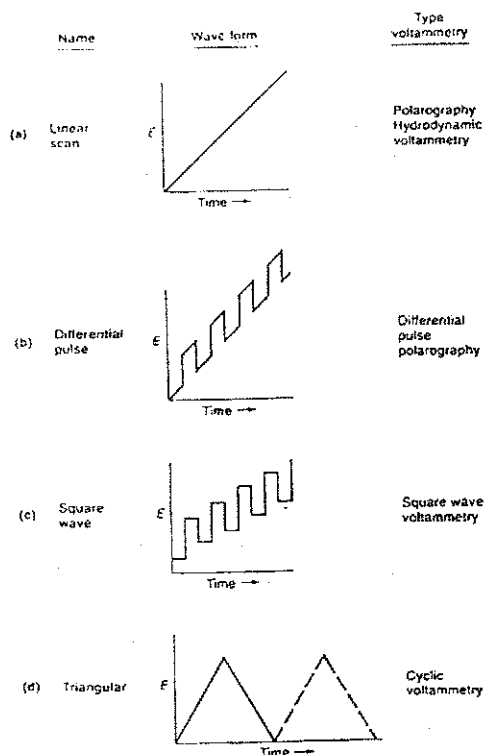


บทที่ 2

ทฤษฎีและเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ทฤษฎีโวลแทมเมตรี (Skoog, & Leary, 1992)

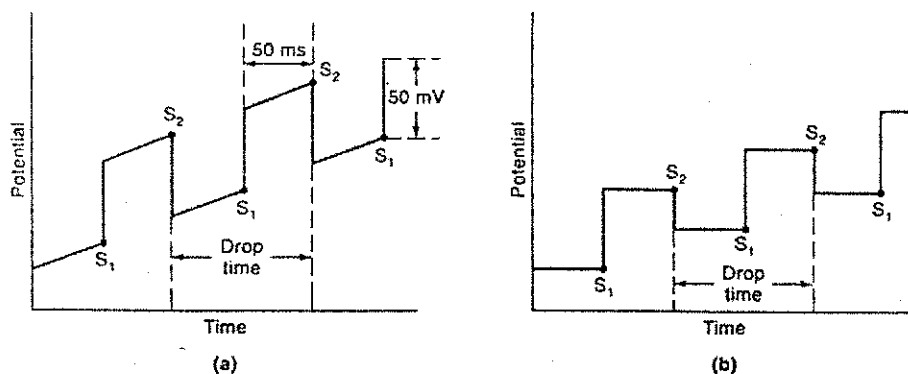
โวลแทมเมตรี (voltammetry) เป็นวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า ข้อมูลของการวิเคราะห์ได้จากการวัดกระแส ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ภายใต้สภาวะการทดลองที่เกิดโพลาไรเซชันที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน ซึ่งขั้วไฟฟ้าทำงานต้องมีขนาดเล็ก มีพื้นที่ผิวน้อยมากเพียงไม่กี่ตารางมิลลิเมตร ถ้าถือว่าศักย์ที่ให้กับวงจรในช่วงระยะเวลาหนึ่งเป็นเสมือนสัญญาณกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเคมี และเกิดการไหลของกระแส สัญญาณกระตุ้นที่แตกต่างกันไป ย่อมทำให้เกิดการตอบสนองของกระแสที่ต่างกัน เกิดเป็นเทคนิควิธีการวิเคราะห์แบบต่าง ๆ ขึ้น ซึ่งรูปแบบของสัญญาณกระตุ้นที่ใช้ในโวลแทมเมตรี แบ่งได้เป็น 4 รูปแบบดังแสดงในภาพที่ 1



ภาพที่ 1 ลักษณะสัญญาณกระตุ้นในโวลแทมเมตรี (Skoog, & Leary, 1992)

พัลส์ โวลแทมเมตรี (pulse voltammetry)

พัลส์ โวลแทมเมตรีเป็นกลุ่มเทคนิควิเคราะห์โวลแทมเมตรี ที่ถูกพัฒนาขึ้นในช่วงปี ค.ศ. 1960 โดยการปรับปรุงค่านัญญาณกระตุ้น จากเดิมเป็นลิเนียร์-สแกนในเทคนิคโพลารอกราฟีซึ่งประสบปัญหาด้านการใช้เวลาต่อการวิเคราะห์ค่อนข้างนาน การจัดตั้งเครื่องมือไม่มีความคล่องตัว โดยเฉพาะส่วนของขั้วไฟฟ้าจุลภาค (ขั้วไฟฟ้าหยดปรอท) และที่สำคัญ คือ มีขีดความสามารถในการวิเคราะห์ต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิควิธีการวิเคราะห์ทางสเปกโทรสโกปี ที่เริ่มเป็นที่นิยมในช่วงเวลาขณะนั้น การพัฒนาสัญญาณกระตุ้นจากเดิมซึ่งเป็นการเพิ่มศักย์กับวงจรไปเรื่อยๆ จนเสร็จสิ้นการวิเคราะห์ (ลิเนียร์-สแกน) เป็นการให้สัญญาณกระตุ้นเป็นพัลส์ เรียกว่า พัลส์ ร่วมกับการพัฒนาขั้วไฟฟ้าจุลภาค โดยใช้อุปกรณ์และเทคนิคที่ทันสมัยมากขึ้นในการควบคุมปรอท ซึ่งจะเกิดเทคนิควิธีต่าง ๆ ในพัลส์ โวลแทมเมตรี แต่จะอธิบายเฉพาะเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียล (differential pulse) และสแควร์ เวฟ (square wave)

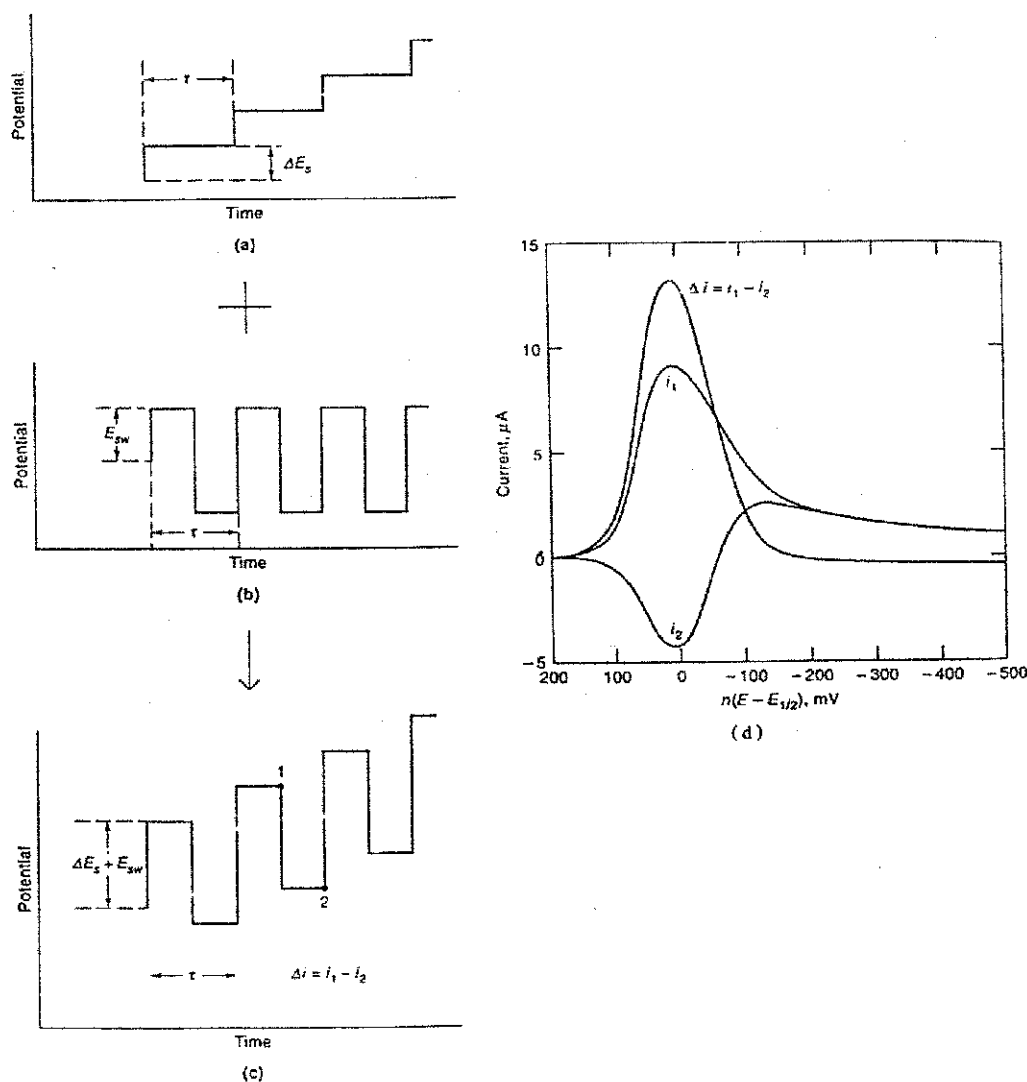


ภาพที่ 2 สัญญาณกระตุ้นของเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์ (Skoog, & Leary, 1992)

ดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์ (differential pulse)

สัญญาณกระตุ้นในลักษณะของดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ เป็นการเพิ่มศักย์ที่คงที่ในลักษณะของพัลส์ ให้กับขั้วไฟฟ้าที่รับศักย์ปกติในรูปลิเนียร์-สแกนอยู่แล้ว ดังแสดงในภาพที่ 2 ฐานของแต่ละพัลส์เป็นเส้นศักย์ปกติของวงจร ที่ค่อย ๆ เพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรง ซึ่งเทคนิคนี้จะวัดกระแส 2 ครั้ง ในครั้งแรกวัดกระแสที่ S_1 ก่อนให้พัลส์ 16.7 มิลลิวินาที แล้ววัดกระแสครั้งที่สองหลังจากให้พัลส์ไปประมาณ 50 มิลลิวินาทีที่ S_2 หรือที่เวลา 16.7 มิลลิวินาทีก่อนสิ้นสุดอายุพัลส์ ค่าผลต่าง

ของกระแสทั้งสอง (Δi) ที่วัดถูกบันทึกตามการเพิ่มศักย์ของวงจร ซึ่งขีดจำกัดของการวิเคราะห์ของดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์เทียบกับเทคนิคการวิเคราะห์โพลารोगราฟี คลาสสิกที่วิเคราะห์สารตัวอย่างได้ความเข้มข้นต่ำสุดเพียง 1×10^{-6} โมลาร์ ขณะที่เทคนิควิธีวิเคราะห์ดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์วิเคราะห์สารในความเข้มข้นต่ำสุดถึง 1×10^{-8} โมลาร์ การเพิ่มขึ้นของขีดความสามารถในการวิเคราะห์สารเพราะเมื่อศักย์ถูกให้กับวงจรในช่วงสั้น ๆ เป็นการเร่งการเกิดกระแส ฟาราเดอิกในรูปกระแสจำกัด ขณะเดียวกันเป็นการลดกระแสตกค้างซึ่งเป็นกระแสนอนฟาราเดอิก



ภาพที่ 3 สัญญาณกระตุ้นของเทคนิคสแควร์ เวฟ (Skoog, & Leary, 1992)

สแควร์ เวฟ (square wave)

สแควร์ เวฟเป็นสัญญาณกระตุ้นที่ให้กับวงจรเป็นช่วงสั้น ๆ (พัลส์) ซึ่งแตกต่างจากคิฟเฟอเรนเชียล พัลส์ คือการวิเคราะห์สารตัวอย่างทำได้เสร็จสิ้นภายในเวลาการหยุดปรอท 1 หยอด ในการทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า นั่นคือเวลาที่ใช้ต่อการวิเคราะห์ 1 ตัวอย่างเป็นเพียงไม่กี่วินาที โดยทั่วไปเวลาต่อการหยุด 1 หยอดของปรอทถูกปรับให้นานขึ้น (ประมาณ 5 วินาที หรือมากกว่า) สัญญาณกระตุ้นสองรูปถูกให้กับวงจรพร้อม ๆ กันในช่วงเวลาระหว่างครึ่งหลังของอายุหยุดปรอท ศักย์ถูกเพิ่มให้กับวงจรครึ่งละ 10 มิลลิโวลต์ (ΔE_s) ทุก 5 มิลลิวินาที (τ) ในช่วงศักย์ 1 โวลต์ ซึ่งใช้เวลาประมาณ 0.50 วินาที ศักย์ที่ให้นี้มีลักษณะเป็นขั้นบันไดดังภาพที่ 3 (a) ขณะเดียวกันศักย์ในลักษณะของสแควร์ เวฟ (E_{sw}) ถูกให้กับวงจรในความถี่ประมาณ 200 เฮิร์ตซ์ (โดยทั่วไปอาจใช้ความถี่ได้ระหว่าง 100 - 1000 เฮิร์ตซ์) ด้วยขนาดศักย์ประมาณ 50 มิลลิโวลต์ ในเวลา 5 มิลลิวินาที (τ) เท่ากับ 1 ขั้นบันได ศักย์ในรูปสแควร์ เวฟนี้ซ้อนอยู่บนศักย์ขั้นบันได ทำให้ผลลัพธ์ของพัลส์เป็นสแควร์ เวฟที่ขึ้นขึ้นตามแต่ละขั้นของบันไดศักย์นั้น ดังในภาพที่ 3 (c) ขนาดของศักย์ที่ให้กับวงจรนี้เพียงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างที่ผิวหน้าปรอทได้ กระแสถูกวัด 2 ครั้งต่อ 1 สแควร์ เวฟ คือที่จุดสิ้นสุดของเวฟพัลส์ เป็น i_1 และที่จุดก่อนเกิดเวฟพัลส์ใหม่เป็น i_2 ผลต่างของกระแส ($\Delta i = i_1 - i_2$) ถูกบันทึกพร้อมกับศักย์เฉลี่ยที่ให้กับแต่ละพัลส์ที่วัดค่า ข้อมูลทั้งหมดได้จากสัญญาณของอายุของหยุดปรอทเท่านั้น ขีดจำกัดการวิเคราะห์ของสแควร์ เวฟอยู่ในช่วง $10^{-7} - 10^{-8}$ โมลาร์

สทริปปิงโวลแทมเมตรี (stripping voltammetry)

สทริปปิง โวลแทมเมตรี เป็นเทคนิควิเคราะห์ที่มีขีดความสามารถในการวิเคราะห์สารปริมาณน้อยในช่วงความเข้มข้น $10^{-6} - 10^{-9}$ โมลาร์ ทั้งนี้เพราะในการวิเคราะห์เป็นการเพิ่มขั้นตอนของการทำให้สารตัวอย่างมีความเข้มข้นมากขึ้น ก่อนวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพลารอกราฟี หรือพัลส์ โวลแทมเมตรี ซึ่งสัญญาณกระตุ้นมี 2 ลักษณะต่อกัน เริ่มแรกเป็นการให้ศักย์แก่วงจรในช่วงศักย์ที่ใกล้เคียงกับค่าศักย์มาตรฐานของการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง เพื่อให้ถึงจุดศักย์สลายตัว และเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสของสารตัวอย่าง ในขณะที่สารละลายตัวอย่างถูกกวนตลอดเวลา เกิดการเกาะติดของสารตัวอย่างบนขั้วไฟฟ้าทำงานเรียกขั้นตอนนี้ว่า ขั้นตอนการเกาะติดสารด้วยไฟฟ้า (electrodeposition step) ผลของการที่สารตัวอย่างแยกตัวจากสารละลายไปเกาะติดกับขั้วไฟฟ้าเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของสารตัวอย่าง 10 ถึง 1,000 เท่า จากปริมาตรเดิมในสารละลายตัวอย่าง ($5 - 20 \text{ cm}^3$) เหลือเพียง 10^{-3} ถึง 10^{-4} mL ที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน ต่อจากสัญญาณกระตุ้นช่วงแรกเป็นการปรับข่วงวงจรใหม่ เพื่อให้เกิดการละลาย หรือสทริปของสารจากขั้วไฟฟ้าทำงานนั้น อาจเรียกเป็น

ขั้นตอนของการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี เพื่อให้สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิควิธีวิเคราะห์โวลแทมเมตรีต่าง ๆ สัญญาณกระตุ้นช่วงหลังเป็นลิเนียร์-สแกน โดยศักย์ลดลงอย่างเป็นเส้นตรงกับเวลา สัญญาณกระตุ้นในช่วงนี้อาจเป็นลักษณะพัลส์ในการวิเคราะห์แบบพัลส์โวลแทมเมตรีก็ได้ ที่ใช้มักเป็นดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์ โวลแทมเมตรี ในการวิเคราะห์ถ้าสารตัวอย่างเป็นไอออนบวกซึ่งเกิดปฏิกิริยารีดักชันเกาะติดขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าทำงานทำหน้าที่เป็นแคโทดในช่วงแรก และเป็นแอโนดในขั้นตอนการเกิดสทริปปิง เรียกว่าวิธี แอโนดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี (anodic stripping voltammetry ; ASV) ในทางกลับกันถ้าสารตัวอย่างเป็นไอออนลบในสารละลายวิธีวิเคราะห์จะเป็น แคโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี (cathodic stripping voltammetry ; CSV)

นอกจากเทคนิค ASV ,CSV แล้วในขั้นสทริปปิงยังสามารถเกิดการดูดซับ (adsorption) ที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้าเพื่อเพิ่มความเข้มข้นเราเรียกว่าวิธี แอดซอร์พทีฟ สทริปปิง โวลแทมเมตรี (Adsorptive Stripping Voltammetry) (Brainina & Neyman, 1993) เป็นเทคนิคที่เกิดการดูดซับของโมเลกุลหรือไอออนบนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าเพื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารเชิงซ้อนของโลหะสามารถอธิบายกลไกการเกิดสารเชิงซ้อน ได้หลายกรณี ดังนี้

ถ้าให้ M^{n+} = โลหะไอออน (metal ion)

L^- = ลิแกนด์ (ligand)

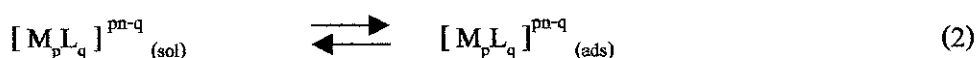
M_pL_q = สารเชิงซ้อน (complex)

p, q = stoichiometric coefficients

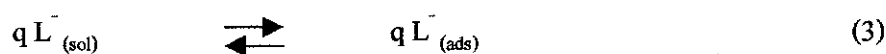
1. กรณีทั่วไป ดังสมการ (1)



ซึ่งปฏิกิริยา (1) นี้เกิดขึ้นในสารละลาย จากนั้นสารเชิงซ้อนจะเกิด การดูดซับบนขั้วไฟฟ้า ดังสมการ (2)



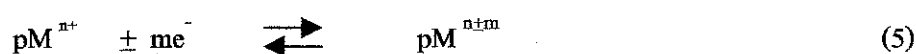
2. กรณีลิแกนด์เกิดการดูดซับที่ขั้วไฟฟ้าทำงานก่อน ดังสมการ (3)

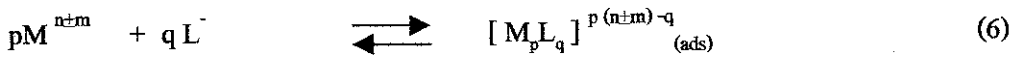


แล้วเกิดปฏิกิริยากับโลหะไอออน ดังสมการ (4)

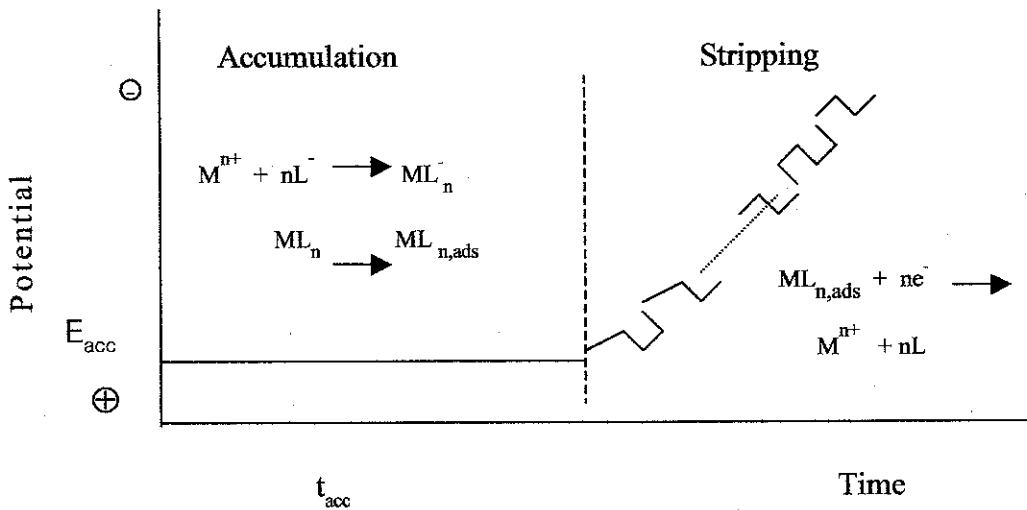


3. กรณีที่โลหะไอออนไม่สามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับลิแกนด์ได้ จึงเกิดการออกซิเดชันหรือรีดักชันของโลหะไอออนก่อน ดังสมการ (5), (6)





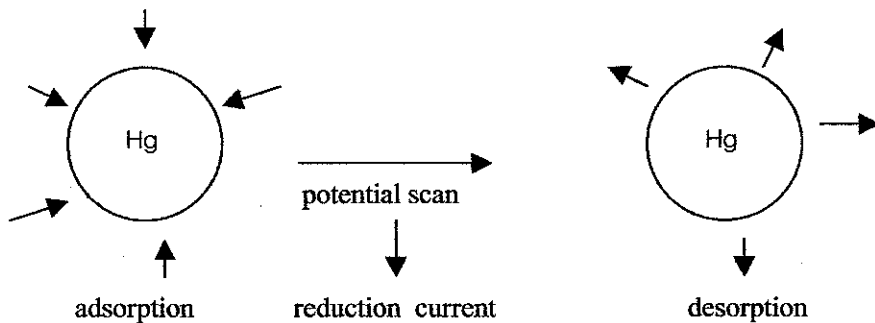
หลังจากเกิดการดูดซับที่พื้นผิวขั้วไฟฟ้า (adsorptive accumulation) ตามกลไกดังกล่าวแล้วจะเกิดการรีดักชันของ surface-active complex ของโลหะ โดยสแกนศักย์ไปทางลบ จึงเรียกวินี้ว่า “แอคซอร์พทีฟ แคโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี” (ACSV) ดังภาพที่ 4



ภาพที่ 4 แสดงขั้นตอนการเกิด adsorptive accumulation และ cathodic stripping ของสารเชิงซ้อนโลหะไอออน (Wang, 1994)

ซึ่งหลักการของวิธีแอคซอร์พทีฟ แคโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี มี 2 ขั้นตอนดังนี้

1. ขั้นตอนการดูดซับของสารเชิงซ้อนบนพื้นผิวขั้วไฟฟ้า (adsorption of complex on electrode surface)
2. ขั้นตอนการรีดักชันของธาตุหรือลิแกนด์ในสารเชิงซ้อนที่ถูกดูดซับ (reduction of element or ligand in the adsorbed complex) และในการเกิดสารเชิงซ้อนที่ถูกดูดซับ (adsorptive complex) จะต้องมียุณหภูมิให้อิเล็กตรอน (reducible group) ดังภาพที่ 5



ภาพที่ 5 แสดงขั้นตอนของวิธีแอคซอร์พทีฟ แคโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี (Van den berg, 2001)

วิธีแอดซอร์พทีฟ แคโทดิก สทรีปปีง โวลแทมเมตรีนี้ได้ประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์สารอินทรีย์ โดยเฉพาะสารประกอบเกี่ยวกับเภสัชภัณฑ์ และยา ซึ่งปัจจุบันยังได้นำไปใช้ในการวิเคราะห์หาสารอินทรีย์ที่อยู่ในรูปของไอออนบวกที่มีความเข้มข้นต่ำๆ โดยทั่วไปไอออนบวกจะเกิดสารเชิงซ้อนกับ surface – active complexing agent เช่น Dimethylglyoxime, catechol และ Bipyridine ซึ่งธาตุที่วิเคราะห์ได้แก่ alkaline-earth rare-earth อะลูมิเนียม โคบอลต์ นิกเกิล และโครเมียม เป็นต้น และมีขีดจำกัดการวิเคราะห์ เท่ากับ 10^{-10} ถึง 10^{-11} โมลต่อลิตร (Van den berg, 1991) ดังตาราง 1 และสามารถสรุปข้อดีของวิธีแอดซอร์พทีฟ แคโทดิก สทรีปปีง โวลแทมเมตรีได้ดังนี้

1. สภาพไว (sensitivity) ของวิธีนี้ สำหรับธาตุหลาย ๆ ตัวมีค่าสูงมาก มีขีดจำกัดการวิเคราะห์อยู่ในระดับพิโคโมลาร์ถึงนาโนโมลาร์
2. ความเฉพาะเจาะจง (selectivity) ดี กล่าวคือจะเกิดสารเชิงซ้อนของโลหะที่เฉพาะเจาะจงกับลิแกนด์
3. สามารถวัดในสารละลายเกลือ โดยที่ไม่ต้องผ่านการเจือจาง หรือสกัดสารออกก่อน ได้ เช่น ตัวอย่างน้ำทะเล ซึ่งเป็นข้อดีของโวลแทมเมตรีที่เหนือกว่าวิธีอื่นอีกอย่างหนึ่ง เช่น วิธี inductively coupled plasma mass spectrometry นั้นสามารถวัดได้ รวดเร็ว และหลาย ๆ ธาตุพร้อม ๆ กันในสารละลายน้ำ แต่ไม่สามารถวัดในสารละลายเกลือได้
4. เครื่องมือที่ใช้ง่าย ๆ และราคาถูกกว่า ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการวิเคราะห์คือขั้วไฟฟ้าแบบหยดปรอทแบบแขวน (hanging mercury drop electrode; HMDE) ซึ่งข้อดีของขั้วไฟฟ้าชนิดนี้คือ ผิวของปรอทถูกทำให้ใหม่ตลอดเวลา และมีผิวหน้าที่เรียบสะอาดทำให้ปราศจากการรบกวนจากการเกาะของโลหะที่ผิวของขั้ว ทำให้เคอร์ฟของกระแส - ศักย์ไฟฟ้า มีลักษณะที่เหมือนกัน ทุก ๆ ครั้งที่มีการทดลองซ้ำใหม่ คือการทดลองมี reproducibility ที่ดี

ตารางที่ 1 สภาวะการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุปริมาณน้อย ในตัวอย่างน้ำโดยวิธี ACSV
(Van den berg, 1991)

Metal	Reagent ^a	pH	Buffer(pH)	LD(60s) nM	Scan wave ^b
As	Copper	-	1 M HCl	3	DP
Cd	Quinolin-8-ol	7.5-8.5	HEPES(7.8)	0.1	DP
Co	DMG	7.5-10.0	NH ₄ ⁺ (9.2)	0.1	DP
Co	DMG	7.5-9.0	TEA- NH ₄ ⁺ (8.7)	0.1	SW
Co	DMG	7.4-8.9	TEA- NH ₄ ⁺ (8.7)	0.1	DP
Co	Nioxime	7.6	HEPES	0.1	DP
Cu	Quinolin-8-ol	6.0-9.0	Borate(8.5)	0.2	DP
Cu	Catechol	6.0-9.0	Borate(8.5)	0.3	DP
Cu	Tropolone	6.0-9.0	Borate(8.5)	0.4	DP
Fe	Catechol	6.8-8.0	PIPES(6.8)	2	DP
Fe	1-Nitroso-2-naphthol	6.8	PIPES	2	LS
Ge	Catechol	Acidic	0.1 M H ₂ SO ₄	10	DP
I	Copper	2.0-5.0	Acetate	3	DP
I	Mercury(I)	8.0	Natural pH	0.6	SW
Mo	Quinolin-8-ol	2.5-3.0	-	1	DP
Mo	Tropolone	2.0	-	0.1	DP
Ni	DMG	7.0-10.0	NH ₄ ⁺ (9.2)	0.1	DP
Ni	Bipyridine	9.0	NH ₄ ⁺	200	DP

^a APDC = ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (tetramethylenedithiocarbamate) ; BES = N,N-bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulphonic acid ;DMG = dimethylglyoxime ; HEPES = N-hydroxyethylpiperazine-N'-2-ethanesulphonic acid ; MES = 2-(N-morpholino)ethanesulphonic acid ; PIPES = piperazine-N,N'-bis-2-ethanesulphonic acid ; TBP = tributyl phosphate ; TEA = triethylamine ; 2-TTA = 2-thenoyltrifluoroacetone ;

^b Wave-form DP = differential-pulse ; SW = square wave ; LS = linear-sweep ;LD = limit of detection

ตารางที่ 1 (ต่อ)

Metal	Reagent ^a	PH	Buffer(pH)	LD(60s) nM	Scan wave ^b
Pb	Quinolin-8-ol	7.0-8.5	HEPES(7.8)	0.3	DP
Pd	DMG	5.15	Acetate	2	DP
Sb	Catechol	5.8-6.8	MES(6.0)	0.6	DP
Se	Copper	4.5	(NH ₄) ₂ SO ₄	3	DP
Se	Copper	1.6	-	0.1	DP
Sn	Tropolone	4.5	Acetate	2	DP
Sn	Tropolone	1.5-2.7	2.1	0.05	DP
Te	Thiocyanate	2.0	H ₂ SO ₄	5	DP
Te	Copper	4.5	(NH ₄) ₂ SO ₄	10	DP
Ti	Mandelic acid	2.8-4.2	-	0.3	DP
Tl	Cupferron	1.0-1.5	-	5	DP
U	Quinolin-8-ol	6.5-7.1	PIPES(6.8)	0.2	DP
U	Catechol	6.3-7.2	PIPES(6.8)	0.7	DP
U	2-TTA-TBP	3.6	-	1	LS
V	Catechol	6.6-7.2	PIPES(6.8)	0.6	LS
Zn	APDC	6.2-8.5	BES(7.3)	0.3	DP

^a APDC = ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (tetramethylenedithiocarbamate) ; BES = N,N-bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulphonic acid ;DMG = dimethylglyoxime ; HEPES = N-hydroxyethylpiperazine-N'-2-ethanesulphonic acid ; MES = 2-(N-morpholino)ethanesulphonic acid ; PIPES = piperazine-N,N'-bis-2-ethanesulphonic acid ; TBP = tributyl phosphate ; TEA = triethylamine ; 2-TTA = 2-thenoyltrifluoroacetone

^b Wave-form DP = differential-pulse ; SW = square wave ; LS = linear-sweep ;LD = limit of detection

ในปัจจุบันได้พัฒนาวิธีแอดซอร์พทีฟ แคลโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นกว่าเดิม โดยจะใช้ตัวกระตุ้นเพื่อเพิ่มสัญญาณกระแสคัลกซ์ ซึ่งจะทำให้ขีดจำกัดการวิเคราะห์ต่ำลงในระดับซับพิโคโมลาร์ ถึง พิโคโมลาร์ซึ่งเรียกว่าเทคนิคอะโนดิกสแอดซอร์พทีฟ แคลโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี ดังตาราง 2 และ 3

ตารางที่ 2 สภาวะการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุปริมาณน้อย ในตัวอย่างน้ำโดยวิธี ACSV โดยใช้
กะตะลิสต์ (Van den berg, 1991)

Element	Ligand ^a	Reactant	PH	Buffer	LD (nM) ^b
Cr	DTPA	NO ₃ ⁻	6.2	Acetate	0.5
Mo	Tropolone	Chlorate	1	H ₂ SO ₄	0.1
Ti	Mandelic acid	Chlorate	3	-	0.007
Pt	Formazone	H	-	0.5 M HSO ₄ ⁻	0.0004

^a DTPA = diethylenetriaminepentaacetic acid ; ^b LD = Detection limit ; Deposition time = 60 s

ตารางที่ 3 วิธี ACSV ที่ใช้กะตะลิสต์ (catalytic methods) (Van den berg, 2001)

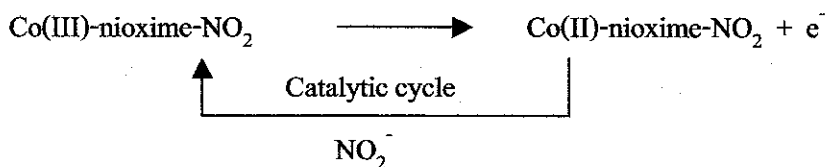
Species detected	Reagents	Adsorbed species	LD / Deposition time
Ammonium	Formaldehyde 13 %	Methylenimine	4 nM / 60 s
Chromium (VI)	DTPA / NO ₃ ⁻	Cr(III)-DTPA	0.1 nM / 120 s
Cobalt	Nioxime / nitrite	Co(III)-nioxime	3 pM / 30 s
Iron	Oxine / bromate	Fe(III)-oxine	0.08 nM / 30 s
Molybdenum	Mandelic acid / chlorate	Mo(VI)- mandelate	1.4 pM / 60 s
Platinum	Formaldehyde / hydrazine H ₂ SO ₄	Formazone	0.4 pM / 60 s
Selenium	Rhodium / HCl	Cl-Rh-she	2.4 pM / 50 s
Titanium	Mandelic acid / chlorate	Ti(III)-mandelate	7 pM / 60 s

จากตาราง 3 การวิเคราะห์โคบอลต์ ในน้ำทะเลโดยวิธีกะตะลิสต์แคโทดิก สหรีปป์ง
โวลแทมเมตรี มีกลไกดังนี้ (Van den berg, 2001)

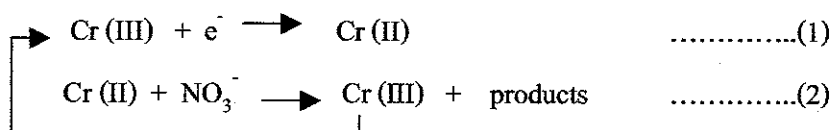
ขั้นเกาะติดที่ขั้วไฟฟ้า : สารประกอบเชิงซ้อนเกิดการดูดซับ (Pre-concentration step: complex
adsorption)



ขั้นการสแกนศักย์ไปทางลบ (CSV scan of adsorbed complex)



ในการวิเคราะห์โครเมียมในโดยน้ำทะเล โดยวิธีตะตะไลติกส์ แคโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี เนื่องจาก Cr (VI) ไม่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับDTPA ดังนั้นในขั้นการเกาะติดที่ขั้วไฟฟ้า HMDE นั้น Cr (VI) จะถูกรีดิวซ์เป็น Cr(III) ซึ่ง Cr (III) จึงเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ DTPA เป็น Cr(III) – DTPA แล้วเกิดการดูดซับที่บริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า แต่ในขั้นนี้ Cr (III) บางส่วนถูกรีดิวซ์เป็น Cr(II) จึงเติมต้องไนเตรตไอออนเพื่อออกซิไดส์ โครเมียม (II) เป็นโครเมียม(III) ดังกลไก (Metrohm , 2000)



เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การศึกษาที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์โลหะเช่นโครเมียม โคบอลต์ นิกเกิล เป็นต้น ได้มีผู้ทำการศึกษาด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี ดังนี้

เบาสส์มาร์ท, แวน เดน เบิร์ก และกัคดาฟ (Boussemart, Van den berg & Ghaddaf, 1992) ได้วิเคราะห์หาโครเมียมในน้ำทะเลโดยใช้วิธีตะตะไลติกส์ แคโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี ซึ่งเกิดกระบวนการดูดซับของสารเชิงซ้อนโครเมียม (III) กับไดเอททิลลิโนไตรเอมีนเพนตะอะซิติกแอซิด (diethylenetriamine pentaacetic acid ; DTPA) เกาะบนขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแบบแวนมีสถานะของเครื่องมือที่เหมาะสมดังนี้ ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแบบแวนเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และกลาสคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย ทำการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำทะเล โดยสารละลายในโวลแทมเมตริก เซลล์ มีความเข้มข้นที่เหมาะสมดังนี้ โซเดียมไนเตรต (NaNO₃) เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร อะซิเตด บัฟเฟอร์ เข้มข้น 0.02 โมลต่อลิตร (pH 5.2) DTPA เข้มข้น 2.5 x10⁻³ โมลต่อลิตร ทำการ deposit ที่ศักย์ไฟฟ้า - 1.0 โวลต์ vs. Ag/AgCl และสแกนศักย์ -1.0 ถึง -1.4 โวลต์ฟีกของโครเมียมขึ้นที่ -1.22 โวลต์ เปรียบเทียบการวิเคราะห์โครเมียม (VI) ในน้ำกลั่นกับน้ำทะเลพบว่าสภาพความไวในการวิเคราะห์ในน้ำทะเลน้อยกว่าน้ำกลั่นเพราะน้ำทะเลเกิดการแข่งขันของแมกนีเซียมไอออน และแคลเซียมไอออนกับ DTPA ขีดจำกัดการ

วิเคราะห์โครเมียม (VI) ในน้ำทะเลเท่ากับ 0.1 นาโนโมลาร์ (0.0052 ไมโครกรัมต่อลิตร) (เวลาในการ deposit เท่ากับ 2 นาที)

แวง และ ลู (Wang & Lu, 1992) ได้วิเคราะห์โครเมียมปริมาณน้อยๆ ด้วยวิธีแอดซอร์พทีฟตะตะไลติกส์ แคโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี สภาพที่เหมาะสมของการทดลองคือ สารละลาย piperazine-N,N'-bis(ethanesulfonic acid)(PIPES) เข้มข้น 1×10^{-3} โมลต่อลิตร (pH 7.0) และ cupferron เข้มข้น 1×10^{-4} โมลต่อลิตร ทำการ deposit ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.82 โวลต์ vs. Ag/AgCl และสแกนศักย์ -0.82 ถึง -1.5 โวลต์ จัดจำกัดการวิเคราะห์เท่ากับ 1.0 นาโนกรัมต่อลิตร (เวลาในการ deposit เท่ากับ 60 วินาที) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (relative standard deviation ; RSD) ของโครเมียมเข้มข้น 100 นาโนกรัมต่อลิตร เท่ากับ 2.4 % ($n = 20$ เวลาในการ deposit เท่ากับ 20 วินาที)

ฮาร์บิน และ แวน เดน เบิร์ก (Harbin & Van den berg, 1993) วิเคราะห์หาแอมโมเนียในน้ำทะเลโดยเทคนิคตะตะไลติกส์ แคโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี โดยแอมโมเนียทำปฏิกิริยากับ formaldehyde 13 % w/v ที่ pH 3.8 เป็น methylimine เกิดการดูดซับบนขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแบบแวน แลวสแกนดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์ ที่ศักย์เป็นลบมากขึ้น สภาพที่เหมาะสมคือ ทำการ deposit ที่ศักย์ -0.85 โวลต์ vs. Ag/AgCl นาน 60 วินาที สแกนศักย์จาก -0.6 ถึง -1.0 โวลต์ พิกซ์ขึ้นที่ -0.91 โวลต์ มีช่วงการเป็นเส้นตรงของแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 10 ถึง 3000 นาโนโมลาร์ และจัดจำกัดการวิเคราะห์เท่ากับ 4 นาโนโมลาร์

เพเนลี, เวการ์โรเพาโล และคาลเซอร์ (Panelli, Voulgaropouloa & Kalcher, 1993) ศึกษาการวิเคราะห์หาปริมาณโครเมียมทั้งหมด ในแหล่งน้ำธรรมชาติ โดยเพิ่มความเข้มข้นของสารเชิงซ้อน Cr (III) - TTHA เกิดการดูดซับที่ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแบบแวน โดยมีไนเตรตไอออนเป็นตัวตะตะไลต์ ที่ศักย์ไฟฟ้า -1.0 โวลต์ พิกซ์ขึ้นที่ -1.29 โวลต์ จัดจำกัดการวิเคราะห์เท่ากับ 15 นาโนกรัมต่อลิตร ค่า RSD เท่ากับ 3.5 % และสามารถวิเคราะห์ปริมาณโครเมียมทั้งหมดได้ ในช่วง 155–2000 นาโนกรัมต่อลิตร นำไปประยุกต์วิเคราะห์โครเมียมใน น้ำทะเล ทะเลสาบ และน้ำฝน

แอคเตอร์เบิร์ก และแวน เดน เบิร์ก (Achterberg & Van den berg, 1994) ใช้ระบบอัตโนมัติในการวิเคราะห์โลหะปริมาณน้อยในตัวอย่างน้ำทะเลบน Shipboard ซึ่งระบบจะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแบบแวน (663 VA stand, Metrom) ,ปั๊มเรต,ปั๊มเพอร์ิสตาติค (peristaltic pump), โวลแทมเมตริก อะนาไลเซอร์ (Autolab, Eco Chemie) ควบคุมโดยเครื่องคอมพิวเตอร์ ระบบนี้ใช้ในการหาปริมาณทองแดงโดยวิธีการไทเทรตสารประกอบเชิงซ้อน และสามารถหาปริมาณของโครเมียมที่ระดับความลึกต่างๆ ในทะเลเมอร์ดิดีเตอร์เรเนียน โดยเติม Lichrosorb Si 60 silica 100 กรัมต่อลิตร 100 ไมโครลิตรลงในตัวอย่างน้ำทะเล 25 มิลลิลิตร เพื่อให้โครเมียม(III) เกิดการดูดซับ

บน Lichrosorb Si 60 silica อย่างน้อย 20 นาทีก่อนแล้วกรองออก และน้ำทะเลส่วนที่เหลือจากการกรองนำไปวิเคราะห์โครเมียม (VI) โดยเติมสารละลายผสมที่ประกอบด้วยสารละลายไดเอทิลลิโนไทรเอมีนเพนตะอะซิติก แอซิดเข้มข้น 0.25 โมลต่อลิตร สารละลายโซเดียมไนเตรดเข้มข้น 5 โมลต่อลิตร และสารละลายโซเดียมอะซิเตต บัฟเฟอร์ลงไป 0.625 มิลลิลิตร ลงในตัวอย่างน้ำทะเลปรับ pH 5.3 ทำการ deposit ที่ศักย์ไฟฟ้า -1.0 โวลต์ vs. Ag/AgCl นาน 30 วินาที สแกนไปทางลบมากขึ้นด้วยสแควร์ เวฟความถี่ 100 เฮิรตซ์ modulation amplitude เท่ากับ 25 มิลลิโวลต์ และ step height เท่ากับ 2.4 มิลลิโวลต์ พิกโครเมียมจะขึ้นที่ -1.2 โวลต์ ส่วนที่กรองได้คือโครเมียม (III) ที่เกิดการดูดซับบน Lichrosorb Si 60 silica แยกโครเมียม (III) ออกโดยแช่ในสารละลายไฮโดรคลอริกเข้มข้น 5 โมลต่อลิตร ทิ้งไว้ข้ามคืน ชะด้วยน้ำกลั่น และฉายแสงด้วยรังสียูวี เพื่อออกซิไดส์โครเมียม (III) เป็นโครเมียม (VI) ในระหว่างนี้ต้องเซนติฟิวจ์ด้วย แล้วนำไปวิเคราะห์เหมือนโครเมียม (VI)

เบาสส์มาร์ท และแวน เดน เบิร์ก (Boussemart & Van den berg, 1994) ได้ทำการวิเคราะห์โครเมียม (III) ในตัวอย่างน้ำทะเล โดยเพิ่มความเข้มข้นโครเมียม (III) อนุภาค LiChosorb 60 silica ก่อน แล้วเปลี่ยนโครเมียม (III) เป็นโครเมียม (VI) โดยการย่อยสลายด้วยรังสียูวี และหาปริมาณโครเมียม (VI) ด้วยวิธีแคโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี ชีตจำกัดการวิเคราะห์เท่ากับ 1 พิโคโมลาร์ นำไปประยุกต์หาโครเมียม (III) ในตัวอย่างน้ำทะเลจาก มหาสมุทรแอตแลนติกตะวันออกเฉียงเหนือ

คอบนี และกรีนเวย์ (Dobney & Greenway, 1994) ได้วิเคราะห์โครเมียมระบบ on line โดยวิธีแอดซอร์พทีฟ แคโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี สารเชิงซ้อนของโครเมียมกับ DTPA เกิดการดูดซับที่ขั้วไฟฟ้าแบบปรอทฟิล์ม (MFE) ซึ่งระบบ on line จะมีสารละลายไหลเข้าสู่เซลล์ ดังนี้ stream A ประกอบด้วยสารละลายอะซิเตต บัฟเฟอร์ pH 6.1 เข้มข้น 0.50 โมลต่อลิตรและ stream B ประกอบด้วย สารละลาย DTPA เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร และโซเดียมไนเตรด เข้มข้น 0.30 โมลต่อลิตร (เตรียมในสารละลายอะซิเตต แล้วปรับ pH 6.1) มีสถานะของเครื่องมือที่เหมาะสมนี้ทำการ deposit ที่ศักย์ไฟฟ้า -1.07 โวลต์ vs. Ag/AgCl และสแกนศักย์ -1.07 ถึง -1.40 โวลต์ พิกของโครเมียมจะขึ้นที่ -1.27 โวลต์ ชีตจำกัดการวิเคราะห์ของโครเมียม (VI) เท่ากับ 0.2 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร (เวลาในการdeposit เท่ากับ 60 วินาที) และค่า RSD ของโครเมียม 2 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร เท่ากับ 2-3 % เวลาในการวิเคราะห์ 3 นาทีต่อตัวอย่าง

เอสเตบาน, อาร์โน, รุยซานเซซ, ลาร์รีชี และริอูส (Esteban, Arino, Ruisanchez, Larrechi & Rius, 1994) ได้สรุปการวิเคราะห์ทองแดง สังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว อินเดียม นิกเกิล โคบอลต์ เทลเลียมปรอท วานาเดียม และซีลีเนียมโดยเทคนิคโวลแทมเมตรี รวมทั้งวิธี speciation ของ

สารหนูและโครเมียมซึ่งวิธีวิเคราะห์โครเมียมเสนอไว้ 3 วิธี คือ วิธีแรกการวิเคราะห์หาปริมาณโครเมียมทั้งหมด โดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียล พลัส แอคซอร์พทีฟสทริปปิง โวลแทมเมตรี โดยใช้ การฉายแสงด้วยรังสียูวี เพื่อออกซิไดส์โครเมียม (III) เป็นโครเมียม (VI) นาน 3-4 ชั่วโมง สภาวะที่เหมาะสมในเซลล์คือสารละลายโพแทสเซียมไนเตรดเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร สารละลายอะซิเตด บัฟเฟอร์เข้มข้น 0.02 โมลต่อลิตร (pH เท่ากับ 5.2) และสารละลายไดเอทิลีนไดรเอมีนเพนตะอะซิดิก แอซิดเข้มข้น 2.5 มิลลิโมลาร์ทำการ deposit ที่ศักย์ไฟฟ้า -1.0 โวลต์ vs. Ag/AgCl และสแกนศักย์ -1.0 ถึง -1.4 โวลต์ พิกของโครเมียมจะขึ้นที่ -1.22 โวลต์ วิธีที่ 2 การวิเคราะห์หาปริมาณโครเมียม(VI)โดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียล พลัส แอคซอร์พทีฟ สทริปปิง โวลแทมเมตรี โดยวิเคราะห์โครเมียม(VI) หลังเติมสารละลายที่เหมือนวิธีแรกใช้แอมโมเนียปรับ pH เท่ากับ 6.8 ทิ้งไว้นาน 15 นาที แล้วปรับ pH เป็น 5.2 และทำการ deposit ที่ศักย์ไฟฟ้า -1.0 โวลต์ vs. Ag/AgCl และสแกน ศักย์ -1.0 ถึง -1.4 โวลต์ พิกของโครเมียมจะขึ้นที่ -1.22 โวลต์ วิธีที่ 3 การวิเคราะห์หาปริมาณ โครเมียม (VI) โดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียล พลัส โพลารोगราฟี บนขั้วไฟฟ้าหยดปรอท(DME) หรือ แบบขั้วไฟฟ้าปรอทอยู่นิ่ง (static mercury dropping electrode ; SMDE) สภาวะที่เหมาะสมคือ สารละลายอะซิเตด บัฟเฟอร์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ และสารละลายเอทิลีนไดรเอมีนเข้มข้น 5.0 มิลลิโมลาร์และทำการ deposit ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.1 โวลต์ vs. Ag/AgCl และสแกน ศักย์ 0.1 ถึง -0.3 โวลต์ พิกของโครเมียมจะขึ้นที่ -0.05 โวลต์

โอลเซน, แวง, เซเทียดี และลู (Olsen, Wang, Setiadji & Lu, 1994) วิเคราะห์หาปริมาณโครเมียม แคลเมียม สังกะสี ทองแดง และ ตะกั่วในดินตะกอนด้วยวิธีสทริปปิง โวลแทมเมตรี หลังจากการย่อยสลายดินตะกอนด้วยไมโครเวฟ แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีดังนี้ วิธีแอคซอร์พทีฟ สทริปปิง โวลแทมเมตรี ใช้วิเคราะห์หาปริมาณโครเมียมทั้งหมด และ speciation โครเมียม โดยวิธีแอนโดก สทริปปิง โวลแทมเมตรี (ASV) และโพเทนชิโอเมตริก สทริปปิง ใช้วิเคราะห์หาปริมาณแคลเมียม สังกะสี ทองแดง และตะกั่ว ซึ่ง นำความเข้มข้นที่วัดได้มาเปรียบเทียบกับวิธี U.S.

Environmental Protection Agency (EPA)

แวน เดน เบิร์ก, เปาสส์มาร์ท, โยโคอิ, พราร์โตโน และแคมโพส (Van den berg, Boussemart, Yokoi, Prartono & Campos, 1994) ใช้วิธีด้วยวิธีแอคซอร์พทีฟ แลโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี ในการวิเคราะห์ปริมาณอะลูมิเนียม ทิตเนียม และโครเมียม โดยวิเคราะห์ปริมาณอะลูมิเนียม และทิตเนียมที่ละลายทั้งหมดหลังจากการฉายแสงด้วยรังสียูวี พบว่าปริมาณของอะลูมิเนียม และทิตเนียมที่ละลายทั้งหมดจะเพิ่มขึ้น เมื่อเก็บตัวอย่างที่ระดับความลึกเพิ่มขึ้นความเข้มข้นมีค่าประมาณ 60 ถึง 150 นาโนโมลาร์ ส่วนการวิเคราะห์ปริมาณของโครเมียมจะวิเคราะห์โดยวัดความเข้มข้นก่อนและหลังการเติมสารละลายทีเลด พบว่าโครเมียม (VI) ที่ทุกระดับความลึก

มีความเข้มข้นไม่แตกต่างกัน แต่ความเข้มข้นของโครเมียม (III) ที่เกิดขึ้นบริเวณน้ำผิวน้ำกับที่ระดับความลึกประมาณ 200 เมตรจะมีความแตกต่างกัน

เวกา และแวน เดน เบิร์ก (Vega & Van den berg, 1994) ได้วิเคราะห์หาปริมาณวานาเดียมในน้ำทะเลโดยวิธีเคตะไลติกส์ แอซอร์พทิฟ แคโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี ซึ่งเกิดการดูดซับสะสม ของสปีชีส์สารเชิงซ้อนกับ catechol บนขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแบบแขวน เกิดเคตะไลติกส์ กระแสรีดักชันของสารเชิงซ้อนที่ถูกดูดซับโดยการเติมสารละลายโบรเมต ซึ่งวิธีนี้เป็นวิธีที่เพิ่มสภาพไวในการวิเคราะห์วานาเดียมในน้ำธรรมชาติรวมทั้งน้ำทะเล มีสถานะที่เหมาะสมคือ 20 มิลลิโมลาร์ bromate และ 0.1 มิลลิโมลาร์ catechol pH 6.6 ทำการ deposit ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.1 โวลต์ นาน 15 วินาที สแกนสแควร์ เวฟที่มีความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ จัดจำกัดการวิเคราะห์เท่ากับ 0.07 และ 0.6 นาโนโมลาร์ เวลาในการ deposit เท่ากับ 120 และ 15 วินาทีตามลำดับ

ออร์เนลลา, มอริซิโอ, จิโอวานนิ, คอรัราโด และ อิดอร์โด (Ornella, Maurizio, Giovanni, Corrado & Edoardo, 1995) วิเคราะห์หาโลหะไอออนดังนี้แคดเมียม ทองแดง เหล็ก นิกเกิล สังกะสี และแมงกานีสในตัวอย่างน้ำทะเล โดยเปรียบเทียบวิธี ด้วยวิธีแอซอร์พทิฟ แคโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี กับ แกรฟไฟต์ อะตอมมิกแอซอร์พชัน สเปกโตรโฟโตเมตรี (GFAAS) ซึ่ง วิธี ACSV จะมีสถานะที่วิเคราะห์โลหะแต่ละตัว ดังนี้ แคดเมียม ใช้สารละลาย บัฟเฟอร์ 150 ไมโครลิตรของ 1 โมลต่อลิตร 4-(2-hydroxyethyl)piperazine-1-ethanesulphonic acid HEPES)-NH₃ (pH7.7) ลิแกนด์ : 30 ไมโครลิตร 0.1 โมลต่อลิตร 8-hydroxyquinoline ทำการ deposit ที่ศักย์ไฟฟ้า -1.1 โวลต์ vs. Ag/AgCl สแกนศักย์ที่ -0.3 ถึง -0.9 โวลต์ ทองแดงใช้สารละลายบัฟเฟอร์ 150 ไมโครลิตรของ 1 โมลต่อลิตร (HEPES)-NH₃ (pH7.7)ลิแกนด์ :30 ไมโครลิตร 0.1 โมลต่อลิตร 8-hydroxyquinoline ทำการ deposit ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.3 โวลต์ vs. Ag/AgCl สแกนศักย์ที่ -0.3 ถึง -0.9 โวลต์ เหล็กใช้สารละลายบัฟเฟอร์ 150 ไมโครลิตรของ 1 โมลต่อลิตร (HEPES)-NH₃ (pH6.8) ลิแกนด์ :30ไมโครลิตร 0.1 โมลต่อลิตร 1- nitroso -2- naphthol; reducing agent 45 ไมโครลิตร 0.1 โมลต่อลิตร hydroxyammonium chloride ทำการ deposit ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.2 โวลต์ vs. Ag/AgCl สแกนศักย์ที่ -0.2 ถึง -0.8 โวลต์ นิกเกิลใช้สารละลายบัฟเฟอร์ 150 ไมโครลิตรของ 1 โมลต่อลิตร broic acid - NH₃ (pH8.3) : ลิแกนด์ 60 ไมโครลิตร 0.1 โมลต่อลิตร dimethyl glyoxime ทำการ deposit ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.7 โวลต์ vs. Ag/AgCl สแกน ศักย์ที่ -0.7 ถึง -1.4 โวลต์ สังกะสี ใช้สารละลายบัฟเฟอร์ 800 ไมโครลิตรของ 1 โมลต่อลิตร piperazine - 1,4 - bis (2-ethanesulfonic acid (PIPES)-NH₃ หรือ 150 ไมโครลิตร 1 โมลต่อลิตร (HEPES)-NH₃ (pH6.8) ลิแกนด์ : 150 ไมโครลิตรของ 0.1 โมลต่อลิตร ammonium pyrrolidine dithiocarbamate ทำการ deposit ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.9 โวลต์

vs. Ag/AgCl สแกน ศักย์ที่ -0.9 ถึง -1.3 โวลต์ และสรุปว่าทั้งสองวิธีไม่แตกต่างกัน สามารถวิเคราะห์โลหะหนักดังกล่าวระดับนาโนกรัมต่อลิตร

เกา และซิโรว์ (Gao & Siow, 1996) ได้พัฒนาวิเคราะห์หาปริมาณโคบอลต์ โดยเทคนิคคะตะไลติกส์ แอคซอร์พทีฟ สทริปปิง โวลแทมเมตรี ซึ่งเกิดการดูดซับของสารประกอบเชิงซ้อน Cobalt-2,2'-bipyridine บนขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแบบแวน ตามด้วยขั้นสทริปปิง โวลแทมเมตริก วัดกระแสรีดักชัน คะตะไลติกส์ของ nitrite ที่ศักย์ -1.25 โวลต์ สภาวะที่เหมาะสมต่อการวิเคราะห์คือ 0.1 โมลาร์ แอมโมเนียม บัฟเฟอร์ (pH 8.55 - 9.25), 2.0 - 5.0 ไมโครโมลาร์ 2,2'-bipyridine, 0.20 โมลาร์ sodium nitrite และสแกนที่ศักย์ -0.75 ถึง -0.90 โวลต์ นาน 30 วินาที ชีดจำกัดการวิเคราะห์ เท่ากับ 9.5 พิโคโมลาร์ (0.56 นาโนกรัมต่อลิตร) และมีช่วงการเป็นเส้นตรงที่ความเข้มข้น ถึง 2.0 นาโนโมลาร์ ค่า RSD ของ 0.1 นาโนโมลาร์ เท่ากับ 4.9 %

เกา ,ซิโรว์ และยือ (Gao, Siow & Yeo, 1996) วิเคราะห์หาปริมาณโคบอลต์ (II) โดยเทคนิคคะตะไลติกส์ แอคซอร์พทีฟ คิเฟอเรนเชียล พัลส์ โวลแทมเมตรี ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนของโคบอลต์ $[\text{CoSCNNO}]^+$ เกิดการดูดซับบนขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแบบแวนตามด้วยการวัดกระแสคะตะไลติกส์ ของสารประกอบเชิงซ้อน มีสภาวะที่เหมาะสมดังนี้ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วยประกอบด้วย 0.02 โมลาร์ H_2SO_4 0.1 โมลาร์ KSCN และ 0.5 มิลลิโมลาร์ NaNO_2 เกิดการดูดซับที่ศักย์ไฟฟ้า -0.2 โวลต์ vs Ag/AgCl นาน 20 วินาที สแกนคิเฟอเรนเชียล พัลส์จาก -0.2 ถึง -0.7 โวลต์ พิกโคบอลต์ (II) ขึ้นที่ -0.55 โวลต์ มีช่วงการเป็นเส้นตรง 0.3 - 100 นาโนโมลาร์ ชีดจำกัดในการวิเคราะห์เท่ากับ 70 พิโคโมลาร์ (4.1 นาโนกรัมต่อลิตร) และค่า RSD ของโคบอลต์เข้มข้น 50 นาโนโมลาร์เท่ากับ 1.6 % (n = 25)

โคลอมโบ และแวน เดน เบิร์ก (Colombo & Van den berg, 1997) วิเคราะห์ปริมาณทองแดง ตะกั่ว แคดเมียม นิกเกิล โคบอลต์ และสังกะสีพร้อมกันในตัวอย่งน้ำทะเลโดยเทคนิคแคโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี ด้วยลิแกนด์ผสมระหว่าง dimethylglyoxime (DMG) ,8-hydroxyquinoline (oxime), Nioxime และ Salicylaldoxime(SA) ซึ่งศึกษาสภาวะและลิแกนด์ผสม 4 วิธีด้วยกัน ความเข้มข้น ของโลหะแต่ละตัวที่ศึกษาคือ 0.3 นาโนโมลาร์ทองแดง 0.2 นาโนโมลาร์ตะกั่ว 0.1 นาโนโมลาร์ แคดเมียม 0.4 นาโนโมลาร์นิกเกิล 0.6 นาโนโมลาร์สังกะสี และ 0.02 นาโนโมลาร์โคบอลต์ มีไนไตรต์เป็นสารที่เพิ่มสภาพไวในการวิเคราะห์โคบอลต์และพบว่าโลหะแต่ละตัวไม่เป็นตัวรบกวนซึ่งกันและกันในความเข้มข้นที่พบปกติในน้ำทะเล ชีดจำกัดการวิเคราะห์ของลิแกนด์ผสมกับไม่ผสมไม่แตกต่างกัน

โคลอมโบ ,แวน เดน เบิร์ก และแดเนียล (Colombo, Van den berg & Daniel, 1997) ได้พัฒนาวิธีวิเคราะห์หาโลหะในน้ำธรรมชาติ ด้วยระบบ flow cell โดยเทคนิคโวลแทมเมตรี ซึ่ง

flow cell จะเจาะรูขนาด 0.7 มิลลิเมตร มีหยดปรอทอยู่ตรงกลาง มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.46 มิลลิเมตร และพื้นที่ผิว 0.67 ตารางมิลลิเมตร สามารถวิเคราะห์ได้ 60 ครั้งต่อชั่วโมง ซึ่ง flow cell ต่อร่วมกับ on line UV digestion เพื่อช่วยทำลายสารอินทรีย์ มีเพอร์ตาลดิกไม่ช่วยพาตัวอย่าง และรีเอเจนต์ ซึ่งทดสอบ ระบบโดยนำไปวิเคราะห์โคบอลต์ในน้ำทะเล ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมคือ 0.45 โมลาร์ NaNO_2 , 0.025 โมลาร์ $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$, 4.5 โมโครโมลาร์ nioxime pH ที่เหมาะสมคือ 9.0

พาลเรชา และเมทเทอร์ (Palrecha & Mathur, 1997) ได้วิเคราะห์โครเมียมด้วยวิธีแอคซอร์พทิฟ คะตะไลติกส์ แคโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี ในสารละลาย Gallium มีไนเตรดไฮดรอกไซด์เป็นคะตะไลติกส์ และรีดักชันสารเชิงซ้อนของโครเมียม (III) กับ Triethylene tetramine- $\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}', \text{N}'', \text{N}''''$ -hexaacetic acid (TTHA) ซึ่งสภาพไวของวิธีนี้พัฒนาจากการเพิ่มความเข้มข้น โดยการดูดซับของสารเชิงซ้อนโครเมียม (III) -TTHA บนขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแบบแขวน ชีดจำกัดการวิเคราะห์เท่ากับ 0.2 ไมโครกรัมต่อกรัม และค่า RSD ของโครเมียมเท่ากับ 15 %

เวกา และแวน เดน เบิร์ก (Vega & Van den berg, 1997) ได้วิเคราะห์หาปริมาณโคบอลต์ในน้ำทะเลโดยเทคนิคคะตะไลติกส์ แอคซอร์พทิฟ แคโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี ในระดับพิโคโมลาร์ซึ่งเกิดการดูดซับสะสมของสารเชิงซ้อน cobalt-nioxime(cyclohexane-1,2-dione dioxine) บนขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแบบแขวนมีสภาวะที่เหมาะสมคือ 6 โมโครโมลาร์ nioxime และ 80 มิลลิโมลาร์ แอมโมเนียมบัฟเฟอร์ ปรับ pH เท่ากับ 9.1 ทำการdeposit ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.7 โวลต์ vs. Ag/AgCl นาน 30 วินาที ตามด้วยการรีดักชันสปีชีส์ของสารที่ถูกดูดซับ โดยมี 0.5 โมลาร์ nitrite เป็นตัวคะตะลิสต์ แล้วสแกนดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์ มีขีดจำกัดการวิเคราะห์เท่ากับ 3 พิโคโมลาร์

แวง, ลู, แวง, ลูโอ และเทียน (Wang, Lu, Wang, Luo & Tian, 1997) ศึกษาวิเคราะห์โครเมียมและยูเรเนียมพร้อมๆกัน โดยใช้ลิแกนด์ผสมระหว่าง propyl gallate และ diethylene-triaminepentaactic acid (DTPA) แล้ววัดด้วยวิธี แอคซอร์พทิฟ สทริปปิง โวลแทมเมตรี สภาวะของเครื่องมือที่ใช้คือ PAR 303 static mercury electrode เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ลวดแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย และสารละลายอิเล็กโตรไลต์ช่วย คือ อะซิเตด บัฟเฟอร์ เข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร (pH 5.8) ที่มี DTPA เข้มข้น 8 มิลลิโมลต่อลิตร propyl gallate เข้มข้น 0.05 มิลลิโมลต่อลิตร NaNO_3 เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรอยู่ด้วย ทำการ deposit ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.05 โวลต์ vs. Ag/AgCl และสแกนศักย์ -0.3 ถึง -1.6 โวลต์ พิกของยูเรเนียมและโครเมียมจะขึ้นที่ -0.65 โวลต์ และ -1.45 โวลต์ตามลำดับ ชีดจำกัดการวิเคราะห์ของยูเรเนียม และโครเมียมเท่ากับ 200 นาโนกรัมต่อลิตรและ 15 นาโนกรัมต่อลิตร (เวลาในการ deposit เท่ากับ 5 นาที) และค่า RSD เท่า กับ 5.1 – 6.0 % (n=15) ช่วงการเป็นเส้นตรงของยูเรเนียมและโครเมียมถึง 3 และ 80

ไมโครกรัม ต่อลิตร ตามลำดับ (เวลาในการ deposit เท่ากับ 1 นาที) วิธีนี้ได้ประยุกต์ใช้วิเคราะห์ในตัวอย่าง น้ำใต้ดิน

แอนเนทท์ และแวน เคน เบิร์ก (Annette & Van den berg, 1998) ได้วิเคราะห์หาปริมาณเหล็กในระดับซับนาโนโมลาร์ (subnanomolar) ในน้ำทะเล โดยวิธีตะตะไลติกส์ แคลโทดิก สหรีปปีง โวลแทมเมตรี ซึ่งใช้สภาวะที่เหมาะสมดังนี้ 20 ไมโครโมลาร์ 1-nitroso-2-naphthol (NN), 40 มิลลิโมลาร์ bromate และ 0.01 โมลาร์ HEPEPS pH บัฟเฟอร์ (วัดในตัวอย่างน้ำทะเลมี pH เท่ากับ 8) พบว่ามีขีดจำกัดการวิเคราะห์เท่ากับ 0.08 นาโนโมลาร์ (เวลาการดูดซับเท่ากับ 30 วินาที) และถ้าต้องการให้ขีดจำกัดการวิเคราะห์ต่ำกว่าจะต้องเพิ่มเวลาการดูดซับ ซึ่งวิธีนี้สามารถใช้หาสปีชีส์ของ Fe(II) ,Fe(III)

โคโรลซัคซ์ และกราบราซัค (Korolczuk & Grabarczk, 1999) ได้วิเคราะห์โครเมียมในแหล่งน้ำธรรมชาติด้วยวิธีโวลแทมเมตริก ร่วมกับ Bipyridine ในระบบ flow พบว่ามีช่วงการเป็นเส้นตรงจาก 3×10^{-9} ถึง 3×10^{-8} โมลต่อลิตร และจาก 5×10^{-10} ถึง 5×10^{-9} โมลต่อลิตร เวลาในการ deposit เท่ากับ 120 และ 600 วินาที ตาม ลำดับ และค่า RSD ของโครเมียม (VI) เพิ่มขึ้น 1×10^{-8} โมลต่อลิตร เท่ากับ 6.5 % ($n = 5$ เวลาในการ deposit เท่ากับ 120 วินาที) ซึ่งวิธีนี้นำไปวิเคราะห์โครเมียมตัวอย่างน้ำในแม่น้ำ และน้ำแร่

โคโรลซัคซ์ และกราบราซัค (Korolczuk & Grabarczk, 1999) ได้นำวิธีโวลแทมเมตริกวิเคราะห์โครเมียม (VI) โดยเกิดสารเชิงซ้อนกับ DTPA ในระบบ flow โดยผ่านสารละลายตัวอย่างเข้าสู่เซลล์ และเพิ่มความเข้มข้นโครเมียม (VI) โดยเกิดการ deposit ที่ศักย์ -1.55 โวลต์ vs. Ag/AgCl นาน 60 วินาที จากนั้นเปลี่ยนศักย์เป็น -1.40 โวลต์ แล้วผ่านสารละลายแอมโมเนียมบัฟเฟอร์เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร ที่ pH เท่ากับ 8 นาน 120 วินาที แล้วเปลี่ยนศักย์เป็น -1.0 โวลต์ vs Ag/AgCl นาน 15 วินาที จากนั้นผ่านสารละลายซึ่งประกอบด้วย โซเดียมไนเตรดเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร, โซเดียมอะซิเตดเข้มข้น 0.02 โมลต่อลิตร และสารละลาย DTPA เพิ่มขึ้น 0.01 โมลต่อลิตร (pH 6.3) เข้าสู่เซลล์นาน 35 วินาที หลังจาก equilibrium time 5 วินาที สแกนคิฟเฟอร์เรนเชียลพัลส์ จาก -1.0 ถึง -1.40 โวลต์ มีช่วงการเป็นเส้นตรงจาก 1×10^{-9} ถึง 1×10^{-7} โมลต่อลิตร และจาก 1×10^{-10} ถึง 1×10^{-8} โมลต่อลิตร เวลาในการ deposit เท่ากับ 60 และ 240 วินาทีตามลำดับ และค่า RSD ของ โครเมียม(VI) เพิ่มขึ้น 1×10^{-8} โมลต่อลิตร เท่ากับ 4.3 % ($n = 5$) ขีดจำกัดการวิเคราะห์ประมาณจาก 3σ ของโครเมียม (VI) เท่ากับ 3×10^{-11} โมลต่อลิตร เวลาในการ deposit เท่ากับ 240 วินาที ซึ่งวิธีนี้ได้นำไปประยุกต์วิเคราะห์โครเมียมในแหล่งน้ำธรรมชาติ

แวง, แอกลีย์ และมาร์โลว์ (Wang, Askley & Marlow, 1999) ได้วิเคราะห์โครเมียม (VI) ในสิ่งแวดล้อม และ workplace air samples โดยวิธี Ultrasonic extraction ร่วมกับเทคนิค Strong anion - exchange solid -phase extraction (SAE-SPE) ซึ่งจะสกัดตัวอย่างด้วยสารละลายแอมโมเนียม บัฟเฟอร์ โดยวิธี Ultrasonic แล้วแยกโครเมียม (VI) ออกจากโครเมียม (III), Cu และ Fe (III) ด้วย SAE-SPE จากนั้นจะโครเมียม (VI) ให้ออกมาด้วยกรดไฮโดรคลอริก 37 % และสารละลายที่ได้จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ 1,5 - diphenylcarbazine วัสดุของสารประกอบ diphenylcarbazine ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ซึ่งวิธีนี้ใช้เวลาในการวิเคราะห์ภายใน 90 นาที (รวมขั้นตอน Ultrasonication แล้ว) และนำไปประยุกต์ใช้กับการตรวจวัดโครเมียม (VI) ในสิ่งแวดล้อม และตัวอย่างในโรงงานอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับไฮจีน (hygiene)

แวง, แวง, ลู, เทียน, แมคโดนัลด์ และโอเลน (Wang, Wang, Lu, Tian, Macdonald & Olen, 1999) ได้วิเคราะห์โครเมียมใน Flow Probe ร่วมกับวิธีแอคซอพท์พี คตะไลติกส์ แคลโทดิกสทริปปิง โวลแทมเมตรี สารละลายอิเล็กโตรไลต์ช่วยคือ อะซิเตต บัฟเฟอร์เข้มข้น 0.04 โมลต่อลิตร (pH 5.8) ที่มี DTPA เข้มข้น 0.03 โมลต่อลิตร NaNO_3 เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรอยู่ด้วย ทำการ deposit ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.9 โวลต์ vs. Ag/AgCl และสแกนศักย์ -0.9 ถึง -1.7 โวลต์ จัดจำกัดการวิเคราะห์เท่ากับ 0.01 ไมโครกรัมต่อลิตร (เวลาในการ deposit เท่ากับ 10 นาที) และค่า RSD เท่ากับ 6.0 % ($n = 80$ โครเมียมเข้มข้น 25 ไมโครกรัมต่อลิตร)

โคทัส และสทาสึคกา (Kotas & Stasicka, 2000) ระบุโครเมียมในแหล่งน้ำพบว่ามีความออกซิเดชันสองค่า คือ โครเมียม (III) และโครเมียม (VI) ซึ่งโครเมียม (VI) มีความเป็นพิษมากกว่าและพบได้มากกว่า และจากรายงานพบว่าโครเมียม(III) เป็นธาตุปริมาณน้อยที่จำเป็นต่อการเผาผลาญน้ำตาลในสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม ส่วนโครเมียม(VI) ซึ่งเป็นพิษนั้นมีการปนเปื้อนได้เนื่องจากปัจจุบันอุตสาหกรรมหลายอย่างได้ใช้โครเมียมทั้งในรูปโลหะ และสารประกอบ ซึ่งได้พบว่าความเข้มข้นของโครเมียมในแม่น้ำ และทะเลสาบมีค่าประมาณ 0.5 - 100 นาโนโมลาร์ ส่วนความเข้มข้นในน้ำทะเลเท่ากับ 0.1 ถึง 16 นาโนโมลาร์