

# การวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ในน้ำยาผสมคอนกรีตและวัสดุผสมคอนกรีต โดยเทคนิคโพลินเจกชันโพเทนชิโอเมตรี

## Determination of chloride in admixtures and aggregates for concrete by flow injection potentiometry

จรูญ จันทร์สมบุญ<sup>1\*</sup>, จรูญ จักรมณี<sup>2</sup>  
Jaroon Junsomboon<sup>1\*</sup> and Jaroon Jakmune<sup>2</sup>

### บทคัดย่อ

วิธีใหม่ในการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ในน้ำยาผสมคอนกรีตและวัสดุผสมสำหรับคอนกรีตได้ถูกพัฒนาขึ้น โดยใช้ระบบโพลินเจกชันอย่างง่ายซึ่งใช้โซลินอยด์วาล์วสามทางที่ควบคุมด้วยไฟฟ้าเป็นอุปกรณ์ในการฉีดสาร และพัฒนาหัวไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ไอออนที่สามารถสร้างได้ง่ายจากหลอดเงินมาเป็นตัวเซ็นเซอร์ โดยสารตัวอย่างที่เป็นของเหลวหรือสารละลายที่ได้จากการสกัดตัวอย่างของแข็งจะถูกฉีดเข้าสู่กระแสตัวพา (น้ำ) ซึ่งจะไหลไปรวมกับสารละลาย 0.1 โมลาร์ โพแทสเซียมไนเตรต และไหลผ่านเข้าไปยังส่วนที่ตรวจวัด ซึ่งเมื่อสารละลายสัมผัสกับตัวเซ็นเซอร์จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าและถูกบันทึกออกมาเป็นพีค สามารถสร้างกราฟมาตรฐานในช่วง 10 - 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีขีดจำกัดของการตรวจวัดที่ 2 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์โดยทำการฉีดสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 20, 60 และ 90 มิลลิกรัมต่อลิตรจำนวน 7 ซ้ำ เท่ากับ 1.0, 1.2 และ 0.6 % ตามลำดับ วิธีนี้มีอัตราการวิเคราะห์ตัวอย่าง 60 ตัวอย่างต่อชั่วโมง โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์และน้ำที่เป็นกระแสตัวพาอย่างละ 1 มิลลิลิตรต่อการวิเคราะห์ 1 ตัวอย่าง วิธีที่พัฒนาขึ้นมีความถูกต้องเทียบเท่ากับวิธีมาตรฐานอังกฤษ

### Abstract

A simple flow injection system using three 3-way solenoid valves as an electric control injection valve and with a simple home-made chloride ISE based on Ag/AgCl wire as a sensor for determination of chloride in admixtures and aggregates for cement has been developed. A liquid sample or an extract was injected into a water carrier stream which was then merged with 0.1 M KNO<sub>3</sub> stream and flowed through a flow cell where the solution will be in contact with the sensor, producing a potential change recorded as a peak. A linear calibration graph in range of 10 - 100 mg L<sup>-1</sup> was obtained with a detection limit of 2 mg L<sup>-1</sup>. Relative standard deviation for 7 replicates injecting of 20, 60 and 90 mg L<sup>-1</sup> chloride solution was 1.0, 1.2 and 0.6 % respectively. Sample throughput of 60 h<sup>-1</sup> was achieved with the consumption of 1 mL each of electrolyte solution and water carrier. The developed method was validated by the British Standard methods.

**คำสำคัญ:** โพลินเจกชัน, โพเทนชิโอเมตรี, คลอไรด์, คอนกรีต, ไฮโดรไดนามิกอินเจกชัน

**Keywords:** Flow injection, Potentiometry, Chloride, Concrete, Hydrodynamic injection

<sup>1</sup>กรมวิทยาศาสตร์บริการ

<sup>2</sup>ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

\*Corresponding author E-mail address : jaroon@dss.go.th

## 1. บทนำ (Introduction)

คอนกรีตเสริมเหล็ก (Reinforced Concrete) เป็นคอนกรีตที่มีส่วนผสมเป็นซีเมนต์ผสมมวลรวมหยาบและมวลรวมละเอียด โดยมีเหล็กเสริมเป็นโครงเพื่อเพิ่มความแข็งแรง การเกิดสนิมของเหล็กเสริมเนื่องมาจากคลอไรด์ก็เป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของคอนกรีตโดยสาเหตุทางเคมี ซึ่งเป็นปัญหาสำหรับสิ่งปลูกสร้างต่างๆ โดยคลอไรด์ไอออนเป็นตัวการที่ทำให้ความเป็นต่างของคอนกรีตที่ป้องกันเหล็กเสริมไม่ให้เกิดสนิมลดลง และหลังถึงจุดวิกฤตแล้วถ้ามีน้ำและออกซิเจนเพียงพอ ก็จะทำให้เหล็กเกิดสนิมได้ โดยที่มาของคลอไรด์อาจมีอยู่ในคอนกรีตเอง เช่น มีอยู่ในน้ำที่ใช้ผสมคอนกรีต หิน หวาย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในทรายจากแหล่งใกล้เคียงทะเล หรือในน้ำยาผสมคอนกรีตบางชนิด เช่น แคลเซียมคลอไรด์ ( $\text{CaCl}_2$ ) ที่มีอยู่ในสารเร่งการก่อตัว คลอไรด์เมื่ออยู่ในคอนกรีตนั้นจะมีคลอไรด์บางส่วนที่ถูกจับยึด (Fixed Chloride) โดยกลไกดังต่อไปนี้

1. Chemical binding คลอไรด์บางส่วนจะถูกจับโดยผลผลิตของปฏิกิริยาไฮเดรชัน เช่น ผลผลิตของ  $\text{C}_3\text{A}$  และ  $\text{C}_4\text{AF}$  ในรูปของ  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Fridel's Salt) หรือ  $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Calcium chloroferrite) หรือแม้แต่มักอยู่ในโครงสร้างของผลผลิตของปฏิกิริยาไฮเดรชัน

2. Physical binding คลอไรด์บางส่วนสามารถถูกยึดด้วยแรงทางกายภาพ (Surface force) ได้บนผลผลิตของปฏิกิริยาไฮเดรชัน เช่น C-S-H และ C-A-H เป็นต้น อีกทั้งยังสามารถถูกยึดอยู่บนผิวของวัสดุที่เป็นของแข็งที่ไม่มีปฏิกิริยา เช่น มวลรวม หรือ ผงฝุ่นหินได้ด้วย ถึงแม้จะเป็นปริมาณน้อยมากก็ตาม

จากปัจจัยที่มีผลต่อการทำลายโดยคลอไรด์นั้นจะเห็นว่าปริมาณคลอไรด์ที่มีอยู่ในวัสดุที่จะนำมาทำคอนกรีตนั้นก็มีความสำคัญไม่ว่าจะเป็นน้ำยาผสมคอนกรีต หรือวัสดุผสมคอนกรีต เช่น หิน ทราย ซึ่งการตรวจสอบหาปริมาณคลอไรด์ในวัสดุสำหรับคอนกรีตนั้นจึงมีความจำเป็น โดยที่มวลรวมผสมนั้นสามารถวิเคราะห์ได้ตามมาตรฐานอังกฤษ (BS 812 : Part 117 : 1988) โดยใช้วิธีการไทเทรตกลับ โดยใช้ซิลเวอร์ไนเตรต ตกตะกอนคลอไรด์แล้วใช้สารไทโอไซยาเนตเป็นตัวไตเตรนต์ สำหรับการหาปริมาณคลอไรด์ในน้ำยาผสมคอนกรีตนั้นใช้วิธีวิเคราะห์ตามมาตรฐานอังกฤษเหมือนกัน (BS EN 480-10:1997) โดยใช้วิธีโพเทนชิอเมตริกไทเทรชันโดยอาศัยการตกตะกอนของซิลเวอร์คลอไรด์ และติดตามจุดยุติของการไทเทรตโดยใช้ขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ไอออน อย่างไรก็ตามวิธีเหล่านี้มีความยุ่งยาก ใช้เวลานาน และใช้สารเคมีในการวิเคราะห์ที่มาก จึงไม่เหมาะสมสำหรับการใช้วิเคราะห์ตัวอย่างจำนวนมาก ๆ วิธีการวิเคราะห์แบบ

ใหม่ที่ช่วยแก้ปัญหาเหล่านี้ได้จึงได้รับการพัฒนาขึ้นมา โดยมีรายงานวิธีการวิเคราะห์คลอไรด์ด้วยระบบโพลินเจกชัน (Flow injection, FI) โดยใช้หลักการและวิธีตรวจวัดในการวิเคราะห์ที่แตกต่างกัน อาทิ เช่น ใช้การตรวจวัดด้วยเทคนิคทางสเปกโทรโฟโตเมตรี ที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างคลอไรด์กับเมอร์คิวริกไทโอไซยาเนต ซึ่งจะปลดปล่อยไซยาเนตไอออนออกมาเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับเหล็ก ( $\text{Fe}^{3+}$ ) วิธีนี้ใช้กันอย่างแพร่หลาย หรือจะเป็นการตรวจวัดด้วยการวัดความขุ่นที่เกิดจากตะกอนซิลเวอร์คลอไรด์ หรือการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยาของซิลเวอร์คลอไรด์ในเฟสของแข็ง แล้วปล่อยคลอไรด์ออกมาซึ่งวิธีเหล่านี้มักเกิดสารประกอบที่เป็นพิษ สำหรับเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยระบบการไหลเทคนิคใหม่ ๆ อาทิเช่น ซีควนเชียลอินเจกชัน (Sequential injection, SI) และมัลติไซริงโพลินเจกชัน (Multisyringe flow injection, MSFI) ก็ยังคงนิยมใช้สารปรอทที่เป็นพิษเป็นรีเอเจนต์ในการวิเคราะห์ ส่วนการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ด้วยเทคนิคโพเทนชิอเมตริกเป็นตัวตรวจวัดก็มีผู้สนใจศึกษา ซึ่งจะมีความไวในการตรวจวัดเทียบเท่ากับเทคนิคทางสเปกโทรโฟโตเมตรีแต่ไม่ได้ใช้สารเคมีที่เป็นพิษสูง ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ลดเงินในการสร้างขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ไอออนอย่างง่ายขึ้นเอง ซึ่งเป็นสิ่งที่แตกต่างจากการวิเคราะห์ด้วยระบบโพลินเจกชันอื่น ๆ ที่มีรายงานไว้ ดังแสดงใน ตารางที่ 1

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาระบบโพลินเจกชันอย่างง่ายสำหรับใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ในน้ำยาผสมคอนกรีตและวัสดุผสมคอนกรีต โดยใช้ซิลิโคนดิวาล์วสามทางที่ควบคุมด้วยไฟฟ้าเป็นอุปกรณ์ฉีดสาร (injection valve) และขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ไอออนที่สามารถสร้างได้อย่างง่ายจากลดเงิน โดยนำลดเงินจากร้านขายเครื่องประดับทั่วไปมาทำการออกซิไดซ์ด้วยปฏิกิริยาทางเคมี หรือปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี และสามารถเก็บขั้วไฟฟ้าที่ได้ไว้ในสารละลาย 3 โมลาร์ โพแทสเซียมคลอไรด์ เพื่อใช้งานได้อย่างน้อย 3 เดือน โดยที่ยังให้กราฟมาตรฐานในช่วงความเข้มข้นคลอไรด์ 10 – 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่มีความชันตามทฤษฎีทางโพเทนชิอเมตริก

ตารางที่ 1 แสดงวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยระบบการไหลที่มีรายงาน

Method	Principle	Sample	Linear range (mgL-1)	LOD (mgL-1)	R.S.D (%)	h-1	Ref.
FI Spect	Cl – Hg(SCN) <sub>2</sub> -Fe <sup>3+</sup>	Water	0 - 50	3	2.5	37	[3]
FI Spect	Hg(SCN) <sub>2</sub> impregnated on epoxy resin bead	Water	2.0 - 7.8	0.5	2.2	100	[4]
MSFI Spect	Cl-Hg(SCN) <sub>2</sub> -Fe <sup>3+</sup> , use small amounts of reagent	Water	1 – 40	0.2	0.8	130	[5]
SI turbidity	Forming of AgCl precipitate	Ground, Surface, Wastewater	2 - 400	2	37	57	[6]
FI Spect	Release of chloranilate from silver chloranilate solid phase reactor	Water	0.5 – 100	0.3	1.1	80	[7]
FI poten	On-line dialysis, tubular Ag/AgCl electrode	Eleetroplating Bath	3550 -35500	-	-	40	[8]
FI poten	Ag/AgCl electrode with on-line dialysis	Milk and coconut water	4 -1000	0.4	1.2	90	[9]
SI-LAV poten	Ag/AgCl electrode	Water	3.6-28.4 , 28-298	3.6	0.7-1.3	50	[10]
FI poten	Ag/AgCl wire	Cement aggregates and admixtures	10-100	2	0.6 – 1.2	60	[11]

Spect = spectrophotometry , poten = potentiometry , FI= flow injection, SI= sequential injection , MSFI = multisyringe flow injection and LAV = lab- at -valve

## 2.วิธีการวิจัย (Experimental)

### 2.1 สารเคมี

สารเคมีทั้งหมดเป็นเกรดที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์ (Analytical grade) และใช้น้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ในการเตรียมสารละลาย

2.1.1 สารละลายมาตรฐานคลอไรด์ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร เตรียมโดยชั่งโซเดียมคลอไรด์ 0.1648 กรัมละลายในน้ำปราศจากไอออนปรับปริมาตรในขวดวัดปริมาตรจนครบ 100 มิลลิลิตร

2.1.2 สารละลายโพแทสเซียมไนเตรทเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เตรียมโดยชั่งโพแทสเซียมไนเตรท 5.05 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออนปรับปริมาตรในขวดวัดปริมาตรจนครบ 500 มิลลิลิตร

2.1.3 สารละลายเฟอริกคลอไรด์เข้มข้น 0.5 โมลาร์ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ เตรียมโดยชั่งเฟอริกคลอไรด์ 8.11 กรัม ละลายในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ปรับปริมาตรจนครบ 100 มิลลิลิตร

## 2.2 โพลเทนซีอเมตริกโฟลทิวเซลล์ (Potentiometric flow through cell) และขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ไอออน (Chloride ion selective electrode, Cl<sup>-</sup> ISE)

โพลเทนซีอเมตริกโฟลทิวเซลล์ทำจากแผ่นพลาสติกอะคริลิกหนา 2 เซนติเมตรโดยทำการตัดและเจาะเป็นช่องเพื่อทำการใส่ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) และช่องสำหรับใส่ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, RE) และช่องสำหรับให้สารละลายไหลเข้าและออก ดังแสดงใน รูปที่ 1

ขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ไอออน ทำจากลวดเงินขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 มิลลิเมตร หาซื้อได้จากร้านขายเครื่องประดับทั่วไป นำมาใช้เตรียมขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode) โดยขัดและทำความสะอาดลวดเงินก่อนนำไปจุ่มลงในสารละลายเพอริคคลอไรด์เข้มข้น 0.5 โมลาร์ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ เพื่อทำให้เกิดเป็นฟิล์มซิลเวอร์

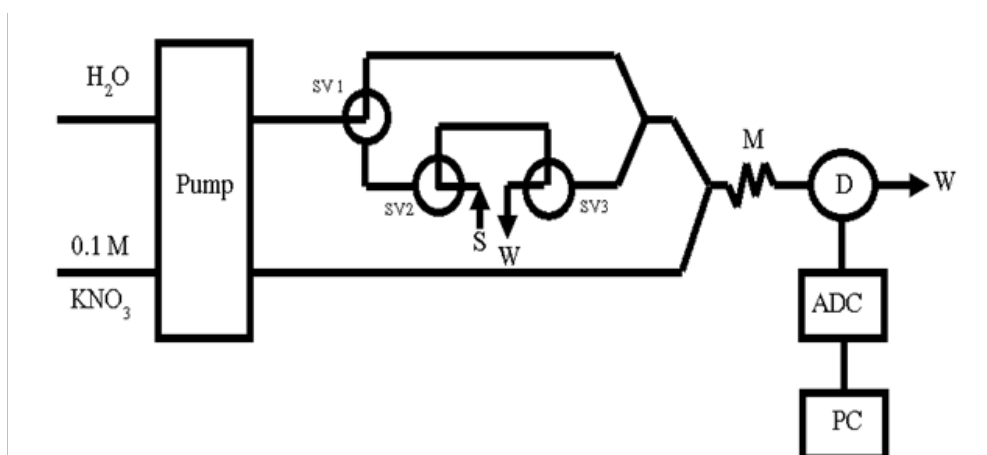
คลอไรด์บนลวดเงินและล้างด้วยน้ำจะได้ขั้วไฟฟ้าทำงานที่จะนำไปใส่ในโพลทิวเซลล์ ขั้วไฟฟ้าที่สร้างขึ้นสามารถใช้ได้อย่างน้อย 3 เดือนโดยเก็บไว้ในสารละลาย 3 โมลาร์ โพแทสเซียมคลอไรด์



รูปที่ 1 โพลทิวเซลล์

## 2.3 ระบบโฟลอินเจกชัน (FI manifold) ที่ใช้ในการวิเคราะห์คลอไรด์

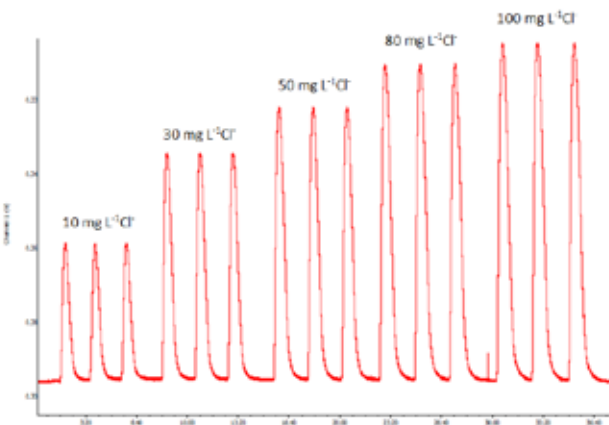
ระบบโฟลอินเจกชัน ที่ใช้ในการวิเคราะห์คลอไรด์ดังแสดงในรูปที่ 2 จะใช้เพอริสตาลติกปั๊ม (Ismatec, Switzerland) ขับเคลื่อนสารละลายโดยต่อท่อของปั๊มเข้ากับตัวเชื่อมสามทาง และโซลินอยด์วาล์วสามทาง (Biochemvalve, USA) ซึ่งต่อเชื่อมในระบบให้เป็นอุปกรณ์ฉีดสารเข้าสู่ระบบ (ดูรูปที่ 2) โดยที่โพลทิวเซลล์ที่มีขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าทำงาน (ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) จะถูกเชื่อมต่อกับเครื่องโพลเทนซีอเมตริกที่สร้างขึ้นเอง และต่อเชื่อมกับเครื่องบันทึกสัญญาณที่แปลงสัญญาณอะนาล็อกเป็นสัญญาณดิจิตอลเพื่อบันทึกด้วยคอมพิวเตอร์ (Power Chrom 280, eDAQ, Australia) โดยสามารถวิเคราะห์ข้อมูลโดยใช้ซอฟต์แวร์ eDAQ chart software และ eDAQ FIA extension software โดยที่ตัวอย่างจะถูกเก็บหรือถูกฉีดเข้าสู่ระบบโดยการควบคุมด้วยสวิตซ์ไฟฟ้า เพื่อทำการจ่ายกระแสไฟเข้าสู่โซลินอยด์วาล์ว โดยท่อที่ใช้ทั้งหมดเป็นท่อ PTFE ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 มิลลิเมตร ยกเว้นท่อที่ใช้สำหรับเพอริสตาลติกปั๊มเป็นท่อ Tygon



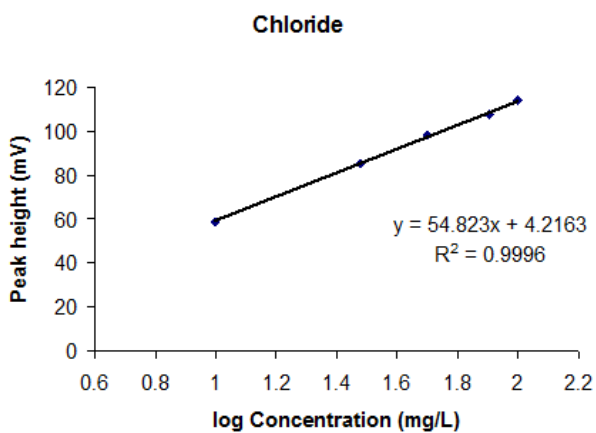
รูปที่ 2 ระบบโฟลอินเจกชันโพลเทนซีอเมตริกอย่างง่ายสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ ; SV1-3 = solenoid valves, S = standard/sample, W = waste, M = mixing coil, D = detector, ADC = analog to digital converter unit, PC = personal computer. (injection valve is in loading position)

## 2.4 ขั้นตอนและวิธีการทดลอง

ขั้นแรกกระแสตัวพา (น้ำ) และ 0.1 โมลาร์ โพแทสเซียมไนเตรทจะไหลอย่างต่อเนื่อง โดยมีอัตราการไหลคงที่ ที่ 1 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งจะสามารถบันทึกสัญญาณที่สภาวะพื้น (baseline) ได้คงที่ จากนั้นทำการฉีดสารมาตรฐาน หรือสารตัวอย่างเข้าไปที่ท่อเก็บสารตัวอย่าง (sample loop) ดังแสดงไว้ใน รูปที่ 2 โดยเก็บสารไว้ 100 ไมโครลิตร จากนั้นทำการสับสวิทช์เพื่อเปลี่ยนตำแหน่งของโซลินอยด์วาล์วทั้งสามตัว (อุปกรณ์ฉีดสารเป็นตำแหน่งฉีด) ซึ่งจะทำให้สารละลายที่อยู่ในส่วนเก็บสารตัวอย่างถูกฉีดเข้าไปสู่กระแสตัวพา (น้ำ) ซึ่งจะไหลไปรวมกับสารละลาย 0.1 โมลาร์ โพแทสเซียมไนเตรท จากนั้นจะไหลผ่านเข้าสู่ส่วนที่ตรวจวัด ซึ่งเมื่อสารละลายสัมผัสกับขั้วไฟฟ้าจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าทำงานเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและถูกบันทึกออกมาเป็นพีค ดังแสดงในรูปที่ 3 สามารถสร้างกราฟมาตรฐานโดยพล็อตระหว่างความสูงพีคกับค่าลอการิทึมของความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ ดังแสดงใน รูปที่ 4 จากนั้นการหาปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่างทำได้โดยการเทียบหาความเข้มข้นจากกราฟมาตรฐาน



รูปที่ 3 แสดงพีคของสารละลายมาตรฐานคลอไรด์เข้มข้น 10-100 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ได้จากการวิเคราะห์คลอไรด์ด้วยเทคนิคโพลินเจกชันโพเทนชิโอเมตริกอย่างง่าย



รูปที่ 4 แสดงกราฟมาตรฐานของการวิเคราะห์คลอไรด์ในช่วงค่าลอการิทึมของความเข้มข้น 10 -100 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยเทคนิคโพลินเจกชันโพเทนชิโอเมตริกอย่างง่าย

สำหรับตัวอย่างวัสดุผสมคอนกรีต (หินและทราย) ทำการเตรียมตัวอย่างตามวิธีมาตรฐาน [1] โดยทำการแช่ตัวอย่างประมาณ 2 กิโลกรัม (ขนาดอนุภาคน้อยกว่า 20 มิลลิเมตร) ในน้ำปราศจากไอออนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารละลายที่ได้ไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ต่อไป ส่วนตัวอย่างน้ำยาผสมคอนกรีต ทำการเตรียมตัวอย่างตามวิธีมาตรฐาน [2] โดยชั่งสารตัวอย่างประมาณ 10 กรัม และเจือจางด้วยน้ำปราศจากไอออน ให้มีความเข้มข้นของคลอไรด์อยู่ในช่วงประมาณกึ่งกลางกราฟมาตรฐาน (เจือจางประมาณ 2-5 เท่า)

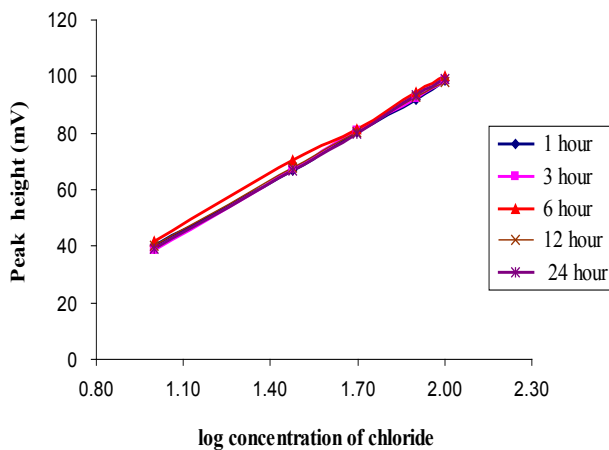
## 3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

### 3.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ (Cl<sup>-</sup> ISE) จากลวดเงินสำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน และการหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับระบบโพลินเจกชัน

ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ที่จะใช้เป็นขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ สามารถเตรียมได้จากการนำลวดเงินทำให้เกิดปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีโดยให้กระแสไฟฟ้าแก่ลวดที่จุ่มอยู่ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.1 โมลาร์ หรือทำปฏิกิริยาทางเคมีโดยให้ลวดเงินเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้สารละลายเพอริกคลอไรด์ในกรดไฮโดรคลอริก เกิดเป็นซิลเวอร์คลอไรด์เคลือบบนลวดได้ศึกษาผลของเวลาที่ทำการออกซิเดชันที่มีผลต่อความไวในการตรวจวิเคราะห์ โดยทำการทดสอบขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ที่ได้ โดยใช้วิธีและระบบโพลินเจกชันตามที่อธิบายในหัวข้อ 2.3 หลังจากการศึกษาเบื้องต้นโดยทำการคงสภาวะบางอย่างคงที่ อาทิเช่น ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึ่งใช้โพแทสเซียมไนเตรท 0.1 โมลาร์ กระแสตัวพาและสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีอัตราการไหลอย่างละ 1 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาตรในการฉีดสาร 100 ไมโครลิตร และความยาวของท่อผสม (mixing coil) 50 เซนติเมตร ทำการฉีดสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ที่มีความเข้มข้น 10-100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ เข้าไปในระบบเพื่อสร้างกราฟมาตรฐานโดยพล็อตความสูงพีค (แกน Y) กับ ค่าลอการิทึมของความเข้มข้นของคลอไรด์ (แกน X) พบว่าการเกิดอิเล็กโทรออกซิเดชันของลวดเงินในกรดไฮโดรคลอริก 0.1 โมลาร์ ที่เวลา 0.5 - 3 ชั่วโมงเกิดเป็นซิลเวอร์คลอไรด์เคลือบอยู่บนลวดเงิน โดยขั้วไฟฟ้าที่ได้ให้การตอบสนองกับคลอไรด์ไอออนในช่วงความเข้มข้น 3.6 - 3550 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีความชันของกราฟมาตรฐาน 49.8-55.4 mV/decade ซึ่งอยู่ในช่วงที่สอดคล้องกับทางทฤษฎีได้ทำการทดสอบความทนทานของขั้วโดยนำไปใส่ในสารละลาย 3 โมลาร์ โพแทสเซียมคลอไรด์ ที่มีการคนสารละลายอย่างแรง และวัดศักย์ไฟฟ้าเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์อย่างต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 17 ชั่วโมง พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยในระแวงเวลาดังกล่าว



แม้ว่าการเตรียมขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมีจะเป็นวิธีที่ดี แต่เพื่อความสะดวกสำหรับห้องปฏิบัติการที่ไม่มีเครื่องมือ เราได้หาวิธีเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยใช้การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยสารเคมีขึ้นด้วย โดยทำการขัดผิวและทำความสะอาดลวดเงินแล้วจุ่มลงในสารละลาย 0.5 โมลาร์เพอริกคลอไรด์ในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นเวลา 1 – 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ได้โดยวิเคราะห์ปริมาณคลอไรด์ในช่วง 10-100 มิลลิกรัมต่อลิตรดังวิธีที่กล่าวมาแล้ว ซึ่งพบว่ามีความชันของกราฟมาตรฐานอยู่ระหว่าง 58.1-60.3 mV/decade และให้ค่าความเป็นเส้นตรงที่ดี ( $r^2 > 0.999$ ) ดังแสดงผลในรูปที่ 5 ซึ่งเวลาที่ใช้ในการแช่ขั้วไฟฟ้าไม่มีผลต่อความไววิเคราะห์ (sensitivity) ดังนั้นจึงเลือกเวลาในการแช่ขั้วไฟฟ้าที่เวลามากกว่า 24 ชั่วโมง เพื่อความแน่ใจที่จะให้ขั้วไฟฟ้ามีความไวในการวิเคราะห์ที่ดีและเป็นขั้วไฟฟ้าทำงานที่มีความคงทนใช้ได้เป็นระยะเวลานาน

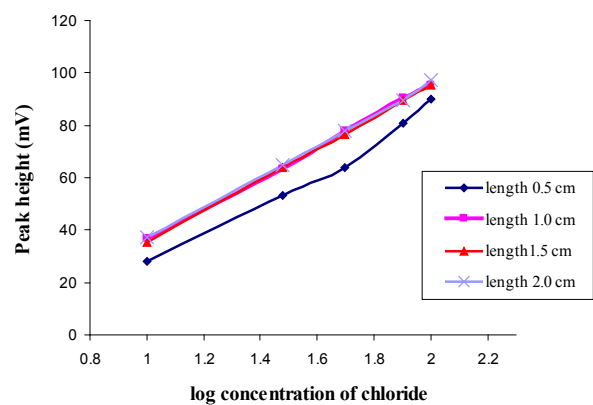


รูปที่ 5 ผลของเวลาที่ใช้ในการแช่ลวดเงินลงในสารละลาย 0.5 M  $FeCl_3$  in 1 M HCl ที่เวลา 1-24 ชั่วโมง โดยทำการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ในช่วงค่าลือกเข้มข้น 10-100 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยเทคนิคโพลินิเจชันโพเทนชิอเมตริอย่างง่าย

ได้ทำการทดสอบผลของความบริสุทธิ์ของลวดเงิน โดยใช้ลวดเงินที่มีความบริสุทธิ์สูง ( $Ag > 99.99\%$ , Sigma-Aldrich) ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ซึ่งพบว่าความไววิเคราะห์ในการหาปริมาณคลอไรด์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมด้วยลวดเงินบริสุทธิ์กับขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากลวดเงินจากร้านขายเครื่องประดับซึ่งมีความบริสุทธิ์ของเงิน 92.5% ไม่แตกต่างกัน โดยให้ค่าความชันของกราฟมาตรฐานเท่ากับ 58.9 และ 58.7 mV/decade ตามลำดับ

ได้ทำการศึกษาผลของพื้นที่สัมผัสของขั้วไฟฟ้าโดยทำการจุ่มลวดเงินที่มีความลึกต่างกัน (0.5-2.0 เซนติเมตร) ลงในสารละลาย 0.5 โมลาร์เพอริกคลอไรด์ในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วทำการทดสอบขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ที่

ได้โดยใช้ระบบโพลินิเจชันตามที่ได้อธิบายมาแล้ว ซึ่งพบว่าความยาวของขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ไม่มีผลต่อความไววิเคราะห์ (ความชันของกราฟมาตรฐานอยู่ในช่วง 58.2-59.9 mV/decade) อย่างไรก็ตามที่ความยาวขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ยาวมากเกินไปจะทำให้ได้พีคที่มีฐานกว้างทำให้เสียเวลาในการวิเคราะห์มากขึ้น ดังนั้นจึงเลือกใช้ที่ความยาวขั้วไฟฟ้า 1.5 เซนติเมตรในการทำการทดลองต่อไป ซึ่งให้กราฟมาตรฐานดังสมการ  $Y = 59.9X - 24.7$ ,  $r^2 = 0.9996$  ซึ่งแสดงดังรูปที่ 6 โดยทำการเก็บขั้วไฟฟ้าในสารละลาย 3 โมลาร์โพแทสเซียมคลอไรด์หลังจากการใช้งาน ซึ่งจะทำให้ขั้วไฟฟ้าคงทนและสามารถใช้งานได้ในระยะเวลายาวนานมากกว่า 3 เดือน โดยให้ค่าความชันของกราฟมาตรฐานลดลงเพียงเล็กน้อย (จาก 59 เป็น 53 mV/decade)



รูปที่ 6 ผลของพื้นที่สัมผัสของขั้วไฟฟ้าที่ 0.5 – 2.0 เซนติเมตร โดยทำการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ในช่วงค่าลือกเข้มข้น 10-100 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยเทคนิคโพเทนชิอเมตริอย่างง่าย

จากการศึกษาอัตราการไหลของกระแสตัวพาและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในช่วง 1-4 มิลลิเมตรต่อนาที และความยาวของท่อผสมในช่วง 20-80 เซนติเมตร โดยทำการฉีดสารมาตรฐานคลอไรด์ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตรเข้าสู่ระบบ พบว่าให้ค่าความสูงของพีคแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น จึงเลือกอัตราการไหล 1 มิลลิเมตรต่อนาที และความยาวของท่อผสมที่ 50 เซนติเมตรในการทดลองต่อไป สำหรับผลของพีเอช ของสารละลาย 0.1 โมลาร์โพแทสเซียมไนเตรทจากการทดลองพบว่าในช่วงพีเอช 1-8 ให้ความสูงพีคเท่า ๆ กัน แต่พีคจะเตี้ยลงที่พีเอชมากกว่า 10 ซึ่งเกิดจากมีการเกิด  $Ag_2O$  บนผิวของขั้วไฟฟ้าที่พีเอชสูง ทำให้ความไวในการวิเคราะห์ของขั้วไฟฟ้าน้อยลง ดังนั้นจึงสามารถใช้สารละลายโพแทสเซียมไนเตรทโดยไม่จำเป็นต้องปรับค่าพีเอช นอกจากนี้ตามทฤษฎีค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิด้วย อย่างไรก็ตามสำหรับการทดลองทั้งหมดได้ทำการทดลองในห้องปรับอากาศที่มีการควบคุมอุณหภูมิประมาณ 25 องศาเซลเซียส ซึ่งการเปลี่ยนอุณหภูมิเล็กน้อยไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อผลการทดลอง

### 3.2 คุณลักษณะทางเคมีวิเคราะห์ของวิธีที่พัฒนาขึ้น

ภายใต้สภาวะที่เลือกใช้ตั้งที่อธิบายมาในหัวข้อที่แล้วและสรุปไว้ในตารางที่ 2 สามารถให้กราฟมาตรฐานที่เป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้นคลอไรด์สูงได้ถึง 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่ได้เลือกสร้างกราฟมาตรฐานในช่วงความเข้มข้น 10-100 มิลลิกรัมต่อลิตร ( $Y=58.8x - 18.9$ ,  $r^2 = 0.9996$ ) เนื่องจากต้องการทำการเจือจางสารละลายตัวอย่างเพื่อลดความเข้มข้นของตัวรบกวนที่อาจมีในตัวอย่าง และเป็นการลดค่าความหนืดของสารตัวอย่างบางชนิดลงให้ใกล้เคียงกับสารละลายตัวพา โดยวิธีนี้มีขีดความสามารถในการตรวจวัด (3SD blank/slope) เท่ากับ 2 มิลลิกรัมต่อลิตรของคลอไรด์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ โดยทำการเจือจางสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 20, 60 และ 90 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวน 7 ซ้ำ เท่ากับ 1.0, 1.2 และ 0.6% ตามลำดับ ค่าการคืนกลับของการวิเคราะห์ (Recovery) อยู่ในช่วง 99.7 – 102.6% สำหรับการเติมคลอไรด์ลงไปในตัวอย่งที่ความเข้มข้น 20 – 90 มิลลิกรัมต่อลิตร

โดยที่วิธีที่ได้พัฒนาขึ้นซึ่งใช้ขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ ที่ทำการสร้างขึ้นเอง เมื่อเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพกับวิธีอื่นๆที่แสดงไว้ในตารางที่ 1 พบว่าเป็นวิธีที่ง่ายกว่า ราคาถูกกว่า ใช้สารเคมีน้อย และไม่เป็นพิษ (ใช้น้ำและสารละลาย 0.1 โมลาร์ โพแทสเซียมไนเตรท อย่างละ 1 มิลลิกรัมต่อการเจือจาง 1 ครั้ง)

ตารางที่ 2 แสดงสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ด้วยระบบโพลีอิเล็กโทรดชนิดโพเทนชิโอเมตริกอย่างง่าย

พารามิเตอร์	สภาวะที่ใช้
ขั้วไฟฟ้าทำงาน	Ag/AgCl wire
ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง	Ag/AgCl (3M KCl)
ความยาวของท่อผสม	50 เซนติเมตร
อัตราการไหล แต่ละ-กระแส	1 มิลลิลิตร ต่อ นาที
ความยาวของฟิล์ม AgCl ที่เคลือบบนผิวขั้วไฟฟ้า	1.5 เซนติเมตร
เวลาที่ใช้ในการในการออกซิเดชันขั้วไฟฟ้า	24 ชั่วโมง
ปริมาตรที่ใช้วัดสารมาตรฐาน/สารตัวอย่าง	100 ไมโครลิตร

ตามที่ได้มีรายงาน [12][13] ว่าเฮไลต์ไอออนบางตัว ( $I^-$  และ  $Br^-$ ) ซัลไฟด์ ( $S^{2-}$ ) ไซยาไนด์ ( $CN^-$ ) และ ไอออนของโลหะบางชนิด ( $Fe^{3+}$  และ  $Al^{3+}$ ) จะรบกวนการวิเคราะห์คลอไรด์เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะไอออนในสภาวะเป็นกรด แต่จะไม่เกิดการรบกวนจากไอออนบางชนิด เช่น  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  และ  $PO_4^{3-}$  โดยจากการศึกษาในงานวิจัยนี้ โดยการเติมไอออนแต่ละชนิดลงไปในการละลายมาตรฐานคลอไรด์เข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่า  $NO_2^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  และ  $PO_4^{3-}$  ที่ระดับความเข้มข้นน้อยกว่า 100 มิลลิกรัมต่อลิตรไม่รบกวน

การวิเคราะห์ (ความสูงพีคเปลี่ยนน้อยกว่า 5%) ส่วนผลของ  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $Fe^{3+}$  และ  $Al^{3+}$  พบว่า  $I^-$ ,  $Br^-$  และ  $S^{2-}$  รบกวนการวิเคราะห์ แต่  $Fe^{3+}$  และ  $Al^{3+}$  ที่ความเข้มข้นสูงถึง 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ไม่รบกวนการวิเคราะห์ (ความสูงพีคเปลี่ยนน้อยกว่า 5%) เมื่อทำการเจือจางสารละลายมาตรฐานของ  $I^-$ ,  $Br^-$  และ  $S^{2-}$  (10-100 มิลลิกรัมต่อลิตร) เข้าสู่ระบบ พบว่าให้กราฟมาตรฐาน ( $Y= 70.8x -25.7$ ,  $r^2=0.998$ ), ( $Y= 70.2x +14.5$ ,  $r^2=0.998$ ) และ ( $Y= 96.5x -16.1$ ,  $r^2=0.989$ ) ตามลำดับ อย่างไรก็ตามไอออนทั้งสามตัวเหล่านี้ตามปกติมีอยู่ในตัวอย่างในปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับคลอไรด์ และทำให้ส่งผลต่อการรบกวนการวิเคราะห์น้อยมาก

### 3.3 การประยุกต์ในการวิเคราะห์ตัวอย่างจริง

ระบบที่พัฒนาขึ้นนี้ได้นำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ ในตัวอย่างน้ำยาผสมคอนกรีตและวัสดุผสมคอนกรีต โดยทำการเตรียมตัวอย่างตามที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อ 2.4 โดยปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่งสามารถคำนวณจากการใช้กราฟมาตรฐาน ( $Y=57.6x - 23.3$ ,  $r^2=0.9994$ ) พบว่ามีปริมาณอยู่ในช่วง 8 – 113 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งสามารถคำนวณกลับเป็นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักต่อน้ำหนัก (%w/w) ของคลอไรด์ในตัวอย่งดังแสดงผลการทดลองในตารางที่ 3

จากการวิเคราะห์ตัวอย่างวัสดุผสมคอนกรีตตามวิธีมาตรฐานซึ่งใช้วิธีการไทเทรต [1] และตัวอย่างน้ำยาผสมคอนกรีตโดยใช้วิธีโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน [2] เพื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณคลอไรด์กับวิธีโพลีอิเล็กโทรดชนิดโพเทนชิโอเมตริกอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้น พบว่าให้ผลสอดคล้องกัน ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ (โดยทดสอบ t-test ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%) ยิ่งกว่านั้นวิธีที่พัฒนาขึ้นยังมีขีดจำกัดของการตรวจวัดต่ำกว่าคือเท่ากับ 0.0002 %w/w จึงสามารถวิเคราะห์คลอไรด์ที่มีปริมาณต่ำ ๆ ได้อย่างมีความแม่นยำสูงและมีความไววิเคราะห์สูง นอกจากนี้ยังใช้ปริมาณสารเคมีน้อย และมีความสะดวก รวดเร็วในการวิเคราะห์ ทั้งนี้ปริมาณคลอไรด์ที่ตรวจพบมีค่าต่ำกว่าที่กำหนดสำหรับน้ำยาผสมคอนกรีตตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม (มอก.733-2530) ซึ่งกำหนดว่าต้องไม่มากกว่า  $0.20 \pm 0.01$  %w/w ส่วนมาตรฐานอังกฤษกำหนดว่าต้องไม่มากกว่า 0.10 %w/w สำหรับวิธีที่พัฒนาขึ้นนี้ในอนาคตจะนำไปประยุกต์ใช้สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่งน้ำที่ใช้เตรียมคอนกรีตต่อไป

ตารางที่ 3 ผลการเปรียบเทียบการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่าง หิน ทราย และนํ้ายาผสมคอนกรีต โดยวิธีโพลินเจคชัน โพลินเจคชันอย่างง่ายกับวิธีมาตรฐาน

ตัวอย่าง	ปริมาณคลอไรด์ (%w/w)	
	FI - Potentiometry	Titrate (Standard Method)*
Coarse Aggregates		
1	0.0030 ± 0.0001	< 0.01
2	0.0040 ± 0.0001	< 0.01
3	0.0023 ± 0.0001	< 0.01
4	0.0024 ± 0.0000	< 0.01
5	0.0078 ± 0.0002	0.01

ตารางที่ 3 (ต่อ)

ตัวอย่าง	ปริมาณคลอไรด์ (%w/w)	
	FI - Potentiometry	Titrate (Standard Method)*
Fine Aggregates		
1	0.0079 ± 0.0002	0.01
2	0.0030 ± 0.0000	< 0.01
3	0.0023 ± 0.0000	< 0.01
4	0.0013 ± 0.0001	< 0.01
5	0.0014 ± 0.0000	< 0.01
6	0.0092 ± 0.0001	0.01
Admixtures		
1	0.0109 ± 0.0003	0.01
2	0.0113 ± 0.0003	0.01
3	0.0076 ± 0.0002	0.01
4	0.0141 ± 0.0003	0.01
5	0.082 ± 0.003	0.08
6	0.093 ± 0.002	0.09
7	0.042 ± 0.002	0.04
8	0.074 ± 0.003	0.07
9	0.052 ± 0.002	0.05
10	0.232 ± 0.004	0.23
11	0.253 ± 0.005	0.25
12	0.033 ± 0.002	0.03

\* Coarse Aggregates และ Fine Aggregates ทำการวิเคราะห์ตามมาตรฐาน BS 812 Part 117 1988 Method A

\* Admixtures ทำการวิเคราะห์ตามมาตรฐาน BS EN 480 – 10 1997

## 4. สรุป (Conclusion)

ระบบโพลินเจคชันโพลินเจคชันอย่างง่าย ที่ใช้ขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ที่สร้างขึ้นเอง ซึ่งได้พัฒนาขึ้นสำหรับหาปริมาณคลอไรด์ในนํ้ายาผสมคอนกรีตและวัสดุผสมคอนกรีต เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐานให้ผลที่สอดคล้องกัน อย่างไรก็ตามวิธีที่ได้พัฒนาขึ้นนี้มีต้นทุนต่ำ ใช้สารเคมีน้อย ไม่เป็นพิษ มีความรวดเร็วในการวิเคราะห์ สามารถวิเคราะห์ปริมาณคลอไรด์ปริมาณน้อยได้ โดยระบบมีขีดความสามารถในการตรวจวัด 2 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ เท่ากับ 0.6 – 1.2 % และสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ 60 ตัวอย่างต่อชั่วโมง เครื่องมือที่ใช้ไม่ซับซ้อน ไม่ใช้สารเคมีที่เป็นพิษและสารเคมีที่มีราคาแพง เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการวิเคราะห์ด้วยระบบโพลินเจคชันแบบอื่นตามที่ได้มีรายงานไว้

ระบบดังกล่าวข้างต้นนี้ สามารถนำไปประยุกต์เป็นระบบวิเคราะห์อัตโนมัติสำหรับโรงงานที่มีตัวอย่างจำนวนมากๆ และอาจพัฒนาเป็นระบบในการตรวจติดตามในกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ของโรงงานได้อีกด้วย และนอกจากนี้น่าจะนำไปสู่การพัฒนาเป็นวิธีมาตรฐานของประเทศไทย (มอก.) สำหรับใช้เป็นวิธีทดสอบคลอไรด์ในตัวอย่างนํ้ายาผสมคอนกรีต หรือ มวลผสมคอนกรีต ที่เป็นทางเลือกอีกวิธีหนึ่งสำหรับประเทศไทยในอนาคตต่อไป

## 5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอขอบคุณ กลุ่มฟิสิกส์และวิศวกรรมทั่วไป 2 โครงการฟิสิกส์และวิศวกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการ ที่ให้การสนับสนุนสารเคมี เครื่องมือ และ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี (PERCH-CIC), สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) กระทรวงศึกษาธิการ สำหรับการสนับสนุนเครื่องมือบางส่วนในงานวิจัยนี้



## 6.เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] British Standard: Testing aggregates, Part 117: Method for determination of water soluble chloride salts (BS 812: Part 117: 1988, Method A), British Standard Institution, 1988.
- [2] British Standard : Admixtures for concrete, mortar and grout – Test Methods – Part 10: Determination of water soluble chloride content (BS EN 480–10: 1997), British Standard Institution, 1997.
- [3] VAN STADEN, J. F. and S. I. TLOWANA. Spectrophotometric determination of chloride in mineral and drinking waters using sequential injection analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001, 371, 396-399.
- [4] SILVA, C. R., et al. Flow injection spectrophotometric method for chloride determination in natural waters using  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  immobilized in epoxy resin. *Talanta*, 2005, 65, 965-970.
- [5] MAYA, F., J. M. ESTELA., and V. CERDA. Spectrophotometric determination of chloride in waters using a multisyringe flow injection system. *Talanta*, 2008, 74, 1534-1538 .
- [6] MESQUITO, R. B. R., S. M. V. FERNANDES., and A. RANGEL. Turbidimetric determination of chloride in different types of water using a single sequential injection analysis system. *J. Environ. Monitor.*, 2002, 4, 458-461.
- [7] BONIFACIO, V. G., et al. An improved flow system for chloride determination in natural waters exploiting solid-phase reactor and long pathlength spectrophotometry. *Talanta*, 2007, 72, 663-667.
- [8] DA SILVA, J. E., et al. Simultaneous determination of pH, chloride and nickel in electroplating baths using sequential injection analysis. *Anal. Chim. Acta.*, 2004, 506, 197-202.
- [9] DA SILVA, I. S., et al. FIA-potentiometry in the sub-Nernstian response region for rapid and direct chloride assays in milk and in coconut water. *Talanta*, 2005, 67, 651-657.
- [10] JAKMUNEE, J., L. PATIMAPORNLER., S. SUTERAPATARANON., N. LENGHOR., and K. GRUDPAN. Sequential injection with lab-at-valve (LAV) approach for potentiometric determination of chloride. *Talanta*, 2005, 65, 789-793.
- [11] JUNSOMBOON, J. and J. JAKMUNEE. Determination of chloride in admixtures and aggregates for cement by a simple flow injection potentiometric system. *Talanta*, 2008, 76, 365–368.
- [12] FRENZEL, W. Application of flow injection potentiometry to the determination of chloride in various matrices. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1989, 335, 931-937.
- [13] ALTUNBULDUK, T., H. Meier zu, KOECKER., W. FRENZEL. Studies on the elimination of sulfide interference in the potentiometric determination of chloride using ion selective electrodes in a flow injection system. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, 351, 593-598.