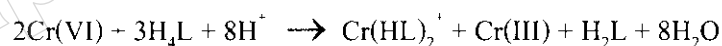


บทที่ 5

อภิปรายและสรุปผล

5.1 การหาสภาวะที่เหมาะสมของสารเชิงซ้อนที่เกิดจาก Cr(VI) กับ DPC

ในงานนี้ได้ศึกษาการเกิดสารเชิงซ้อน Cr-DPC โดยการเกิดปฏิกิริยาของ Cr(VI) กับ 1,5-ไดฟีนิลคาร์บาไซด์ (DPC) เนื่องจาก DPC มีความจำเพาะและให้การตอบสนองที่ดีกับ Cr(VI) ในการหาปริมาณโครเมียม จึงเลือก DPC เป็นลิแกนด์ โดยสารเชิงซ้อนให้สีม่วงแดง (Narin, Yavuz, Surme, & Soylak, 2006; Priego-Capote, & Castro, 2006) เมื่อทำการวัดค่าการดูดกลืนแสง พบว่าให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร เมื่อไม่มีการเติม Cr(VI) ไม่เกิดการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนที่ความยาวคลื่นนี้ แสดงว่า DPC ไม่รบกวนการวิเคราะห์ที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร จึงเลือกความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร เป็นความยาวคลื่นที่เหมาะสมสำหรับตรวจวัดสารเชิงซ้อน Cr-DPC นอกจากนี้สารเชิงซ้อน Cr-DPC เกิดได้ดีในสภาวะที่เป็นกรด (Haran & Krishna, 2010; Rubina, 2011) โดยในปฏิกิริยาการเกิดสารเชิงซ้อน Cr(VI) ในสภาวะกรดจะออกซิไดซ์ DPC ให้เปลี่ยนเป็น 1,5-ไดฟีนิลคาร์บาโซน (DPCO) และ Cr(VI) จะเปลี่ยนเป็น Cr(III) และเกิดสารเชิงซ้อนกับ 1,5-ไดฟีนิลคาร์บาโซน เป็น Cr(III)-DPCO ให้สีม่วงแดง (Yousefi & Shemirani, 2013) ดังปฏิกิริยา



เมื่อ H_4L : 1,5-ไดฟีนิลคาร์บาไซด์ (DPC)

H_2L : 1,5-ไดฟีนิลคาร์บาโซน (DPCO) (Narin, Kars, & Soylak, 2008)

ซึ่งจากปฏิกิริยาจะเห็นได้ว่า สารเชิงซ้อน Cr-DPC เกิดได้ดีที่สภาวะความเป็นกรดสูง เนื่องจากขั้นตอนการออกซิไดซ์ของ Cr(VI) ที่ออกซิไดซ์ DPC ให้เป็น DPCO เกิดในสภาวะที่เป็นกรดและการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง Cr(III) กับ DPCO เกิดในสภาวะที่เป็นกรดพีเอช 2.0 (Hua et al., 2009) จึงต้องใช้กรดสูงในปฏิกิริยา จากงานวิจัยอื่นได้ทำการหาปริมาณโครเมียมโดยการทำปฏิกิริยาของ Cr(VI) กับ 1,5-ไดฟีนิลคาร์บาไซด์เกิดเป็นสารเชิงซ้อนสีม่วงแดง ในกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 0.012 โมลต่อลิตร (พีเอช 1.6) (Luo et al., 1977) จากการศึกษาพีเอช จะได้ว่าสารเชิงซ้อน Cr-DPC เกิดได้ดีที่สุดที่พีเอช 1.5-2.0 ที่พีเอชสูงกว่า 2.0 เกิดสารเชิงซ้อน Cr-DPC ได้น้อย

ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นที่ได้ศึกษา จึงต้องควบคุมพีเอชให้คงที่ ด้วยสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์

เนื่องจากสารละลายบัฟเฟอร์ที่ความเข้มข้นสูงจะสามารถควบคุมพีเอชได้ดีกว่าที่ความเข้มข้นต่ำ ในงานวิจัยนี้เลือกใช้สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ในการควบคุมพีเอช เนื่องจากให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดและค่าการดูดกลืนแสงไม่เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์สูงกว่นี้ ในการวิเคราะห์ตัวอย่างซึ่งเราไม่ทราบปริมาณ Cr(VI) ที่มีในตัวอย่างจริง จึงต้องมีการหาสภาวะที่เหมาะสมในการเติมลิแกนด์ (DPC) ลงไปให้เพียงพอในการเกิดสารเชิงซ้อนที่สมบูรณ์กับ Cr(VI) จึงทำการศึกษาสภาพไวในการตรวจวัดเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ DPC โดยเลือกความเข้มข้นของ DPC 0.0025% (w/v) เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมเนื่องจากสภาพไวในการตรวจวัดสูง ซึ่งความเข้มข้นของ DPC ที่ต่ำอาจไม่เพียงพอในการเกิดสารเชิงซ้อนกับ Cr(VI) แต่ที่ความเข้มข้นของ DPC สูงไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญกับที่ความเข้มข้น 0.0025% (w/v) ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาของ Cr(VI) กับ DPC เกิดขึ้นได้ช้าที่เวลาน้อยกว่า 35 นาที ค่าการดูดกลืนแสงเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ แสดงว่าการเกิดสารเชิงซ้อนยังไม่สมบูรณ์และเมื่อเวลามากกว่า 35 นาที ค่าการดูดกลืนแสงคงที่ แสดงว่าสารเชิงซ้อนเกิดสมบูรณ์แล้ว

ตารางที่ 5-1 ปัจจัยและสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดสารเชิงซ้อน

ปัจจัยที่ศึกษา	สภาวะที่เหมาะสม
ความยาวคลื่นที่ให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดในการเกิดสารเชิงซ้อน Cr-DPC	540 นาโนเมตร
ความเป็นกรดเบสของสารเชิงซ้อน (พีเอช)	1.5-2.0
ความเข้มข้นของสารละลายบัฟเฟอร์	0.1 โมลต่อลิตร
ความเข้มข้นของลิแกนด์	0.0025% (w/v)
เวลาในการเกิดสารเชิงซ้อน	มากกว่า 35 นาที

5.2 การหาสภาวะที่เหมาะสมของเทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลายของเหลวแบบ

แพร่กระจาย (Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, DLLME)

การสกัดสารเชิงซ้อน Cr-DPC เพื่อหาปริมาณ Cr(VI) และ Cr(III) ที่มีในตัวอย่างน้ำ โดย การสกัดด้วย ion pair reagent ที่ปริมาตรต่ำระดับไมโครลิตร เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการสกัดได้ดีขึ้น จึงทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดสารเชิงซ้อน Cr-DPC จากชั้นน้ำโดยลดปริมาตร ตัวทำละลายให้น้อยลงเพื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Cr(III) และ Cr(VI) ที่มีในตัวอย่างให้ตรวจพบได้ มากขึ้น ในงานวิจัยนี้เลือกสกัดสารเชิงซ้อน Cr-DPC โดยใช้ DBSA เนื่องจาก DBSA เมื่อแตกตัวจะมีสภาพเป็นไอออนลบ ซึ่งสามารถจับกับไอออนบวกของสารเชิงซ้อน Cr-DPC ได้ เกิดเป็นคู่ ไอออน (ion pair) ที่เป็นกลาง โดย Cr-DPC ละลายอยู่ในชั้นน้ำที่มีปริมาตรสูง เมื่อทำการสกัดด้วย DBSA ที่ละลายในไดคลอโรมีเทนสารเชิงซ้อน Cr-DPC จะเข้าไปอยู่ในชั้นของไดคลอโรมีเทน โดยความเข้มข้นที่เหมาะสมของ DBSA ที่ใช้สกัดสารเชิงซ้อน Cr-DPC คือ 0.05% (w/v) สำหรับ สารที่ตรวจวัดด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตโฟโตมิเตอร์ต้องมีความใส โดยที่ความเข้มข้น DBSA 0.05% (w/v) สารเชิงซ้อนที่สกัดได้มีความใส เนื่องจาก DBSA เป็นสารลดแรงตึงผิว นอกจากจะ ช่วยทำให้ไอออนบวกของสารเชิงซ้อนหายไปได้ สามารถเข้ามาอยู่ในชั้นของไดคลอโรมีเทนได้แล้ว ยังเป็นตัวผสมชั้นน้ำกับชั้นไดคลอโรมีเทนได้อีกด้วย มีส่วนที่มีขั้วและไม่มีขั้วภายในโครงสร้าง เดียวกัน จึงทำให้การแยกชั้นของน้ำกับไดคลอโรมีเทนยากขึ้น สารละลายที่สกัดได้จึงมีน้ำปนมาก ขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ DBSA สูง หากความเข้มข้นต่ำไอออนลบของ DBSA ไม่เพียงพอในการ สกัดไอออนบวกของสารเชิงซ้อน จึงเลือกความเข้มข้น DBSA 0.05% (w/v) เป็นสภาวะที่เหมาะสม

การตรวจวัดจะมีประสิทธิภาพสูงหากสารละลายที่สกัดได้มีความใส ไม่มีน้ำปน จึงทำ การเหวี่ยงด้วยเครื่องเหวี่ยงความเร็วสูงที่อัตราเร็ว 2000 รอบต่อนาที เพื่อแยกชั้นน้ำออกจากชั้น ไดคลอโรมีเทน โดยชั้นของไดคลอโรมีเทนตกลงสู่ก้นขวดแก้วฝาปิดได้ชั้นน้ำ เวลาในการเหวี่ยง สารเชิงซ้อนมีผลต่อการแยกของชั้นน้ำกับไดคลอโรมีเทน โดยอาศัยหลักความแตกต่างของสภาพ ขั้ว (Xiaodong et al., 2011) การเหวี่ยงที่เวลานานจะแยกชั้นได้ดีขึ้น ในงานวิจัยนี้เลือกเวลาในการ เหวี่ยงที่ 8 นาที เนื่องจากสามารถแยกชั้นน้ำกับไดคลอโรมีเทนได้ดีที่สุด สำหรับที่เวลาสูงกว่านี้ไม่ เพิ่มประสิทธิภาพในการแยกชั้นของสารเชิงซ้อน หลังจากทำการสกัดด้วยสารละลายผสม ไดคลอโรมีเทนกับน้ำที่ปริมาตร 300-500 ไมโครลิตร ซึ่งมีไดคลอโรมีเทน 210-350 ไมโครลิตร ค่าการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนที่สกัดได้ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญกับการสกัดที่ ปริมาตรต่ำกว่านี้ แต่เมื่อทำการสกัดที่ปริมาตรต่ำกว่า 300 ไมโครลิตร ปริมาตรที่สกัดได้ไม่เพียงพอ ต่อการวัดค่าการดูดกลืนแสง เนื่องจากไม่สามารถแยกชั้นไดคลอโรมีเทนซึ่งมีสารเชิงซ้อนออกจาก

ชั้นน้ำได้ ซึ่งปริมาตรสกัดของงานวิจัยนี้สูงกว่างานวิจัยที่ใช้เทคนิค DLLME ทัวไป ซึ่งใช้ปริมาตรสกัด 35 ไมโครลิตร (Mohammad, Parviz, Syed, & Faezeh, 2010) ปริมาตรสกัด 50 ไมโครลิตร (Baliza, Teixeira, & Lemos, 2009; Chen, Du, Jie, Shenghua, & Shengqing, 2010; Daryoush, Ghazizadeh, & Hassan, 2011; Joon et al., 2013) ปริมาตรสกัด 70 ไมโครลิตร (Tabrizi, 2010) ปริมาตรสกัด 80 ไมโครลิตร (Mohammad, Behzadi, Abadi, & Beizaei, 2011) ปริมาตรสกัด 100 ไมโครลิตร (Wen, Deng, Guo, & Yang, 2011; Sanagi, Abbas, Ibrahim, & Enien, 2012) ปริมาตรสกัด 113 ไมโครลิตร (Hassan, Vahid, & Soheila, 2011) เนื่องจากสกัดด้วย ion pair reagent ซึ่งนอกจากจะช่วยสกัดสารเชิงซ้อน Cr-DPC แล้ว ยังเป็นตัวผสมให้ชั้นตัวทำละลายแยกจากชั้นน้ำได้ยากกว่าปกติ หากสกัดที่ปริมาตรน้อยจะไม่สามารถแยกชั้นไดคลอโรมีเทนจากชั้นน้ำได้ จึงทำให้ปริมาตรที่สกัดสูงกว่างานวิจัยอื่น

การสกัดที่ปริมาตรตัวทำละลายน้อยต้องเพิ่มประสิทธิภาพการสกัดด้วยการเติมสารที่เป็นตัวแพร่กระจาย เนื่องจากการเติมสารที่เป็นตัวแพร่กระจายลงไปจะช่วยให้ DBSA ที่ละลายในชั้นไดคลอโรมีเทนแพร่กระจายเข้าสู่ชั้นน้ำด้วยหยดละอองขนาดเล็กมีลักษณะเป็นหมอก (Xiaodong et al., 2011) เป็นการเพิ่มพื้นที่ในการจับของไอออนลบจาก DBSA กับไอออนบวกของสารเชิงซ้อน Cr-DPC ให้ไอออนบวกของสารเชิงซ้อนหายไป จึงสามารถละลายในชั้นไดคลอโรมีเทนได้ โดยเลือกเมทานอลผสมเข้าไปกับไดคลอโรมีเทนแล้วฉีดลงไปในสารเชิงซ้อน ช่วยให้ประสิทธิภาพการสกัดดีขึ้น สำหรับตัวทำละลายชนิดอื่นให้ประสิทธิภาพการสกัดต่ำกว่าเมทานอล เมื่อทำการศึกษาอัตราส่วนของตัวทำละลายที่เป็นตัวสกัดกับตัวทำละลายที่เป็นตัวแพร่กระจาย นั่นคือ สารละลายไดคลอโรมีเทนต่อเมทานอล ประสิทธิภาพการสกัดสูงสุด เมื่อสกัดด้วย DBSA ที่ละลายในไดคลอโรมีเทน 70% (v/v) ผสมกับเมทานอล 30% (v/v) จากผลการศึกษากการสกัดที่ปริมาตรของเมทานอลสูง ซึ่งมีสมบัติในการแพร่เข้าสู่ชั้นน้ำได้มากกว่าไดคลอโรมีเทน เนื่องจากเมทานอลสามารถเข้ากันได้ดีทั้งกับสารที่มีขั้วและไม่มีขั้ว เป็นการพา DBSA กับไดคลอโรมีเทนแพร่เข้าไปในชั้นน้ำได้มากขึ้น โอกาสในการจับกันของไอออนบวกของสารเชิงซ้อน Cr-DPC กับไอออนลบของ DBSA จึงมีมากขึ้น แต่หากปริมาตรของเมทานอลมากเกินไป จะทำให้ปริมาตรที่สกัดได้ของไดคลอโรมีเทนน้อยจนไม่เพียงพอต่อการวัดค่าการดูดกลืนแสง เนื่องจากประสิทธิภาพการแพร่กระจายสูง ทำให้ไดคลอโรมีเทนแพร่ในชั้นน้ำจนไม่สามารถแยกออกจากชั้นน้ำได้ และที่อัตราส่วนของไดคลอโรมีเทนกับเมทานอล 50% จะทำให้ DBSA ไม่ละลายเกิดลักษณะขุ่นขาว ซึ่งจะทำให้สารละลายที่สกัดได้ขุ่นไม่สามารถวัดค่าการดูดกลืนแสงได้ จึงทำให้ไม่สามารถใช้อัตราส่วนของเมทานอลในไดคลอโรมีเทนได้เกิน 50% จึงทำให้ประสิทธิภาพการสกัดด้วยเทคนิค DLLME ต่ำลงเมื่อเทียบกับงานวิจัยอื่น ๆ ซึ่งในอัตราส่วนของสารที่เป็นตัวสกัดกับสารที่เป็นตัวแพร่กระจายในอัตราส่วนที่สูง

เช่น 50% (Xia et al., 2012) 70% (Wen, Wu, & Zhu, 2013) 80% (Wen et al., 2011) และ 95% (Yousefi & Shemirani, 2013) ซึ่งจากการทดลองสังเกตได้จากสีม่วงที่ยังคงมีอยู่ในสารละลายในชั้นน้ำ

สำหรับการสกัดสารเชิงซ้อนที่เวลาต่างกัน ให้ประสิทธิภาพการสกัดต่างกัน ดังนั้นเวลาในการสกัดมีผลต่อประสิทธิภาพการสกัด ซึ่งการสกัดที่เวลา 4 นาที ให้ประสิทธิภาพการสกัดสูงและสมบูรณ์ เนื่องจากผลของการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวสกัดกับสารเชิงซ้อน โดยสารที่เป็นตัวแพร่กระจาย ทำให้สามารถสกัดได้สมบูรณ์ด้วยเวลา 4 นาที น้อยกว่าการสกัดด้วยวิธีทั่วไป สำหรับการเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ 30% (w/v) ลงไปในสารเชิงซ้อน เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัดสารเชิงซ้อน Cr-DPC โดยประสิทธิภาพการสกัดแปรผันตรงตามปริมาณเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่เติมลงไป การเติมเกลือลงไปในสารละลายเชิงซ้อนเพื่อเพิ่มความแรงไอออน (ionic strength) ของสารละลายให้สูงขึ้นจาก salting out effect (แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ, 2552) ทำให้สามารถสกัดไอออนของ Cr-DPC ได้ดีขึ้น โดยปริมาณโซเดียมคลอไรด์ที่เติมลงไป จะทำให้สารเชิงซ้อนเข้ามาในชั้นของไดคลอโรมีเทนมากขึ้น

จากการสกัดที่ยังไม่สมบูรณ์ จึงได้ศึกษาการสกัดซ้ำ โดยการเติมสารที่เป็นตัวช่วยสกัด ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ต้องมีสมบัติในการละลายได้ดีทั้งสารที่มีขั้วและไม่มีขั้ว เช่นเดียวกับสารที่เป็นตัวแพร่กระจาย เนื่องจากในขั้นตอนการสกัด ประสิทธิภาพการสกัดยังไม่สมบูรณ์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการสกัด โดยศึกษาชนิดและปริมาณสารที่เป็นตัวช่วยสกัดซ้ำ โดยจากการซึ่งตัวทำละลายที่เหมาะสมคือเอทานอล ซึ่งเอทานอลที่เติมลงไปในครั้งนี้จะทำหน้าที่ในการสกัดซ้ำ เนื่องจากเมื่อเติมเอทานอลแล้วจะเกิดสารละลายหมอก (cloudy solution) เหมือนกับการสกัดครั้งแรกและไม่ได้เพิ่มปริมาณไดคลอโรมีเทนที่สกัดได้ ดังนั้นเอทานอลที่เติมลงไปจะทำหน้าที่เป็นสารที่เป็นตัวแพร่กระจายสำหรับการสกัดซ้ำ ไม่ใช่ทำหน้าที่เป็นสารที่เป็นตัวทำละลายเจือจาง (dilution solvent) ซึ่งทำหน้าที่ช่วยในการแยกชั้นไดคลอโรมีเทนและน้ำ (phase separation) (Andruch และคณะ, 2012) สำหรับการเติมเอทานอลลงไป 500 ไมโครลิตร หลังทำการสกัดด้วยสถานะที่เหมาะสมในข้างต้น จะช่วยให้สามารถสกัดสารเชิงซ้อน Cr-DPC ที่ยังคงเหลือในชั้นน้ำได้สมบูรณ์ขึ้น หากเติมที่ปริมาณสูงกว่านี้ไม่เพิ่มประสิทธิภาพการสกัด เนื่องจากที่ปริมาณ 500 ไมโครลิตร สามารถสกัดสารเชิงซ้อนได้สมบูรณ์แล้ว สังเกตได้จากชั้นน้ำไม่มีสีม่วงเหลืออยู่

ตารางที่ 5-2 ปัจจัยและสภาวะที่เหมาะสมของการสกัดด้วยเทคนิคตัวทำละลายของเหลวแบบแพร่กระจาย

ปัจจัยที่ศึกษา	สภาวะที่เหมาะสม
ความเข้มข้นของ ion pair reagent	0.05% (w/v)
อัตราเร็วในการเหวี่ยง	2000 รอบต่อนาที
เวลาในการเหวี่ยง	8 นาที
ชนิดของตัวทำละลายในการสกัด	ไดคลอโรมีเทน
ปริมาตรของตัวทำละลายในการสกัด	500 ไมโครลิตร
ชนิดของสารที่เป็นตัวแพร่กระจาย	เมทานอล
อัตราส่วนของสารที่เป็นตัวแพร่กระจาย	30%
เวลาในการสกัด	3 นาที
การเติมเกลือ	30% (w/v)
ชนิดของสารที่เป็นตัวช่วยสกัดซ้ำ	เอทานอล
ปริมาตรของสารที่เป็นตัวช่วยสกัดซ้ำ	500 ไมโครลิตร

5.3 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการออกซิไดซ์ Cr(III) เป็น Cr(VI)

วิธีการวิเคราะห์ปริมาณ Cr(VI) จากสภาวะที่เหมาะสม ไม่สามารถวิเคราะห์ปริมาณ Cr(III) ได้ เนื่องจาก DPC มีความจำเพาะในการเกิดสารเชิงซ้อนกับ Cr(VI) ไม่เกิดสารเชิงซ้อนกับ Cr(III) ในการวิเคราะห์ปริมาณ Cr(III) จึงต้องเปลี่ยน Cr(III) เป็น Cr(VI) โดยวิธีการออกซิไดซ์

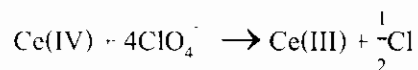
การออกซิไดซ์มีการใช้ตัวออกซิไดซ์ที่หลากหลาย ตัวออกซิไดซ์แต่ละชนิดมีสภาวะในการออกซิไดซ์ที่ต่างกัน ชนิดของตัวออกซิไดซ์ที่ออกซิไดซ์ในสภาวะเบส ได้แก่ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) (Andersen, 1997; Paula et al., 2006; Cherrine, 2007; El-Shahawi et al., 2011) โซเดียมไฮโปคลอไรต์ ($NaClO$) (Huijian et al., 2006; Imanaka & Hayashi, 2011) แมงกานีสออกไซด์ (MnO_2) (Iac et al., 2002) และสำหรับชนิดของตัวออกซิไดซ์ที่ออกซิไดซ์ในสภาวะกรด ได้แก่ โพแทสเซียมไดโครเมต ($K_2S_2O_8$) (Narin et al., 2006) โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ($KMnO_4$) (Yousefi & Shemirani, 2013) ซีเรียม(IV)ซัลเฟต ($Ce(SO_4)_2$) (Luo et al., 1997; Priego-Capote & Castro, 2006)

เนื่องจากสารเชิงซ้อน Cr-DPC เกิดในสภาวะกรด จึงเลือกการออกซิไดซ์ในสภาวะกรด เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาการปรับสภาวะสารละลายที่ออกซิไดซ์ในสภาวะเบสกลับเป็นกรดหลังออกซิไดซ์ สำหรับ KMnO_4 ออกซิไดซ์ในสภาวะกรด แต่เนื่องจาก KMnO_4 มีสีม่วงซึ่งให้สีเดียวกับสารเชิงซ้อน Cr-DPC ที่ทำการวิเคราะห์ อาจรบกวนการวิเคราะห์ได้ ในงานวิจัยนี้เลือก Ce(IV) เป็นตัวออกซิไดซ์ Cr(III) เป็น Cr(VI) เนื่องจากใช้เวลาและอุณหภูมิในการออกซิไดซ์น้อยกว่า $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ซึ่งออกซิไดซ์ในสภาวะกรดเช่นเดียวกัน โดยการออกซิไดซ์ด้วย Ce(IV) ออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาการระเหยของน้ำที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเปลี่ยนไปเมื่อทำการออกซิไดซ์เป็นเวลานาน ซึ่งสภาพในการตรวจวัดไม่แตกต่างจากอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสอย่างมีนัยสำคัญ โดยทำการออกซิไดซ์ที่เวลา 40 นาที ให้สภาพในการตรวจวัดสูงสุด แสดงว่าการออกซิไดซ์เกิดได้อย่างสมบูรณ์

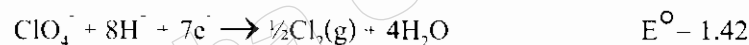
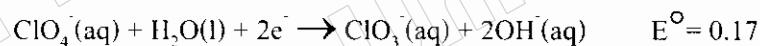
การออกซิไดซ์เกิดในสภาวะกรด ซึ่งเลือกกรดซัลฟิวริก เพราะ Ce(IV) ละลายได้ในกรดไนตริกและกรดซัลฟิวริก (Yongyi et al., 1997; Priego-Capote & Castro, 2006) แต่สภาพในการตรวจวัดเมื่อออกซิไดซ์ด้วยกรดซัลฟิวริกสูงกว่ากรดไนตริก จึงเลือกกรดซัลฟิวริกในการเตรียมสารละลาย Ce(IV) เพื่อทำการออกซิไดซ์ Cr(III) เป็น Cr(VI) โดยการออกซิไดซ์ที่ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 0.1 โมลต่อลิตร ให้สภาพในการตรวจวัดสูงสุด เมื่อไม่เติมกรดไม่สามารถออกซิไดซ์ Cr(III) เป็น Cr(VI) ได้ และที่ความเป็นกรดมากกว่านี้ ค่าการดูดกลืนแสงต่ำ เนื่องจากความเป็นกรดที่สูงเกินไป มีผลต่อการสกัดด้วย ion pair reagent ซึ่งทำให้ ion pair reagent ตกตะกอน

สำหรับการออกซิไดซ์ด้วย Ce(IV) ความเข้มข้นที่เหมาะสม Ce(IV) ที่ความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร มีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์สูงสุดและคงที่เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น สำหรับที่ความเข้มข้นต่ำให้สภาพในการตรวจวัดต่ำ เนื่องจากปริมาณตัวออกซิไดซ์ไม่เพียงพอในการออกซิไดซ์ ซึ่งเมื่อทำการออกซิไดซ์พบว่าปริมาณของตัวออกซิไดซ์มากเกินไปจะทำให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงกว่าปกติ จึงทำการศึกษานิคมของกรดที่สามารถกำจัดปริมาณที่มากเกินไปของ Ce(IV) ได้ โดยสังเกตจากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์รีดักชัน (E^0) โดยเลือกชนิดของสารที่มีค่า E^0 อยู่ระหว่างค่า E^0 ของ Cr(VI) กับ Ce(IV) ซึ่งเมื่อทำการออกซิไดซ์แล้วเติมกรดเปอร์คลอริกลงไป พบว่ากรดเปอร์คลอริกสามารถกำจัดปริมาณที่มากเกินไปของ Ce(IV) ได้ ซึ่งทำให้ค่าการดูดกลืนแสงลดลงมีค่าใกล้เคียงกับค่าการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อน Cr-DPC ที่ไม่ออกซิไดซ์ที่ความเข้มข้นเดียวกัน เมื่อทำการศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของกรดเปอร์คลอริก ที่ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ให้ค่าการดูดกลืนแสงใกล้เคียงกับค่าการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อน Cr-DPC ที่ไม่ออกซิไดซ์ที่ความเข้มข้นเดียวกันมากที่สุด

จากการทดลองพบว่าสภาพไวในการตรวจวัดโครเมียมที่ผ่านการออกซิไดซ์ (slope=6.0336) สูงกว่าสภาพไวของโครเมียมที่ไม่มีการออกซิไดซ์ (slope=4.8605) ซึ่งอาจจะมาจากการรบกวนเกิดจาก Ce(IV) ที่เหลือจากการออกซิไดซ์และเกิดจาก Ce(III) ที่เป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน เมื่อทำการเติมกรดเปอร์คลอริกลงไปจะทำปฏิกิริยากับ Ce(IV) ที่เหลือ ดังปฏิกิริยา



กรดเปอร์คลอริกที่เติมลงไปเพื่อกำจัด Ce(IV) มีความเข้มข้นสูงกว่า Ce(IV) มาก เนื่องจากความเป็นกรดสูงจะให้ค่า E° สูง ดังปฏิกิริยา จะเห็นได้ว่า Ce(IV) ให้ค่า $E^\circ = 1.44$ จึงต้องเลือกกรดเปอร์คลอริกที่มีความเป็นกรดสูง เนื่องจากค่า $E^\circ = 1.42$ ซึ่งใกล้เคียงกับ E° ของ Ce(IV) จึงทำให้สามารถรีดิวซ์ Ce(IV) ให้เป็น Ce(III) ได้ ซึ่ง Ce(III) ไม่เกิดปฏิกิริยากับโครเมียม จึงสามารถกำจัด Ce(IV) ที่มากเกินไปได้ หากเลือกกรดเปอร์คลอริกในสภาวะที่เป็นกรดน้อย ค่า $E^\circ = 0.17$ ซึ่งน้อยกว่า Ce(IV) มาก จึงไม่สามารถรีดิวซ์ Ce(IV) ได้



ซึ่งสังเกตได้จากสภาพไวในการตรวจวัดที่ได้ศึกษาหลังออกซิไดซ์จะให้สภาพไวในการตรวจวัดสูงมาก เมื่อเติมกรดเปอร์คลอริกลงไปหลังออกซิไดซ์ พบว่าสภาพไวในการตรวจวัดมีค่าลดลงใกล้เคียงกับสภาพไวในการตรวจวัดของ Cr(VI) ที่ไม่ออกซิไดซ์ แสดงว่ากรดเปอร์คลอริกสามารถกำจัด Ce(IV) ที่มากเกินไปได้

ตารางที่ 5-3 ปัจจัยและสภาวะที่เหมาะสมในการออกซิไดซ์

ปัจจัยที่ศึกษา	สภาวะที่เหมาะสม
ชนิดของตัวออกซิไดซ์	Ce(IV)
อุณหภูมิในการออกซิไดซ์	95 องศาเซลเซียส
เวลาในการออกซิไดซ์	40 นาที
ความเข้มข้นกรดในการออกซิไดซ์	0.1 โมลต่อลิตร
ความเข้มข้นของตัวออกซิไดซ์	5 มิลลิกรัมต่อลิตร
ชนิดกรดในการกำจัดตัวออกซิไดซ์ที่มากเกินไป	HClO ₄
ความเข้มข้นของสารที่เป็นตัวกำจัดปริมาณที่มากเกินไปของตัวออกซิไดซ์	1 โมลต่อลิตร
ชนิดของกรดในการออกซิไดซ์	H ₂ SO ₄

5.4 สารรบกวนการวิเคราะห์ (Interference)

การวิเคราะห์ปริมาณ Cr(VI) โดยใช้ DPC เป็นลิแกนด์ โดยที่ DPC มีความจำเพาะต่อ Cr(VI) สามารถวิเคราะห์ได้ในช่วงความเข้มข้นกว้างและสภาพไวในการตรวจวัดสูง ทำให้มีความทนทานต่อการรบกวนของไอออนต่าง ๆ ได้มาก (Meissam & Mozghan, 2002; Takayanagi et al., 2011) โดยการเกิดปฏิกิริยาของ Cr(VI) กับ DPC จากการวิเคราะห์การรบกวนสารเชิงซ้อน Cr-DPC ของไอออนชนิดต่าง ๆ โดยค่าการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อน Cr-DPC ที่เติมไอออนลงไปแล้วให้ความคลาดเคลื่อนของค่าการดูดกลืนแสง $\pm 5\%$ แสดงว่าไอออนชนิดนั้นรบกวนการวิเคราะห์ (Narin, 2006) ซึ่งการรบกวนการวิเคราะห์ของไอออนชนิดต่าง ๆ ที่ศึกษาแล้วพบว่ารบกวนการวิเคราะห์สารเชิงซ้อน Cr-DPC ที่ความเข้มข้นมากกว่าโครเมียม 20 เท่า ได้แก่ Fe(III), IO₃⁻ และ MnO₄⁻ สำหรับ Ni²⁺ และ I⁻ ต้องมีความเข้มข้นสูงกว่าโครเมียม 50 เท่า จึงจะรบกวนการวิเคราะห์ สำหรับ Hg²⁺, CO₃²⁻ และ Br⁻ เมื่อทำการศึกษาที่ความเข้มข้นสูงกว่าโครเมียม 500 เท่า พบว่าไม่รบกวนการวิเคราะห์ แต่หากความเข้มข้นสูงกว่าโครเมียม 1000 พบว่ารบกวนการวิเคราะห์และสำหรับ Na⁺, K⁺, Co²⁺, Ag⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺, HCO₃⁻, CH₃COO⁻, HPO₄²⁻, B₄O₇²⁻, Cl⁻ ศึกษาที่ความเข้มข้นสูงกว่าโครเมียม 1000 เท่าพบว่าไม่รบกวนการวิเคราะห์ จะเห็นได้ว่ามีสารรบกวนการวิเคราะห์น้อยเนื่องจาก DPC ค่อนข้างจะทำปฏิกิริยาเฉพาะกับโครเมียมเท่านั้น

5.5 ศึกษาความน่าเชื่อถือของวิธีวิเคราะห์ (Method Validation)

จากสถานะที่เหมาะสมของวิธีวิเคราะห์ปริมาณ Cr(III) และ Cr(VI) โดยการสกัดด้วยตัวทำละลายของเหลวแบบแพร่กระจาย ใช้ DBSA เป็น ion pair reagent สำหรับสกัดสารเชิงซ้อน Cr-DPC ตรวจวัดด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมทรี ความน่าเชื่อถือของวิธีที่ศึกษา ได้แก่ ความเป็นเส้นตรง การหาขีดจำกัดในการตรวจวัด (Limit of detection: LOD) และขีดจำกัดในการวิเคราะห์ปริมาณ (Limit of quantification : LOQ) การทดสอบความเที่ยง (Precision) และความแม่นยำ (Accuracy) ในการวิเคราะห์ โดยความเป็นเส้นตรงของการวิเคราะห์โครเมียมรวม อยู่ในช่วง 1-100 ไมโครกรัมต่อลิตร เนื่องจากที่ความเข้มข้นสูงกว่า 100 ไมโครกรัมต่อลิตร ให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงเกินขีดจำกัดการตรวจวัดของเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ จึงวัดค่าการดูดกลืนแสงได้ที่ความเข้มข้นสูงกวานี้ แต่อย่างไรก็ตามสามารถวิเคราะห์ปริมาณโครเมียมรวม, Cr(VI) และ Cr(III) ที่ความเข้มข้นสูงกวานี้ได้โดยการเจือจางสารละลายตัวอย่างให้มีความเข้มข้นอยู่ในช่วงที่สามารถวิเคราะห์ได้ ขีดจำกัดในการตรวจวัด (Limit of detection: LOD) และขีดจำกัดในการตรวจวัดการวิเคราะห์ปริมาณ (Limit of quantification : LOQ) มีค่า 12 ไมโครกรัมต่อลิตร และ 14 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ความเที่ยง (Precision, %RSD) สำหรับการวิเคราะห์ภายในวันเดียวกัน (repeatability, n=10) มีค่าอยู่ในช่วง 0.69-2.08% และสำหรับการวิเคราะห์ซ้ำระหว่างวัน (intermediate precision, n=9) มีค่าอยู่ในช่วง 1.29-3.77% ค่าความเที่ยงในระดับนี้เป็นที่ยอมรับตามมาตรฐาน AOAC โดยกำหนด %RSD ที่ความเข้มข้น 20-80 ไมโครกรัมต่อลิตร ต้องมีค่าไม่เกิน 19.32% (AOAC International, 1993) และความแม่นยำ (Accuracy) ศึกษาโดยการเติมสารละลายมาตรฐานโครเมียมรวม ลงไปในตัวอย่างน้ำที่ความเข้มข้น 20, 30 และ 40 ไมโครกรัมต่อลิตร พบว่าร้อยละการได้กลับคืน มีค่าอยู่ในช่วง 69-105% ค่าความแม่นยำในระดับนี้เป็นที่ยอมรับตามมาตรฐาน AOAC โดยกำหนดค่าของร้อยละการได้กลับคืนที่ความเข้มข้น 20-40 ไมโครกรัมต่อลิตร ต้องมีค่าอยู่ในช่วง 60-115% (AOAC International, 1993) และวิธีนี้ยังให้ค่า enrichment factor เท่ากับ 200 ความน่าเชื่อถือของวิธีวิเคราะห์แสดง ดังตารางที่ 5-4

ตารางที่ 5-4 ความน่าเชื่อถือของวิธีวิเคราะห์

ชนิดของความน่าเชื่อถือ	ค่าที่ได้
ความเป็นเส้นตรง (Linearity)	1-100 ไมโครกรัมต่อลิตร
การหาขีดจำกัดในการตรวจวัด (LOD)	12 ไมโครกรัมต่อลิตร
ขีดจำกัดในการวิเคราะห์ปริมาณ (LOQ)	14 ไมโครกรัมต่อลิตร
ความเที่ยง (Precision)	
การวิเคราะห์ซ้ำภายในวันเดียวกัน (repeatability, n=10)	0.69-2.08%
การวิเคราะห์ซ้ำระหว่างวัน (intermediate precision, n=9)	1.29-3.77%
ความแม่นยำ (Accuracy)	69-105%
enrichment factor	200

จากงานวิจัยอื่นที่เกี่ยวข้อง การสกัดด้วยเทคนิค ion pair reagent มีขีดจำกัดในการตรวจวัดอยู่ในระดับไมโครกรัมต่อลิตร (Katarzyna et al., 1997; Narin, Ayse. & Mustafa, 2008) การสกัดด้วยตัวทำละลายของเหลวแบบแพร่กระจาย มีขีดจำกัดในการตรวจวัดอยู่ในช่วงระดับนาโนกรัมต่อลิตรถึงไมโครกรัมต่อลิตร (Hao et al., 2010; Mohammad et al., 2011) งานวิจัยที่ได้เสนอนี้ให้ขีดจำกัดในการตรวจวัดอยู่ในระดับที่ดี เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น โดยเมื่อเปรียบเทียบความเที่ยง พบว่าความเที่ยงของงานวิจัยนี้ดีกว่างานวิจัยอื่น เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเดียวกัน ความเที่ยงของงานวิจัยอื่นมีค่าในช่วง 1-15% (Katarzyna et al., 1997; Hao et al., 2010; Mohammad et al., 2011; Jian & Robert, 2012) ดังตารางที่ 5-9, 5-10 และ 5-11 ยิ่งไปกว่านั้น Enrichment factor ของวิธีที่เสนอนี้สูงกว่างานวิจัยอื่น งานวิจัยที่เสนอนี้สามารถหาปริมาณ โครเมียมรวม, Cr(VI) และ Cr(III) ได้เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่องมือที่มีราคาแพงและขั้นตอนการวิเคราะห์ที่ยุ่งยาก

ตารางที่ 5-5 ขีดจำกัดในการตรวจวัดและความเที่ยงในการหาปริมาณโครเมียมโดยเทคนิค UV-VIS เปรียบเทียบกับเทคนิคที่เสนอ

เทคนิคการตรวจวัด	เทคนิคการสกัด	สารที่วิเคราะห์	Enrichment factor	LOD	%RSD	อ้างอิง
UV-VIS	Ion pair extraction	Cr(IV)	-	0.06 µg/l	14.2	Katarzyna et al. (1997)
UV-VIS	wetting film extraction	Cr(IV), Cr(III)	25	2.0 µg/l	2.0-2.8	Luo et al. (1977)
UV-VIS	Solvent extraction	Cr(IV), Cr(III)	20	2.22 ng/l	<1	Norozifar & Khorasani-Motlagh (2003)
UV-VIS	SPE	Cr(IV), Cr(III)	12	2.4 µg/l	1.3	Wang & Xue (2006)
UV-VIS	SPE	Cr(IV), Cr(III)	30	3.4 µg/l	<6	Narin et al. (2006)
UV-VIS	MWNTs	Cr(IV), Cr(III)	-	0.90 µg/l		Tuzen & Soyak (2007)
UV-VIS	Ion pair extraction	โครเมียมรวม, Cr(IV)	-	โครเมียมรวม 7.7 µg/l Cr(IV) = 8.6 µg/l	5.1	Narin, Ayse, & Mustafa (2008)
UV-VIS	Ion pair extraction	Cr(IV)	-	13.5 µg/l	1.04	Haran & Krishna (2010)
UV-VIS	CPE	Cr(IV), Cr(III)	10	2 ng/ml	0.3	Masroumia et al. (2010)
UV-VIS	SPE	Cr(IV)	-	3 ng/ml	3.42	Jian, Bo, & Robert (2012)
UV-VIS	IP-DLLME	โครเมียมรวม, Cr(IV), Cr(III)	200	12 µg/l	<3.77	วิธีที่เสนอ

SPE = solid phase extraction, light-emitting diode (LED); MWNTs = multiwalled carbon nanotubes; UV-VIS = uv-visible spectrometry;

IP-DLLME = ion pair-dispersive liquid-liquid micro extraction; CPE = cloud point extraction

ตารางที่ 5-6 ขีดจำกัดในการตรวจวัดและความเที่ยงในการหาปริมาณโครเมียมโดยเทคนิคต่าง ๆ เปรียบเทียบกับเทคนิคที่เสนอ

เทคนิคการตรวจวัด	เทคนิคการสกัด	สารที่วิเคราะห์	Enrichment factor	I.OD	%RSD	อ้างอิง
ICP-AES	SPE	Cr(IV), Cr(III)	-	0.32 µg/l	2.4	Pei et al. (2003)
F-AAS	Coprecipitation	Cr(IV), Cr(III)	100	0.5 µg/l	3.1	Krishna et al. (2004)
F-AAS	SPE	Cr(IV), Cr(III)	45	15–20 µg/l	<5	Tehrani, Ebrahimi, & Rastegar (2004)
ICP-AES	CPE	Cr(IV), Cr(III)	20	0.81 µg/l	3.2	Liang & Li (2005)
F-AAS	SPE	Cr(IV)	71	0.75 µg/l	<9	Tuzen & Soyak (2006)
GF-AAS	SFO-DME	Cr(IV), Cr(III)	-	0.006 µg/l	5.1	Masoud, Shayessteh & Ali (2011)
F-AAS	HF-LPME	Cr(IV), Cr(III)	175	0.7 ng/ml	4.9	Zeng et al. (2012)
HPLC	Dual electromembrane	Cr(IV), Cr(III)	21.8–33	5.4 µg/l	9.8, 13.7	Safari et al. (2013)
Fluorescent	GSH-Au NCs	Cr(IV), Cr(III)	-	Cr(IV) 2.5, Cr(III) 0.5 µg/l	Cr(IV) 2.8, Cr(III) 3.9	Zhang et al. (2013)
UV-VIS	IP-DLLME	โครเมียมรวม, Cr(IV), Cr(III)	200	12 µg/l	<3.77	วิธีที่เสนอ

CPE = cloud point extraction; SPE = solid phase extraction; HPLC = high performance liquid chromatography; GSH-Au NCs = glutathione-stabilized gold nanoclusters;

GF-AAS = graphite furnace atomic absorption spectrometry; ETV-ICP-AES = electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry;

IC-ICP-MS = inductively coupled plasma-mass spectrometry; ICP-AES = inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; F-AAS = flame-atomic absorption spectrometry; UV-VIS = uv-visible spectrometry; IP-DLLME = ion pair-dispersive liquid-liquid micro extraction; PTFE = polytetrafluoroethylene; SFO-DME = Solidified

floating organic drop micro extraction; HF-LPME = hollow fiber liquid phase micro extraction

ตารางที่ 5-7 จัดจำแนกในการตรวจวัดและความเที่ยงในการหาปริมาณโครเมียมโดยเทคนิค DLLME เปรียบเทียบกับเทคนิคที่เสนอ

เทคนิคการตรวจวัด	เทคนิคการสกัด	สารที่วิเคราะห์	Enrichment factor	LOD	%RSD	อ้างอิง
ET-AAS	DLLME	Cr(VI)	300	0.07 ng/l	9.2	Chen et al. (2010)
ET-AAS	DLLME	Cr(VI)	171	5.96 µg/l	3.02	Mohammad et al. (2010)
ET-AAS	UA-IL-DLLME	Cr(IV)	-	0.07 ng/l	9.2	Hao et al. (2010)
GF-AAS	DLLME-SFO	Ni(II), Co(II), Pb(II) และ Cr(III)	-	0.2 ng/l	6.2	Mohammad et al. (2011)
GF-AAS	DLLME-SFO	Cr(III)	-	0.2 ng/l	7.2	Mohammad et al. (2011)
F-AAS	DLLME	Cr(VI), Cr(III)	-	1 µg/l, 0.41 µg/l	3.3, 4.0	Shengping & Xiashi (2013)
FO-LADS	IP-DLLME	Cr(VI), Cr(III)	159	0.05 µg/l		Yousefi & Shemirani (2013)
UV-VIS	IP-DLLME	โครเมียมรวม, Cr(IV), Cr(III)	200	12 µg/l	<3.77	วิธีที่เสนอ

ET-AAS = Electrothermal-Atomic Absorption Spectrometry; GF-AAS = graphite furnace atomic absorption spectrometry; F-AAS = flame- atomic absorption spectrometry;

FO-LADS = fiber optic-linear array detection spectrophotometry; DLLME-SFO = dispersive liquid-liquid micro extraction based on solidification of floating organic drop;

UV-VIS = uv-visible spectrometry; IP-DLLME = ion pair-dispersive liquid-liquid micro extraction; DLLME = dispersive liquid-liquid micro extraction;

UA-IL-DLLME = Ultrasonic probe-assisted ionic liquid-dispersive liquid-liquid micro extraction

5.6 ศึกษาปริมาณ Cr(III) และ Cr(VI) ในตัวอย่างน้ำ

จากสถานะที่เหมาะสม ได้ทำการวิเคราะห์ปริมาณโครเมียมรวม และ Cr(VI) ในตัวอย่างน้ำภายในมหาวิทยาลัยบูรพา จังหวัดชลบุรี ได้แก่ บ่อน้ำหลังตึกเคมี บ่อน้ำข้างหอสมุด บ่อน้ำสวนนันทนาการและบ่อน้ำข้างตึกคณะมนุษยศาสตร์ ปริมาณโครเมียมรวมที่ตรวจพบมีเพียงบ่อน้ำตึกเคมี มีค่า 36.17 ± 0.10 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับบริเวณอื่น ได้แก่ บ่อน้ำหอสมุด บ่อน้ำสวนนันทนาการและบ่อน้ำตึกมนุษยศาสตร์ไม่ตรวจพบปริมาณโครเมียมรวม จากปริมาณโครเมียมรวมที่ตรวจพบ สามารถหาปริมาณ Cr(III) ได้ โดยการหาปริมาณ Cr(VI) จากตัวอย่างน้ำ โดยไม่ออกซิไดซ์ที่ขั้นตอนการวิเคราะห์ พบปริมาณ Cr(VI) จากบ่อน้ำตึกเคมี 15.22 ± 0.07 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับบ่อน้ำหอสมุด บ่อน้ำสวนนันทนาการและบ่อน้ำตึกมนุษยศาสตร์ไม่ตรวจพบปริมาณ Cr(VI)

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณโครเมียมรวม ที่ตรวจวัดได้จากตัวอย่างน้ำของเทคนิคที่เสนอกับเทคนิคอะตอมมิกแอพซอร์พชันสเปกโตรโฟโตเมทรี (AAS) ผลการวิเคราะห์ของทั้งสองวิธีไม่แตกต่างกันมีนัยสำคัญ เมื่อคำนวณค่าทางสถิติโดยใช้ โดยใช้ The student t-test ผลการคำนวณพบว่าค่า t ที่คำนวณ มีค่า 1.38 ซึ่งน้อยกว่า t ทฤษฎี มีค่า 4.20 (James & Jane, 2005)

5.7 สรุปผลการทดลอง

การวิเคราะห์ปริมาณ Cr(III) และ Cr(VI) ในตัวอย่างน้ำจากสิ่งแวดล้อม โดยการสกัดด้วยตัวทำละลายของเหลวแบบแพร่กระจาย ใช้ DBSA เป็น ion pair reagent สำหรับสกัดสารเชิงซ้อน Cr-DPC ตรวจวัดด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมทรี โดยการเกิดสารเชิงซ้อน Cr-DPC จากสถานะที่เหมาะสม ได้แก่ DPC 0.0025% (w/v) เวลาในการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Cr(VI) กับ DPC มากกว่า 35 นาที โดยที่ DPC มีความจำเพาะและตอบสนองต่อ Cr(VI) สูง

สารเชิงซ้อน Cr-DPC ถูกสกัดด้วยเทคนิค DLLME โดยใช้ DBSA 0.05% (w/v) เป็น ion pair reagent ละลายในสารละลายผสมไดคลอโรมีเทนกับเมทานอลที่อัตราส่วน 70:30 (%v/v) ตามลำดับ ไดคลอโรมีเทนเป็นตัวทำละลายในการสกัดที่ปริมาตร 500 ไมโครลิตร ซึ่งสามารถสกัดที่ปริมาตรระดับไมโครลิตรได้ โดยการเติมเมทานอลลงไปเป็นตัวแพร่กระจายเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัส ทำให้การสกัดสมบูรณ์ได้ในเวลาเพียง 4 นาทีและเติมเอทานอล ซึ่งเป็นสารที่ช่วยให้การสกัดสมบูรณ์มากขึ้นลงไป 500 ไมโครลิตร เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการสกัด เติมโซเดียมคลอไรด์ 30% (w/v) เพื่อเพิ่มความแรงของไอออนให้สารเชิงซ้อนเข้ามาอยู่ในชั้นไดคลอโรมีเทนมากขึ้น และเพิ่มประสิทธิภาพการแยกชั้นน้ำกับชั้นไดคลอโรมีเทนโดยการเหวี่ยงด้วยเครื่องเหวี่ยงความเร็วสูงที่อัตราเร็ว 2000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 8 นาที ทำให้สามารถสกัดสารเชิงซ้อนที่มี ion pair เป็นตัวสกัดด้วยปริมาตรสกัดระดับไมโครลิตรได้

นอกจากนี้สามารถหาปริมาณ Cr(III) ได้โดยการออกซิไดซ์ Cr(III) เป็น Cr(VI) ด้วย Ce(IV) 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ในสภาวะกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 40 นาที เติมเปอร์คลอริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตรลงไปเพื่อกำจัดปริมาณ Ce(IV) ที่มากเกินไป

ความน่าเชื่อถือของวิธีนี้ คือ ความเป็นเส้นตรงของการวิเคราะห์ โครเมียมรวม อยู่ในช่วง 1-100 ไมโครกรัมต่อลิตร ขีดจำกัดในการตรวจวัดและขีดจำกัดในการตรวจวัดการวิเคราะห์ปริมาณ มีค่า 12 ไมโครกรัมต่อลิตร และ 14 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ความเที่ยง (Precision, %RSD) สำหรับการวิเคราะห์ภายในวันเดียวกัน มีค่าอยู่ในช่วง 0.69-2.08% ($n=10$) และสำหรับการวิเคราะห์ซ้ำระหว่างวัน มีค่าอยู่ในช่วง 1.29-3.77% ($n=9$) ความแม่นยำจากร้อยละการได้กลับคืน มีค่าอยู่ในช่วง 69-105% งานวิจัยที่ได้เสนอนี้ให้ enrichment factor ของการสกัด 200 เท่า

ในงานวิจัยนี้ ได้พัฒนาการสกัดสารเชิงซ้อน Cr-DPC โดยการเพิ่มความเข้มข้นในการหาปริมาณ โครเมียมรวม, Cr(III) และ Cr(VI) ในตัวอย่างน้ำจากสิ่งแวดล้อม โดยวิธีที่เสนอสามารถหาปริมาณ Cr(III) และ Cr(VI) ได้ด้วยปริมาตรของตัวทำละลายในการสกัด 500 ไมโครลิตร การประยุกต์ใช้วิธีที่เสนอนี้ได้วิเคราะห์ปริมาณ Cr(III) และ Cr(VI) จากตัวอย่างน้ำสิ่งแวดล้อมภายในมหาวิทยาลัยบูรพา บางแสน จังหวัดชลบุรี วิธีที่เสนอนี้ลดปริมาณตัวทำละลายในการสกัด จึงเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม