

๕ ข้อมูลข่าวสารของกรมวิทยาศาสตร์บริการ
ตาม พ.ร.บ. ข้อมูลข่าวสารของราชการ พ.ศ. 2540

วศ/พศ
๓๓

เอกสารผลงานที่เสนอให้ประเมิน
เพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่งนักวิทยาศาสตร์ 7 ว

เรื่องที่ 1

การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมด้วย
เครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์
โดยวิธี simplex optimization

โดย

นางสาวปัทมา นพรัตน์
นักวิทยาศาสตร์ 6 ว

กลุ่มฝึกอบรมผ่านเครือข่ายอินเทอร์เน็ต
สำนักพัฒนาศักยภาพนักวิทยาศาสตร์ห้องปฏิบัติการ
กรมวิทยาศาสตร์บริการ
กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

2546

เอกสารผลงานที่เสนอให้ประเมิน
เพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่งนักวิทยาศาสตร์ 7 ว

เรื่องที่ 1

การศึกษานาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมด้วย
เครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์
โดยวิธี simplex optimization

| |
|-------------------------|
| เลขหมู่ วศ ๗๐๗ - ๑๖๕ |
| เลขทะเบียน ๒๓๐๙ |
| วันที่ 1๗ / ๓.๓ / ๕๕ |

โดย

นางสาวปัทมา นพรัตน์
นักวิทยาศาสตร์ 6 ว

| |
|---|
| ด้วยอภิเนัทนาการ จากจ.ศ. |
|---|

กลุ่มฝึกอบรมผ่านเครือข่ายอินเทอร์เน็ต
สำนักพัฒนาศักยภาพนักวิทยาศาสตร์ห้องปฏิบัติการ
กรมวิทยาศาสตร์บริการ
กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

2546

บทคัดย่อ

จากการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ โดยวิธี simplex optimization พบว่าสภาวะที่เหมาะสม คือ การเติมสารละลายที่ให้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ไอออนและฟลูออไรด์ไอออน 350 และ 810 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ (สภาวะที่ 1) เมื่อทำการเปรียบเทียบกับการวิเคราะห์ที่เติมสารละลายที่ให้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ไอออนและฟลูออไรด์ไอออน 1000 และ 1000 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ (สภาวะที่ 2) ซึ่งเป็นสภาวะตามคำแนะนำในคู่มือการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่ทางกลุ่มงานอนินทรีย์เคมีวิเคราะห์ 1 ใช้อยู่ พบว่าสภาวะทั้งสองมีช่วงความเป็นเส้นตรงของการวิเคราะห์เท่ากัน เมื่อเปรียบเทียบความเที่ยงและความแม่นยำพบว่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 แต่สภาวะที่ 1 มีความไวของการวิเคราะห์สูงกว่าสภาวะที่ 2 และมีขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ต่ำกว่าสภาวะที่ 2 ดังนั้นสภาวะที่ 1 จึงเป็นสภาวะที่เหมาะสมสำหรับวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่จะนำมาใช้ในห้องปฏิบัติการต่อไป

สารบัญ

| | หน้า |
|---------------------------------------|------|
| บทคัดย่อ | i |
| สารบัญ | ii |
| สารบัญตาราง | iii |
| สารบัญรูป | vi |
| บทที่ 1 บทนำ | 1 |
| 1.1 คำนำ | 1 |
| 1.2 ปัญหาและที่มาของการศึกษาทดลอง | 4 |
| 1.3 วัตถุประสงค์ | 5 |
| 1.4 ขอบเขตของการศึกษา | 5 |
| 1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ | 5 |
| 1.6 ระยะเวลาดำเนินการ | 5 |
| 1.7 ขั้นตอนการดำเนินการ | 5 |
| บทที่ 2 วัสดุ อุปกรณ์และวิธีดำเนินการ | 7 |
| 2.1 วัสดุ อุปกรณ์ | 7 |
| 2.2 สารเคมี | 7 |
| 2.3 สารละลาย | 8 |
| 2.4 วิธีดำเนินการ | 8 |
| บทที่ 3 ผลการดำเนินงาน | 21 |
| บทที่ 4 วิจารณ์ผล | 28 |
| บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ | 32 |
| กิตติกรรมประกาศ | 34 |
| เอกสารอ้างอิง | 35 |
| ภาคผนวก | 37 |

สารบัญตาราง

| | | หน้า |
|-------------|--|------|
| ตารางที่ 1. | แสดงสภาวะที่ใช้ในการวัดค่าการดูดแสงของเซอร์โคเนียมด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ | 10 |
| ตารางที่ 2. | แสดงวิธีการคำนวณค่าตัวแปรของการทดลองใหม่แทนการทดลองเดิมที่ให้ค่าต่ำสุด | 13 |
| ตารางที่ 3. | แสดงความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียม ที่ใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐาน | 19 |
| ตารางที่ 4. | แสดง simplex ที่เกิดจากการทดลองที่มีอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออนและฟลูออไรด์ไอออนที่แตกต่างกันของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ | 23 |
| ตารางที่ 5. | แสดงสมการเชิงเส้น และ coefficient of determination ของช่วงความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้ง 2 วิเคราะห์ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ | 25 |
| ตารางที่ 6. | แสดงความไวของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้ง 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ | 26 |
| ตารางที่ 7. | แสดงค่าขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้ง 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ | 26 |
| ตารางที่ 8. | แสดงการเปรียบเทียบความเที่ยง และความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้ง 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ โดยใช้ F-test (two-tailed test) และ t-test (two-tailed test) ตามลำดับ | 27 |

สารบัญตาราง (ต่อ)

| | หน้า |
|--|------|
| ตารางที่ 9. แสดงวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่สภาวะที่ 1 เติมสารละลายที่ให้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์และฟลูออไรด์ไฮดรอกไซด์ 350 และ 810 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ และสภาวะที่ 2 เติมสารละลายที่ให้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์และฟลูออไรด์ไฮดรอกไซด์ 1000 และ 1000 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ | 33 |
| ตารางที่ 10. แสดงข้อมูลดิบของการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของโพแทสเซียมกับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียมที่วิเคราะห์ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ | 38 |
| ตารางที่ 11. แสดงข้อมูลดิบของการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของอะลูมิเนียมกับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียมที่วิเคราะห์ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ | 39 |
| ตารางที่ 12. แสดงข้อมูลดิบของการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของฟลูออไรด์กับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียมที่วิเคราะห์ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ | 40 |
| ตารางที่ 13. แสดงข้อมูลดิบของการหาช่วงความเป็นเส้นตรงของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้ง 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ | 41 |
| ตารางที่ 14. แสดงข้อมูลดิบของการหาความไวของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้ง 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ | 42 |
| ตารางที่ 15. แสดงข้อมูลดิบของการหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดโดยประมาณของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะที่ 1 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ | 43 |

สารบัญตาราง (ต่อ)

| | หน้า |
|---|------|
| ตารางที่ 16. แสดงข้อมูลดิบของการหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดโดยประมาณของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะที่ 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ | 44 |
| ตารางที่ 17. แสดงข้อมูลดิบของการหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้ง 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ | 45 |
| ตารางที่ 18. ตาราง F-test แบบสองทาง | 46 |
| ตารางที่ 19. ตาราง t-test | 47 |
| ตารางที่ 20. ข้อมูลดิบของการหาค่าความเที่ยง และความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้ง 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ | 48 |

สารบัญรูป

| | | หน้า |
|-----------|--|------|
| รูปที่ 1. | แสดงรูปร่างของ simplex ที่เกิดจากตัวแปร 2 ตัวแปร และ 3 ตัวแปร | 11 |
| รูปที่ 2. | แสดง simplex ที่มาจาก 3 การทดลอง ที่ตัวแปรที่ควบคุม 2 ตัวแปรที่มีค่าแตกต่างกัน | 11 |
| รูปที่ 3. | แสดงแผนภูมิขั้นตอนการดำเนินการของวิธี simplex optimization : W = worst trial, N_w = next-to-the worst trial, B = best trail. | 12 |
| รูปที่ 4. | แสดงการเคลื่อนที่ของ simplex เมื่อมีตัวแปรที่ควบคุม 2 ตัวแปร ทำให้ได้สถานะของวิธีวิเคราะห์ที่ดีขึ้นเป็นลำดับ | 14 |
| รูปที่ 5. | แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของโพแทสเซียมกับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม | 21 |
| รูปที่ 6. | แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของอะลูมิเนียมกับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม | 22 |
| รูปที่ 7. | แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของฟลูออไรด์กับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม | 22 |
| รูปที่ 8. | แสดงการเคลื่อนที่ของ simplex จากการทดลองหาอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออนและฟลูออไรด์ไอออนที่แตกต่างกันของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ | 24 |
| รูปที่ 9. | แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม | 25 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 คำนำ

เซอร์โคเนียม (zirconium, Zr) เป็นธาตุที่ 40 อยู่ในหมู่ IV B ของตารางธาตุ จัดเป็นโลหะ ทนทาน ชี้น เซอร์โคเนียมในรูปของออกไซด์ถูกค้นพบโดย Martin Heinrich Klaproth ในปี ค.ศ.1789 ขณะ ทำการศึกษาแร่เซอร์คอน (zircon) ซึ่งเป็นซิลิเกตของเซอร์โคเนียม ($ZrSiO_4$)¹

เซอร์โคเนียมเป็นธาตุเศรษฐกิจที่สำคัญธาตุหนึ่ง ส่วนใหญ่จะพบในทราย แร่เซอร์คอน (zircon) และแร่เซอร์โคเนีย (zirconia หรือ zirconium dioxide, ZrO_2) มีอยู่ทั่วไปตามชายทะเลของ ประเทศไทย ตั้งแต่จังหวัดระนองถึงจังหวัดสตูล รวมทั้งจังหวัดระยอง จังหวัดประจวบคีรีขันธ์ และ จังหวัดชุมพร²

เซอร์โคเนียมมีประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมต่าง ๆ มากมาย เช่น

1. อุตสาหกรรมนิวเคลียร์¹ จะใช้โลหะเซอร์โคเนียมเป็นวัสดุหุ้มเม็ดเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ (cladding fuel element) เนื่องจากเซอร์โคเนียมมีค่า neutron absorption cross section ต่ำ (0.18 barns/atom) หมายความว่ามีความสามารถในการจับนิวตรอนได้น้อย โดยจะใช้เซอร์โคเนียมในรูป ของโลหะเจือ เรียกว่า zircaloy เช่น zircaloy II เจือด้วยดีบุกร้อยละ 1.46 เหล็กร้อยละ 0.124 และ โครเมียมร้อยละ 0.104 (ส่วนที่เหลือเป็นเซอร์โคเนียม) ส่วน zircaloy III เจือด้วยดีบุกร้อยละ 0.25 เหล็กร้อยละ 0.25 โครเมียมร้อยละ 0.5 และนิกเกิลร้อยละ 0.5 (ส่วนที่เหลือเป็นเซอร์โคเนียม)

2. อุตสาหกรรมเครื่องประดับ³ ใช้ทำเพชรเทียม (imitation diamond) ที่รู้จักกันอย่าง แพร่หลาย ได้แก่ คิวบิกเซอร์โคเนีย (cubic zirconia, CZ) หรือที่เรียกว่า “เพชรรัสเซีย” เป็นเพชรเทียม ที่นิยมผลิตมากที่สุด เนื่องจากมีค่าดัชนีการหักเหน้อยกว่าเพชร แต่มีการกระจายแสงสูงกว่า ทำให้มี ประกายแวววาวแบบเพชร เพชรรัสเซียสังเคราะห์ได้จากเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) มีผลึกแบบ โมโนคลีนิก (monoclinic) และมีแคลเซียมออกไซด์ หรืออิตเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3) ผสมเข้าไปเล็กน้อย เพื่อทำให้คิวบิกเซอร์โคเนียเสถียรเป็นผลึกรูปคิวบิก (cubic) ที่อุณหภูมิห้อง

3. อุตสาหกรรมเคมี⁴ เนื่องจากโลหะเซอร์โคเนียมมีความแข็งแรง และคงรูปเป็นอย่างดี ณ อุณหภูมิสูง สามารถถ่ายเทความร้อน และทนทานต่อการกัดกร่อนได้ทั้งกรด ด่าง และน้ำทะเล จึงนำมาใช้เป็นส่วนผสมของวัสดุต่าง ๆ ที่ต้องการความทนทานต่อการกัดกร่อน

4. อุตสาหกรรมแก้วและเซรามิก⁴ จะใช้เซอร์โคเนียมไดออกไซด์เป็นส่วนผสม เพื่อให้วัสดุสามารถทนต่อความร้อนได้สูง (thermal shock resistance)

จะเห็นได้ว่าปัจจุบันเซอร์โคเนียมเข้ามามีบทบาทอย่างมากในอุตสาหกรรมด้านต่าง ๆ แต่สิ่งที่สำคัญต่อการศึกษาเซอร์โคเนียมอย่างหนึ่งคือ วิเคราะห์หาปริมาณของเซอร์โคเนียม ในการศึกษาครั้งนี้เป็นการวิเคราะห์ปริมาณเซอร์โคเนียมด้วยวิธีอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี เนื่องจาก การวิเคราะห์ธาตุในปริมาณน้อยด้วยวิธีอะตอมมิกแอบซอร์พชันเป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย เพราะมีความเฉพาะเจาะจง (specific) ค่อนข้างมาก ทั้งแหล่งกำเนิดแสงและการดูดกลืนแสง

หลักการของอะตอมมิกแอบซอร์พชัน (principles of atomic absorption)⁵

อะตอมมิกแอบซอร์พชันเป็นกระบวนการที่อะตอมอิสระของธาตุดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น อันหนึ่งโดยเฉพาะ ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุ ธาตุแต่ละชนิดจะมีระดับพลังงานแตกต่างกัน จึงมีการดูดกลืนพลังงานแตกต่างกัน ความยาวคลื่นเหล่านี้จัดเป็น spectroscopic line ของอะตอมมิก สเปกตรัม ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของธาตุแต่ละชนิด

ในการทำให้อะตอมของธาตุในสารประกอบเกิดเป็นอะตอมอิสระได้นั้น ต้องมีการดูดกลืนพลังงานเข้าไป ซึ่งอาจจะอยู่ในรูปต่าง ๆ กัน เช่น พลังงานความร้อนจากเปลวไฟ หรือความร้อนจาก ไฟฟ้า เป็นต้น ความร้อนจะทำให้เกิดกระบวนการแตกตัว (dissociation) หรือเปลี่ยนให้เป็นไอ (vaporization) หรืออาจแตกตัวเป็นอะตอม หรือทำให้อะตอมอยู่ในสถานะกระตุ้น หรืออาจกลายเป็น ไอออนก็ได้

เทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุด้วยวิธีอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปีสามารถทำได้หลายวิธี การศึกษาในครั้งนี้จะใช้เทคนิค flame atomization ซึ่งเป็นเทคนิคที่ทำให้สารตัวอย่าง แตกตัวเป็นอะตอมด้วยเปลวไฟ (flame) ที่อุณหภูมิสูง หลักการทำงานของเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ คือ สารละลายของตัวอย่างจะถูกดูดผ่านเนบิวไลเซอร์ (nebulizer) เข้าไปที่ burner ที่มีเปลวไฟของก๊าซอะเซทิลีน (C_2H_2) กับไนตรัสออกไซด์ (N_2O) ทำให้เกิดเป็นอะตอมอิสระ

ลำแสงจากหลอดกำเนิดแสง (hollow cathode lamp) ของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ซึ่งให้พลังงานที่มีความยาวคลื่นเหมาะสม (resonance wavelength) จะผ่านเข้าไปในกลุ่มอะตอมอิสระเหล่านั้น บางส่วนของพลังงานแสงจากหลอดกำเนิดแสงจะถูกดูดกลืนไว้ด้วยอะตอมอิสระ ส่วนที่เหลือจะผ่านเข้าสู่เครื่องตรวจจับ (detector) ปริมาณที่อ่านได้ถูกนำไปเปรียบเทียบกับพลังงานแสงตอนเริ่มต้น โดยปริมาณแสงที่ถูกดูดกลืนจะสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณอะตอมอิสระของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์

จากความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแสงที่ถูกดูดกลืน กับความเข้มข้นที่ทราบแน่นอนของสารตัวอย่าง ทำให้สามารถนำมาใช้สำหรับหาความเข้มข้นของธาตุนั้น ๆ ในตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ได้ ซึ่งเป็นไปตาม Lambert-Beer law ดังนี้

$$\log I_0/I_t = \text{absorbance} = a \times b \times c$$

เมื่อ I_0 = ความเข้มของพลังงานแสงก่อนผ่านอะตอมอิสระของธาตุ

I_t = ความเข้มของพลังงานแสงหลังผ่านอะตอมอิสระของธาตุ

a = absorption coefficient (absorptivity) ของแต่ละธาตุ

b = ความยาวของเซลล์ที่แสงตัดผ่าน

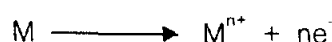
c = ความเข้มข้นของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์

องค์ประกอบที่สำคัญต่าง ๆ ของเครื่องอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ มี 5 ส่วน

คือ

1. แหล่งกำเนิดแสง (light source)
2. ส่วนที่ทำให้ธาตุดกลายเป็นอะตอมอิสระ (atomizer)
3. เครื่องแยกความยาวคลื่นของแสง (monochromator)
4. เครื่องตรวจจับ
5. เครื่องประมวลผลและอ่านผล (data system and readout unit)

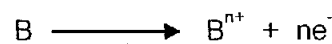
ในการวิเคราะห์ธาตุบางชนิดต้องเติมสารอื่นลงไปเพื่อป้องกันสิ่งรบกวน หรือทำให้การวิเคราะห์มีประสิทธิภาพมากขึ้น เนื่องจากในการวิเคราะห์อาจมีปัญหอย่างหนึ่งคือ การไอออไนส์⁶ ซึ่งเป็นการที่อิเล็กตรอนหนึ่งตัวหรือมากกว่าหลุดออกจากอะตอมของธาตุทำให้เกิดไอออน ดังสมการ



ไอออนที่เกิดขึ้นจะไม่ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเดียวกันกับอะตอมที่เป็นกลาง นั่นคือในสถานะที่มีการไอออไนซ์เกิดขึ้น การหาปริมาณธาตุจะเป็นการวัดการดูดกลืนแสงของอะตอมในสถานะพื้นและไอออนที่เกิดจากการไอออไนซ์ ซึ่งทำให้ผลการวิเคราะห์ที่ได้แตกต่างจากสถานะที่ไม่มีมีการไอออไนซ์ ดังนั้นหากไม่มีการป้องกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะผิดพลาด

การไอออไนซ์จะเกิดได้มากหรือน้อย ขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุและพลังงานที่ใช้ในการทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอม เรียกพลังงานนี้ว่า พลังงานไอออไนเซชัน (ionization energy) พลังงานดังกล่าวได้มาจากหลายทาง เช่น ความร้อนจากเปลวไฟหรือจากไฟฟ้า ถ้าเปลี่ยนเปลวไฟจากชนิดอากาศ-อะเซทิลีน ไปเป็นไนทรีสออกไซด์-อะเซทิลีน จะทำให้อุณหภูมิของเปลวไฟเพิ่มขึ้น การไอออไนซ์ก็จะเกิดได้มากขึ้น

อย่างไรก็ตามการเติมธาตุที่ไอออไนซ์ได้ง่ายกว่าธาตุที่ทำการวิเคราะห์ลงไปในสารละลายตัวอย่าง สมมติให้เป็น B ทำให้การแตกตัวกลายเป็นอะตอมอิสระจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ดังสมการ



ดังนั้นอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้น จะทำให้ความเข้มข้นของอิเล็กตรอนในเปลวไฟสูงขึ้น ซึ่งจะช่วยลดการไอออไนซ์ของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ให้อยู่ในระดับที่ไม่มีนัยสำคัญต่อผลการวิเคราะห์ ทำให้การวิเคราะห์มีความถูกต้อง สารประกอบที่เติมลงไปเพื่อป้องกันการไอออไนซ์นี้เรียกว่า ไอออนซัพเพรสเซอร์ (ion suppressor)

1.2 ปัญหาและที่มาของการศึกษาทดลอง

โดยปกติวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ จำเป็นต้องเติมสารละลายแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ที่ให้ความเข้มข้นของฟลูออไรด์ไอออน 1000 มิลลิกรัม/ลิตร และสารละลายอะลูมิเนียมคลอไรด์ ที่ให้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออน 1000 มิลลิกรัม/ลิตร ตามคำแนะนำของคู่มือวิธีวิเคราะห์ธาตุด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์⁷ เพื่อให้วิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมมีประสิทธิภาพมากขึ้น แต่ไม่มีหลักฐานที่แน่ชัดว่าใช้สารใดที่เหมาะสมและปริมาณเท่าใด ซึ่งจะทำให้วิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมมีความเที่ยง และความแม่นยำมากที่สุด

ดังนั้นกลุ่มงานอนินทรีย์เคมีวิเคราะห์ 1 โครงการเคมี ได้ตระหนักถึงความสำคัญในเรื่องนี้จึงได้ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับวิธีวิเคราะห์ปริมาณเซอร์โคเนียม ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ สารละลายแอมโมเนียมฟลูออไรด์ และสารละลายอะลูมิเนียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

1.3 วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับวิธีวิเคราะห์ปริมาณเซอร์โคเนียม ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

1.4 ขอบเขตของการศึกษา

เปรียบเทียบวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ โดยใช้สภาวะต่างกันคือ สภาวะที่ 1 เติมสารละลายที่ให้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออนและฟลูออไรด์ไอออน 350 และ 810 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ และสภาวะที่ 2 เติมสารละลายที่ให้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออนและฟลูออไรด์ไอออน 1000 และ 1000 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ

1.5.1 ทำให้วิธีวิเคราะห์มีความเที่ยง และความแม่นยำที่น่าเชื่อถือ และสามารถนำมาใช้เป็นวิธีวิเคราะห์มาตรฐานในห้องปฏิบัติการ

1.5.2 การหาสภาวะที่เหมาะสม โดยวิธี simplex optimization สามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์ธาตุอื่น ๆ ในห้องปฏิบัติการได้

1.5.3 เพื่อลดปริมาณของสารเคมีที่ใช้และลดมลพิษในสิ่งแวดล้อม

1.5.4 ประหยัดงบประมาณด้านสารเคมี

1.6 ระยะเวลาดำเนินการ

มิถุนายน – พฤศจิกายน 2545

1.7 ขั้นตอนการดำเนินการ

1.7.1 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของโพแทสเซียม อะลูมิเนียม และฟลูออไรด์ กับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม

1.7.2 หาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออนกับฟลูออไรด์ไอออนสำหรับวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม โดยวิธี simplex optimization

1.7.3 หาช่วงความเป็นเส้นตรง (linearity range) ของกราฟมาตรฐาน ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงระหว่างความเข้มข้นของเซอร์โคเนียมกับค่าการดูดกลืนแสง โดยหาความสัมพันธ์ในรูปของสมการเชิงเส้น (linear regression) และ coefficient of determination (R^2)

1.7.4 หาความไว (sensitivity) ของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม ซึ่งเป็นความเข้มข้นของเซอร์โคเนียมที่ทำให้สัญญาณการดูดกลืนแสงเปลี่ยนไป 1% หรือ 0.0044 absorbance unit

1.7.5 หาขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์ (detection limit of method) คือความเข้มข้นต่ำสุดของสารละลายเซอร์โคเนียม ที่สามารถทำการวิเคราะห์ได้ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

1.7.6 เปรียบเทียบความเที่ยง และความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมทั้ง 2 สภาวะ คือ สภาวะที่ 1 ใช้อัตราส่วนความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออนกับฟลูออไรด์ไอออนที่ได้จากการหาด้วยวิธี simplex optimization กับสภาวะที่ 2 ใช้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออนและฟลูออไรด์ไอออน 1000 และ 1000 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ ซึ่งเป็นสภาวะที่ทางกลุ่มงานอนินทรีย์เคมีวิเคราะห์ 1 ใช้

บทที่ 2

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีดำเนินการ

2.1 วัสดุ อุปกรณ์

2.1.1 เครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ยี่ห้อ Varian รุ่น SpectraA 880 ประเทศออสเตรเลีย

2.1.2 หลอดกำเนิดแสงฮอลโลว์แคโทดแลมป์สำหรับเซอร์โคเนียม ยี่ห้อ Varian ประเทศออสเตรเลีย

2.1.3 เครื่องชั่ง ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น AX304 ประเทศสวิสเซอร์แลนด์

2.1.4 เครื่องแก้วที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ

2.1.5 เครื่องดีไอออนไนเซอร์ (deionizer) ยี่ห้อ Bransted E-pure รุ่น D 4632 ประเทศสหรัฐอเมริกา

2.2 สารเคมี

2.2.1 ก๊าซอะเซทิลีน ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ยี่ห้อ TIG ประเทศไทย

2.2.2 ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ ความบริสุทธิ์ไม่ต่ำกว่าร้อยละ 99.5 ยี่ห้อ TIG ประเทศไทย

2.2.3 สารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียม (zirconium standard solution) ชนิด Chemika grade ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัม/ลิตร ยี่ห้อ Fluka ประเทศสวิสเซอร์แลนด์

2.2.4 โพแทสเซียมคลอไรด์ (potassium chloride) ชนิด AnalaR grade ความบริสุทธิ์ไม่ต่ำกว่าร้อยละ 99.8 ยี่ห้อ BDH ประเทศอังกฤษ

2.2.5 อะลูมิเนียมคลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต (aluminium chloride hexahydrate) ชนิด extra pure grade ความบริสุทธิ์ไม่ต่ำกว่าร้อยละ 99 ยี่ห้อ E.Merck ประเทศเยอรมัน

2.2.6 แอมโมเนียมฟลูออไรด์ (ammonium fluoride) ชนิด GR grade ความบริสุทธิ์ไม่ต่ำกว่าร้อยละ 95 ยี่ห้อ E.Merck ประเทศเยอรมัน

2.2.7 น้ำ D.I. (deionized water)

เตรียมโดยนำน้ำกลั่นผ่านเครื่องดีไอออนไนเซอร์เพื่อกำจัดแอนไอออนและแคตไอออน ซึ่งจะทำให้
น้ำนี้ในการเตรียมและเจือจางสารละลายทุกชนิด ในทุกขั้นตอนของการทดลอง

2.3 สารละลาย

2.3.1 สารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ ซึ่งมีความเข้มข้นของโพแทสเซียมไอออนเท่ากับ
25000 มิลลิกรัม/ลิตร

เตรียมโดยชั่งโพแทสเซียมคลอไรด์ 11.9172 กรัม ละลายในน้ำ 100 มิลลิลิตร ถ่ายสารละลาย
ที่ได้ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นจนถึงขีดปริมาตร

2.3.2 สารละลายอะลูมิเนียมคลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต ซึ่งมีความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออน
เท่ากับ 25000 มิลลิกรัม/ลิตร

เตรียมโดยชั่งอะลูมิเนียมคลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต 55.9251 กรัม ละลายในน้ำ 100 มิลลิลิตร
ถ่ายสารละลายที่ได้ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นจนถึงขีดปริมาตร

2.3.3 สารละลายแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ซึ่งมีความเข้มข้นของฟลูออไรด์ไอออนเท่ากับ
25000 มิลลิกรัม/ลิตร

เตรียมโดยชั่งแอมโมเนียมฟลูออไรด์ 12.1842 กรัม ละลายในน้ำ 100 มิลลิลิตร ถ่าย
สารละลายที่ได้ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นจนถึงขีดปริมาตร

2.4 วิธีดำเนินการ

2.4.1 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของโพแทสเซียม อะลูมิเนียม และ
ฟลูออไรด์ กับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม

2.4.1.1 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของโพแทสเซียม กับค่าการดูดกลืน
แสงของเซอร์โคเนียม

- เตรียมสารละลายมาตรฐานของเซอร์โคเนียม 200 มิลลิกรัม/ลิตร ที่มีความเข้มข้น
ของโพแทสเซียมไอออน 0 100 250 500 1000 2500 5000 และ 10000 มิลลิกรัม/ลิตร โดยบีเปต
สารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียม 1000 มิลลิกรัม/ลิตร จำนวน 5 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด

25 มิลลิลิตร จำนวน 8 ขวด เติมสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ 0 0.1 0.25 0.5 1.0 2.5 5.0 และ 10.0 มิลลิลิตร ตามลำดับ แล้วเติมน้ำกลั่นจนถึงขีดปริมาตร

- นำสารละลายทั้งหมดไปวัดค่าการดูดกลืนแสง ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ โดยใช้สภาวะในการวัด ดังตารางที่ 1

- นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้นของโพแทสเซียมไอออน

ผลการทดลองดังแสดงในภาคผนวกตารางที่ 10

2.4.1.2 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของอะลูมิเนียม กับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม

- เตรียมสารละลายมาตรฐานของเซอร์โคเนียม 200 มิลลิกรัม/ลิตร ที่มีความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออน 0 100 250 500 1000 2500 5000 และ 10000 มิลลิกรัม/ลิตร โดยปิเปตสารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียม 1000 มิลลิกรัม/ลิตร จำนวน 5 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร จำนวน 8 ขวด เติมสารละลายอะลูมิเนียมคลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต 0 0.1 0.25 0.5 1.0 2.5 5.0 และ 10.0 มิลลิลิตร ตามลำดับ แล้วเติมน้ำกลั่นจนถึงขีดปริมาตร

- ทำการวิเคราะห์เช่นเดียวกับการศึกษาหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของโพแทสเซียม กับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม

ผลการทดลองดังแสดงในภาคผนวกตารางที่ 11

2.4.1.3 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของฟลูออไรด์ กับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม

- เตรียมสารละลายมาตรฐานของเซอร์โคเนียม 200 มิลลิกรัม/ลิตร ที่มีความเข้มข้นของฟลูออไรด์ไอออน 0 100 250 500 1000 2500 5000 และ 10000 มิลลิกรัม/ลิตร โดยปิเปตสารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียม 1000 มิลลิกรัม/ลิตร จำนวน 5 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร จำนวน 8 ขวด เติมสารละลายแอมโมเนียมฟลูออไรด์ 0 0.1 0.25 0.5 1.0 2.5 5.0 และ 10.0 มิลลิลิตร ตามลำดับ แล้วเติมน้ำกลั่นจนถึงขีดปริมาตร

- ทำการวิเคราะห์เช่นเดียวกับการศึกษาหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของโพแทสเซียม กับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม

ผลการทดลองดังแสดงในภาคผนวกตารางที่ 12

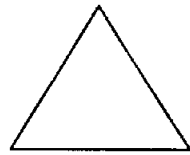
ตารางที่ 1. แสดงสภาวะที่ใช้ในการวัดค่าการดูดแสงของเซอร์โคเนียมด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์⁷

| พารามิเตอร์ | |
|---------------------|---------------------------|
| Wavelength, nm | 360.1 |
| Slit width, nm | 0.2 |
| Lamp current, mA | 20 |
| Flame type | Nitrous oxide / Acetylene |
| Flame stoichiometry | Reducing |

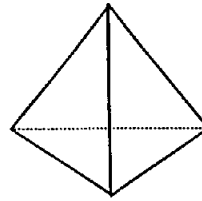
2.4.2 การหาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออนกับฟลูออไรด์ไอออนสำหรับวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม โดยวิธี simplex optimization^{8,9}

Simplex optimization เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการหาสภาวะที่ดีที่สุดของวิธีวิเคราะห์ โดยเฉพาะวิธีวิเคราะห์ที่มีหลายตัวแปร ได้มีการนำเทคนิคนี้มาใช้กันอย่างแพร่หลายในด้านเคมีและวิศวกรรมเคมี

Simplex optimization เป็นวิธีที่เริ่มต้นการทดลองจำนวน $k+1$ โดยที่ k คือจำนวนตัวแปรที่ควบคุม ถ้ามี 2 ตัวแปร simplex เริ่มต้นจะถูกออกแบบให้มี 3 การทดลอง และถ้ามี 3 ตัวแปร simplex เริ่มต้นจะถูกออกแบบให้มี 4 การทดลอง เป็นต้น รูปที่เกิดจากการเชื่อมต่อจุดของการทดลองจำนวน $k+1$ เรียกว่า "simplex" มุมของรูปเรียกว่า "จุดตัดของเส้น (vertices)" รูปร่างของ simplex ที่เกิดจาก 2 ตัวแปร และ 3 ตัวแปร คือ สามเหลี่ยม (triangle) และเตตระฮีดรอน (tetrahedron) ตามลำดับ

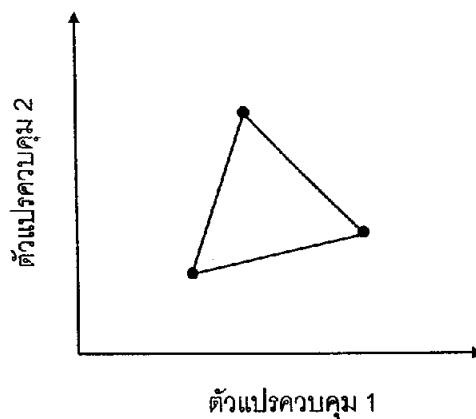


สามเหลี่ยม
เกิดจาก 2 ตัวแปร



ทรงแห้ดรอน
เกิดจาก 3 ตัวแปร

รูปที่ 1. แสดงรูปร่างของ simplex ที่เกิดจากตัวแปร 2 ตัวแปร และ 3 ตัวแปร



รูปที่ 2. แสดง simplex ที่มาจาก 3 การทดลอง ที่ตัวแปรที่ควบคุม 2 ตัวแปรมีค่าแตกต่างกัน

หลังจากได้การทดลองเริ่มต้นแล้ว กระบวนการ simplex ก็จะดำเนินการอย่างต่อเนื่อง ด้วยการสร้างการทดลองใหม่ขึ้นมาเรื่อยๆ จนกระทั่ง simplex ค้นพบการทดลองที่ตัวแปรที่ควบคุมให้ค่าที่ดีที่สุด นั่นคือกระบวนการหาสถานะที่ดีที่สุด (optimization process) จะสิ้นสุดลงเมื่อบรรลุวัตถุประสงค์ของการหาสถานะที่ดีที่สุด หรือค่าที่ได้ (response) ไม่สามารถจะเพิ่มขึ้นต่อไปได้อีก

ขั้นตอนการดำเนินการของวิธี simplex optimization มีกฎดังนี้

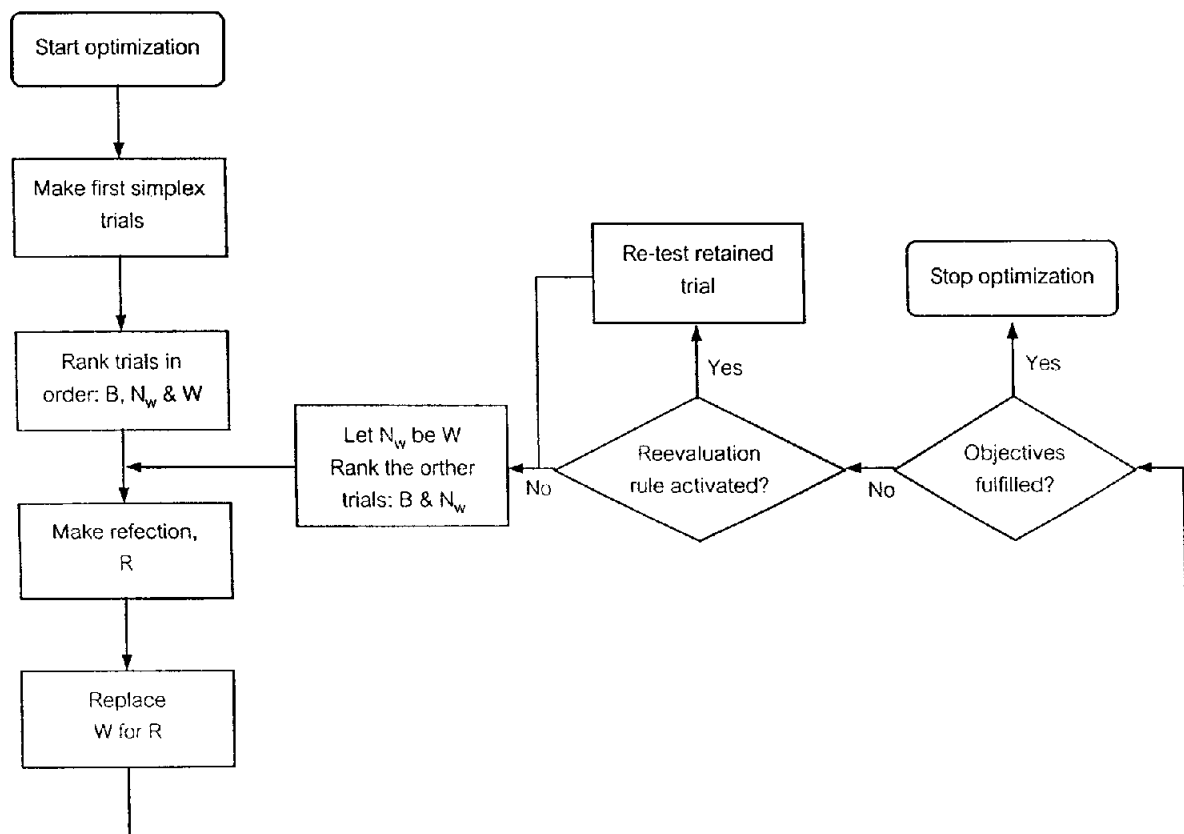
กฎข้อที่ 1 : สร้าง simplex เริ่มต้นด้วยการทดลองจำนวนเท่ากับจำนวนตัวแปรที่ควบคุมบวกกับหนึ่ง และวัดค่าที่ได้ของแต่ละการทดลอง

กฎข้อที่ 2 : ตัดการทดลองที่ให้ค่าที่ได้ต่ำที่สุดออก แล้วทำการทดลองขึ้นใหม่แทนการทดลองเดิมที่ให้ค่าต่ำที่สุด โดยคำนวณจากการสะท้อน (reflect) กับ การทดลองที่ให้ค่าต่ำที่สุดในทิศทางตรงข้ามกับด้านที่การทดลองเหลืออยู่

กฎข้อที่ 3 : ถ้าการทดลองที่ทำขึ้นใหม่ให้ค่าที่ต่ำที่สุดใน simplex ใหม่ ตามกฎข้อที่ 2 จะทำการทดลองใหม่โดยการสะท้อนกับการทดลองที่ให้ค่าต่ำที่สุดในทิศทางตรงข้าม ทำให้ได้การทดลองเดิมที่ให้ค่าต่ำที่สุดใน simplex เดิม ดังนั้นถ้าไม่มีกฎข้อที่ 3 จะทำให้เกิดการสะท้อนกลับไปกลับมาระหว่างการทดลองทั้งสอง กฎข้อที่ 3 จึงให้ตัดการทดลองที่ให้ค่าต่ำสุดเป็นอันดับสอง แล้วสะท้อนกับการทดลองนี้ในทิศทางตรงข้าม ทำให้ได้การทดลองใหม่ขึ้นมา

กฎข้อที่ 4 : ถ้าการทดลองใดเป็นส่วนหนึ่งของ simplex ติดต่อกันมากกว่า 3 ครั้ง และใน simplex 3 ครั้งสุดท้ายให้ค่าที่สูงที่สุด จะถือว่าการทดลองนั้นเป็นการทดลองที่มีสถานะที่ดีที่สุด (optimum value) ของขนาด simplex ที่กำหนด ถ้าต้องการให้ขนาดของ simplex เล็กลง จะต้องทำการทดลองสร้าง simplex ขึ้นใหม่ แล้วดำเนินการต่อไปเป็นวัฏจักรไปเรื่อย ๆ

ขั้นตอนของวิธี simplex optimization สามารถเขียนเป็นแผนภูมิ (flow chart) แสดงขั้นตอนการดำเนินการ ได้ดังนี้



รูปที่ 3. แสดงแผนภูมิขั้นตอนการดำเนินการของวิธี simplex optimization

W = worst trial, N_w = next-to-the worst trial, B = best trail.

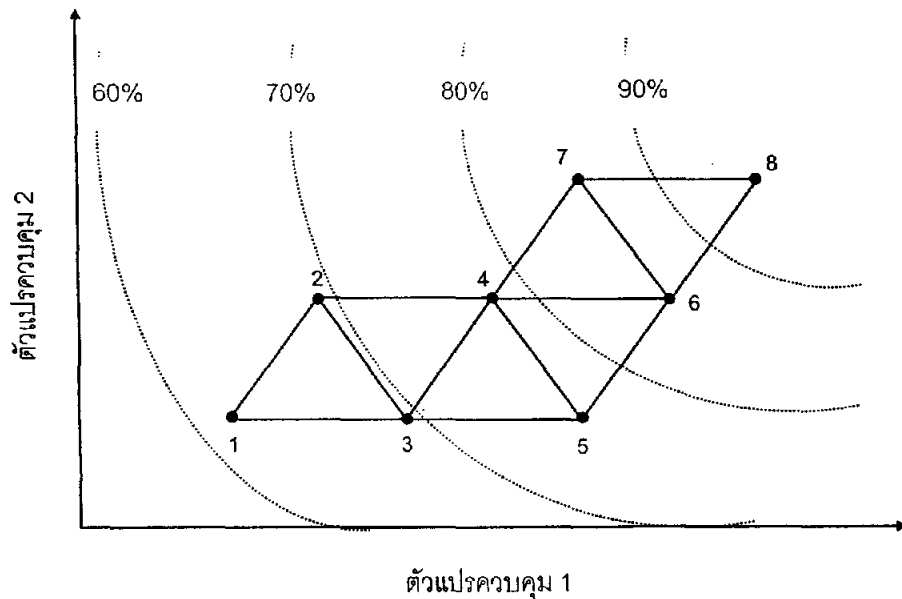
วิธีคำนวณค่าตัวแปรของการทดลองใหม่แทนการทดลองเดิมที่ให้ค่าต่ำที่สุด¹⁰ ดังแสดงในตารางที่ 2 ข้อ (i)-(iv) ซึ่งตัวอย่างมีตัวแปรที่ควบคุม 5 ตัวแปร เริ่มต้นทำการทดลองจำนวน 6 การทดลอง (vertex) พบว่าการทดลองที่ 4 ให้ค่าต่ำที่สุด ดังนั้นการทดลองนี้จะถูกแทนที่ด้วยการทดลองใหม่ ขั้นตอนการคำนวณค่าตัวแปรของการทดลองใหม่เป็นดังนี้

- (i) คำนวณผลรวมของค่าตัวแปรแต่ละตัว (ไม่รวมการทดลองที่ให้ค่าต่ำที่สุด)
- (ii) นำผลรวมของแต่ละตัวแปรที่ได้มาหารด้วยจำนวนตัวแปรที่ควบคุม, k
- (iii) ค่าของตัวแปรที่การทดลองให้ค่าต่ำที่สุด
- (iv) คำนวณค่าการเคลื่อนที่ของตัวแปรของการทดลองใหม่ซึ่งมีค่าเท่ากับ (ii) – (iii)
- (v) คำนวณค่าตัวแปรของการทดลองใหม่ซึ่งมีค่าเท่ากับ (ii) + (iv)

ตารางที่ 2. แสดงวิธีการคำนวณค่าตัวแปรของการทดลองใหม่แทนการทดลองเดิมที่ให้ค่าต่ำที่สุด

| | Factor | | | | | Response |
|----------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|----------|
| | A | B | C | D | E | |
| Vertex 1 | 1.0 | 3.0 | 2.0 | 6.0 | 5.0 | 7 |
| Vertex 2 | 6.0 | 4.3 | 9.5 | 6.9 | 6.0 | 8 |
| Vertex 3 | 2.5 | 11.5 | 9.5 | 6.9 | 6.0 | 10 |
| Vertex 4 (rejected) | 2.5 | 4.3 | 3.5 | 6.9 | 6.0 | 6 |
| Vertex 5 | 2.5 | 4.3 | 9.5 | 9.7 | 6.0 | 11 |
| Vertex 6 | 2.5 | 4.3 | 9.5 | 6.9 | 9.6 | 9 |
| (i) Sum (excluding vertex 4) | 14.50 | 27.40 | 40.00 | 36.40 | 32.60 | |
| (ii) Sum/k (excluding vertex 4) | 2.90 | 5.48 | 8.00 | 7.28 | 6.52 | |
| (iii) Rejected vertex (i.e.4) | 2.50 | 4.30 | 3.50 | 6.90 | 6.00 | |
| (iv) Displacement = (ii) – (iii) | 0.40 | 1.18 | 4.50 | 0.38 | 0.52 | |
| (v) Vertex 7 = (ii) + (iv) | 3.30 | 6.66 | 12.50 | 7.66 | 7.04 | |

การทำ simplex optimization ทำให้สถานะของวิถีวิเคราะห์มีประสิทธิภาพมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4. แสดงการเคลื่อนที่ของ simplex เมื่อมีตัวแปรที่ควบคุม 2 ตัวแปร ทำให้ได้สถานะของวิถีวิเคราะห์ที่ดีขึ้นเป็นลำดับ

2.4.3 การหาช่วงความเป็นเส้นตรงของวิถีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม เป็นการแสดงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงระหว่างความเข้มข้นของเซอร์โคเนียมกับค่าการดูดกลืนแสง โดยหาความสัมพันธ์ในรูปสมการเชิงเส้น และ coefficient of determination (R^2)

2.4.3.1 สภาวะที่ 1 เติมสารละลายที่ให้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออน และ ฟลูออไรด์ไอออน 350 และ 810 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ

- เติมสารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียมเข้มข้น 50 100 200 300 500 และ 800 มิลลิกรัม/ลิตร โดยปีเปตสารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียมเข้มข้น 1000 มิลลิกรัม/ลิตร 1.25 2.5 5.0 7.5 12.5 และ 20 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร จำนวน 6 ขวด เติมสารละลายอะลูมิเนียมคลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต และแอมโมเนียมฟลูออไรด์ 0.35 และ 0.81 มิลลิลิตร ตามลำดับ แล้วเติมน้ำกลั่นจนถึงขีดปริมาตร

- นำสารละลายทั้งหมดมาวัดค่าการดูดกลืนแสง ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์
- นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้นของเซอร์โคเนียม
- คำนวณสมการเชิงเส้น และ coefficient of determination (R^2) โดยพิจารณาค่า R^2 ซึ่งมีค่าระหว่าง 0 ถึง 1 ถ้ามีค่าสูง ($R^2 > 0.995$) แสดงว่ากราฟที่ได้มี goodness of fit of linear graphs ¹⁰

$$R^2 = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}$$

เมื่อ y_i = ค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้

\hat{y}_i = ค่าการดูดกลืนแสงที่คำนวณจากสมการเชิงเส้นที่ความเข้มข้นเดียวกันกับค่า y_i

\bar{y} = ค่าเฉลี่ยของการดูดกลืนแสงที่วัดได้

หรือ $R^2 = r^2$

เมื่อ r = correlation coefficient

2.4.3.2 สภาวะที่ 2 เติมสารละลายที่ให้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออน และ ฟลูออไรด์ไอออน 1000 และ 1000 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ

- ทำเช่นเดียวกับสภาวะที่ 1 แต่เติมสารละลายอะลูมิเนียมคลอไรด์ เฮกซะไฮเดรตและ แอมโมเนียมฟลูออไรด์ อย่างละ 1.0 มิลลิลิตร แทน

ผลการทดลองดังแสดงในภาคผนวกตารางที่ 13

2.4.4 การหาความไวของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม

การหาความไวของวิธีวิเคราะห์ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ จะคำนวณในรูปของ characteristic concentration ⁷ คือ ความเข้มข้นของธาตุที่ทำให้สัญญาณการดูดกลืนแสงเปลี่ยนไป 0.0044 absorbance unit คำนวณจากสูตร

$$\text{characteristic concentration (mg/L)} = \frac{c \times 0.0044}{\bar{x}}$$

เมื่อ c = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่ใช้ (มิลลิกรัม/ลิตร)

\bar{x} = ค่าเฉลี่ยการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานลบด้วยค่าเฉลี่ยการดูดกลืนแสงของแบลงค์

วิธีหาความไวของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม ทำดังนี้

- วัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายแบลงค์ (blank) ซ้ำ 5 ครั้ง แล้วหาค่าเฉลี่ย
- วัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียม ซึ่งมีค่าการดูดกลืนแสง

ประมาณ 0.2 absorbance unit ซ้ำ 5 ครั้ง แล้วหาค่าเฉลี่ย

- หาค่าเฉลี่ยของค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ลบด้วยค่าเฉลี่ยของค่าการดูดกลืนแสงของแบลงค์
- คำนวณค่าความไวของวิธีวิเคราะห์

ผลการทดลองดังแสดงในภาคผนวกตารางที่ 14

2.4.5 การหาขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม ¹¹

ขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม คือ ความเข้มข้นต่ำสุดของสารละลายเซอร์โคเนียมที่สามารถทำการวิเคราะห์ได้ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 โดยจะทำการหาค่าดูดกลืนแสงและความเข้มข้นที่ขีดจำกัดต่ำสุดโดยประมาณก่อน หลังจากนั้นจึงหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์

วิธีหาค่าดูดกลืนแสงและความเข้มข้นที่ขีดจำกัดต่ำสุดโดยประมาณ ทำดังนี้

- วัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายแบลนด์ 8 ขวด ๆ ละ 2 ครั้ง โดยทำการวิเคราะห์วันละครั้ง
- คำนวณค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) ของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายแบลนด์ จากสูตร

$$\text{standard deviation of blanks } (S_b) = \sqrt{\frac{\sum (\text{diff})^2}{n}}$$

เมื่อ diff = ความแตกต่างระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายแบลนด์ที่วัดได้ในแต่ละครั้ง

n = จำนวนสารละลายแบลนด์

- คำนวณ criterion of detection จากสูตร

$$\text{criterion of detection} = t_b S_b$$

เมื่อ $t_b = 1.86$ (one – tailed) ภาคผนวกตารางที่ 19 เมื่อ degree of freedom $n = 8$ ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

- คำนวณค่าการดูดกลืนแสงที่ขีดจำกัดต่ำสุดโดยประมาณ จากสูตร

$$\text{ค่าการดูดกลืนแสงที่ขีดจำกัดต่ำสุดโดยประมาณ} = \frac{2 S_b \times 120}{100}$$

- คำนวณความเข้มข้นที่ขีดจำกัดต่ำสุดโดยประมาณจากสมการเชิงเส้นของกราฟมาตรฐาน โดยใช้ค่าการดูดกลืนแสงที่คำนวณได้จากข้างต้น

วิธีหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์ ทำดังนี้

- เตรียมสารละลายตัวอย่างให้มีความเข้มข้นใกล้เคียงกับความเข้มข้นของขีดจำกัดต่ำสุด โดยประมาณที่คำนวณได้ จำนวน 8 ขวด

- วัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายตัวอย่าง
- คำนวณค่าการดูดกลืนแสงที่ขีดจำกัดต่ำสุด จากสูตร

$$\text{reading corresponding to detection limit} = \text{criterion of detection} + t_{\alpha} S_d$$

เมื่อ S_d = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าการดูดกลืนแสง

t_{α} = 1.89 (one tailed) ภาคผนวกตารางที่ 19 เมื่อ degree of freedom $n - 1 = 7$ ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

- คำนวณค่าขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์ จากสมการเชิงเส้นของกราฟมาตรฐาน โดยใช้ค่าการดูดกลืนแสงที่คำนวณได้จากข้างบน

ผลการทดลองดังแสดงในภาคผนวกตารางที่ 15 - 17

2.4.6 การหาความเที่ยง และความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์

ความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ เป็นค่าที่แสดงถึงความใกล้เคียงกันของการวิเคราะห์ซ้ำหลายครั้ง ซึ่งแสดงด้วยค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ส่วนความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ หมายถึงความใกล้เคียงกันของผลการวิเคราะห์กับค่าจริง

วิธีหาความเที่ยง และความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ ทำดังนี้

- นำสารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียมที่มีความเข้มข้นอยู่ในช่วงความเป็นเส้นตรง มาวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอ็บซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์อีกครั้ง เครื่องจะเก็บข้อมูลไว้แล้วสร้างกราฟมาตรฐาน ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียมที่ใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐาน แสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3. แสดงความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียม ที่ใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐาน

| ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียมใช้ในการสร้างกราฟ (มิลลิกรัม/ลิตร) | |
|---|-----------------|
| สภาวะที่ 1 | สภาวะที่ 2 |
| 100 200 300 400 | 100 200 300 400 |

- นำสารละลายแบลงค์ และสารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียม ความเข้มข้น 200 มิลลิกรัม/ลิตร มาวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ เครื่องจะประเมินผลข้อมูลออกมาในรูปของความเข้มข้นโดยเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานเซอร์โคเนียมที่สร้างไว้

วัดค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานข้างต้นนี้ 7 ครั้ง หักลบด้วยค่าความเข้มข้นของแบลงค์ แล้วนำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณค่าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

- ทดสอบความเที่ยง เป็นการทดสอบเพื่อพิจารณาว่าวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะที่ 1 และสภาวะที่ 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ มีความเที่ยงแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ โดยใช้ F-test (two-tailed test) ¹⁰

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad \text{หรือ} \quad F = \frac{S_2^2}{S_1^2}$$

โดยที่ S_1 = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของวิธีวิเคราะห์ที่สภาวะที่ 1 (มิลลิกรัม/ลิตร)

S_2 = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของวิธีวิเคราะห์ที่สภาวะที่ 2 (มิลลิกรัม/ลิตร)

กำหนดให้ค่า F ต้องมีค่า ≥ 1 เสมอ ถ้า $F_{คำนวณ}$ มีค่าน้อยกว่า $F_{จากตาราง}$ (ภาคผนวกตารางที่ 18)

แสดงว่าวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้งสอง มีความเที่ยงไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

- เปรียบเทียบความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้งสอง โดยใช้ t-test ¹⁰

คำนวณจากสูตร

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{S_{\text{pooled}} \sqrt{1/n_1 + 1/n_2}}, \text{ degree of freedom} = (n_1 + n_2 - 2)$$

เมื่อ \bar{x}_1 = ค่าเฉลี่ยของความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียมที่วิเคราะห์ที่สภาวะที่ 1
(มิลลิกรัม/ลิตร)

\bar{x}_2 = ค่าเฉลี่ยของความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียมที่วิเคราะห์ที่สภาวะที่ 2

(มิลลิกรัม/ลิตร)

S_{pooled} = pooled estimate of standard deviation ของข้อมูลสภาวะที่หนึ่งและสภาวะที่สอง

$$S_{\text{pooled}}^2 = \frac{\{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2\}}{(n_1 + n_2 - 2)}$$

ถ้า $t_{\text{คำนวณ}}$ มีค่าน้อยกว่า $t_{\text{จากตาราง}}$ (ภาคผนวกตารางที่ 19) แสดงว่าที่สภาวะทั้งสองมีความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ กล่าวคือสภาวะทั้งสองให้ผลการวิเคราะห์ที่ไม่แตกต่างกัน

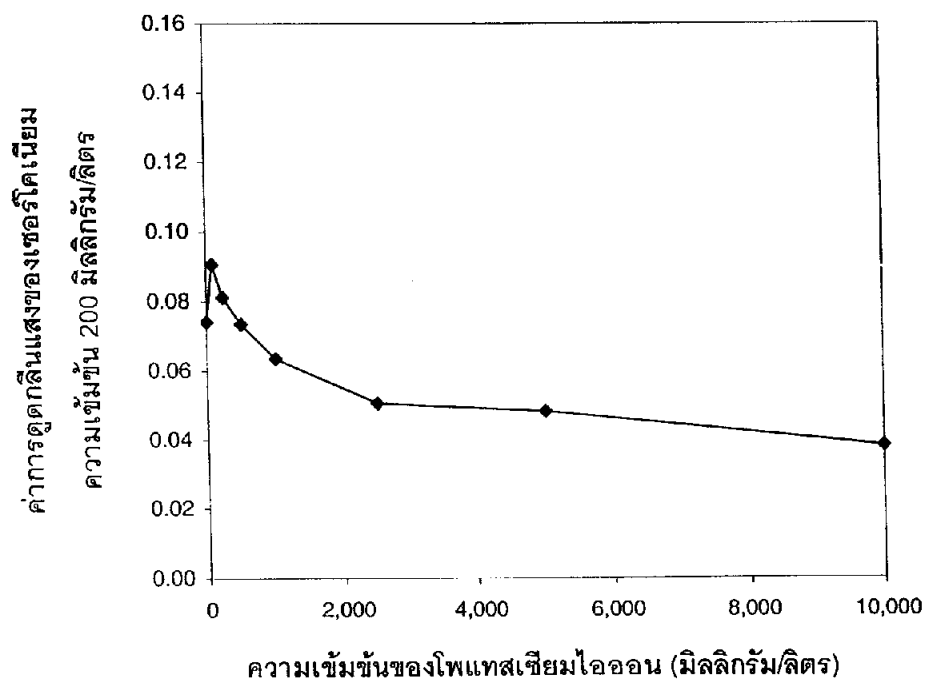
ผลการทดลองหาความเที่ยง และความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมทั้งสองสภาวะ ดังแสดงในภาคผนวกตารางที่ 20

บทที่ 3

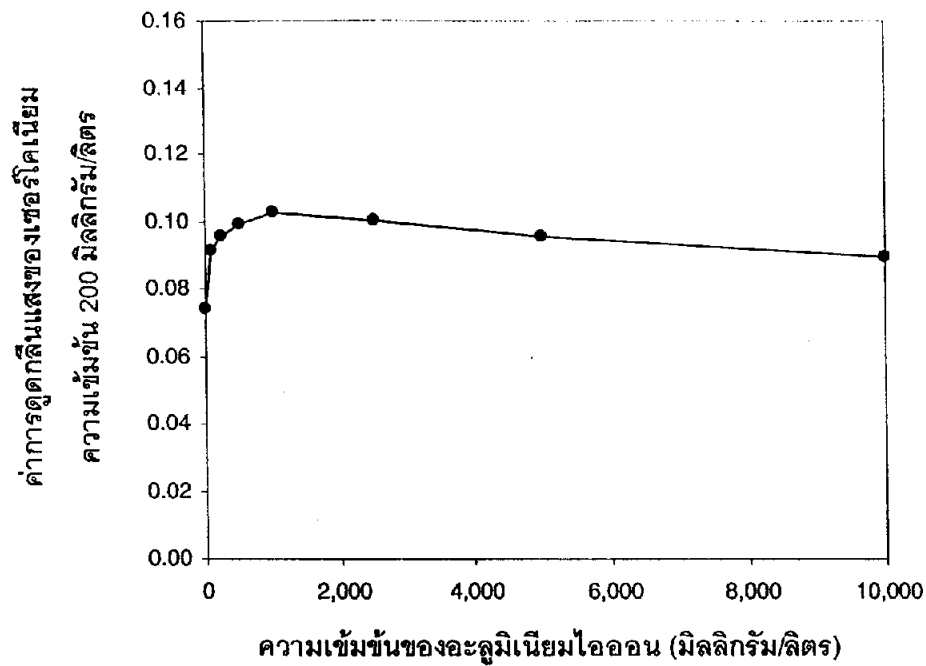
ผลการดำเนินงาน

3.1 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของโพแทสเซียม อะลูมิเนียม และฟลูออไรด์กับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม

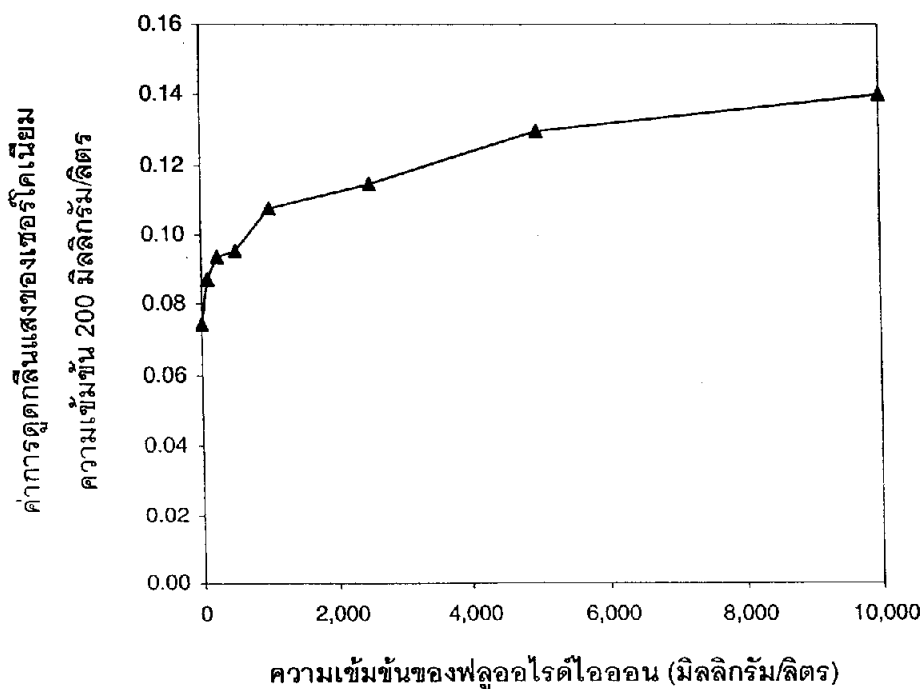
ทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียมด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ที่มีความเข้มข้นของโพแทสเซียมไอออน อะลูมิเนียมไอออน และฟลูออไรด์ไอออนที่แตกต่างกัน แล้วนำมาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารเหล่านี้กับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม แสดงในรูปที่ 5 6 และ 7 ตามลำดับ



รูปที่ 5. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของโพแทสเซียมกับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม



รูปที่ 6. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของอะลูมิเนียมกับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม



รูปที่ 7. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของฟลูออไรด์กับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม

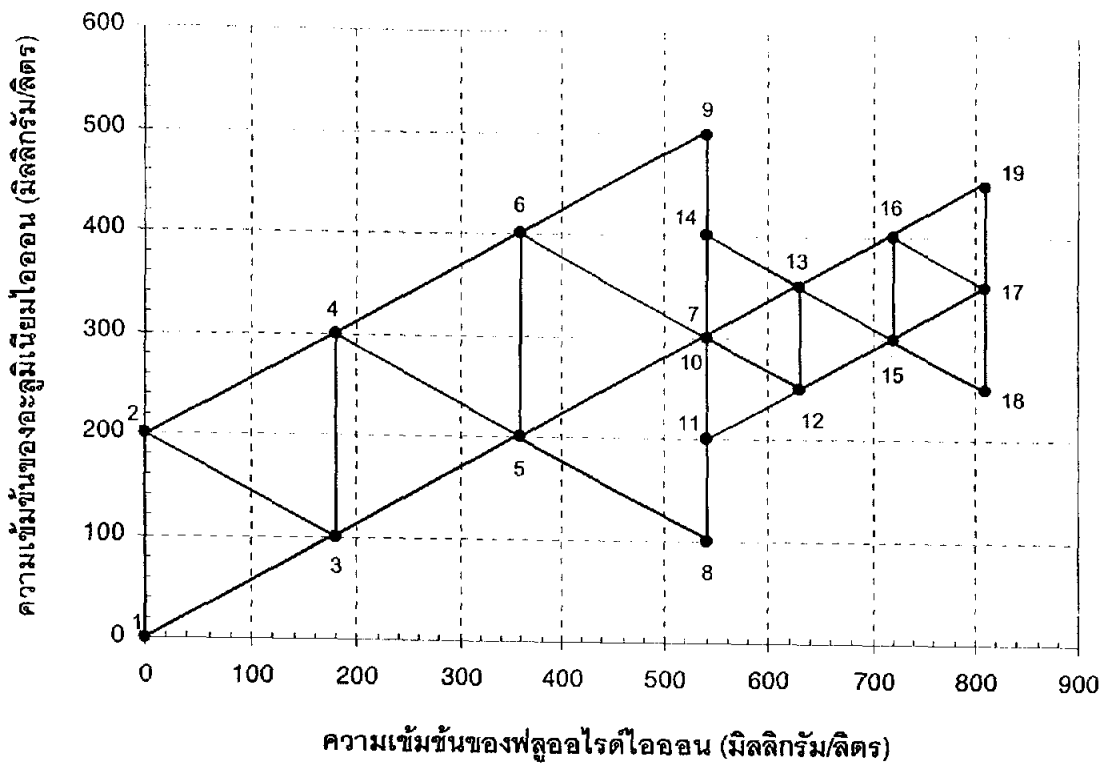
หมายเหตุ ข้อมูลดิบของการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของโพแทสเซียม อะลูมิเนียม และฟลูออไรด์ กับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม ดังแสดงในภาคผนวกตารางที่ 10, 11 และ 12 ตามลำดับ

3.2 การหาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ไฮดรอกไซด์สำหรับวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม โดยวิธี simplex optimization

การทำ simplex optimization เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างความเข้มข้นของ
อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์และฟลูออไรด์ไฮดรอกไซด์ที่ใช้สำหรับวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมด้วยเครื่องเฟลมอะตอม
มิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ดังแสดงในตารางที่ 4 และรูปที่ 8

ตารางที่ 4. แสดง simplex ที่เกิดจากการทดลองที่มีอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของอะลูมิเนียม
ไฮดรอกไซด์และฟลูออไรด์ไฮดรอกไซด์ที่แตกต่างกัน ของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมด้วยเครื่องเฟลมอะตอม
มิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

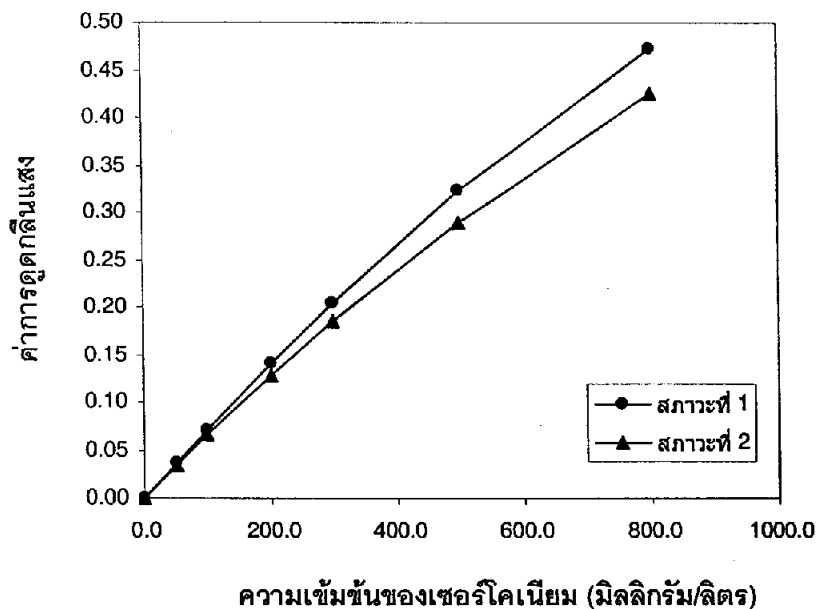
| ครั้งที่ | simplex | ความเข้มข้นของ อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (มิลลิกรัม/ลิตร) | ความเข้มข้นของ ฟลูออไรด์ไฮดรอกไซด์ (มิลลิกรัม/ลิตร) | ค่าการดูดกลืน แสงของ เซอร์โคเนียม (y) | หมายเหตุ |
|----------|------------|---|---|---|---------------------|
| 1 | | 0 | 0 | 0.0743 | |
| 2 | | 200 | 0 | 0.1174 | |
| 3 | (1,2,3) | 100 | 180 | 0.1279 | Original simplex |
| 4 | (2,3,4) | 300 | 180 | 0.1422 | |
| 5 | (3,4,5) | 200 | 360 | 0.1525 | |
| 6 | (4,5,6) | 400 | 360 | 0.1485 | |
| 7 | (5,6,7) | 300 | 540 | 0.1619 | |
| 8 | (5,7,8) | 100 | 540 | 0.1493 | |
| 9 | (6,7,9) | 500 | 540 | 0.1439 | Reject second worst |
| 10 | (6,9,10) | 300 | 540 | 0.1619 | Repeat y(7) |
| 11 | | 200 | 540 | 0.1535 | |
| 12 | (10,11,12) | 250 | 630 | 0.1570 | New simplex |
| 13 | (10,12,13) | 350 | 630 | 0.1676 | |
| 14 | (10,13,14) | 400 | 540 | 0.1598 | |
| 15 | (12,13,15) | 300 | 720 | 0.1703 | Reject second worst |
| 16 | (13,15,16) | 400 | 720 | 0.1686 | |
| 17 | (15,16,17) | 350 | 810 | 0.1705 | |
| 18 | (15,17,18) | 250 | 810 | 0.1614 | |
| 19 | (16,17,19) | 450 | 810 | 0.1701 | Reject second worst |



รูปที่ 8. แสดงการเคลื่อนที่ของ simplex จากการทดลองหาอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์และฟลูออไรด์ไฮดรอกไซด์ที่แตกต่างกัน ของวิธีวิเคราะห้เซอร์โคเนียม ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

3.3 การหาช่วงความเป็นเส้นตรงของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม

ผลการหาช่วงความเป็นเส้นตรงของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้ง 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ แสดงในรูปที่ 9 ส่วนการคำนวณสมการเชิงเส้น และ coefficient of determination, R^2 แสดงในตารางที่ 5



รูปที่ 9. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม

ตารางที่ 5. แสดงสมการเชิงเส้น และ coefficient of determination ของช่วงความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้ง 2 วิเคราะห์ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

| สภาวะของวิธีวิเคราะห์ เซอร์โคเนียม | ช่วงความเข้มข้นที่ใช้ (มิลลิกรัม/ลิตร) | Linear regression | R^2 |
|---------------------------------------|---|-------------------|--------|
| สภาวะที่ 1 | 0 – 800 | $Y = 0.0006 X$ | 0.9920 |
| | 0 – 500 | $Y = 0.0007 X$ | 0.9975 |
| สภาวะที่ 2 | 0 – 800 | $Y = 0.0006 X$ | 0.9911 |
| | 0 – 500 | $Y = 0.0006 X$ | 0.9958 |

หมายเหตุ ข้อมูลดิบของการหาช่วงความเป็นเส้นตรงของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม ดังแสดงในภาคผนวกตารางที่ 13

3.4 การหาความไวของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม

ค่าความไวของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้ง 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ แสดงในตารางที่ 6

ตารางที่ 6. แสดงความไวของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้ง 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

| สภาวะของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม | characteristic concentration (mg/L) |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| สภาวะที่ 1 | 4.50 |
| สภาวะที่ 2 | 5.07 |

หมายเหตุ ข้อมูลดิบของการหาความไวของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม ดังแสดงในภาคผนวกตารางที่ 14

3.5 การหาขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม

ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้ง 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ แสดงในตารางที่ 7

ตารางที่ 7. แสดงค่าขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้ง 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

| สภาวะของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม | ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์ (มิลลิกรัม/ลิตร) |
|-----------------------------------|--|
| สภาวะที่ 1 | 0.91 |
| สภาวะที่ 2 | 1.16 |

หมายเหตุ ข้อมูลดิบของการหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม ดังแสดงในภาคผนวกตารางที่ 15-17

3.6 การเปรียบเทียบความเที่ยง และความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์สารละลายมาตรฐาน เซอร์โคเนียม

ผลการเปรียบเทียบความเที่ยง และความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์สารละลายมาตรฐาน เซอร์โคเนียม ระหว่างการวิเคราะห์ที่สภาวะทั้ง 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ แสดงในตารางที่ 8

ตารางที่ 8. แสดงการเปรียบเทียบความเที่ยง และความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์สารละลายมาตรฐาน เซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้ง 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ โดยใช้ F-test (two-tailed test) และ t-test (two-tailed test) ตามลำดับ

| พารามิเตอร์ | วิธีวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้งสอง |
|-------------|---|
| F | 3.10 |
| t | 0.58 |

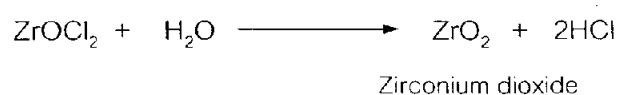
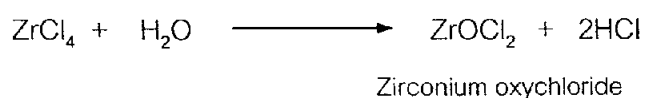
- หมายเหตุ
1. $F_{\text{จากตาราง}}$ ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 = 5.820 ($n_1, n_2 = 6, 6$) ภาคผนวกตารางที่ 18
 2. $t_{\text{จากตาราง}}$ ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 = 2.18 ($n_1 + n_2 - 2 = 6, 6$) ภาคผนวกตารางที่ 19
 3. ข้อมูลดิบของการหาความเที่ยง และความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม ดังแสดงในภาคผนวก ตารางที่ 20

บทที่ 4

วิจารณ์ผล

4.1 การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของโพแทสเซียม อะลูมิเนียม และฟลูออไรด์กับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม

พบว่าปริมาณของโพแทสเซียม อะลูมิเนียม และฟลูออไรด์ มีผลต่อค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม จะเห็นได้ว่าเมื่อไม่ได้เติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ลงไป ค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียมมีค่าต่ำ (0.0743 absorbance unit) หลังจากเติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 100 มิลลิกรัม/ลิตร จะทำให้ค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียมเพิ่มสูงขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นมากกว่า 250 มิลลิกรัม/ลิตร กลับทำให้ค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียมค่อย ๆ ลดลงตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากโพแทสเซียมเป็นไอออนที่ช่วยป้องกันไม่ให้เซอร์โคเนียมเกิดการไฮโดรไลซิส⁷ ในขณะที่เดียวกันเมื่อสารละลายมีปริมาณคลอไรด์สูงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ได้เซอร์โคเนียมออกซิดคลอไรด์ (zirconium oxychloride, $ZrOCl_2$) ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสต่อเกิดเป็นเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) ที่ไม่ละลายน้ำ ทำให้การแตกตัวเป็นอะตอมอิสระของเซอร์โคเนียมลดลง เป็นผลให้ค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียมลดลงด้วย



ในกรณีของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ พบว่าค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียมมีค่าต่ำ (0.0743 absorbance unit) เมื่อไม่ได้เติมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ลงไป หลังจากเติมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นในช่วงระหว่าง 100 – 1000 มิลลิกรัม/ลิตร จะทำให้ค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียมเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากอะลูมิเนียมเป็นไอออนที่ช่วยป้องกันไม่ให้เซอร์โคเนียมเกิดการไฮโดรไลซิส ทำให้ความไวและความเป็นเส้นตรงของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมมีค่าดีขึ้น⁷ ทำนองเดียวกันเมื่อเพิ่ม

ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออนมากกว่า 1000 มิลลิกรัม/ลิตร จะทำให้ค่าการดูดกลืนแสงของ เซอร์โคเนียมลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากผลของคลอไรด์ทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเช่นเดียวกับ โพลแทสเซียมคลอไรด์

ในกรณีของฟลูออไรด์ไอออน พบว่าเมื่อเติมฟลูออไรด์ไอออนที่มีความเข้มข้นมากกว่า 100 มิลลิกรัม/ลิตร ลงไป จะทำให้ค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียมเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ซึ่งเป็นผลมาจาก ฟลูออไรด์ไอออนสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับเซอร์โคเนียมในรูปของฟลูออโรคอมเพลกซ์ (fluoro complex) ทำให้สารละลายเซอร์โคเนียมมีเสถียรภาพมากขึ้นและไม่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ได้ง่าย¹² ดังนั้นการแตกตัวของเซอร์โคเนียมในรูปของอะตอมอิสระจึงเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและมีปริมาณ มากยิ่งขึ้น

จากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของโพแทสเซียม อะลูมิเนียม และฟลูออไรด์กับ ค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม ดังกล่าวมาข้างต้น ทำให้ทราบว่า การเติมอะลูมิเนียมไอออนและ ฟลูออไรด์ไอออนลงในสารละลายจะทำให้วิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมมีประสิทธิภาพมากขึ้น แต่ไม่ควร เติมอะลูมิเนียมไอออนให้มีความเข้มข้นมากกว่า 1000 มิลลิกรัม/ลิตร แต่ทั้งนี้ก็ไม่ทราบแน่ชัดว่าวิธี วิเคราะห์เซอร์โคเนียมนั้นควรเติมอะลูมิเนียมไอออน หรือฟลูออไรด์ไอออนเพียงตัวใดตัวหนึ่ง หรือเติม ทั้งสองสารด้วยอัตราส่วนเท่าใดจึงจะเหมาะสม ดังนั้นจึงทำการศึกษาหาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่าง ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออนกับฟลูออไรด์ไอออนสำหรับวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม โดยวิธี simplex optimization เมื่อได้อัตราส่วนที่เหมาะสมแล้ว ทำการเปรียบเทียบกับวิธีวิเคราะห์ เซอร์โคเนียม เมื่อใช้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออนและฟลูออไรด์ไอออน 1000 และ 1000 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ ซึ่งเป็นสภาวะเดิมที่ทางกลุ่มงานอนินทรีย์เคมีวิเคราะห์ 1 ใช้

4.2 การหาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออนกับฟลูออไรด์ ไอออนสำหรับวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม โดยวิธี simplex optimization

จากการศึกษาทดลองหาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออนและ ฟลูออไรด์ไอออนสำหรับวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโทร โฟโตมิเตอร์ โดยใช้วิธี simplex optimization นั้น พบว่าเมื่อทำการทดลองจำนวน 19 ครั้ง จะได้

อัตราส่วนที่เหมาะสม คือ ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออนและฟลูออไรด์ไอออน 350 และ 810 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ

4.3 การหาช่วงความเป็นเส้นตรงของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม

วิธีวิเคราะห์หาปริมาณธาตุโดยวิธีอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี ต้องทำการเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน ดังนั้นนักวิเคราะห์จึงต้องการให้ช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานยาวที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ เพื่อจะได้วิเคราะห์หาปริมาณธาตุในช่วงความเข้มข้นกว้าง ๆ ในตัวอย่างต่าง ๆ โดยไม่ต้องทำการเจือจางตัวอย่างก่อนนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง แต่โดยทั่วไปมักจะพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้นกราฟที่ได้จะโค้ง ดังนั้นจะทราบได้อย่างไรว่ามีความโค้งในกราฟมาตรฐานหรือไม่ โดยพิจารณาจากค่า coefficient of determination, R^2 ถ้าค่า R^2 มีค่ามากกว่า 0.995 แสดงว่ากราฟที่ได้มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงนั่นคือมี goodness of fit of linear graphs ด้วยวิธีดังกล่าวทำให้สามารถหาช่วงความเป็นเส้นตรงของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะที่ 1 เติมสารละลายที่ให้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออนและฟลูออไรด์ไอออน 350 และ 810 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ และสภาวะที่ 2 เติมสารละลายที่ให้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออนและฟลูออไรด์ไอออน 1000 และ 1000 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ มีค่าเท่ากันคือ 0 – 500 มิลลิกรัม/ลิตร

อย่างไรก็ตามผู้วิเคราะห์สามารถเตรียมสารละลายมาตรฐานเพื่อใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐานโดยใช้ความเข้มข้นสูงสุดน้อยกว่าความเข้มข้นสูงสุดที่ได้จากการทดสอบ goodness of fit of linear graphs ก็ได้ เนื่องจากเมื่อใช้ช่วงความเข้มข้นลดลง ค่า slope ซึ่งแสดงถึงความไวของวิธีวิเคราะห์จะสูงขึ้น และยังเป็น การลดปริมาณสารละลายมาตรฐานที่ใช้ด้วย โดยเฉพาะเมื่อปริมาณธาตุที่ต้องการวิเคราะห์อยู่ในระดับต่ำ จึงไม่มีความจำเป็นต้องใช้กราฟมาตรฐานที่ช่วงความเข้มข้นกว้าง

4.4 การหาความไวของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม

วิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะที่ 1 และสภาวะที่ 2 ด้วยเครื่องเฟลอมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ พบว่าความเข้มข้นที่ทำให้สัญญาณการดูดกลืนแสงเปลี่ยนไป 0.0044 absorbance unit คือ 4.50 และ 5.07 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะที่ 1 มีความไวของวิธีวิเคราะห์สูงกว่าวิธีวิเคราะห์ที่สภาวะที่ 2

4.5 การหาขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม

เพื่อให้ได้ผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้อง และตัดปัญหาความผิดพลาดในการตัดสินใจของผู้วิเคราะห์ที่จะบอกว่าพบธาตุนั้นในขณะที่ไม่มี หรือไม่พบขณะที่มีธาตุนั้นในตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์อยู่ จึงต้องกำหนดขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์ ซึ่งเป็นความเข้มข้นต่ำสุดของสารละลายที่สามารถทำการวิเคราะห์ได้ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 พบว่าวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะที่ 1 และสภาวะที่ 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ มีขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์ เท่ากับ 0.91 และ 1.16 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะที่ 1 มีค่าขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์ต่ำกว่าวิธีวิเคราะห์ที่สภาวะที่ 2

4.5 การเปรียบเทียบความเที่ยง และความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียม

ความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะที่ 1 และสภาวะที่ 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ซึ่งทดสอบโดยใช้ F-test พบว่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 จากผลการทดสอบนี้ทำให้สามารถคำนวณ pooled estimate of standard deviation เพื่อใช้เป็น standard deviation ในการทดสอบความแม่นยำด้วย t-test ได้ พบว่าวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะที่ 1 และสภาวะที่ 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ให้ความแม่นยำไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

บทที่ 5

สรุปผลและข้อเสนอแนะ

- 5.1 วิธีวิเคราะห์หาปริมาณเซอร์โคเนียม ต้องมีการเติมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ไฮดรอกไซด์ลงในสารละลายก่อนนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ เพื่อให้วิธีวิเคราะห์หาปริมาณเซอร์โคเนียมมีประสิทธิภาพมากขึ้น
- 5.2 จากการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ โดยวิธี simplex optimization พบว่าสภาวะที่เหมาะสม คือ การเติมสารละลายที่ให้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ไฮดรอกไซด์ 350 และ 810 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ
- 5.3 วิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ที่สภาวะที่ 1 เติมสารละลายที่ให้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ไฮดรอกไซด์ 350 และ 810 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ และสภาวะที่ 2 เติมสารละลายที่ให้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ไฮดรอกไซด์ 1000 และ 1000 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ พบว่าทั้งสองสภาวะมีช่วงความเป็นเส้นตรงของวิธีวิเคราะห์เท่ากัน และเมื่อทำการเปรียบเทียบความเที่ยงและความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ พบว่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 แต่พบว่าสภาวะที่ 1 มีความไวของวิธีวิเคราะห์สูงกว่าสภาวะที่ 2 และมีขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์ต่ำกว่าสภาวะที่ 2 รายละเอียดดังแสดงในตารางที่ 9 จะเห็นได้ว่าสภาวะที่ 1 เป็นสภาวะที่เหมาะสมสำหรับวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ที่จะนำมาใช้ในห้องปฏิบัติการต่อไป

ตารางที่ 9. แสดงวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ที่สภาวะที่ 1 เติมสารละลายที่ให้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ไฮดรอกไซด์ 350 และ 810 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ และสภาวะที่ 2 เติมสารละลายที่ให้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ไฮดรอกไซด์ 1000 และ 1000 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ

| การศึกษา | วิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม | |
|--|--|------------|
| | สภาวะที่ 1 | สภาวะที่ 2 |
| ช่วงความเป็นเส้นตรงของวิธีวิเคราะห์ (มิลลิกรัม/ลิตร) | 0 – 500 | 0 - 500 |
| ความไวของวิธีวิเคราะห์ (มิลลิกรัม/ลิตร) | 4.50 | 5.07 |
| ขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์ (มิลลิกรัม/ลิตร) | 0.91 | 1.16 |
| ความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ (F-test) | 3.10 < 5.82 (F _{จากตาราง}) ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 | |
| ความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ (t-test) | 0.58 < 2.18 (t _{จากตาราง}) ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 | |

5.4 จากการศึกษาดังกล่าวนี้ทำให้สามารถลดปริมาณสารเคมีที่ใช้ในห้องปฏิบัติการลงได้ ซึ่งเป็นการประหยัดงบประมาณค่าสารเคมี และลดพิษต่อสิ่งแวดล้อมเนื่องจากอะลูมิเนียมคลอไรด์ และแอมโมเนียมฟลูออไรด์ เป็นสารเคมีที่อันตรายต่อระบบนิเวศ^{13,14}

5.5 การนำวิธี simplex optimization มาใช้ในการหาสภาวะที่เหมาะสมของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียม ช่วยประหยัดทั้งเวลา และค่าใช้จ่าย นอกจากนี้แล้ววิธีนี้ยังสามารถที่จะนำไปใช้ในการหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับวิธีวิเคราะห์ธาตุอื่น ๆ ในห้องปฏิบัติการได้ ซึ่งจะทำให้วิธีวิเคราะห์ต่าง ๆ มีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้นด้วย.

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณ คุณสองแสง เลี้ยวขวลิต ผู้อำนวยการโครงการเคมี คุณเรณู ตามไท หัวหน้ากลุ่มงานอนินทรีย์เคมีวิเคราะห์ 1 และผู้ร่วมงานในกลุ่มงานอนินทรีย์เคมีวิเคราะห์ 1 ที่ให้คำแนะนำ ช่วยเหลือ และเป็นกำลังใจ ขอขอบคุณกรมวิทยาศาสตร์บริการที่ให้ความเอื้อเฟื้อวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมีต่าง ๆ ทำให้การศึกษาในครั้งนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

เอกสารอ้างอิง :

1. เซอร์โคเนียม. 2003. [ออนไลน์.] เข้าถึงได้จาก : <http://www.school.net.th/library/snet5/topic2/Zr.html>.
2. กรมทรัพยากรธรณี กระทรวงอุตสาหกรรม. ธรณีวิทยาประเทศไทย เจลิมพระเกียรติ พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวเนื่องในโอกาสพระราชพิธีมหามงคล เจลิมพระชนมพรรษา 6 รอบ 4 ธันวาคม 2542. กรุงเทพมหานคร : กรมทรัพยากรธรณี กระทรวงอุตสาหกรรม. 2544. หน้า 442-444.
3. เพชรสังเคราะห์ และเพชรเทียม. 2003. [ออนไลน์.] เข้าถึงได้จาก : <http://www.rock-hut.com/articles/gemsInfo/diamond06.html>.
4. Zirconium. 2003. [online.] Available from : <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Zr/uses.html>.
5. แม้น อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์ชวนพิมพ์. 2534. หน้า 322-329.
6. Skoog, D. A., West, D.M. and Holler, F.J. Fundamental of analytical chemistry. 7th ed. Florida : Saunders College Publishing, 1996. p. 612-623.
7. The Variance Australia Pty Ltd. Manual of analytical method for flame atomic absorption spectrometer. Mulgrave Victoria : Varian, 1989. p.74.
8. Haswell, S.J. Practical guide to chemometrics. New York : Marcel Dekker, 1992. p.205-208.
9. The simplex optimization methods : The basic simplex method. 2003. [online.] Available from : http://www.grabitech.com/simplex_b.htm.
10. Miller, J.C. and Miller, J.N. Statistics and chemometrics for analytical chemistry. 4th ed. London : Peason Education, 2000. p. 44-48, 136-145, 207-210.
11. Caulcutt, R. and Boddy, R. Statistics for analytical chemists. London : Chapman and Hall, 1983. p.201-205.

12. Cotton F.A. and Wilkinson G. *Advanced inorganic chemistry*. 4thed. New York : John Wiley & Sons, 1980. p 825.
13. เอกสารข้อมูลความปลอดภัยของอะลูมิเนียมคลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต. 2003. [ออนไลน์.] เข้าถึงได้จาก : <http://www.sc.chula.ac.th/msds/thai/1010/10184.htm>.
14. เอกสารข้อมูลความปลอดภัยของแอมโมเนียมฟลูออไรด์. 2003. [ออนไลน์.] เข้าถึงได้จาก : <http://www.sc.chula.ac.th/msds/thai/1011/101164.htm>.

ภาคผนวก

ภาคผนวก

ตารางที่ 10. แสดงข้อมูลดิบของการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของโพแทสเซียม กับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียมที่วิเคราะห์ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

| ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไอออน (มิลลิกรัม/ลิตร) | ค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม ที่ความเข้มข้น 200 มิลลิกรัม/ลิตร |
|---|--|
| 0 | 0.0743 |
| 100 | 0.0904 |
| 250 | 0.0809 |
| 500 | 0.0733 |
| 1000 | 0.0638 |
| 2500 | 0.0506 |
| 5000 | 0.0482 |
| 10000 | 0.0385 |

ตารางที่ 11. แสดงข้อมูลดิบของการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของอะลูมิเนียม กับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียมที่วิเคราะห์ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

| ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออน (มิลลิกรัม/ลิตร) | ค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม ที่ความเข้มข้น 200 มิลลิกรัม/ลิตร |
|--|--|
| 0 | 0.0743 |
| 100 | 0.0912 |
| 250 | 0.0958 |
| 500 | 0.0991 |
| 1000 | 0.1025 |
| 2500 | 0.1002 |
| 5000 | 0.0958 |
| 10000 | 0.0893 |

ตารางที่ 12. แสดงข้อมูลดิบของการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของฟลูออไรด์ กับค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียมที่วิเคราะห์ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

| ความเข้มข้นของฟลูออไรด์ไอออน (มิลลิกรัม/ลิตร) | ค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม ที่ความเข้มข้น 200 มิลลิกรัม/ลิตร |
|--|--|
| 0 | 0.0743 |
| 100 | 0.0872 |
| 250 | 0.0934 |
| 500 | 0.0957 |
| 1000 | 0.1075 |
| 2500 | 0.1149 |
| 5000 | 0.1296 |
| 10000 | 0.1404 |

ตารางที่ 13. แสดงข้อมูลดิบของการหาช่วงความเป็นเส้นตรงของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะ
ทั้ง 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

| สภาวะการ วิเคราะห์ | ความเข้มข้นของเซอร์โคเนียม (มิลลิกรัม/ลิตร) | ค่าการดูดกลืนแสง |
|-----------------------|--|------------------|
| สภาวะที่ 1 | 0.0 | 0.0000 |
| | 50.0 | 0.0353 |
| | 100.0 | 0.0703 |
| | 200.0 | 0.1395 |
| | 300.0 | 0.2046 |
| | 500.0 | 0.3224 |
| | 800.0 | 0.4720 |
| สภาวะที่ 2 | 0.0 | 0.0000 |
| | 50.0 | 0.0332 |
| | 100.0 | 0.0657 |
| | 200.0 | 0.1277 |
| | 300.0 | 0.1848 |
| | 500.0 | 0.2889 |
| | 800.0 | 0.4250 |

ตารางที่ 14. แสดงข้อมูลดิบของการหาความไวของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้ง 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

| ค่าการดูดกลืนแสง ครั้งที่ | สภาวะที่ 1 | | สภาวะที่ 2 | |
|---|------------|------------------------------------|------------|------------------------------------|
| | แบลงค์ | เซอร์โคเนียม 200 มิลลิกรัม/ลิตร | แบลงค์ | เซอร์โคเนียม 200 มิลลิกรัม/ลิตร |
| 1 | 0.0005 | 0.1964 | 0.0005 | 0.1718 |
| 2 | 0.0005 | 0.1960 | 0.0004 | 0.1765 |
| 3 | 0.0003 | 0.1959 | 0.0004 | 0.1743 |
| 4 | 0.0005 | 0.1960 | 0.0004 | 0.1744 |
| 5 | 0.0004 | 0.1955 | 0.0002 | 0.1729 |
| เฉลี่ย | 0.00044 | 0.19596 | 0.00038 | 0.17398 |
| Characteristic concentration (mg/L) | 4.50 | | 5.07 | |

ตารางที่ 15. แสดงข้อมูลดิบของการหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดโดยประมาณของวิธีวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะที่ 1 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

| ค่าการดูดกลืนแสงครั้งที่ | สารละลายแบลนด์ | | diff | diff ² |
|---|----------------|--------|-------------|-------------------|
| 1 | 0.0004 | 0.0000 | 0.0004 | 0.00000016 |
| 2 | 0.0001 | 0.0004 | -0.0003 | 0.00000009 |
| 3 | 0.0005 | 0.0002 | 0.0003 | 0.00000009 |
| 4 | 0.0001 | 0.0005 | -0.0004 | 0.00000016 |
| 5 | 0.0000 | 0.0005 | -0.0005 | 0.00000025 |
| 6 | 0.0004 | 0.0000 | 0.0004 | 0.00000016 |
| 7 | 0.0000 | 0.0005 | -0.0005 | 0.00000025 |
| 8 | 0.0001 | 0.0004 | -0.0003 | 0.00000009 |
| $\Sigma(\text{diff})^2$ | | | 0.00000125 | |
| Standard deviation of blanks, S_b | | | 0.00040 | |
| t_b (n=8), ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 | | | 1.86 | |
| Criterion of detection, $t_b S_b$ | | | 0.00074 | |
| Estimating the absorbance | | | 0.00176 | |
| Linear regression of calibration curve | | | Y = 0.001 X | |
| Estimating the concentration, mg/L | | | 1.76 | |

ตารางที่ 16. แสดงข้อมูลดิบของการหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดโดยประมาณของการวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะที่ 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

| ค่าการดูดกลืนแสงครั้งที่ | สารละลายแบลนด์ | | diff | diff ² |
|---|----------------|--------|----------------|-------------------|
| 1 | 0.0004 | 0.0000 | 0.0004 | 0.00000016 |
| 2 | 0.0001 | 0.0004 | -0.0003 | 0.00000009 |
| 3 | 0.0005 | 0.0002 | 0.0003 | 0.00000009 |
| 4 | 0.0001 | 0.0005 | -0.0004 | 0.00000016 |
| 5 | 0.0000 | 0.0005 | -0.0005 | 0.00000025 |
| 6 | 0.0004 | 0.0000 | 0.0004 | 0.00000016 |
| 7 | 0.0000 | 0.0005 | -0.0005 | 0.00000025 |
| 8 | 0.0001 | 0.0004 | -0.0003 | 0.00000009 |
| $\Sigma(\text{diff})^2$ | | | 0.00000125 | |
| Standard deviation of blanks, S_b | | | 0.00040 | |
| t_b (n=8), ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 | | | 1.86 | |
| Criterion of detection, $t_b S_b$ | | | 0.00074 | |
| Estimating the absorbance | | | 0.00176 | |
| Linear regression of calibration curve | | | $Y = 0.0008 X$ | |
| Estimating the concentration, mg/L | | | 2.21 | |

ตารางที่ 17. แสดงข้อมูลดิบของการหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์เซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้ง 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

| ครั้งที่ | ค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียม | |
|--|---------------------------------|------------|
| | สภาวะที่ 1 | สภาวะที่ 2 |
| 1 | 0.0025 | 0.0019 |
| 2 | 0.0026 | 0.0018 |
| 3 | 0.0024 | 0.0020 |
| 4 | 0.0025 | 0.0019 |
| 5 | 0.0027 | 0.0017 |
| 6 | 0.0026 | 0.0018 |
| 7 | 0.0026 | 0.0018 |
| 8 | 0.0026 | 0.0017 |
| Standard deviation, S_d | 0.000092 | 0.000104 |
| ค่าการดูดกลืนแสงที่ขีดจำกัดต่ำสุด | 0.00091 | 0.00093 |
| ขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์ (มิลลิกรัม/ลิตร) | 0.91 | 1.16 |

ตารางที่ 18. ตาราง F-test แบบสองหาง

Table A.4 Critical values of F for a two-tailed test ($P = 0.05$)

| v_2 | v_1 | | | | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 12 | 15 | 20 |
| 1 | 647.8 | 799.5 | 864.2 | 899.6 | 921.8 | 937.1 | 948.2 | 956.7 | 963.3 | 968.6 | 976.7 | 984.9 | 993.1 |
| 2 | 38.51 | 39.00 | 39.17 | 39.25 | 39.30 | 39.33 | 39.36 | 39.37 | 39.39 | 39.40 | 39.41 | 39.43 | 39.45 |
| 3 | 17.44 | 16.04 | 15.44 | 15.10 | 14.88 | 14.73 | 14.62 | 14.54 | 14.47 | 14.42 | 14.34 | 14.25 | 14.17 |
| 4 | 12.22 | 10.65 | 9.979 | 9.605 | 9.364 | 9.197 | 9.074 | 8.980 | 8.905 | 8.844 | 8.751 | 8.657 | 8.560 |
| 5 | 10.01 | 8.434 | 7.764 | 7.388 | 7.146 | 6.978 | 6.853 | 6.757 | 6.681 | 6.619 | 6.525 | 6.428 | 6.329 |
| 6 | 8.813 | 7.260 | 6.599 | 6.227 | 5.988 | 5.820 | 5.695 | 5.600 | 5.523 | 5.461 | 5.366 | 5.269 | 5.168 |
| 7 | 8.073 | 6.542 | 5.890 | 5.523 | 5.285 | 5.119 | 4.995 | 4.899 | 4.823 | 4.761 | 4.666 | 4.568 | 4.467 |
| 8 | 7.571 | 6.059 | 5.416 | 5.053 | 4.817 | 4.652 | 4.529 | 4.433 | 4.357 | 4.295 | 4.200 | 4.101 | 3.999 |
| 9 | 7.209 | 5.715 | 5.078 | 4.718 | 4.484 | 4.320 | 4.197 | 4.102 | 4.026 | 3.964 | 3.868 | 3.769 | 3.667 |
| 10 | 6.937 | 5.456 | 4.826 | 4.468 | 4.236 | 4.072 | 3.950 | 3.855 | 3.779 | 3.717 | 3.621 | 3.522 | 3.419 |
| 11 | 6.724 | 5.256 | 4.630 | 4.275 | 4.044 | 3.881 | 3.759 | 3.664 | 3.588 | 3.526 | 3.430 | 3.330 | 3.226 |
| 12 | 6.554 | 5.096 | 4.474 | 4.121 | 3.891 | 3.728 | 3.607 | 3.512 | 3.436 | 3.374 | 3.277 | 3.177 | 3.073 |
| 13 | 6.414 | 4.965 | 4.347 | 3.996 | 3.767 | 3.604 | 3.483 | 3.388 | 3.312 | 3.250 | 3.153 | 3.053 | 2.948 |
| 14 | 6.298 | 4.857 | 4.242 | 3.892 | 3.663 | 3.501 | 3.380 | 3.285 | 3.209 | 3.147 | 3.050 | 2.949 | 2.844 |
| 15 | 6.200 | 4.765 | 4.153 | 3.804 | 3.576 | 3.415 | 3.293 | 3.199 | 3.123 | 3.060 | 2.963 | 2.862 | 2.756 |
| 16 | 6.115 | 4.687 | 4.077 | 3.729 | 3.502 | 3.341 | 3.219 | 3.125 | 3.049 | 2.986 | 2.889 | 2.788 | 2.681 |
| 17 | 6.042 | 4.619 | 4.011 | 3.665 | 3.438 | 3.277 | 3.156 | 3.061 | 2.985 | 2.922 | 2.825 | 2.723 | 2.616 |
| 18 | 5.978 | 4.560 | 3.954 | 3.608 | 3.382 | 3.221 | 3.100 | 3.005 | 2.929 | 2.866 | 2.769 | 2.667 | 2.559 |
| 19 | 5.922 | 4.508 | 3.903 | 3.559 | 3.333 | 3.172 | 3.051 | 2.956 | 2.880 | 2.817 | 2.720 | 2.617 | 2.509 |
| 20 | 5.871 | 4.461 | 3.859 | 3.515 | 3.289 | 3.128 | 3.007 | 2.913 | 2.837 | 2.774 | 2.676 | 2.573 | 2.464 |

v_1 = number of degrees of freedom of the numerator and v_2 = number of degrees of freedom of the denominator.

ตารางที่ 19. ตาราง t-test

Table A.2 The *t*-distribution

| Value of <i>t</i> for a confidence interval of Critical value of $ t $ for <i>P</i> values of number of degrees of freedom | 90% | 95% | 98% | 99% |
|---|------|-------|-------|-------|
| | 0.10 | 0.05 | 0.02 | 0.01 |
| 1 | 6.31 | 12.71 | 31.82 | 63.66 |
| 2 | 2.92 | 4.30 | 6.96 | 9.92 |
| 3 | 2.35 | 3.18 | 4.54 | 5.84 |
| 4 | 2.13 | 2.78 | 3.75 | 4.60 |
| 5 | 2.02 | 2.57 | 3.36 | 4.03 |
| 6 | 1.94 | 2.45 | 3.14 | 3.71 |
| 7 | 1.89 | 2.36 | 3.00 | 3.50 |
| 8 | 1.86 | 2.31 | 2.90 | 3.36 |
| 9 | 1.83 | 2.26 | 2.82 | 3.25 |
| 10 | 1.81 | 2.23 | 2.76 | 3.17 |
| 12 | 1.78 | 2.18 | 2.68 | 3.05 |
| 14 | 1.76 | 2.14 | 2.62 | 2.98 |
| 16 | 1.75 | 2.12 | 2.58 | 2.92 |
| 18 | 1.73 | 2.10 | 2.55 | 2.88 |
| 20 | 1.72 | 2.09 | 2.53 | 2.85 |
| 30 | 1.70 | 2.04 | 2.46 | 2.75 |
| 50 | 1.68 | 2.01 | 2.40 | 2.68 |
| ∞ | 1.64 | 1.96 | 2.33 | 2.58 |

The critical values of $|t|$ are appropriate for a *two-tailed* test. For a *one-tailed* test the value is taken from the column for *twice* the desired *P*-value, e.g. for a one-tailed test, $P = 0.05$, 5 degrees of freedom, the critical value is read from the $P = 0.10$ column and is equal to 2.02.

ตารางที่ 20. ข้อมูลดิบของการหาค่าความเที่ยง และความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์สารละลายมาตรฐาน เซอร์โคเนียมที่สภาวะทั้ง 2 ด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

| ครั้งที่ | ความเข้มข้นของเซอร์โคเนียม (มิลลิกรัม/ลิตร) | |
|-----------------------|---|------------|
| | สภาวะที่ 1 | สภาวะที่ 2 |
| 1 | 195.51 | 195.80 |
| 2 | 202.15 | 196.54 |
| 3 | 197.79 | 200.28 |
| 4 | 199.94 | 201.53 |
| 5 | 197.35 | 204.90 |
| 6 | 199.99 | 194.99 |
| 7 | 197.60 | 203.18 |
| \bar{X} | 198.618 | 203.888 |
| SD | 2.20 | 3.88 |
| SD ² | 4.85 | 15.05 |
| S^2_{pooled} | 9.95 | |
| S_{pooled} | 3.15 | |
| F | 3.10 | |
| t | 0.58 | |