

การวิเคราะห์หาปริมาณดีบุก(II) ในสารเภสัชรังสี

โดยวิธีโพลารोगราฟฟี

อังคนันท์ อังกรรัตน์ ทวีศักดิ์ ทันทวิวัฒนานนท์

กองผลิตไอโซโทป สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ โทรศัพท์ 5795230 โทรสาร 5613013

E-mail : angkanan@center.oaep.go.th

บทคัดย่อ

สารเภสัชรังสี (Radiopharmaceutical kits) เป็นสารประกอบติดฉลากสำเร็จรูปที่ใช้ในการวินิจฉัยโรค ซึ่งจะมีดีบุก(II)เป็นตัวรีดิวซ์ในสารประกอบดังกล่าว โดยที่ปริมาณดีบุก(II)จะแตกต่างกันไปในสารเภสัชรังสีแต่ละชนิด การศึกษานี้เป็นการหาปริมาณที่แน่นอนของดีบุก(II)โดยอาศัยวิธีโพลารोगราฟฟีด้วยเทคนิค Differential Pulse Voltammetry (DP Mode) โดยขั้วแอโนดคือ saturated calomel electrode และขั้วแคโทดคือ dropping mercury electrode จุ่มใน Supporting electrolyte ที่มีดีบุก(II)ที่จะวิเคราะห์ จากการวิเคราะห์จะสามารถหาปริมาณดีบุก(II)ได้ทั้งโดยตรง (วิเคราะห์หาปริมาณดีบุก(II) ในรูปของ Stannous ion ; Sn^{2+}) และโดยอ้อม (วิเคราะห์ปริมาณดีบุก(II) ในรูปของ Stannic ion ; Sn^{4+} ดังนี้ $\text{Sn}^{2+} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Sn}^{4+}$) ที่ polarographic half wave potential เท่ากับ -470 และ -520 mV ตามลำดับ โดยมีค่า Limit of detection ของการหาโดยตรงเท่ากับ 1.9445 ไมโครกรัม และโดยอ้อมเท่ากับ 1.3018 ไมโครกรัม เมื่อพิจารณาผลแล้วนำมาเปรียบเทียบกันพบว่า การวิเคราะห์หาปริมาณดีบุก(II)โดยอ้อม(Sn^{4+})จะให้ความถูกต้อง (Accuracy of the method ; %Recovery = 97.5-102.5) มากกว่าการหาปริมาณดีบุก(II) โดยตรง(Sn^{2+})



Determination of Tin(II) in Radiopharmaceutical Kits by Polarographic Method

Angkanan Aungurarat Twesak Thuntawewadthananon
Isotope Production Division, Office of Atomic Energy for Peace.
Tel. 5795230 Fax. 5613013
E-mail. angkanan@center.oaep.go.th

ABSTRACT

Radiopharmaceutical kit is a diagnostic compound which contains Stannous (II) as a reducing agent. The quantity of Stannous (II) is depended on the type of kits. So the quantity of Stannous (II) is determined by polarographic method with Differential Pulse Voltammetry (DP Mode) in which a saturated calomel electrode is used as anode and a dropping mercury electrode is used as cathode. Both of electrodes are immersed in the premixed solution of supporting electrolyte and analytical Stannous (II). The Stannous (II) is determined by direct method which Stannous (II) is analyzed in the form of Stannous; Sn^{2+} itself, and indirect method Stannous (II) is analyzed in the form of Stannic; Sn^{4+} . ($\text{Sn}^{2+} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Sn}^{4+}$). Both methods are done at polarographic half wave potential -470 and -520 mV respectively. The Limit of Detection (LOD) of the direct method is 1.9445 μg and indirect method is 1.3018 μg . The result received from indirect method is much more accurate than the direct method (Sn^{2+}). The accuracy of the direct method is about 97.5-102.5 % recovery.

1. บทนำ

สารเภสัชรังสี (Radiopharmaceutical kits) ที่ผลิตโดยกองผลิตไอโซโทป สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันตินั้นมีหลายชนิด เช่น MDP, MAA, DTPA เป็นต้น ซึ่งสารเหล่านี้จะมีส่วนประกอบต่างๆ กัน แต่จะมีส่วนประกอบชนิดหนึ่งที่เหมือนกัน คือ ดีบุก(II) ทั้งนี้เพราะดีบุก(II) มีคุณสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์ในสารดังกล่าว โดยจะมีปริมาณต่างๆกันในแต่ละชนิดของสารนั้นๆ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องทราบปริมาณดีบุก(II)ที่แน่นอนในสารดังกล่าวข้างบน ทั้งนี้เพราะปริมาณดีบุก(II)ในปริมาณที่พอเหมาะเท่านั้นที่จะก่อให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเทคนิคีเนียมและสารเภสัชรังสีที่ให้เปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ทางเคมีรังสีสูงสุดและเป็นช่วงที่เหมาะสมและปลอดภัยต่อผู้บริโภค ดังนั้นการวิเคราะห์หาปริมาณดีบุก(II) จึงมีความจำเป็นโดยสามารถหาปริมาณได้ด้วยวิธีต่างๆ กัน เช่น อาศัยการหาปริมาณดีบุก(II) โดยสเปกโตรโฟโตเมตรี หรือ วิธีโพลารोगราฟฟี

การวิเคราะห์หาปริมาณดีบุก(II) โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรีมีขีดจำกัดสำหรับการหาปริมาณ เพราะสามารถหาปริมาณดีบุก(II)ได้ในระดับปริมาณขนาดหนึ่งเท่านั้นในสารเภสัชรังสีบางชนิดเช่น MDP, MAA เป็นต้น แต่ในกรณีดีบุก(II) ปริมาณน้อยๆในสารเภสัชรังสี HMPAO, MAG (III) ในระดับไมโครกรัม (μg) จะหาปริมาณดีบุก(II) โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรีไม่ได้ ดังนั้นจากการวิจัยนี้จึงนำวิธีการหาปริมาณดีบุก (II) โดยอาศัยวิธีโพลารोगราฟฟี ซึ่งสามารถหาปริมาณดีบุก(II) ในหน่วยของไมโครกรัม (μg) ได้ ทั้งนี้โดยอาศัยการสร้างกราฟมาตรฐานของดีบุก (II) ที่ทราบปริมาณแน่นอนเพื่อนำมาใช้อ้างอิงสำหรับการหาปริมาณดีบุก(II) ในสารเภสัชรังสี โดยเฉพาะสารเภสัชรังสี HMPAO, MAG III ซึ่งจะมีปริมาณดีบุก (II) น้อยมากเป็นส่วนประกอบ ดังนั้นการหาปริมาณดีบุก(II) โดยวิธีโพลารोगราฟฟี จึงมีค่า Limit of detection ที่ค่อนข้างต่ำกว่าเมื่อเทียบกับวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี ฉะนั้นวิธีโพลารोगราฟฟีจึงใช้หาปริมาณดีบุก (II) ในสารเภสัชรังสีได้ครบทุกชนิด

Analysis

ทฤษฎีของโพลารोगราฟฟี : $M^{n+} \rightarrow M$

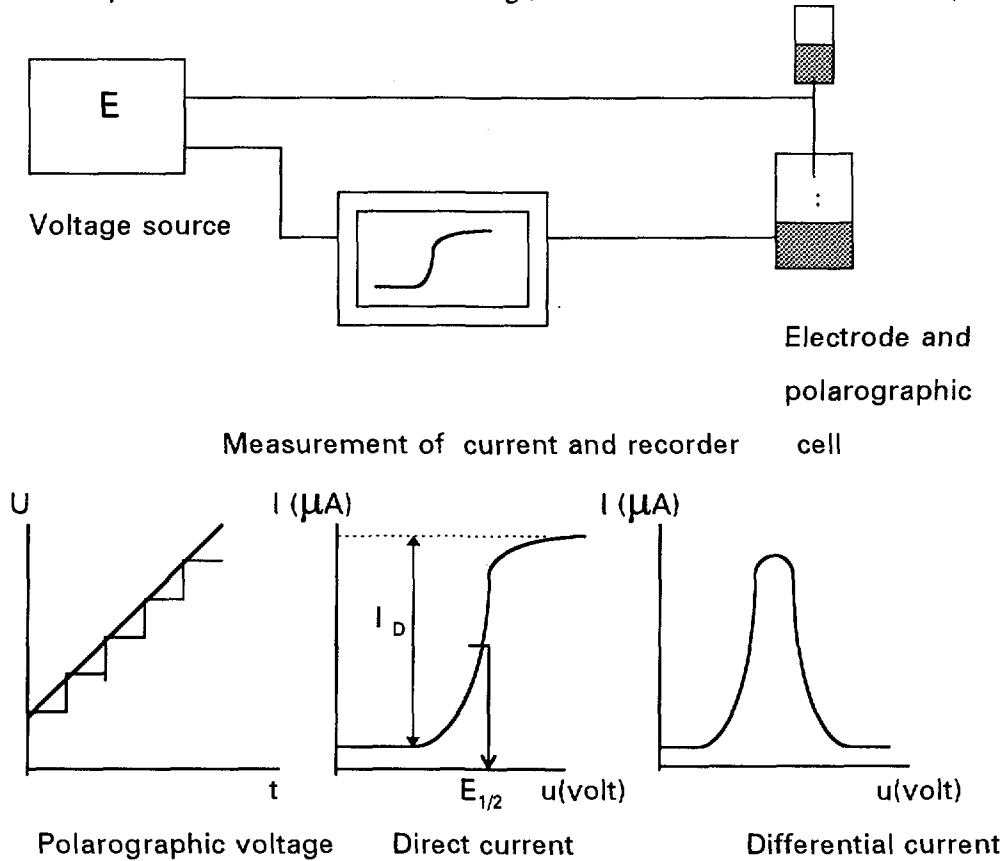
Reduction

การวิเคราะห์ด้วยวิธีโพลารोगราฟฟี สามารถนำมาวิเคราะห์ ;

1. Inorganic compounds เช่น Al, Mo, Ni, Sn เป็นต้น
2. Organic compounds เช่น unsaturated hydro-carbons (Fumaric acid...) , Carbonyl groups , Quinones เป็นต้น
3. Anions เช่น nitrite, nitrate, Cyanide, Sulfide, Chloride

วิธีโพลารोगราฟฟีจะอาศัย Voltage/Current Curve ในการวิเคราะห์ซึ่งใช้ liquid electrode

ที่มีพื้นที่ผิวที่เกิดขึ้นใหม่เรื่อยๆ (Dropping Mercury Electrode: DME)(ดังรูป) เมื่อเพิ่ม voltage ขึ้นไปเรื่อยๆ จะเกิดค่า Current ขึ้น เรียก Voltage/ Current Curve นี้ว่า โพลารแกรม (Polarogram)



U = applied voltage (volt)

I = current (μA)

$E_{1/2}$ = half wave potential (volt); is characteristic of the redox substance.

I_D = Diffusion - current (μA)

การวิเคราะห์ดีบุก(II) ในสารละลายรังสีโดยวิธีโพลารกราฟฟีสามารถเขียนเป็นไดอะแกรมได้ดังนี้ $\text{SCE} \parallel \text{Sn}^{2+} (\text{xM}) \mid \text{Hg (DME)}$ ทั้งนี้การหาปริมาณจะอาศัยกราฟมาตรฐานของดีบุก (II) อ้างอิง สำหรับการศึกษาวิจัยนี้จะสร้างกราฟดังกล่าว 2 วิธีด้วยกัน คือ

- Calibration Curve ; การสร้างกราฟมาตรฐานของดีบุก(II) ที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน
- Standard addition ; การสร้างกราฟมาตรฐานโดยการเติมดีบุก(II) ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน ลงไปในสารที่จะทำการวิเคราะห์

ซึ่งจะทำการวิเคราะห์ดีบุก (II) ในรูปของ

- Sn^{2+} โดยตรง ; Supporting electrolyte = 1 N HCl
- Sn^{2+} โดยอ้อม (วิเคราะห์ในรูปของ Chlorostannate complex)

; Supporting electrolyte = 1 N HCl + 4 N NH_4Cl + 0.005% Gelatin

การวิเคราะห์ดีบุก(II) ทั้งทางตรงและอ้อมจะอาศัยวิธี A และ B แล้วนำผลมา พิจารณา
เปรียบเทียบกัน

2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีการ

2.1 วัสดุอุปกรณ์

- ชุดเครื่องมือโพลาริกราฟี ของ Metrohm ซึ่งประกอบด้วย
 - 694 VA Stand ; a dropping mercury electrode and cell
 - 693 VA Processor ; โปรแกรมควบคุมการทำงานพร้อม thermal printer
- measuring vessel (6.1415.150) ของ Metrohm
- pipette ขนาด 1, 2, 3, 4, 5, 10 และ 20 ml.
- pipette pump
- OFN (Oxygen-free nitrogen)
- 3 MKCl
- 1 NHCl
- 1 NHCl + 4NH₄Cl + 0.005 % Gelatin
- SnCl₂.2H₂O (Merck)
- conc.HCl
- ตัวอย่างสารเภสัชรังสี เช่น MDP, MAA, HMPAO เป็นต้น
- 0.9 % NaCl
- distilled water

2.2 วิธีการ

- 1) การวิเคราะห์ Sn²⁺ โดยตรง

แบ่งการวิเคราะห์โดยอาศัยการสร้างกราฟมาตรฐานได้ 2 วิธีคือ

1.1 การสร้าง Calibration Curve

1.2 การทำ Standard Addition

รายละเอียดการวิเคราะห์โดยวิธี 1.1 และ 1.2 (ดังตารางที่ 1)

โดยใช้ Differential Pulse-Voltammetry Mode)

ตารางที่ 1

Description	Calibration Curve	Standard Addition
1.Method	Sn(II).mth	Test Sn2+.mth
2.Technique	Cal.crv (linear, 20°C)	Std.add (linear)
3.Initial potential (mv)	-550	-600
4.Final potential (mv)	-350	-400
5.Pulse amplitude (mv)	-50	-50
6.Time interval for voltage step (s)	0.30	0.60
7.Mesurment time (ms)	20	20
8.Pulse time (ms)	40	40
9.Voltage step (mv)	6	6
10.Sweep rate (mv/s)	20	20
11.Replication	1	2
12.Supporting electrolyte	20 ml. of 1 NHCl	20 ml. of 1 NHCl
13.Sample size (ml.)	0.5	0.5
14.Characteristic voltage peak/wave recognition (mv)	-470	-470
15.Purge time (s)	300	300

กรณี Calibration Curve

1. เตรียมสารละลายมาตรฐาน Sn²⁺ ที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน ได้ดังนี้

กราฟมาตรฐานที่มีความเข้มข้น (ppm)	ใช้วิเคราะห์กับ kit ;
1. 50, 100, 150, 200	MDP, MAA, DTPA, DMSA, DISIDA, PHYTATE, GHA
2. 10, 20, 30, 50	MAG III, MIBI
3. 1, 4, 7, 10	HMPAO, HMPAO (Hungary)

2. นำสารละลายมาตรฐานแต่ละชุดมาสร้างกราฟมาตรฐาน โดยเรียก Method : Sm(II). mth จากเครื่องและใช้ Run Mode:Calibration, Technique:Cal.crv. ในการสร้างกราฟดังกล่าว หลังจากนั้นเตรียม kit ที่ต้องการจะวิเคราะห์โดยทำให้เจือจางเพื่อให้ได้ความเข้มข้นอยู่ในช่วงกราฟนั้นๆ แล้วทำการวิเคราะห์หาปริมาณโดยใช้ Run mode:Determination เครื่องจะทำงานอัตโนมัติและรายงานผลออกมาทาง Printer

kit	Sn ²⁺ (mg)	dilution factor
1. MDP	0.600	10
2. MAA	0.058	1
3. DTPA	0.160	3
4. DMSA	0.217	3
5. DISIDA	0.084	1
6. PHYTATE	0.526	10
7. GHA	0.053	1
8. MAG III	0.0368	1
9. MIBI	0.0394	1
10.HMPAO	0.00868	0.5
11.HMPAO (Hungary)	0.0019	0.5

หมายเหตุ - kit ทุกตัวทำให้เจือจางโดยใช้ 1 N HCl ยกเว้น DISIDA ใช้ 0.9 % NaCl (เพราะ DISIDA ไม่ละลายใน 1 N HCl)

- สารละลายทุกตัวที่เตรียมจะต้องผ่าน OFN (Oxygen-free Nitrogen gas) ก่อนจะนำมาวิเคราะห์

กรณี Standard Addition

- เตรียมสารละลายมาตรฐาน Sn²⁺ ที่มีความเข้มข้น 5, 20 และ 100 ppm.
- หลักการทำ Standard Addition ;
อัตราส่วนปริมาณเนื้อสารของสารที่จะวิเคราะห์ต่อสารละลายมาตรฐาน = 1 : 2 to 1 : 5
การเติมสารละลายมาตรฐานในการวิเคราะห์ครั้งหนึ่งๆ = 2 Times
ปริมาตรของสารละลายมาตรฐาน Sn²⁺ ที่ใช้ในการเติม = 1 ml.
ปริมาณสารที่จะวิเคราะห์ (sample size) = 0.5 ml.
- เตรียม kit ที่จะนำมาวิเคราะห์ Sn²⁺ โดยทำให้เจือจางเพื่อให้ได้ปริมาณเนื้อสารในช่วง

ที่เหมาะสมสำหรับสารละลายมาตรฐานที่ความเข้มข้นใดๆ ดังรายละเอียด ;

Kit	Sn ²⁺	dilution factor	conc. of Std.Sn ²⁺ ที่ใช้ (ppm)
1. MDP	0.600	6	100
2. MAA	0.058	1	100
3. DTPA	0.160	2	100
4. DMSA	0.217	2	100
5. DISIDA	0.084	1	100
6. PHYTATE	0.526	5	100
7. GHA	0.053	1	100
8. MAG III	0.0368	1	100
9. MIBI	0.0394	1	100
10. HMPAO	0.00868	0.5	20
11. HMPAO (Hungary)	0.0019	0.5	5

4. นำ kit ในข้อ 3 มาวิเคราะห์โดยเรียก Method : Test Sn²⁺. mth และใช้ Run Mode : Determination, Technique : Std. add. หลังจากนั้นเครื่องจะทำงานอัตโนมัติและรายงานผลออกมาทาง Printer

หมายเหตุ - สารละลายทุกตัวที่เตรียมจะต้องผ่าน OFN (Oxygen-Free Nitrogen gas) ก่อนจะนำมาวิเคราะห์

- kit ทุกตัว ทำให้เจือจางโดยใช้ 1 NHCl ยกเว้น DISIDA ใช้ 0.9 %NaCl (เพราะ DISIDA ไม่ละลายใน 1 NHCl)

2)การวิเคราะห์ Sn²⁺ โดยอ้อม (Sn²⁺ → Sn⁴⁺, Sn⁴⁺→Chlorostannate complex) ทั้งนี้จะวิเคราะห์ Sn²⁺ ในรูปของ Chlorostannate complex ที่ให้ค่า half wave potential 2 ค่า คือ

- 0.25 V (1st wave)

- 0.52 V (2nd wave)

ซึ่งในการทดลองนี้จะเลือก 2nd wave ในการวิเคราะห์ Sn²⁺ ในรูปของ Chlorostannate complex

ทำการวิเคราะห์ Sn²⁺ โดยอ้อมได้ 2 วิธี คือ

2.1 การสร้าง Calibration Curve

2.2 การทำ Standard Addition

รายละเอียดของการวิเคราะห์โดยวิธี 2.1 และ 2.2 (ดังตารางที่ 2 โดยใช้

Differential Pulse- Voltammetry (DPMode)

ตารางที่ 2

Description	Calibration Curve	Standard Addition
1. Method	Sn (IV). mth	Test Sn ⁴⁺ .mth
2. Technique	Cal.crv (linear, 20°C)	Std. add. (linear)
3. Initial potential (mv)	-600	-600
4. Final potential (mv)	-300	-400
5. Pulse amplitude (mv)	50	-50
6. Time interval for voltage step (mv)	0.30	0.60
7. Measurement time (ms)	20	20
8. Pulse Time (ms)	40	40
9. Voltage step (mv)	6	6
10. Sweep rate (mv/s)	20	10
11. Replication	1	2
12. Supporting electrolyte	20ml of (1NHCl+4NNH ₄ Cl+ 0.005 % Gelatin)	20ml of (1NHCl+4NNH ₄ Cl+ 0.005%Gelatin)
13. Sample size (ml)	0.5	0.5
14. Characteristic voltage peak/wave recognition (mv)	-520	-520
15. Purge time (s)	180	180

วิธีการวิเคราะห์ Sn²⁺ โดยอ้อม โดยใช้ในการสร้าง Calibration Curve และ Standard Addition จะทำการทดลองเหมือนกับการวิเคราะห์ Sn²⁺ โดยตรงทุกอย่าง แต่ต่างกันที่ค่า half wave potential ที่จะวิเคราะห์ และ supporting electrolyte เท่านั้น (พิจารณารายละเอียดในตารางที่ 2) โดย Calibration Curve จะใช้ Method : Sn(IV).mth

Standard Addition จะใช้ Method : test Sn⁴⁺.mth

3. หลังจากทำการวิเคราะห์ Sn^{2+} ทั้งโดยตรงและอ้อมเรียบร้อยแล้ว ให้ทำการตรวจสอบวิธีต่างๆที่นำวิเคราะห์ว่ามีความแม่นยำและถูกต้องมากน้อยแค่ไหน และหา Limit of Detection (LOD) ของแต่ละวิธีได้ดังนี้

3.1 Precision of the method (ความแม่นยำของวิธี)

ประกอบด้วย 2 statistic errors คือ

1. The error of the determination
2. The error in amount of sample

ตรวจสอบโดยการวิเคราะห์ Sn^{2+} ที่ความเข้มข้นค่าหนึ่งๆ ประมาณ 5 ครั้งแล้วทำการวิเคราะห์หาค่า $\bar{x}, \sigma_n, t_{n-1}$ เพื่อตรวจสอบดูว่าวิธีดังกล่าวแม่นยำแค่ไหน

3.2 Accuracy of the method (ความถูกต้องของวิธี)

ตรวจสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ Sn^{2+} โดยวิเคราะห์หาปริมาณ Sn^{2+} ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน 2-3 ค่า ทำการวิเคราะห์ 2 ครั้ง สำหรับแต่ละความเข้มข้นแล้วคำนวณหา % Recovery ของ Sn^{2+} ที่วิเคราะห์ได้ ทั้งนี้จะต้องมี % Recovery ในช่วง 97.5 - 102.5 %

3.3 Limit of Detection of the Method (LOD)

พิจารณาจากกราฟมาตรฐาน (Calibration Curve) ของ Sn^{2+} และ Sn^{4+} เพื่อตรวจสอบหาปริมาณที่น้อยที่สุดของ Sn^{2+} หรือ Sn^{4+} ที่สามารถวิเคราะห์ได้จากวิธีโดยตรงและโดยอ้อม

3.ผลการศึกษาวิจัย

ตารางที่ 1 : ปริมาณ Sn²⁺ ในสารเภสัชรังสีจากการวิเคราะห์โดยตรงจาก Calibration Curve และ Standard Addition

Kit/Batch No.	ปริมาณ Sn ²⁺ (mg) จากการวิเคราะห์ โดยวิธี		ปริมาณ Sn ²⁺ (mg) ที่เติมใน kit โดยฝ่ายผลิต
	Calibration Curve	Standard Addition	
1. MDP 2/38	0.8073	0.7194	0.6000
2. MAA 1/38	0.0971	0.0692	0.0580
3. DTPA 3/37	0.9345	-	0.1600
4. DTPA 4/37	2.1140	0.9534	0.1600
5. DMSA 2/37	1.0107	-	0.2170
6. DMSA 1/38	-	0.4484	0.2170
7. DISIDA 1/37	0.1908	0.5666	0.0840
8. DISIDA 2/38	-	0.5059	0.0840
9. PHYTATE1/38	0.9388	1.4070	0.5260
10. MAG III3/37	0.0473	-	0.0368
11. MAG III2/38	-	0.0883	0.0368
12. MIBI 7/37	0.0524	-	0.0394
13. MIBI 2/38	-	0.0710	0.0394
14. HMPAO 1/38 (Hungary)	0.0022	0.0013	0.0018

หมายเหตุ : - = ไม่ได้วิเคราะห์

ตารางที่ II: ปริมาณ Sn²⁺ ในสารเภสัชภัณฑ์จากการวิเคราะห์โดยอ้อม(Chlorostannate complex)
จาก Calibration Curve และ Standard Addition

Kit/Batch No.	ปริมาณ Sn ²⁺ (mg) จากการวิเคราะห์ โดยวิธี		ปริมาณ Sn ²⁺ (mg) ที่เติมใน kit โดยฝ่ายผลิต
	Calibration Curve	Standard Addition	
1. MDP 2/38	0.5943	0.5195	0.6000
2. MAA 1/38	0.0939	0.0415	0.0580
3. DTPA 4/37	0.6066	0.5295	0.1600
4. DTPA 2/37	-	-	0.2170
5. DMSA 1/38	0.3915	0.2794	0.2170
6. DISIDA 1/37	-	0.1173	0.0840
7. DISIDA 2/38	0.0881	0.1055	0.0840
8. PHYTATE1/38	1.0287	0.5505	0.5260
9. MAG III 3/37	-	-	0.0368
10. MAG III2/38	0.0676	0.0384	0.0368
11. MIBI 7/37	-	-	0.0394
12. MIBI 2/38	0.0939	0.0510	0.0394
13. HMPAO 1/38 (Hungary)	0.0014	0.0028	0.0018

หมายเหตุ : - = ไม่ได้วิเคราะห์

ตารางที่ III : Precision of the method (Sn (II), Test Sn²⁺, Sn (IV), Test Sn⁴⁺)

Sn (II).mth				TestSn ²⁺ .mth		
ความเข้มข้น(ppm)				ppm.		
No.	10	50	200	No.	5	100
1.	9.857	48.79	203.30	1.	4.535	104.10
2.	10.730	47.52	199.50	2.	5.487	99.16
3.	8.933	53.58	197.90	3.	6.244	103.80

5.	9.371	50.99	209.90	5.	5.932	99.54
\bar{x}	9.650	49.72	201.12	\bar{x}	5.625	101.96
σ_n	0.614	2.29	5.14	σ_n	0.596	2.15
σ_{n-1}	0.687	2.56	5.75	σ_{n-1}	0.662	2.41
note	Calibration Curve, วิเคราะห์ Sn ²⁺ โดยตรง			Standard Addition, วิเคราะห์ Sn ²⁺ โดยตรง		

Sn (IV).mth				TestSn ⁴⁺ .mth		
ความเข้มข้น(ppm.)				ppm.		
No.	10	50	200	No.	5	100
1.	8.962	51.50	199.90	1.	4.690	99.06
2.	10.190	51.58	200.00	2.	5.241	99.67
3.	11.770	51.51	202.00	3.	5.210	100.70
4.	11.270	48.49	200.30	4.	5.269	100.40
5.	8.669	51.85	199.54	5.	4.769	100.70
\bar{x}	10.172	50.99	200.35	\bar{x}	5.036	100.11
σ_n	1.233	1.25	0.86	σ_n	0.252	0.64
σ_{n-1}	1.368	1.45	0.96	σ_{n-1}	0.282	0.72
note	Calibration Curve, วิเคราะห์ Sn ²⁺ โดยอ้อม			Standard Addition, วิเคราะห์ Sn ²⁺ โดยอ้อม		

ตารางที่ IV : Accuracy of the method (Sn (II), Test Sn²⁺, Sn (IV), Test Sn⁴⁺)

Sn (II).mth			TestSn ²⁺ .mth		
Sn ²⁺ (ppm)		%Recovery	Sn ²⁺ (ppm)		%Recovery
Std.	Exp.		Std.	Exp.	
10	9.857	98.57	5	5.932	118.64*
10	10.73	107.30*	5	5.297	118.54*
50	50.99	101.98	100	99.16	99.16
50	48.79	97.58	100	99.54	99.54
200	203.30	101.65			
200	199.50	99.75			
Note	Calibration Curve, วิเคราะห์ Sn ²⁺ โดยตรง		Standard Addition, วิเคราะห์ Sn ²⁺ โดยตรง		

Sn (IV).mth			TestSn ⁴⁺ .mth		
Sn ²⁺ (ppm)		%Recovery	Sn ²⁺ (ppm)		%Recovery
Std.	Exp.		Std.	Exp.	
10	10.19	101.90	5	5.039	100.78
10	10.07	100.70	5	5.077	101.54
50	50.14	100.28	100	99.67	99.67
50	50.58	100.16	100	100.40	100.40
200	199.90	99.95			
200	200.00	100.00			
Note	Calibration Curve, วิเคราะห์ Sn ²⁺ โดยอ้อม		Standard Addition, วิเคราะห์ Sn ²⁺ โดยอ้อม		

หมายเหตุ : * = ค่าไม่อยู่ใน Limit of % Recovery (97.5 - 102.5 %)

ตารางที่ V :Limit of Detection of the method (LOD)

กราฟมาตรฐานของชุดความเข้มข้น(ppm)	LOD	
	การวิเคราะห์ Sn ²⁺ โดยตรง	การวิเคราะห์ Sn ²⁺ โดยอ้อม
1. 50,100,150,200	2.7901 µg	9.5645 µg
2. 10,20,30,50	1.1867 µg	6.5793 µg
3. 1,4,7,10	1.9445 µg	1.1308 µg

4. บทวิจารณ์และสรุปผล

1. จากตารางที่ I และ II จะเห็นว่า การวิเคราะห์หาปริมาณ Sn²⁺ โดยตรงและโดยอ้อมตามลำดับในสารละลายรังสีชนิดเดียวกัน พบว่าผลของการวิเคราะห์โดยวิธี Calibration Curve จะหาปริมาณ Sn²⁺ ได้มากกว่าวิธี Standard Addition ที่ half wave potential -470 และ -520 mV ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจาก matrices ต่างๆ ในสารละลายรังสีมีผลต่อการหาปริมาณ ดังนั้นเพื่อลดการรบกวนจาก matrices ต่างๆ จึงอาศัยวิธี Standard Addition ซึ่งจะให้ผลใกล้เคียงกับค่าจริงมากกว่า

2. การวิเคราะห์ปริมาณ Sn²⁺ ทั้งโดยตรงและอ้อม โดยอาศัยวิธี Standard Addition จะให้ผลใกล้เคียงกับค่าจริงมากกว่า และจากการทดลองพบว่า ลักษณะของ Current Peak ของการวิเคราะห์หาปริมาณ Sn²⁺ โดยอ้อมของวิธี standard Addition จะให้ Peak ที่ดีกว่า (Smooth Curve) ทั้งนี้เพราะเป็น Curve ของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีความคงตัวระหว่าง Sn⁴⁺ กับลิแกนด์ (Chlorostannate Complex) ซึ่งมีผลต่อการนำมาคำนวณหาปริมาณ โดยจะให้ผลที่ใกล้เคียงกับค่าจริงมากที่สุด

3. จากตารางที่ III พิจารณา Precision of the method.

จะเห็นว่า การวิเคราะห์ Sn²⁺ โดยอ้อมจะให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ($6_n, 6_{n-1}$)

น้อยกว่าการวิเคราะห์ Sn²⁺ โดยตรง นั่นคือให้ความแม่นยำมากกว่า และเมื่อเปรียบเทียบ ระหว่างการวิเคราะห์ Sn²⁺ โดยอ้อมด้วยกันพบว่าวิธี Standard Addition ให้ผลแม่นยำกว่าวิธี Calibration Curve เนื่องจากค่า 6_n และ 6_{n-1} มีค่าน้อยกว่าวิธี Calibration Curve เพราะฉะนั้นการวิเคราะห์ Sn²⁺ ที่ให้ค่าใกล้เคียงกับค่าจริงมากที่สุด คือ วิเคราะห์ Sn²⁺ โดยอ้อมด้วยวิธี Standard Addition ที่ half wave potential -520 mV.

4. จากตารางที่ IV พิจารณา Accuracy of the method.

เมื่อพิจารณาความถูกต้องในการวิเคราะห์ พบว่าการวิเคราะห์ Sn^{2+} โดยอ้อมจะให้ผลดีกว่าโดยตรง โดยพิจารณาจาก % Recovery (Limit : % Recovery = 97.5-102.5) ทั้งนี้ % Recovery ของการวิเคราะห์ Sn^{2+} โดยอ้อมจะอยู่ใน Limit ในขณะที่การวิเคราะห์ Sn^{2+} โดยตรงจะมีบางค่าที่ไม่อยู่ใน Limit

5. การวิเคราะห์ Sn^{2+} โดยตรงและอ้อม พบว่าจะให้ Current Peak ที่ half wave potential เฉพาะค่าต่างๆ ไม่รบกวนกัน กล่าวคือ;

1. half wave potential ของ Sn^{2+} in 1 NHCl = -470 mV.
2. half wave potential ของ Sn^{2+} in (1 NHCl + 4 NNH₄Cl + 0.005 %Gelatin) = -520 mV.

6. การวิเคราะห์ปริมาณ Sn^{2+} ในสารละลายขุ่น เพื่อให้ได้ค่าที่แม่นยำและถูกต้องที่สุดคือ การวิเคราะห์ Sn^{2+} โดยอ้อมด้วยวิธี Standard Addition ที่ half wave potential -520 mV. in supporting electrolyte (1 NHCl + 4NNH₄Cl + 0.005 %Gelatin) และมีการ flow N₂ ตลอดเวลา ทดลอง (180 secs) โดยอาศัย Differential Pulse Voltammetry (DP Mode) สำหรับการวิเคราะห์

7. Limit of Detection of the method (LOD) (ตามตารางที่ V)

5.เอกสารอ้างอิง

1. ____ .1994. 693 VA Processor, 694 VA Stand, Instructions for Use Methrohm.
2. Christel Marchiands. 1992. Polarography and Voltammetry. A few points of Theory. Methrohm. Ion Analysis.
3. Douglas A Skoog. 1985. Voltammetry and Polarography. Principles of Instrumental Analysis. 664-703.
4. J. Burmicz, P. Rach and C. Grether. 1983. Introduction Polarography and Voltammetry. Methrohm. Monographs. 1-3.