดการ interfere ต่อ bromide ISE มาก (ดูรูปที่ 3.37) ผลอันนี้จะไปสอดคล้องกับค่า K_{ij} ที่หาได้โดยวิธีที่ 1 ดังปรากฏในตารางที่ 3.32 สามารถเขียนเป็นอนุกรมได้ดังนี้



กรณีที่ S^- , CN^- , I^- และ NH_3 สามารถเกิด interfere ต่อ bromide ISE มากอาจอธิบายได้เช่นเดียวกับกรณีของ chloride ISE

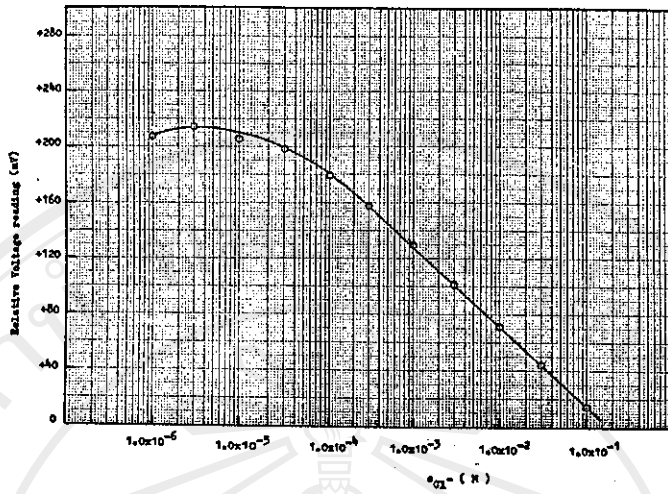
จากผลการทดลองเกี่ยวกับ interfering ion ตามที่กล่าวมาแล้วข้างต้นพบว่าสอดคล้องกับผลของ Duff และ Stuart (41) ที่ว่า - chloride ISE ถูก interfere เป็นอนุกรมดังนี้ $I^- > Br^- \gg \gg F^-$ iodide ISE ไม่ถูก interfere โดย halide ทั่วๆ ไป โดย bromide ISE ถูก interfere เป็นอนุกรมดังนี้ $I^- \gg Cl^- \gg \gg F^-$ จากการศึกษาค่า K_{ij} ของ halide solid-state ISE โดยวิธีที่ 1 วิธีที่ 2 และโดยวิธีผสม interfering ions กับสารละลายมาตรฐานพบว่าการคำนวณโดยวิธีที่ 1 (ดูสมการที่ 2.1.25) จะให้ผลการคำนวณถูกต้องมากกว่าวิธีที่ 2 และวิธีการผสม interfering ions ลงไปในสารละลายมาตรฐานซึ่งคำนวณจาก $K_{ij} = a_i/a_j$ (27) ทั้งนี้เนื่องจากการเตรียมสารละลาย และการประมาณค่าต่างๆ นั้นเอง

3.2.2.5 การนำ chloride, bromide, iodide solid-state ISE

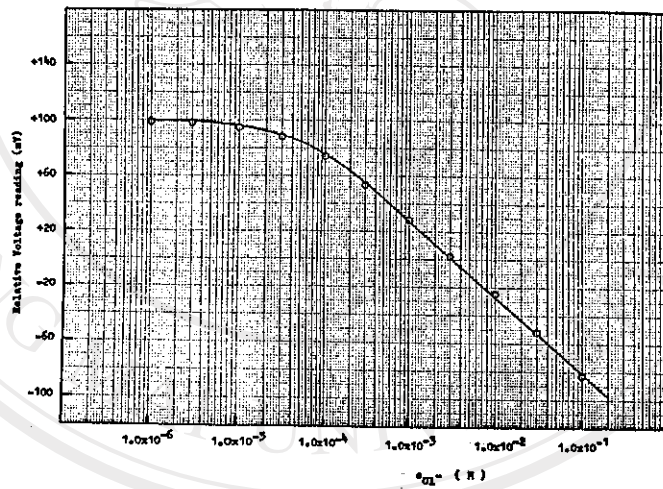
ที่สร้างขึ้นไปใช้ประโยชน์

Chloride solid-state ISE ได้ใช้ electrode ที่สร้างขึ้นสำหรับหาปริมาณของ chloride ในน้ำธรรมชาติ และน้ำประปาในจังหวัดเชียงใหม่ ผลการวิเคราะห์ chloride ได้แสดงเปรียบเทียบกับ electrode ที่ซื้อจากบริษัท Orion Research Inc., U.S.A. รวมทั้งคุณสมบัติทางกายภาพอื่นๆ ของน้ำตัวอย่างเช่น pH และการนำไฟฟ้าได้แสดงอยู่ในตารางที่

A



B



รูปที่ 3.39 แสดง calibration curves ของ chloride solid-state ISE ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$, A Orion 94-17; B ISE ที่สร้างขึ้น

ตารางที่ 3.35 แสดงผลเปรียบเทียบปริมาณ chloride และคุณสมบัติทางกายภาพของแหล่งน้ำตามธรรมชาติ ในจังหวัดเชียงใหม่ ซึ่งเก็บในเดือน กุมภาพันธ์ 2520 (อุณหภูมิของน้ำตัวอย่างอยู่ระหว่าง 21-27°C)

แหล่งน้ำตัวอย่าง	pH	ค่าการนำไฟฟ้า µS ที่ 26.0°C	เปรียบเทียบปริมาณ chloride (ppm)		ค่าความแตกต่าง ของปริมาณ chloride (ppm)
			Orion 94-17	ISE ที่สร้างตนเอง	
น้ำประปา มหาวิทยาลัยเชียงใหม่					
จุดที่ 1 ตึกชีววิทยา	7.21	152	3.20	2.31	+ 0.89
จุดที่ 2 ตึกเคมี	7.13	133	3.55	2.57	+ 0.98
จุดที่ 3 ตึกฟิสิกส์	7.09	146	3.37	2.45	+ 0.92
น้ำประปาดนามบินเชียงใหม่					
จุดที่ 1 หนาสถาบันวิทยทหารอากาศ	7.81	43	0.994	0.692	+ 0.302
จุดที่ 2 ภายในตัวอาคารท่าอากาศยาน	7.42	51	1.14	0.817	+ 0.32
จุดที่ 3 ภายนอกตัวอาคารท่าอากาศยาน	7.49	51	0.994	0.817	+ 0.177
น้ำประปาเทศบาลนครเชียงใหม่					
จุดที่ 1 หนาสมาคมสตรีศรีจันทนาไทย	7.61	177	3.20	3.05	+ 0.15
จุดที่ 2 หนาวัดชัยศรีภูมิ	7.65	177	3.20	2.84	+ 0.36
จุดที่ 3 หนาทลาดจากทางใต้ถอก	7.85	157	2.88	2.31	+ 0.57

ตารางที่ 3.35 (ต่อ)

แหล่งน้ำตัวอย่าง	pH	ค่าการนำไฟฟ้า µS ที่ 25.0°C	เปรียบเทียบปริมาณ chloride (ppm)		ค่าความแตกต่าง ของปริมาณ chloride (ppm)
			Orion 94-17	ISE ทุกร่างขึ้น	
น้ำประปา คณะแพทยศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่					
จุดที่ 1 หนองพิทักษ์ 1 สวนดอก	7.89	160	2.49	2.45	+ 0.04
จุดที่ 2 ขางคณะพยาบาลศาสตร์	7.83	157	2.59	2.59	0.00
จุดที่ 3 ตึกคณะเภสัชศาสตร์ เกา	7.75	160	2.70	2.84	- 0.14
น้ำประปาแม่คคอร่ม					
จุดที่ 1 ทางเขาคอกเงิน	7.61	377	34.4	34.8	- 0.4
จุดที่ 2 ตึกคนไข้พิเศษ	7.52	376	33.7	34.1	- 0.4
น้ำประปานครบาล					
วัดเทพาราม ท่าแพ (บ่อน้ำทิพย์)	7.48	790	92.0	95.9	- 3.9
ข้างโรงงานสุราเชียงใหม่ (ปราแคค)	6.74	190	20.2	23.4	- 3.2
หลังโรงเรียนกวดอู๋มิมป์ (สันป่าขอย)	6.95	650	58.6	58.6	0.0
โรงสีไฟแสงประทีป (ท่าศาลา)	6.92	718	117	110	- 3
วัดบวกรามนอย (หนองปร่าง)	6.84	820	63.9	63.5	+ 0.4

ตารางที่ 3.35 (ต่อ)

แหล่งน้ำตัวอย่าง	pH	ค่าการนำไฟฟ้า µs ที่ 26.0°C	เปรียบเทียบปริมาณ chloride (ppm)		ค่าความแตกต่าง ของปริมาณ chloride (ppm)
			Orion 94-17	ISE ที่สร้างต้น	
ทางเขาสถาบันอุตสาหกรรมภาคเหนือ	6.88	1110	117	112	+ 5
วัดชมพู (ข้างมอช)	6.90	760	88.8	95.9	- 7.1
ตลาดหนองหอย (น้ำบาดาล)	7.20	184	2.50	2.30	+ 0.20
วัดพันเตา (ถนนพระปกเกล้า)	7.19	700	81.7	78.1	+ 3.6
หมู่บ้านสันติธรรม (ข้างเขตก)	6.88	489	94.8	95.9	+ 1.1
คลองส่งน้ำชลประทานแม่แตง					
จุดที่ 1 สพานทางเขาสถาบันฯ มีน วม. วม.	8.11	157	1.34	1.03	+ 0.31
จุดที่ 2 ห่างจากจุดที่ 1 ประมาณ 1 ก.ม.	8.20	158	1.53	1.46	+ 0.07
จุดที่ 3 สพานปากทางเขาสถาบันฯ เดนค (ก.ม. ที่ 49.36)	8.25	155	1.74	1.67	+ 0.07
จุดที่ 4 สพานทางเขาสถาบันฯ หลังคณะเกษตร	8.21	156	1.74	1.74	0.00
จุดที่ 5 ห่างจากจุดที่ 4 ประมาณ 1.5 ก.ม.	8.20	153	1.99	1.74	+ 0.25
น้ำคูเมืองเชียงใหม่					
หน้าสถานีกรมการศึกษาคณะภาคเหนือ	7.91	149	1.67	0.923	+ 3.75
ประตูสวนดอก	7.99	150	1.19	1.46	- 0.27

ตารางที่ 3.35. (ต่อ)

แหล่งน้ำตัวอย่าง	pH	ค่าการนำไฟฟ้า us ที่ 26.0°C	เปรียบเทียบปริมาณ chloride (ppm)		ค่าความแตกต่าง ของปริมาณ chloride (ppm)
			Orion 94-17	ISE ที่สร้างชุมชน	
หน้าโรงเรียนเทศบาลบำรุง ประจวบคีรีขันธ์ใหม่	7.70	162	5.50	5.50	0.00
หน้าโรงเรียนพนินชยการ เชียงใหม่	8.31	482	66.0	71.0	- 5.0
ประจวบคณาแพ	7.57	840	92.0	99.4	- 7.4
หน้าตลาดสมเพชร	9.15	476	69.2	72.8	- 3.6
ประตูทางแยกทางเขาสวนกฤษ	7.72	447	47.9	49.7	- 1.8
น้ำคลองแม่ข่า	8.01	151	2.49	2.45	+ 0.04
สะพานหน้าวัดชัยศรีภูมิ	7.15	156	8.09	9.16	- 1.07
สะพานทางเขารอเรียนหน้าเอเชีย	7.00	225	27.3	29.1	- 1.8
สะพานแม่ข่า 4 (ท่าแพ)	7.01	186	12.1	14.6	- 2.5
สะพานแม่ข่า 6 (ศรีคอนขัย)	7.00	186	12.1	13.5	- 1.4
แม่น้ำปิง					
สะพานเมืองรายอนุสรณ์	7.58	172	3.20	2.84	- 0.36
หน้าโรงงานผลิตไบโอดีเซล เชียงใหม่	7.63	173	2.88	3.02	- 0.24
สะพานนครพิงค์	7.83	171	5.64	3.91	+ 2.73
สะพานข้ามแม่น้ำปิงชุมชนไฮเวย์(ป่าตัน)	7.81	172	2.88	3.02	- 0.14

ตารางที่ 3.36 แสดงเปอร์เซ็นต์ recovery ของการวิเคราะห์ chloride โดยใช้ chloride solid-state ISE (Orion 94-17) ที่ $25.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

chloride เริ่มต้นในน้ำ ตัวอย่าง (ppm)	chloride ที่เติมลงไป (ppm)	chloride รวมตาม ทฤษฎี (ppm)	chloride ที่วิเคราะห์ ได้ (ppm)	%recovery
3.20	35.5	38.7	37.3	96.4
3.20	71.0	74.2	74.6	100.5
3.20	106.5	109.7	110.0	103.3
เฉลี่ย				100.1

ตารางที่ 3.37 แสดงเปอร์เซ็นต์ recovery ของการวิเคราะห์ chloride โดยใช้ chloride solid-state ISE ที่สร้างขึ้น ที่ $25.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

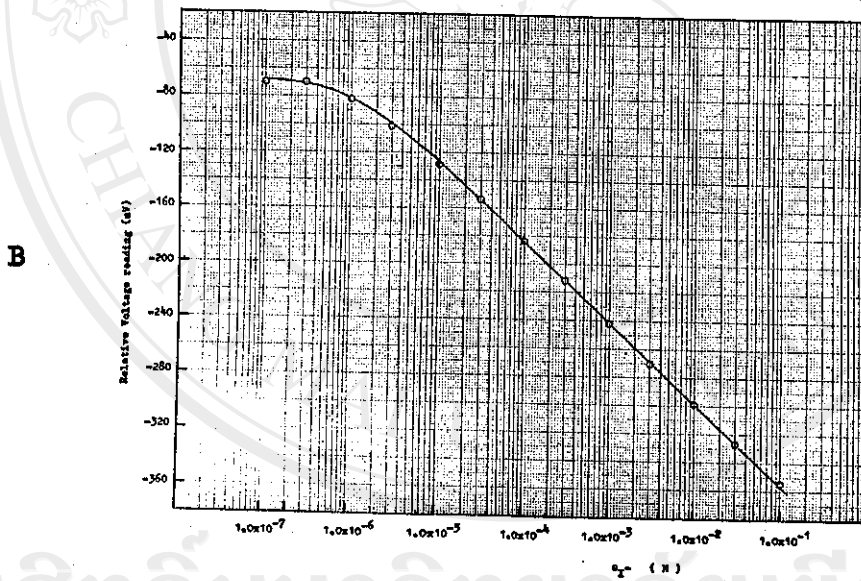
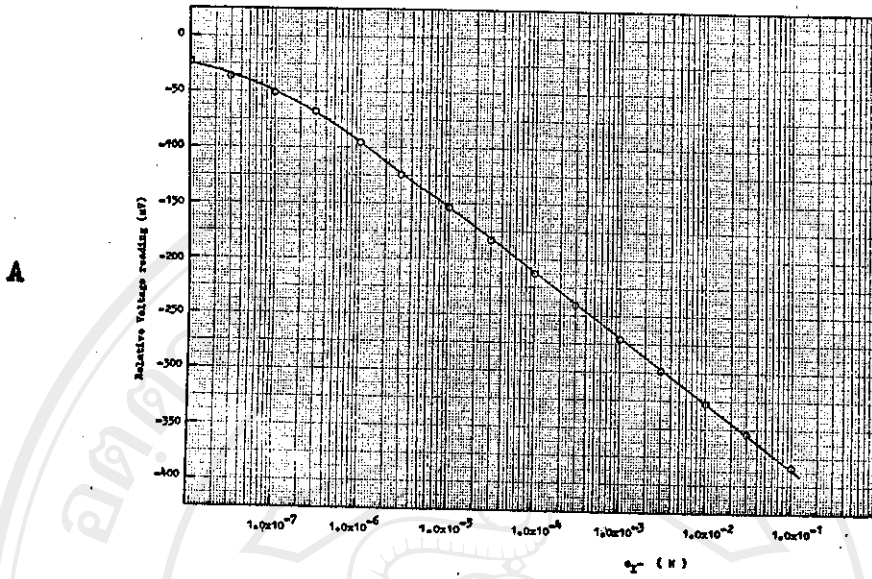
chloride เริ่มต้นในน้ำ ตัวอย่าง (ppm)	chloride ที่เติมลงไป (ppm)	chloride รวมตาม ทฤษฎี (ppm)	chloride ที่วิเคราะห์ ได้ (ppm)	%recovery
2.31	35.5	37.8	35.5	93.9
2.31	71.1	73.4	71.0	96.7
2.31	106.5	108.8	110.0	101.1
เฉลี่ย				97.2

จากการนำเอา chloride solid-state ISE ที่สร้างขึ้นไม่ใช้ในการวิเคราะห์ chloride ในน้ำธรรมชาติ และนำไปเปรียบเทียบกับ electrode ที่ซื้อจากบริษัท Orion Research Inc., U.S.A. พบว่าได้ผลใกล้เคียงกัน (มีค่าความแตกต่างของปริมาณ chloride ในช่วง +5 ถึง -7.1) ซึ่งปรากฏผลดังแสดงในตารางที่ 3.35 จากค่าเปอร์เซ็นต์ recovery ที่ทำได้ตามตารางที่ 3.36-3.37 แสดงให้เห็นว่า chloride solid-state ISE ที่สร้างขึ้นให้ผลการวิเคราะห์ถูกต้อง (มีเปอร์เซ็นต์ error เท่ากับ 2.8) สามารถนำไปวิเคราะห์ chloride ในสารตัวอย่างได้

Iodide solid-state ISE ได้ใช้ electrode ที่สร้างขึ้นสำหรับหาปริมาณของ iodide ในยาฉีดตัวอย่างคือ ยาแก้อักเสบชนิดฉีด วัคซีนป้องกันโรคพิษสุนัขบ้า ผลการวิเคราะห์ ได้แสดงเปรียบเทียบกับ electrode ที่ซื้อจากบริษัท Orion Research Inc. ดังแสดงในตารางที่ 3.38-3.40

ตารางที่ 3.38 แสดงผลเปรียบเทียบปริมาณของ iodide เป็นมิลลิกรัม/5 ml ในยาตัวอย่างโดยใช้ iodide solid-state ISE วัดที่ $25.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ (ยาแต่ละชนิดทำการวิเคราะห์ 3 ครั้ง)

ยาตัวอย่าง	เปรียบเทียบปริมาณ iodide มิลลิกรัม/5 ml		ค่าความแตกต่างของปริมาณ iodide มิลลิกรัม/5 ml
	Orion 94-53	ISE ที่สร้างขึ้น	
Sper cali	81.0	75.9	+5.1
	84.1	82.6	+1.5
	81.0	79.4	+1.6



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

รูปที่ 3.40 แสดง calibration curves ของ iodide solid-state

ISE ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$, A Orion 94-53 ; B ISE ที่
สร้างขึ้น

ตารางที่ 3.38 (ต่อ)

ยาตัวอย่าง	เปรียบเทียบปริมาณ iodide มิลลิกรัม/5 ml		ค่าความแตกต่างของ ปริมาณ iodide มิลลิกรัม/5 ml
	Orion 94-53	ISE ที่สร้างขึ้น	
Bundong nimitr	84.1	79.4	+4.7
	84.1	85.7	-1.6
	88.9	88.9	0.0
Paadong T.P. drug	165	159	+6
	170	167	+3
	170	167	+3
Najosol	206	198	+8
	206	198	+8
	186	183	+3
New phasal	165	167	-2
	170	168	+2
	170	168	+2
Ampasal	170	167	+3
	165	159	+6
	170	197	+3
Rosal	71.4	71.4	0.0
	74.6	76.2	-1.6
	71.4	74.6	-3.2

ตารางที่ 3.38 (ต่อ)

ยาตัวอย่าง	เปรียบเทียบปริมาณ iodide มิลลิกรัม/5 ml		ค่าความแตกต่างของ ปริมาณ iodide มิลลิกรัม/5 ml
	Orion 94-53	ISE ที่สร้างขึ้น	
Tri-cal	81.0	79.4	+1.6
	84.1	82.6	+1.5
	81.0	79.4	+1.6
Euphosal	254	254	0
	254	254	0
	262	270	-8
Strongtocal	119	114	+5
	125	127	-2
	125	127	-2
Calcium Iodide A.N.B.	159	159	0
	159	159	0
	157	156	+1
Calcium Iodide H.L.P.	172	167	+5
	183	183	0
	172	168	+4
Stronti-solvon	103	103	0
	105	106	-1
	103	103	0

ตารางที่ 3.39 แสดงเปอร์เซ็นต์ recovery ของการวิเคราะห์ iodide โดยใช้ iodide solid-state ISE (Orion 94-53) ที่ $25.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

iodide เริ่มต้นในยา* ตัวอย่าง (ppm)	iodide ที่เติมลงไป (ppm)	iodide รวมตาม ทฤษฎี (ppm)	iodide ที่วิเคราะห์ได้ (ppm)	% recovery
135.9	127.0	262.9	266.7	101.4
135.9	254	389.9	396.2	101.6
135.9	381	516.9	520.7	100.7
เฉลี่ย				101.2

* ยาตัวอย่างที่ใช้ได้แก่ Ampasal

ตารางที่ 3.40 แสดงเปอร์เซ็นต์ recovery ของการวิเคราะห์ iodide โดยใช้ iodide solid-state ISE ที่สร้างขึ้น ที่ $25.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

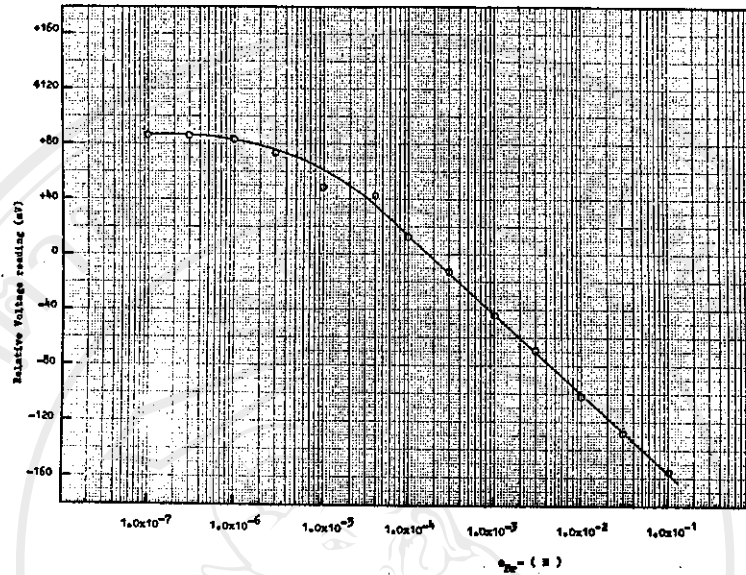
iodide เริ่มต้นในยา* ตัวอย่าง (ppm)	iodide ที่เติมลงไป (ppm)	iodide รวมตาม ทฤษฎี (ppm)	iodide ที่วิเคราะห์ได้ (ppm)	% recovery
133.4	127	260.4	261.6	100.5
133.4	254	387.4	393.7	101.6
133.4	381	514.4	520.7	101.2
เฉลี่ย				101.1

จากผลการวิเคราะห์หาปริมาณ iodide ในยาตัวอย่าง โดยใช้ iodide solid-state ISE ที่สร้าง และที่ซื้อจากบริษัท Orion Research Inc. พบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน (มีค่าความแตกต่างของปริมาณ iodide ในช่วง +8 ถึง -8) ดังแสดงในตารางที่ 3.38 จากการหาค่า % recovery พบว่าได้ผลในการวิเคราะห์ที่ถูกต้อง (เปอร์เซ็นต์ error : เท่ากับ 1.1) ดังแสดงในตารางที่ 3.39-3.40 แสดงให้เห็นว่า iodide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นสามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์ iodide ได้

Bromide solid-state ISE โดยใช้ electrode ที่สร้างขึ้นมาหาปริมาณของ bromide ในยารักษา และยานี้คบางชนิดคือ ยาระงับประสาท และแก้ออนเฟลีย ผลการวิเคราะห์แสดงอยู่ในตารางที่ 3.41

ตารางที่ 3.41 แสดงผลเปรียบเทียบปริมาณของ bromide ที่เขียนข้างขวด กับปริมาณ bromide ที่วิเคราะห์ได้ในยาตัวอย่างโดยใช้ bromide solid-state ISE ที่สร้างขึ้น เป็น มิลลิกรัม/15 ml ที่ $25.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ (ยาแต่ละชนิดวิเคราะห์ 3 ครั้ง)

ยาตัวอย่าง	ปริมาณ bromide ที่เขียนข้างขวด มิลลิกรัม/15 ml	ปริมาณ bromide ที่วิเคราะห์ได้ มิลลิกรัม/15 ml
เบลนาโตน (belnatone)	420.17	420 435 435
เบรโรโทนิค (brainro tonic)	336.13	390 390 375



รูปที่ 3.41 แสดง calibration curves ของ bromide solid-state ISE ที่สร้างขึ้น ที่ $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

ตารางที่ 3.41 (ต่อ)

ยาตัวอย่าง	ปริมาณ bromide ที่เขียนข้างขวด มิลลิกรัม/15 ml	ปริมาณ bromide ที่วิเคราะห์ได้ มิลลิกรัม/15 ml
ยาประสาทหมอกมด	420.17	480
		480
		450
นอพทารีน (noptarin)	336.13	480
		480
		450
ยาระงับประสาทเคียว เคียว	106.06	318
		330
		330
เนฟเพียว (nerve pure)	557.14	228
		240
		240
นิวโรโทน # (neurotone)	235.29	579
		567
		579
นิวโรโทน @ (neurotone)	201.68	240
		249
		240
Dankern	466.00	435
		435
		420

ตารางที่ 3.41 (ต่อ)

ยาตัวอย่าง	ปริมาณ bromide ที่เขียนข้างขวด มิลลิกรัม/15 ml	ปริมาณ bromide ที่วิเคราะห์ได้ มิลลิกรัม/15 ml
Calcium bromide A.N.B.	600.00	450
		480
		480
Calcium bromide N.Y.C.	600.00	450
		450
		480

บริษัทโยคีสถานดีพระยา

@ บริษัทโยคีทองพูนจำกัด

ตารางที่ 3.42 แสดงเปอร์เซ็นต์ recovery ของการวิเคราะห์ bromide
โดยใช้ bromide solid-state ISE ที่สร้างชั้นที่
 $25.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

bromide เริ่มต้น ในยาตัวอย่าง* (ppm)	bromide ที่เติมลงไป (ppm)	bromide รวมตาม ทฤษฎี (ppm)	bromide ที่ วิเคราะห์ได้ (ppm)	% recovery
113.5	79.9	193.4	191.8	99.2
113.5	159.8	273.3	267.7	98.0
113.5	239.7	353.2	347.6	98.4
เฉลี่ย				98.5

* ยาตัวอย่างคือ Dankern

จากค่าเปอร์เซ็นต์ recovery ที่หาได้ตามตารางที่ 3.41 แสดงให้เห็น
ว่า bromide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นให้ผลการวิเคราะห์ถูกต้อง (มีเปอร์-
เซ็นต์ error เท่ากับ 1.5) ดังแสดงในตารางที่ 3.42 แสดงให้เห็นว่า -
bromide solid-state ISE ที่สร้างขึ้นสามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์ bro-
mide ในสารตัวอย่างได้



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved