

การตรวจวัดเซลล์เฟอร์ทั้งหมดในแก๊สอินด้วยข้าวไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน



นายโกสินธุ์ กอเซ็ม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

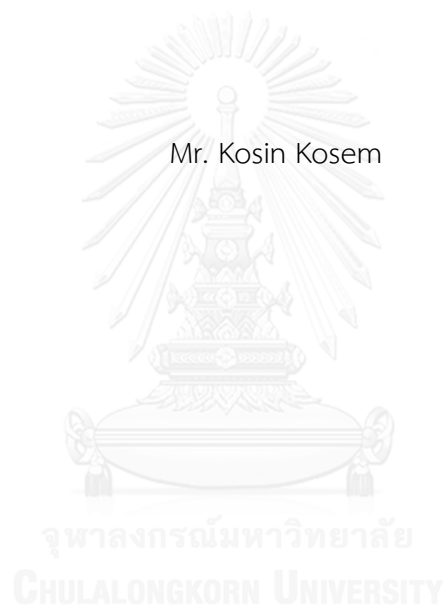
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2558

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

TOTAL SULFUR DETERMINATION IN GASOLINE BY SCREEN-PRINTED ELECTRODE

Mr. Kosin Kosem



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2015

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การตรวจวัดเซลล์เพอร์ทั้งหมดในแก๊สไลน์ด้วยข้าวไฟฟ้าชนิด พิมพ์สกรีน
โดย	นายโกสินธุ์ กอเซ็ม
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	อาจารย์ ดร.เจริญขวัญ ไกรยา

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรินทร์ ชวนศิริ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร.เจริญขวัญ ไกรยา)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.วิมลรัตน์ ตระการพฤษ์)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.เกียรติวี ชูวงศ์โกมล)

โกสินธุ์ กอเข็ม : การตรวจวัดซัลเฟอร์ทั้งหมดในแกโซลีนด้วยขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน (TOTAL SULFUR DETERMINATION IN GASOLINE BY SCREEN-PRINTED ELECTRODE) อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก: อ. ดร.เจริญขวัญ ไกรยา, 67 หน้า.

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีนในการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันแกโซลีน โดยสารประกอบซัลเฟอร์ในแกโซลีนก่อให้เกิดการกัดกร่อนของเครื่องยนต์และเมื่อเกิดการเผาไหม้จะเกิดก๊าซพิษขึ้น ในหลายทศวรรษที่ผ่านมากลุ่มประเทศทวีปยุโรป (EURO) ได้ให้ความสำคัญและลดระดับของปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดที่ยอมให้มีในน้ำมันเชื้อเพลิงได้อย่างต่อเนื่อง ปัจจุบันประเทศไทยใช้เกณฑ์มาตรฐานสากล EURO 4 เพื่อควบคุมปริมาณของซัลเฟอร์ในแกโซลีนให้มีได้ไม่เกิน 50 ppm ซึ่งถือว่าเป็นปริมาณที่ต่ำ ดังนั้นวิธีที่ใช้ในการวิเคราะห์จึงจำเป็นต้องมีความไวสูงในการตรวจวัด เคมีไฟฟ้าเป็นหนึ่งวิธทางเลือกที่ทำให้บรรลุจุดประสงค์ดังกล่าวนี้ได้ และเพื่อที่จะลดขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าและการติดตั้งอุปกรณ์ จึงได้นำขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน (Screen – printed electrode) เข้ามาประยุกต์ใช้ในงานวิจัยนี้ แต่จากหลายงานวิจัยที่ผ่านมาขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีนนี้ถูกออกแบบให้ใช้สำหรับงานที่มีสารตัวกลางเป็นน้ำ ในการศึกษาจึงต้องเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานกับขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน และยังสามารถละลายสารเกลือหนูโซเดียมแอสซิเตด, ศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายเกลือหนู, ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ทางเคมีไฟฟ้า พร้อมปรับค่าเพื่อหาความไวของสัญญาณในการตรวจวัดที่ดีที่สุด การศึกษานี้พบว่าช่วงความเป็นเส้นตรง (Linear range) ของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ที่ 20 ถึง 100 ppb และมีความไวในการตรวจวัดที่ดีที่สุด คือ 0.3734 $\mu\text{A/ppb}$ และค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรงอยู่ที่ 0.9983 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการวัดเชิงคุณภาพ และขีดจำกัดต่ำสุดในการวัดเชิงปริมาณ คือ 9.0 ppb และ 30 ppb ตามลำดับ และท้ายที่สุดได้ประยุกต์วิธีนี้เพื่อการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันแกโซลีนจากสถานีบริการ โดยค่าต่างๆที่ได้จากการวิจัยนั้นได้ถูกเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน ASTM D2622 ซึ่งพบว่ามีความคลาดเคลื่อนระหว่าง 2 วิธีการวัดน้อยกว่า 6.7

สาขาวิชา ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2558

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

5472264023 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS: SULFUR / VOLTAMMETRY / GASOLINE / SCREEN-PRINTED ELECTRODE

KOSIN KOSEM: TOTAL SULFUR DETERMINATION IN GASOLINE BY SCREEN-PRINTED ELECTRODE. ADVISOR: CHAROENKWAN KRAIYA, Ph.D., 67 pp.

The purpose of this study is to find proper conditions for a use of screen – printed electrode (SPE) in determination of total sulfur in gasoline medium. Sulfur compounds in gasoline cause an engine corrosion and produce toxic gas when combust. In past decades, European countries have been concerned and gradually lower the allowable level of total sulfur in automotive fuel. Thailand has adopted the international standard EURO 4 which does not allow more than 50 ppm sulfur content in fuel. Thus, a high sensitive measurable method is necessary. Electrochemical technique is one alternative method that could achieve this purpose. In order to eliminate an electrode preparation step and ease the equipment setting, screen – printed electrode (SPE), which is currently produced for aqueous works, had been introduced into this study. The study involves a solvent selection that suits for both screen – printed electrode material and able to dissolve a sodium acetate electrolyte. Influences of electrolyte concentration and electrochemical parameters have been investigated and adjusted to achieve the best signal sensitivity. Linearity range was found from 20 to 100 ppb with a slope of 0.3734 $\mu\text{A/ppb}$ and relative coefficient of 0.9983. The LOD and LOQ of this method were 9.0 and 30 ppb. Finally, this technique was applied for the sulfur determination in commercial gasoline samples. The results were, then, compared to a standard ASTM D 2622 method. Less than 6.7% deviation was reported.

Field of Study: Petrochemistry and
Polymer Science

Student's Signature

Advisor's Signature

Academic Year: 2015

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ด้วยความอนุเคราะห์ช่วยเหลือจากองค์กร และบุคคลหลายท่าน ผู้วิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณต่อผู้ให้ความอนุเคราะห์ดังต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณ อาจารย์ ดร.เจริญขวัญ ไกรยา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทาง วิธีการศึกษาค้นคว้า ตลอดจนหลักการในการดำเนินงานวิจัย พร้อมทั้งเพิ่มเติม เสนอแนะการแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ของงานวิจัยนี้ตลอดระยะเวลาการทำวิจัย ซึ่งมีส่วนสำคัญเป็นอย่างมากที่ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรินทร์ ขวศิริ รองศาสตราจารย์ ดร.วิมลรัตน์ ตระการพุกษ์ และรองศาสตราจารย์ ดร.เกียรติทวี ชวงศ์โกมล ที่ให้ความกรุณาเป็นคณะกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ ตลอดจนคณาจารย์ทุกท่านในสาขาวิชาปิโตรเคมี และวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชา ความรู้ต่างๆ ให้ตลอดหลักสูตรการศึกษา

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับการสนับสนุนด้านเครื่องมือ และอุปกรณ์ในการทำวิจัย

ขอขอบคุณสำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน เป็นหน่วยงานที่อนุเคราะห์ตัวอย่างแก๊สไลน์ และข้อมูลต่างๆ เพื่อใช้ในการศึกษาวิจัย จนทำให้ งานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณมูลนิธิวัฒนธรรมอิสลามเพื่อการศึกษา และพัฒนา (ว.ก.พ.) ได้มอบทุนการศึกษา (IDB scholarship, Saudi Arabia) ตลอดหลักสูตรการศึกษา

สุดท้ายนี้ต้องขอขอบคุณพ่อ คุณแม่ พี่ๆ น้องๆ รวมถึง คุณธนา คุณพรเพชรรัตน์ คุณอุมา คุณจริญญา คุณรุ่งนภา คุณกันทิมา คุณอันนา และคุณลลิตพรรณ ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา และดูแลกันและกันในช่วงการทำวิจัยมาโดยตลอด

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
สารบัญตาราง.....	ฏ
คำย่อ.....	ฅ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
บทที่ 2 เอกสาร ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 น้ำมันเบนซิน หรือแก๊สโซลีน (Gasoline).....	4
2.1.1 ส่วนผสมของน้ำมันแก๊สโซลีน	4
2.1.2 ความสะอาดของน้ำมัน (Gum, Sulfur, Water and Sediment).....	4
2.1.3 คุณภาพน้ำมันกับปัญหามลภาวะทางอากาศ	8
2.3 มาตรฐาน EURO 4 และการควบคุมปริมาณซัลเฟอร์ในประเทศไทย	9
2.3.1 มาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง.....	9
2.3.2 การกำหนดคุณภาพของน้ำมันเบนซินในประเทศไทย	11
2.4 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า	13
2.4.1 เทคนิคทางเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า.....	13
2.4.2 เซลล์ไฟฟ้าเคมี	14
2.4.3 ขั้วไฟฟ้า (Electrodes)	15

2.4.4	ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน (Screen – Printed Electrode; SPE).....	15
2.5	โวลแทมเมตรี (Voltammetry)	16
2.5.1	เทคนิควิธีวิเคราะห์ในกลุ่มโวลแทมเมตรี	16
2.5.1.1	ลิเนียร์ – สแกนโวลแทมเมตรี (Linear scan Voltammetry)	17
2.5.1.2	พัลส์โวลแทมเมตรี (Pulse Voltammetry)	17
2.5.1.3	สทริปปิงโวลแทมเมตรี (Stripping Voltammetry).....	20
2.5.2	อิเล็กโทรไลต์เกือหนุน (Supporting electrolyte).....	21
2.6	เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	21
บทที่ 3	เครื่องมือ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง	24
3.1	เครื่องมือ และอุปกรณ์.....	24
3.2	สารเคมี.....	25
3.3	การเตรียมสารละลาย	25
3.4	ขั้วไฟฟ้า และเซลล์ไฟฟ้าเคมี.....	26
3.4.1	การทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร	28
3.4.2	การออกแบบฝาปิดเซลล์เพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งานขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน	28
3.5	ขั้นตอนการวิจัย	30
3.5.1	การทดสอบหาตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน	30
3.5.1.1	ขั้นตอนการทดสอบหาชนิดของตัวทำละลายที่เหมาะสม	30
3.5.1.2	ขั้นตอนการทดสอบผลของตัวทำละลายกับขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน.....	30
3.5.2	ทดสอบการปรับค่าพารามิเตอร์ต่างๆ เพื่อให้สามารถใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน ใน การตรวจวัดกระแสสัญญาณของซัลเฟอร์ในแก๊ซซัลไฟ	31
3.5.2.1	ขั้นตอนศึกษาการเปรียบเทียบกระแสสัญญาณของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ได้ จากเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี	31
3.5.2.2	ขั้นตอนศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายเกือหนุนโซเดียมแอสซีเทต..	31

3.5.2.3	ขั้นตอนศึกษาการวัดกระแสสัญญาณไดโบบิวทิลซัลไฟด์ด้วยเทคนิค สแควร์ เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี.....	32
3.5.3	การทดสอบความใช้ได้ของวิธีการ และการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ในแก๊สไลน์จาก สถานีบริการ.....	33
3.5.3.1	ขั้นตอนการทดสอบหาช่วงความเป็นเส้นตรง (Linear range) ของกระแส สัญญาณไดโบบิวทิลซัลไฟด์.....	33
3.5.3.2	ขั้นตอนการศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดของการวัดเชิงคุณภาพ (Limit of detection) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantitation).....	35
3.5.3.3	ขั้นตอนการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดโดยขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน ในตัวอย่างแก๊สไลน์จากสถานีบริการ.....	35
3.5.3.3.1	ขั้นตอนการสร้างกราฟมาตรฐานไดโบบิวทิลซัลไฟด์.....	35
3.5.3.3.2	ขั้นตอนการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าชนิด พิมพ์สกรีนในตัวอย่างแก๊สไลน์จากสถานีบริการ	36
บทที่ 4	ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง.....	38
4.1	ผลการทดสอบหาตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน.....	38
4.2	ผลการทดสอบหาค่าพารามิเตอร์ทางเคมีไฟฟ้าต่างๆ	40
4.2.1	ผลการเปรียบเทียบกระแสสัญญาณของไดโบบิวทิลซัลไฟด์ที่ได้จากเทคนิคสแควร์เวฟ โวลแทมเมตรี	41
4.2.2	ผลของความเข้มข้นของสารละลายเกือหนูน.....	43
4.2.3	ผลการศึกษาการวัดกระแสสัญญาณไดโบบิวทิลซัลไฟด์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟ แค โทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (Square wave cathodic stripping voltammetry, SWCSV).....	44
4.2.3.1	การศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นซัลเฟอร์ (Deposition potential) บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า.....	44

4.2.3.2 ผลการศึกษาการหาเวลาที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นซัลเฟอร์ (Deposition time) บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า.....	45
4.3 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการ และการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่าง น้ำมันแก๊ซโซลีนจากสถานีบริการ.....	46
4.3.1 ผลการศึกษาทดสอบช่วงความเป็นเส้นตรงของกระแสสัญญาณไดโอดซิลิไซด์ไฟต์.....	47
4.3.2 การศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดของการวัดเชิงคุณภาพ (Limit of detection, LOD) และ ขีดจำกัดต่ำสุดของการวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ).....	50
4.3.3 ผลการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันแก๊ซโซลีนจากสถานีบริการ ...	51
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	54
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	54
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	54
รายการอ้างอิง.....	56
ภาคผนวก ก ข้อมูลแสดงกระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอดซิลิไซด์ไฟต์.....	60
ภาคผนวก ข ข้อมูลแสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดโอดซิลิไซด์ไฟต์.....	62
ภาคผนวก ค ตัวอย่างการคำนวณปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันตัวอย่าง.....	65
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	67

สารบัญรูปภาพ

หน้า

ภาพที่ 2.1	อิเล็กทรอนิกส์ในวงโคจรของอะตอมแบ่งเป็นชั้น	12
ภาพที่ 2.2	รังสีเอกซ์พลังงานสูงทำให้อิเล็กตรอนในชั้น K หลุดออกไปจากวงโคจร	13
ภาพที่ 2.3	ขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน	16
ภาพที่ 2.4	โวลแทมโมแกรมของสัญญาณแบบลิเนียร์ – สแกนโวลแทมเมตรี	17
ภาพที่ 2.5	รูปแบบสัญญาณการกระตุ้นแบบพัลส์ปกติ	18
ภาพที่ 2.6	รูปแบบสัญญาณการกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์ (Differential pulse)	19
ภาพที่ 2.7	รูปแบบสัญญาณการกระตุ้นสแควร์เวฟ (Square wave)	20
ภาพที่ 3.1	ส่วนประกอบของเซลล์ไฟฟ้าเคมี	27
ภาพที่ 3.2	ส่วนประกอบของเซลล์ไฟฟ้าเคมี เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน (Screen-printed electrode)	27
ภาพที่ 3.3	ส่วนประกอบต่างๆ ของเซลล์ไฟฟ้าเคมี เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน ภาพแสดงส่วนต่างๆ ของอุปกรณ์, ภาพเซลล์ไฟฟ้าเคมีเมื่อประกอบชิ้นงานพร้อมใช้	29
ภาพที่ 4.1	สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของ 1.00 ppm ไดบิวทิลซัลไฟด์ บนขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร ในสารละลายเกลือหนุโนโซเดียมแอสซีเทตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ละลายในตัวทำละลายเมทานอล, ตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและโทลูอิน (1:1), และตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) สภาวะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์	39
ภาพที่ 4.2	ขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ก่อนการแช่ในตัวทำละลาย, หลังผ่านการแช่ด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและโทลูอิน (1:1) และ หลังผ่านการแช่ด้วยตัวทำละลาย เมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2)	40
ภาพที่ 4.3	สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสัญญาณพื้นหลัง และสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 1.00 ppm บนขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ในสารละลายเกลือหนุโนโซเดียมแอสซีเทต	

เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสติก (98:2) สภาวะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์.....	41
ภาพที่ 4.4 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสัญญาณพื้นหลัง และสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 1.00 ppm บนขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ในสารละลายเกลือหนูโซเดียมแอสเทตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสติก (98:2) สภาวะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิร์ตซ์.....	42
ภาพที่ 4.5 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 1.00 ppm บนขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ในสารละลายเกลือหนูโซเดียมแอสเทตความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 1.5 โมลาร์ ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสติก (98:2) สภาวะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิร์ตซ์.....	43
ภาพที่ 4.6 ความสูงของกระแสสัญญาณสารไดบิวทิลซัลไฟด์เข้มข้น 0.05 ppm ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดต่างๆ กัน เป็นเวลา 180 วินาที ทำการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีนในสารละลายเกลือหนู 1.5 โมลาร์โซเดียมแอสเทต ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรด แอสติก (98:2) สภาวะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิร์ตซ์.....	45
ภาพที่ 4.7 ความสูงของกระแสสัญญาณสารไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.05 ppm และเวลาที่ใช้ในการให้ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.5 โวลต์ ทำการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ในสารละลายเกลือหนู 1.5 โมลาร์โซเดียมแอสเทต ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสติก (98:2) สภาวะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิร์ตซ์.....	46
ภาพที่ 4.8 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 20 – 400 ppb ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ในสารละลายเกลือหนูโซเดียมแอสเทตเข้มข้น 1.5 โมลาร์ ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสติก (98:2) สภาวะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด 0.5 โวลต์, เวลาที่ใช้ในการเกาะติด 180 วินาที, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิร์ตซ์.....	48
ภาพที่ 4.9 ความสัมพันธ์ของกระแสสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ ในช่วงความเข้มข้น 20 – 100 ppb และ 100 – 400 ppb	49
ภาพที่ 4.10 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 20 – 100 ppb ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ในสารละลายเกลือหนูโซเดียมแอสเทตเข้มข้น	

1.5 โมลาร์ ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) ในสภาวะการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิรตซ์, ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด 0.5 โวลต์ และเวลาที่ใช้ในการเกาะติด 180 วินาที และ กราฟมาตรฐานของ ไดบิวทิลซัลไฟด์ 52



สารบัญตาราง

	หน้า
ตาราง 1.1 องค์ประกอบตามน้ำหนักร้อยละของปิโตรเลียม.....	1
ตาราง 1.2 ปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันเบนซินตามมาตรฐานยุโรป.....	2
ตาราง 2.1 ตัวอย่างสารประกอบกำมะถันในน้ำมัน.....	7
ตาราง 2.2 มาตรฐานน้ำมันเบนซิน (EN 228).....	10
ตาราง 2.3 มาตรฐานน้ำมันดีเซล (EN 590).....	10
ตาราง 2.4 เทคนิควิธีการทางเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า.....	14
ตาราง 3.1 ประมาณค่าความเข้มข้นสุดท้ายของไดบิวทิลซัลไฟด์ ที่เติมลงในเซลล์ไฟฟ้าเคมี.....	34
ตาราง 3.2 ประมาณค่าความเข้มข้นสุดท้ายของซัลเฟอร์ในน้ำมันตัวอย่างที่เติมลงในเซลล์ไฟฟ้าเคมี.....	37
ตาราง 4.1 สรุปค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการตรวจวัดกระแสสัญญาณของไดบิวทิลซัลไฟด์ ด้วยขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน.....	47
ตาราง 4.2 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการวัดสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ในเชิงคุณภาพ (LOD) และในเชิงปริมาณ (LOQ) ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ร่วมกับเทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิก สทริปปิงโวลแทมเมตรี.....	50
ตาราง 4.3 เปรียบเทียบผลการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันแก๊สโซลีนจาก สถานีบริการ ทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี และวิธี มาตรฐานASTM D 2622.....	53

คำย่อ

M	โมลาร์
s	วินาที
V	โวลต์
A	แอมแปร์
Au	ทองคำ
[O]	ปฏิกิริยาออกซิเดชัน
% Vol	ร้อยละโดยปริมาตร
ads	การดูดซับ
ppm	มิลลิกรัมต่อลิตร
ppb	ไมโครกรัมต่อลิตร
μ L	ไมโครลิตร
μ A	ไมโครแอมแปร์
μ A/ppb	ไมโครแอมแปร์ต่อไมโครกรัมต่อลิตร
SWCSV	สแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี
LOD	ค่าขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงคุณภาพ
LOQ	ค่าขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณ

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พลังงานที่ใช้ในปัจจุบันนี้ ส่วนใหญ่จะเป็นพลังงานที่ได้มาจากแหล่งปิโตรเลียม ซึ่งเกิดจากสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ เช่น ซากพืช ซากสัตว์ เกิดการทับถมกันเป็นระยะเวลานับพันปี โดยสารประกอบส่วนใหญ่จะเป็นสารประกอบประเภทไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว ประกอบด้วยคาร์บอน (carbon) และไฮโดรเจน (hydrogen) ซึ่งจะมีสถานะต่างๆ ขึ้นอยู่กับแหล่งที่ค้นพบ โดยส่วนใหญ่ที่พบมีสถานะเป็นของเหลว หรือที่เรียกว่าน้ำมันดิบ เมื่อนำน้ำมันดิบมาแยกองค์ประกอบทางกายภาพ โดยผ่านกระบวนการกลั่นลำดับส่วน (fractional distillation) [1] จะได้น้ำมันสำเร็จรูปต่างๆ ที่มีจุดเดือดที่แตกต่างกัน ซึ่งหนึ่งในผลิตภัณฑ์จากน้ำมันดิบที่ออกมา นั่นคือ แนพทาเบา หรือแกโซลีน หรือที่รู้จักกันในนามของ น้ำมันเบนซิน องค์ประกอบส่วนใหญ่ในส่วนกลั่นนี้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ที่มีจำนวนคาร์บอนอยู่ที่ 5 – 10 อะตอม นอกจากนี้ยังพบสารประกอบของธาตุอื่นๆ อีกในน้ำมัน แกโซลีน ได้แก่ ซัลเฟอร์ ออกซิเจน และไนโตรเจน โดยสารประกอบของซัลเฟอร์จะมีปริมาณมากที่สุด รองลงมาคือสารประกอบของออกซิเจน และไนโตรเจน [2] ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 1.1

ตาราง 1.1 องค์ประกอบตามน้ำหนักร้อยละของปิโตรเลียม

ธาตุ	พิสัยร้อยละ
คาร์บอน	83 – 87
ไฮโดรเจน	10 – 14
ไนโตรเจน	0.1 – 2
ออกซิเจน	0.05 – 0.15
กำมะถัน	0.05 – 6
โลหะ	< 0.1

สารประกอบซัลเฟอร์ที่พบในอุตสาหกรรมน้ำมันมีอยู่ด้วยกันหลายรูป ได้แก่ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) เมอร์แคปแทน (R-SH) ซัลไฟด์ (R-S-R) ไตซัลไฟด์ (R-S-S-R) พอลิซัลไฟด์ (S_n^{2-}) และซัลเฟอร์อิสระ (S^0) เป็นต้น สารประกอบดังกล่าวนี้สามารถทำให้เกิดการกัดกร่อนขึ้นในโลหะชนิดต่างๆ ซึ่งการกัดกร่อนของซัลเฟอร์ในน้ำมันแกโซลีนที่พบ มักเกิดภายหลังการเผาไหม้

เนื่องจากสารประกอบของซัลเฟอร์ทุกประเภท เมื่อถูกเผาไหม้จะเกิดเป็นสารประกอบซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_x) ซึ่งเมื่อรวมตัวกับน้ำที่เกิดในปฏิกิริยาการเผาไหม้จะได้สารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรด กัดกร่อนโลหะต่างๆ โดยเฉพาะบริเวณท่อไอเสีย และลูกสูบเมื่อเครื่องยนต์เย็นตัวลง รวมทั้งเมื่อปล่อยออกสู่บรรยากาศจะทำให้เกิดมลภาวะทางอากาศอีกด้วย ดังนั้นในกระบวนการกลั่นน้ำมันจึงจำเป็นต้องมีการกำจัดซัลเฟอร์และสารประกอบของซัลเฟอร์ออกไป นอกจากนี้แล้วปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ที่มีในผลิตภัณฑ์น้ำมันยังเป็นตัวบ่งบอกคุณภาพของผลิตภัณฑ์อีกด้วย

ในกลุ่มประเทศทวีปยุโรปมีความต้องการวางกฎเกณฑ์ในการดูแลป้องกันและแก้ปัญหาสิ่งแวดล้อมสำหรับภาคขนส่งที่มีการปล่อยไอเสีย โดยเริ่มการควบคุมการปล่อยมลพิษจากยานยนต์ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2533 เป็นต้นมา เรียกมาตรฐานการควบคุมนี้ว่า มาตรฐานยูโร (European Emission Standards) [3] ซึ่งหนึ่งในข้อกำหนดของมาตรฐานนี้คือ ปริมาณของซัลเฟอร์ ดังแสดงในตารางที่ 1.2 ซึ่งจะเห็นแนวโน้มการควบคุมของปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันเบนซินที่ลดลงเรื่อยมา

ตาราง 1.2 ปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันเบนซินตามมาตรฐานยูโร

ปี ค.ศ.เริ่มบังคับใช้ (พ.ศ.)	มาตรฐานน้ำมันแกโซลีน	ปริมาณซัลเฟอร์สูงสุดที่อนุญาตให้มีได้ในน้ำมัน (ppm)
1990 (พ.ศ. 2533)	Euro 1	ไม่มีข้อมูล
1996 (พ.ศ. 2539)	Euro 2	500
2001 (พ.ศ. 2544)	Euro 3	150
2006 (พ.ศ. 2549)	Euro 4	50
2009 (พ.ศ. 2552)	Euro 5	10

สำหรับประเทศไทยได้มีการกำหนดมาตรฐาน และควบคุมคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิงที่จำหน่ายในประเทศ โดยสำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน โดยการออกประกาศกำหนดมาตรฐานคุณลักษณะต่างๆ ของน้ำมันเชื้อเพลิง [4] หนึ่งในข้อกำหนดที่สำคัญคือ ปริมาณซัลเฟอร์ ซึ่งปัจจุบันกรมธุรกิจพลังงานประกาศกำหนดปริมาณซัลเฟอร์ให้มีได้ไม่เกินร้อยละ 0.005 โดยน้ำหนัก (50 ppm) ตามมาตรฐาน EURO 4 และวิธีวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันแกโซลีน และน้ำมันแกโซฮอล ทำได้โดยใช้เทคนิคเวฟเลงท์ดีสเพอร์ซีฟเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี [5] (wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy) โดยมีไดบิวทิลซัลไฟด์ (n-dibutyl sulfide) เป็นสารมาตรฐาน ตามวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622

เทคนิคเวฟเลงท์ดีสเพอร์ซีฟเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี เป็นเทคนิคที่จำเป็นต้องใช้เครื่องมือที่ใช้กำลังไฟฟ้ามาก ลำบากต่อการเคลื่อนย้าย การบำรุงรักษาค่อนข้างยุ่งยาก และมีราคาแพง ดังนั้นจึงควรที่จะมีการพัฒนาอุปกรณ์และวิธีการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ และสารประกอบซัลเฟอร์ ในผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีความสะดวกต่อการใช้งาน และสามารถนำออกไปใช้ตรวจวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ในภาคสนามได้ง่าย

เทคนิคโวลแทมเมตรี [6] (Voltammetry) เป็นหนึ่งในเทคนิคที่ได้รับความสนใจ เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีความไว (Sensitivity) มีการเลือกจำเพาะ (Selectivity) ที่ดี เครื่องมือใช้ง่าย ใช้กำลังไฟฟ้าน้อย ง่ายต่อการเคลื่อนย้าย และราคาไม่แพง โดยจากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมด หรือสารประกอบของซัลเฟอร์ในน้ำมันด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้านิยมใช้ขั้วไฟฟ้าทำงานเป็นขั้วปรอท หรือจากฟิล์มปรอท [7] ซึ่งปรอทเป็นสารที่มีความเป็นพิษสูง ไม่เหมาะกับการใช้งานด้านสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับงานภาคสนาม นอกจากนี้การนำอุปกรณ์ขั้วไฟฟ้าที่สำคัญในการตรวจวิเคราะห์ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) ไปทำการตรวจวิเคราะห์ในภาคสนามนั้นยังมีความยุ่งยากอันเนื่องมาจากจำนวนขั้วไฟฟ้า และการต่อสายไฟเชื่อมกับอุปกรณ์ต่างๆ ทำให้ไม่สะดวกต่อการจัดวางและควบคุม จึงได้มีการพัฒนาขั้วไฟฟ้าชนิดใหม่ขึ้นมา เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีการจัดวางขั้วไฟฟ้าสำคัญ อันได้แก่ ขั้วไฟฟ้าใช้งาน, ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าช่วย ไว้บนฐานเดียวกัน ซึ่งทำให้ง่ายต่อการประกอบเพื่อใช้งาน ซึ่งเรียกขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ว่า “ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน”

ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน (Screen-printed electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีการพัฒนาขึ้นมาให้สามารถพกพาได้สะดวก ใช้งานง่ายเหมาะแก่การใช้งานภาคสนาม ไม่ต้องทำการขัดขั้วไฟฟ้าใหม่ก่อนใช้งานแต่ละครั้ง จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าโดยส่วนใหญ่มีการใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีนในการตรวจวิเคราะห์สารในตัวกลางที่เป็นน้ำ ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะนำขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีนมาประยุกต์ใช้สำหรับการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณของซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมัน และพัฒนาเพื่อให้มีความเหมาะสมกับการใช้งานภาคสนาม

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อประยุกต์ใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีนในการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันแกโซลีน

1.2.2 เพื่อศึกษาและพัฒนาวิธีการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันแกโซลีนด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า ให้เหมาะสมในการใช้งานภาคสนาม

บทที่ 2

เอกสาร ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 น้ำมันเบนซิน หรือแกโซลีน (Gasoline)

ผลิตภัณฑ์จากปิโตรเลียมจัดเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญ โดยอาจแบ่งการใช้ออกเป็น 2 ประเภทคือ น้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ (Motor fuel) และเชื้อเพลิงสำหรับทำความร้อน (Heating fuel)

เบนซิน [8] เป็น Motor fuel ประเภทระเหยได้ง่าย ใช้กับเครื่องยนต์ชนิดสันดาปภายใน โดยมีหัวเทียนเป็นเครื่องจุดระเบิด (Spark ignition internal combustion engine) ซึ่งจะต้องมีสมบัติทางกายภาพ เช่น ความหนาแน่น, เส้นโค้งการกลั่น และความดันไอที่เหมาะสมสามารถกระจายเป็นละอองขนาดเล็กในอากาศได้ เพื่อผ่านคาร์บูเรเตอร์ (รถรุ่นเก่า) หรือเครื่องฉีดก่อนที่จะเข้ากระบอกสูบ นอกจากนี้จะต้องมีคุณสมบัติด้านทานการน็อค หรือเคาะของเครื่องยนต์ได้ ให้การเผาไหม้ที่สม่ำเสมอ และต่อเนื่องเริ่มจากหัวเทียนแผ่ไปทั่วห้องเผาไหม้ให้พลังงานอย่างเต็มที่แก่ลูกสูบ

2.1.1 ส่วนผสมของน้ำมันแกโซลีน

น้ำมันแกโซลีนได้มาจากการผสมน้ำมันเบาที่มีช่วงจุดเดือดที่เหมาะสม (30 - 200 องศาเซลเซียส) จากกระบวนการกลั่นและปรับปรุงคุณภาพต่างๆ ได้แก่ Light Straight Run Gasoline หรือ Tops, Naphtha, Reformate, TC gasoline, FCC gasoline, HC gasoline, Poly gasoline, Alkylate, Isomate, LPG ในอัตราที่เหมาะสมให้ได้คุณภาพตามข้อกำหนดแล้วแต่โรงกลั่นจะมีน้ำมันชนิดใดบ้าง มากน้อยเท่าไร

ปัจจุบันได้มีใช้สารอื่น ที่มีไฮโดรคาร์บอน เข้ามาผสมในน้ำมันเบนซินด้วยเช่น สาร Oxygenate เพื่อผลิตน้ำมันเบนซินที่ปราศจากสารตะกั่ว สารที่ได้รับการสนใจมากได้แก่ Ethyl alcohol, Methyl alcohol, Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE), Tertiary Butyl Alcohol (TBA) แต่ที่ใช้มากที่สุดขณะนี้คือ MTBE

การผสมองค์ประกอบต่างๆ เหล่านี้ เพื่อให้ได้น้ำมันที่มีคุณภาพกันการน็อคดี (ออกเทนสูง) ติดเครื่องง่าย, อุ่นเครื่องเร็ว, ไม่เกิด Vapor lock ทำให้น้ำมันไม่ไหล, ไม่เกิดคราบเขม่า และตะกอนไม่กระบอกสูบ

2.1.2 ความสะอาดของน้ำมัน (Gum, Sulfur, Water and Sediment)

2.1.2.1 คราบเหนียวหรือยางเหนียว (Gum) องค์ประกอบเบนซินที่มี โอลิฟินส์, ไทโอฟินอล หรือ สารประกอบไนโตรเจน ซึ่งมักได้มาจาก กระบวนการแตกสลาย

(Cracking Process) เมื่อทิ้งไว้ในอากาศจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นยางเหนียวขึ้น ซึ่งแรกๆ ก็ละลายอยู่ในน้ำมัน แต่แล้วก็จะตกตะกอนออกมา ยางเหนียวพวกนี้มักจะติดในคาร์บูเรเตอร์, Inlet Manifold และตามวาวไอดี

ปฏิกิริยาการเกิดยางเหนียว เกิดจากปฏิกิริยาคลุกโซ่ (Chian Reaction) ที่เริ่มต้นจากสารเปอร์ออกไซด์ และถูกเร่งปฏิกิริยาต่อไปด้วยโลหะ โดยเฉพาะทองแดงซึ่งอาจปะปนในระหว่าง การกลั่นเพื่อขัดขวางการออกซิไดซ์อันทำให้เกิดยางเหนียวนี้ จะมีการเติมสารแอนติออกซิแดนซ์ (Anti-Oxidant) ซึ่งเป็นสารพวกฟีนอล (Phenol) หรือเอมีน (Amine) ลงไปเล็กน้อย นับว่าได้ผลดีในการปริมาณยางเหนียว

2.1.2.2 สารกำมะถัน หรือซัลเฟอร์ ปริมาณกำมะถันในน้ำมันดิบอาจมีตั้งแต่ร้อยละ 0.05 - 6 โดยน้ำหนักแล้วแต่ละชนิดของน้ำมันดิบ สำหรับน้ำมันดิบที่มีกำมะถันสูงปริมาณกำมะถันที่วิเคราะห์ได้ อาจไม่สูงนักแต่จำนวนสารประกอบที่มีกำมะถันอยู่ด้วยจะมีมากทีเดียว ตัวอย่างเช่น น้ำมันดิบที่มีกำมะถันอยู่ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก อาจจะมีจำนวนโมเลกุลของสารประกอบที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วยมากถึงร้อยละ 50 ของสารประกอบทั้งหมดที่มีอยู่ในน้ำมันมักจะปรากฏว่าน้ำมันที่ความถ่วงจำเพาะสูง จะมีปริมาณกำมะถันสูงไปด้วยแต่ก็ไม่แน่นอนนัก สารกำมะถันที่มีอยู่ในน้ำมันดิบมักมีโครงสร้างยุ่งยาก และจะสลายตัวออกเมื่อถูกความร้อนให้ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) หรือก๊าซไข่เน่า และสารอินทรีย์ที่มีกำมะถัน (Organic sulfur compounds) อื่นที่มีโครงสร้างง่ายกว่า ประเภทของสารประกอบกำมะถันที่พบในน้ำมันดิบและในโรงกลั่น ดังแสดงในตารางที่ 2.1 สารประกอบกำมะถันในน้ำมันดิบส่วนใหญ่มีจุดเดือดสูง จึงมักอยู่ในส่วนหนักๆ เช่น ส่วนที่เป็นน้ำมันดีเซล และน้ำมันเตา ในทางอุตสาหกรรมน้ำมัน แบ่งสารประกอบกำมะถันออกเป็นสองประเภท คือประเภทที่มีฤทธิ์กัดกร่อน ได้แก่ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) และสารประกอบพวกเมอร์แคปแทน (Mercaptan) ไฮโดรเจนซัลไฟด์มีจุดเดือด -62 องศาเซลเซียส และละลายอยู่ในผลิตภัณฑ์เบาๆ ที่กลั่นออกมาได้ นอกจากจะมีฤทธิ์กัดกร่อนแล้ว ยังมีพิษรุนแรง ซึ่งจำเป็นต้องกำจัดออกจากผลิตภัณฑ์ทั้งหมด ส่วนสารประกอบพวกเมอร์แคปแทน ซึ่งมีสูตรทั่วไปว่า R-S-H (R แทนหมู่อัลคิล) ยิ่งเล็กก็ยิ่งมีฤทธิ์กัดกร่อนมาก โดยเฉพาะกับทองแดง เช่น Methyl Mercaptan และ Ethyl Mercaptan สารทั้งสองนี้มีกลิ่นเหม็นมาก สารประกอบกำมะถันที่ไม่มีฤทธิ์กัดกร่อนได้แก่สารเมอร์แคปแทน (Mercaptans) อื่นๆ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง, ซัลไฟด์ (Sulfides), ไดซัลไฟด์ (Disulfides), ไทโอฟิน (Thiophenes) ซัลเฟอร์ในน้ำมันจะเผาไหม้เกิดเป็นออกไซด์ของซัลเฟอร์ ซึ่งเมื่อผสมกับน้ำที่เกิดจากการเผาไหม้เช่นกัน จะกลายเป็นกรดซึ่งกัดกร่อนโลหะต่างๆ โดยเฉพาะบริเวณท่อไอเสีย และที่ลูกสูบเมื่อเครื่องยนต์เย็นตัวลง จึงต้องกำหนดไว้มิให้เกินร้อยละ 0.005 โดยน้ำหนัก ซึ่งหาปริมาณโดยวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622 หรือวิธีที่เทียบเท่า

นอกจากนี้สารประกอบซัลเฟอร์บางชนิดที่มีในน้ำมัน เช่น พวกเมอร์แคปแทน และไฮโดรเจนซัลไฟด์จะให้กลิ่นเหม็นและกัดกร่อนโลหะ จึงตรวจหาโดยวิธี Doctor test ใช้น้ำยา โซเดียมพลัมไบต์ เขย่ากับน้ำมันในหลอดทดลองแล้วเติมผงกำมะถัน ถ้ามีเมอร์แคปแทนจะเกิดเป็นสีน้ำตาลดำขึ้น การทดสอบปฏิกิริยากัดกร่อนโลหะทองแดงโดย ASTM D-130 ก็จะเป็นการควบคุมอีกทางหนึ่ง

สารประกอบกำมะถัน จะทำให้แคตตาไลสต์ (catalyst) ที่ใช้ในกระบวนการผลิตเสื่อมคุณภาพ จึงจำเป็นต้องกำจัดออก นอกจากนี้สารประกอบกำมะถันทุกประเภทเมื่อเผาไหม้แล้วให้ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) ซึ่งมีผลเสียสองประการคือ ประการแรกเมื่อปล่อยสู่บรรยากาศทำให้เกิดมลภาวะทางอากาศเป็นพิษ ประการที่สองเมื่อสารประกอบออกไซด์ของซัลเฟอร์ (SO_x) รวมตัวกับน้ำที่เกิดในปฏิกิริยาการเผาไหม้ก่อให้เกิดกรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid) และกรดซัลเฟอร์รัส (Sulfurous acid) ทำให้ส่วนของเครื่องยนต์ที่เย็นลงถูกกัดกร่อนโดยเหตุนี้จึงต้องมีการกำจัดกำมะถันออก

2.6.2.3 น้ำ และตะกอน น้ำและตะกอนอาจติดมากับน้ำมัน ซึ่งไม่สะอาดและไม่เป็นที่พึงประสงค์ ทดสอบโดยใช้เครื่องเหวี่ยง (centrifuge)

ตาราง 2.1 ตัวอย่างสารประกอบกำมะถันในน้ำมัน

สารประกอบกำมะถัน	โครงสร้าง
ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen sulfide)	
เมอร์แคปแทน (Mercaptan)	
ซัลไฟด์ (Sulfide)	
ไดซัลไฟด์ (Disulfide)	
(พอลิซัลไฟด์) Polysulfide	
ไทโอฟิน (Thiophene)	

2.1.3 คุณภาพน้ำมันกับปัญหามลภาวะทางอากาศ

ความเจริญทางอุตสาหกรรมซึ่งส่งผลให้เศรษฐกิจก้าวหน้า มีการใช้ยานยนต์ประเภทต่างๆ เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ทั้งเพื่อความสะดวกในการเดินทางและการขนส่งสินค้า นอกจากนี้ประชาชนได้หันไปประกอบอาชีพที่เกี่ยวข้องกับอุตสาหกรรม และการค้าในเมืองใหญ่ เป็นจำนวนมากก่อให้เกิดปัญหาความหนาแน่นของผู้คนและจำนวนพาหนะ พร้อมทั้งปัญหามลภาวะทางอากาศ [9] อันเนื่องมาจากการใช้พาหนะเหล่านี้ ซึ่งผลกระทบต่อสุขภาพของประชาชน โดยสรุปมลพิษที่เกิดจากยานยนต์ประเภทต่างๆ ประกอบด้วย

2.1.3.1 *ตะกั่ว* ธาตุตะกั่วเมื่อเข้าสู่ร่างกายในระดับที่เกินมาตรฐาน จะมีอันตรายอย่างมากต่อระบบหมุนเวียนโลหิต ระบบการสืบพันธุ์ ระบบย่อยอาหาร ระบบไต ระบบประสาท ทำให้มีอาการเหนื่อยหน่าย อ่อนเพลีย มองไม่เจริญเติบโต โดยเฉพาะในเด็กความสามารถในการเรียนลดลงอาจทำให้เกิดโรคความดันโลหิต และโรคอื่นๆ พิษของตะกั่วเป็นพิษสะสม จึงยังเป็นอันตรายแม้จะลดลงระดับสารพิษลง ตะกั่วมีอยู่ในน้ำเบนซินในฐานะสารเพิ่มออกเทน เพื่อแก้ปัญหานี้จึงมีการห้ามใช้สารตะกั่วในน้ำมันเบนซิน และสนับสนุนการใช้เบนซินไร้สารตะกั่ว

2.1.3.2 *คาร์บอนมอนอกไซด์* เกิดจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของเชื้อเพลิง เมื่อเข้าสู่ร่างกายจะไปจับกับเม็ดเลือดแดง ทำให้เลือดไม่สามารถอุ้มออกซิเจนได้ ความรู้สึกตัวและความคิดเสื่อมประสิทธิภาพตอบสนองช้าลง ง่วงซึม หายใจไม่ออก หมดสติและอาจถึงตายได้ กับหญิงมีครรภ์มีผลกระทบต่อเด็กในครรภ์ด้วย และเมื่อปนกับมลพิษตัวอื่นจะมีผลกระทบต่อระบบหายใจมากขึ้น

2.1.3.3 *ไฮโดรคาร์บอน* เกิดจากการระเหยน้ำมันระหว่างการเติมและตอนใช้รถ นอกจากนั้นเกิดจากการเผาไหม้ไม่หมดออกมาทางท่อไอเสีย ไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จะทำให้รู้สึกมีอาการไม่สบายเช่น เคืองตา, ไอ, จาม, ง่วง และมีการคล้ำเยา ไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง อาจทำให้เกิดมะเร็งหรือการเปลี่ยนแปลงของยีน ไฮโดรคาร์บอนบางอย่างทำให้เกิดโรคปอด

2.1.3.4 *ฝุ่นละออง (Particulates)* ส่วนใหญ่จะเกิดจากเขม่าและควันที่ออกทางท่อไอเสียเมื่อเครื่องยนต์เผาไหม้ไม่ดี และมักเกิดกับเครื่องดีเซลและเครื่องมอเตอร์ไซด์ชนิดสองจังหวะซึ่งทำให้เยื่อต่างๆ ระคายเคือง ทำให้เกิดโรคทางเดินลมหายใจหลายโรค ฝุ่นละอองที่เป็นผงเม็ดเล็กๆ จะเข้าไปในระบบหายใจได้ลึก อาจทำให้เกิดมะเร็ง และเพิ่มความรุนแรงของโรคระบบทางเดินหายใจอันอาจทำให้ถึงตายได้ ฝุ่นละอองสามารถจับกับสารก่อมะเร็งอื่นๆ ที่มีอยู่ในไอเสียซึ่งเพิ่มอันตราย

2.1.3.5 ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงที่มีสารกำมะถันปนอยู่ เป็นสารระคายเคืองอย่างแรง ทำให้หายใจไม่ออก ถูกลมอักเสบและบวม เกิดอาการไอ และปอดทำหน้าที่ผิดปกติ นอกจากนั้นยังก่อให้เกิดภาวะฝนกรดเป็นอันตรายต่อพืชและสัตว์

2.1.3.6 สารพิษต่างๆ เป็นสารอินทรีย์ชนิดต่างๆ ที่ออกทางท่อไอเสีย เกิดจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ หรือการระเหยออกจากร้ำมัน สารพิษเหล่านี้อาจก่อให้เกิดมะเร็ง เกิดปัญหาของระบบสืบพันธุ์ และความพิการในเด็ก เบนซีนเป็นสารก่อมะเร็ง แอลดีไฮด์ (Aldehyde) และคีโตน (Ketone) ทำให้เคืองตา มีผลต่อระบบหายใจและผิวหนัง และอาจก่อให้เกิดมะเร็ง

2.1.3.7 ออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) เป็นสารที่เกิดร่วมในการเผาไหม้ในเครื่องยนต์โดยเกิดมากที่อุณหภูมิสูง เช่นในเครื่องดีเซล และจะระคายเคืองปอด ทำให้เกิดการอักเสบ บวม เป็นนิวมอเนีย ทำให้รับไวรัสได้ง่ายและเป็นหวัด หายใจไม่ออก ผลกระทบที่รุนแรงมักจะเกิดร่วมกับมลพิษตัวอื่น

2.1.3.8 โอโซน เกิดจากผลกระทบของแสงแดดต่อสารอินทรีย์ต่างๆ ที่มีอยู่ในบรรยากาศร่วมกับออกไซด์ของไนโตรเจน มีผลให้เกิดปฏิกิริยาเคมีให้โอโซน ซึ่งจะทำให้ระคายเคืองเยื่อของระบบหายใจ ทำให้ไอ จาม ปอดทำหน้าที่ผิดปกติ ทำให้ปวดศีรษะและไม่สบาย ลดความต้านทานต่อการเป็นหวัดและนิวมอเนีย ทำให้เกิดโรคหัวใจและโรคทางเดินอากาศอื่นๆ รุนแรงขึ้น

2.3 มาตรฐาน EURO 4 และการควบคุมปริมาณซัลเฟอร์ในประเทศไทย

มาตรฐานยูโร (European Emission Standards) เกิดจากการต้องการวางกฎเกณฑ์ในการดูแลป้องกันและแก้ปัญหาสิ่งแวดล้อมสำหรับภาคขนส่งที่มีการปล่อยไอเสียของกลุ่มประเทศทวีปยุโรป โดยเริ่มการควบคุมการปล่อยมลพิษจากยานยนต์ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2533 เป็นต้นมา ข้อกำหนดมาตรฐานไอเสียสำหรับยานพาหนะ ควบคุมกับมาตรฐานของน้ำมันเชื้อเพลิง เพื่อให้ยานยนต์ดังกล่าวมีการปล่อยไอเสียไม่เกินค่าที่กำหนดตามมาตรฐาน เรียงลำดับจาก ยูโร 1, ยูโร 2, ยูโร 4 และยูโร 5 มาตรฐานแต่ละระดับจะวัดจากสารเจือปนในน้ำมันเชื้อเพลิง และปริมาณการปล่อยมลพิษของสารต่างๆ จากไอเสีย เช่น กำมะถัน สารพีเอเอช (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) สารเบนซีน สารโอเลฟิน (olefin) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ก๊าซไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon) กับออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) รวมไปถึงฝุ่นละออง และค่าออกเทน ค่าซีเทนด้วย

2.3.1 มาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง

สำหรับน้ำมันเชื้อเพลิง ได้มีการกำหนดมาตรฐานคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิง [10] โดยน้ำมันเบนซินจะเป็นไปตามมาตรฐาน EN 228 และน้ำมันดีเซลจะเป็นไปตามมาตรฐาน EN 590

โดยจะมีการปรับปรุงข้อกำหนดที่เกี่ยวข้องกับสิ่งแวดล้อมมาเป็นระยะๆ มาโดยตลอด ดังแสดงในตารางที่ 2.2 และตารางที่ 2.3

ตาราง 2.2 มาตรฐานน้ำมันเบนซิน (EN 228)

ปีที่เริ่มบังคับใช้ (ค.ศ.)	มาตรฐาน น้ำมัน เบนซิน	เอโรมาติก (% Vol)	โอเลฟิน (% Vol)	เบนซิน (% Vol)	กำมะถัน (ppm)
1990	Euro 1	ไม่กำหนด	ไม่กำหนด	ไม่กำหนด	ไม่มีข้อมูล
1996	Euro 2	ไม่กำหนด	ไม่กำหนด	5.0	500
2001	Euro 3	42	18	1.0	150
2006	Euro 4	35	18	1.0	50
2009	Euro 5	35	18	1.0	10

ตาราง 2.3 มาตรฐานน้ำมันดีเซล (EN 590)

ปีที่เริ่มบังคับใช้ (ค.ศ.)	มาตรฐาน น้ำมันดีเซล	โพลีไซคลิก อะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน PAH (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	กำมะถัน (ppm)
1990	Euro 1	ไม่กำหนด	ไม่มีข้อมูล
1996	Euro 2	ไม่กำหนด	500
2001	Euro 3	11	350
2006	Euro 4	11	50
2009	Euro 5	11	10

การลดค่ากำมะถันช่วยให้ลดการเกิดฝุ่นกรดและฝุ่นละอองได้อย่างมาก การลดคาร์บอนมอนอกไซด์ทำให้ควันดำลดลง การลดสารพีเอเอช สารเบนซิน สารโอเลฟิน ก๊าซโอโซนที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมีระหว่างก๊าซไฮโดรคาร์บอนกับออกไซด์ของไนโตรเจนช่วยให้สารก่อมะเร็งลดลง ทำให้สิ่งแวดล้อมดีขึ้น

2.3.2 การกำหนดคุณภาพของน้ำมันเบนซินในประเทศไทย

วิธีมาตรฐานในการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันเบนซินตามประกาศของกรมธุรกิจพลังงาน [4] ซึ่งประกาศในราชกิจจานุเบกษา ประกาศให้บังคับใช้ตั้งแต่วันที่ 1 มกราคม 2558 เป็นต้นมา กำหนดให้น้ำมันแก๊ซโซลีนเป็น 3 กลุ่มดังนี้

- 1) น้ำมันแก๊ซโซลีน 10 คือ น้ำมันแก๊ซโซลีนที่ได้จากการผสมน้ำมันเบนซินพื้นฐานกับเอทานอลแปลงสภาพ ในสัดส่วน 90 ต่อ 10 โดยปริมาตร แบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่
 - 1.1 น้ำมันแก๊ซโซลีน 10 ออกเทน 91
 - 1.2 น้ำมันแก๊ซโซลีน 10 ออกเทน 95
- 2) น้ำมันแก๊ซโซลีน 20 คือน้ำมันแก๊ซโซลีนที่ได้จากการผสมน้ำมันเบนซินพื้นฐานกับเอทานอลแปลงสภาพ ในสัดส่วน 80 ต่อ 20 โดยปริมาตร
- 3) น้ำมันแก๊ซโซลีน 85 คือน้ำมันแก๊ซโซลีนที่ได้จากการผสมน้ำมันเบนซินพื้นฐานกับเอทานอลแปลงสภาพ ในสัดส่วน 15 ต่อ 85 โดยปริมาตร

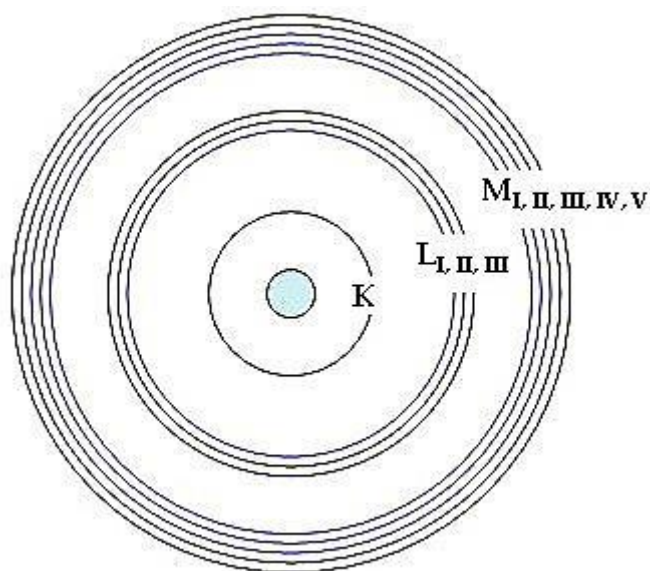
มีการกำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันแก๊ซโซลีนที่ผู้จำหน่าย หรือมีไว้เพื่อจำหน่ายจะต้องเป็นตามประกาศฉบับนี้ ซึ่งหนึ่งในข้อกำหนดคือปริมาณกำมะถัน หรือซัลเฟอร์ในน้ำมันดังกล่าว อนุญาตให้มีได้ไม่สูงเกินกว่า ร้อยละ 0.005 โดยน้ำหนัก (50 ppm) ซึ่งใช้วิธีทดสอบ ASTM D 2622 [11]

วิธีทดสอบ ASTM D 2622 เป็นวิธีทดสอบเพื่อหาปริมาณของซัลเฟอร์ที่มีอยู่ในสารประกอบปิโตรเลียม และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสารปิโตรเลียม กำหนดโดยสมาคมวิชาชีพด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี หรือ American Society for Testing and Materials (ASTM) ซึ่งการทดสอบ ASTM D 2622 นี้ใช้ n-dibutyl sulfide เป็นสารมาตรฐานในการตรวจวิเคราะห์ ร่วมกับเทคนิคเวฟเลงท์ดิสเพอร์ซีฟเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี (wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy)

2.3.2.1 เทคนิคเวฟเลงท์ดิสเพอร์ซีฟเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี (wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy)

เทคนิคเวฟเลงท์ดิสเพอร์ซีฟเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี [12] เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณธาตุในสารตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการที่อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม เปลี่ยนระดับชั้นที่มีพลังงานสูงไปยังชั้นที่มีพลังงานต่ำกว่า และคายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (characteristic X ray) ของแต่ละธาตุ อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม แบ่งเป็นชั้น (shells) โดยชั้นในสุด ได้แก่ ชั้น K มีระดับพลังงาน (energy level) ต่ำสุด ถัดออกมา ได้แก่ ชั้น L, M, N, ... ดังแสดงในภาพที่ 2.1 ซึ่งจะมีระดับพลังงานสูงขึ้นตามลำดับ

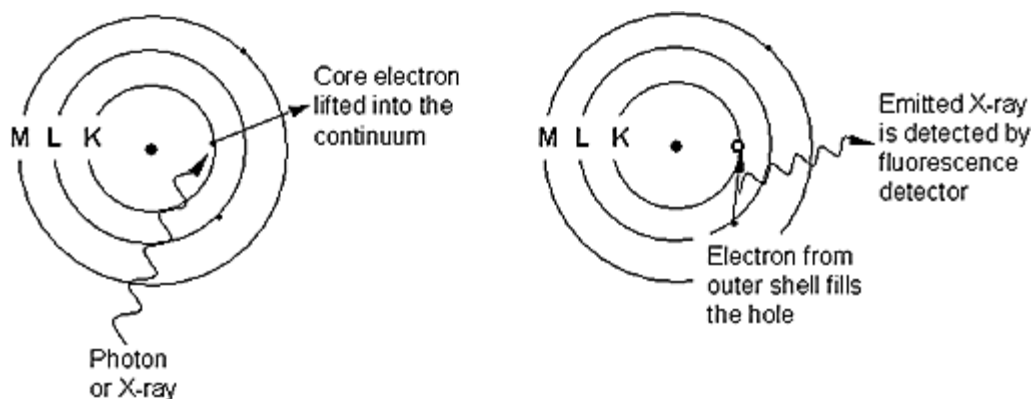
นอกจากอิเล็กตรอนในชั้น K ที่มีระดับพลังงานเดียวแล้ว อิเล็กตรอนในชั้นอื่น ยังแบ่งเป็นชั้นย่อย ได้แก่ LI, LII, LIII และ MI, MII, MIII, MIV, มิลลิโวลต์ ซึ่งอะตอมของธาตุแต่ละชนิด จะมีความแตกต่างของพลังงานของอิเล็กตรอนในแต่ละชั้นไม่เท่ากัน



ภาพที่ 2.1 อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอมแบ่งเป็นชั้น

อิเล็กตรอนในแต่ละชั้นของวงโคจร มีพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ที่ได้รับจากนิวเคลียสแตกต่างกัน อิเล็กตรอนวงในที่อยู่ใกล้นิวเคลียส จะได้รับพลังงานยึดเหนี่ยวมากกว่าอิเล็กตรอนวงนอก และธาตุที่มีเลขอะตอม (Z) สูงขึ้น จะมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออิเล็กตรอนมากขึ้น

เมื่อยิงรังสีเอกซ์ รังสีแกมมา อิเล็กตรอน หรือโปรตอนไปยังอะตอมของธาตุ จะชนกับอิเล็กตรอนในวงโคจรและทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไปจากอะตอม ทำให้ตำแหน่งนั้นว่าง อิเล็กตรอนในชั้นที่มีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ เช่น จากชั้น L ไปชั้น K จากชั้น M ไปชั้น K หรือจากชั้น M ไปชั้น L โดยคายพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (characteristic X-ray) ของแต่ละธาตุ ดังแสดงในภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 รังสีเอกซ์พลังงานสูงทำให้อิเล็กตรอนในชั้น K หลุดออกไปจากวงโคจร (ซ้าย) และอิเล็กตรอนในชั้น M ที่มีพลังงานสูงกว่าลงมาแทนที่ โดยคายรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะออกมา (ขวา)

2.4 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

เคมีไฟฟ้า (Electrochemistry) [13] เป็นศาสตร์หนึ่งทางวิชาเคมี ซึ่งว่าด้วยความสัมพันธ์ระหว่างไฟฟ้า กับการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ซึ่งสามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ หรือความเข้มข้นของสารที่ต้องการ โดยวิธีวิเคราะห์จะเกี่ยวข้องกับการวัดการตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าของสารตัวอย่าง อันเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารนั้น

ในการวิเคราะห์เคมีเชิงไฟฟ้า ต้องประกอบด้วยส่วนประกอบสำคัญอย่างน้อยที่สุด 3 ส่วน คือ ส่วนของอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งมีส่วนประกอบทางเคมีที่นำไฟฟ้าได้ ส่วนของขั้วไฟฟ้า (electrode) ซึ่งเป็นตัวนำที่ต่อเชื่อมระหว่างอุปกรณ์วัด และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ส่วนสุดท้ายคือ อุปกรณ์วัดสัญญาณไฟฟ้า ซึ่งอาจเป็นศักย์ หรือกระแส

2.4.1 เทคนิคทางเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า

เทคนิคของการวิเคราะห์อาศัยหลักการการให้สัญญาณไฟฟ้าหนึ่งๆ แก่สารตัวอย่าง แล้ววัดค่าพารามิเตอร์อื่นทางไฟฟ้าของสารละลายที่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขึ้น การให้สัญญาณไฟฟ้าและการวัดค่าไฟฟ้าที่แตกต่างกันออกไป ทำให้เกิดเทคนิควิธีวิเคราะห์ที่มีชื่อต่างกันไป ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตาราง 2.4 เทคนิควิธีการทางเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า [14]

เทคนิควิธี	สัญญาณไฟฟ้าที่ให้	ค่าทางไฟฟ้าที่วัด
โพเทนชิออมิตรี	กระแส = 0	ศักย์
แอมเพอโรเมตรี	ศักย์คงที่	กระแส
โวลแทมเมตรี	ศักย์	กระแส
คูลอมบ์เมตรี	กระแสหรือศักย์	ปริมาณไฟฟ้า
อิเล็กโทรแกรวิเมตรี	กระแสหรือศักย์	น้ำหนักของสาร *

*เทคนิควิธีอิเล็กโทรแกรวิเมตรี เป็นวิธีการวิเคราะห์เดียวที่วัดค่าทางไฟฟ้า แต่หา น้ำหนักหรือมวลของสารสุดท้ายที่เกิดขึ้นจากการให้สัญญาณไฟฟ้า เพื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีของ สารละลายตัวอย่าง

2.4.2 เซลล์ไฟฟ้าเคมี

เซลล์เคมีไฟฟ้า 1 เซลล์จะต้องประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้วขั้วอยู่ใน สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งอาจเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์เดียวกันหรือต่างกันได้

เซลล์เคมีไฟฟ้า แบ่งเป็น 2 ชนิด ตามหน้าที่ของเซลล์ คือเซลล์แกลวานิก หรือเซลล์ โวลตาอิก และเซลล์อิเล็กโทรไลต์

1) *เซลล์แกลวานิก* หรือเซลล์โวลตาอิก เป็นเซลล์ซึ่งทำหน้าที่ให้พลังงานไฟฟ้า อันเป็นผลของการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองของเซลล์อย่างต่อเนื่องสม่ำเสมอ เกิดการไหลของ อิเล็กตรอนจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด โดยผ่านตัวนำไฟฟ้าภายนอก สำหรับการให้เซลล์แกลวานิก ในการวิเคราะห์ เป็นการศึกษาการดำเนินไปของปฏิกิริยาเคมีของสารอิเล็กโทรไลต์ เพื่อคำนวณหา ค่าคงที่ของการเกิดสมดุล (equilibrium constant) ของปฏิกิริยาที่เซลล์

2) *เซลล์อิเล็กโทรไลต์* เป็นเซลล์ที่ต้องใช้พลังงานไฟฟ้าจากภายนอก ในการทำ ให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารอิเล็กโทรไลต์ตามต้องการ การดำเนินไปของปฏิกิริยาไม่ต่อเนื่องสม่ำเสมอ ขึ้นกับพลังงานไฟฟ้าในรูปของศักย์ที่ได้รับ ในด้านการวิเคราะห์เซลล์อิเล็กโทรไลต์ถูกใช้ในการ วิเคราะห์หาปริมาณสารที่ต้องการ โดยเทคนิควิเคราะห์แบบต่างๆ เช่น โวลแทมเมตรี และอิเล็กโทร แกรวิเมตรี เป็นต้น

2.4.3 ขั้วไฟฟ้า (Electrodes)

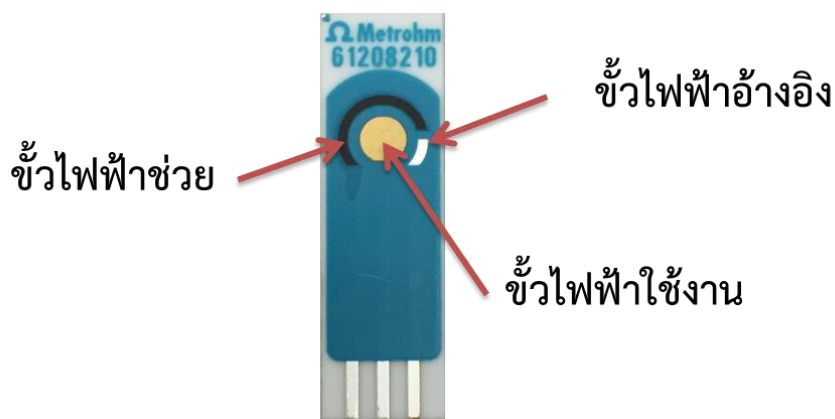
ขั้วไฟฟ้า [13] เป็นส่วนประกอบของแต่ละครึ่งเซลล์ไฟฟ้าเคมี ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้า ต่อเชื่อมระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และอุปกรณ์วัดสัญญาณไฟฟ้า ในการจัดการวิเคราะห์หนึ่งๆ เพื่อให้ครบวงจรไฟฟ้าจำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้ว คือขั้วแอโนด และขั้วแคโทด

ขั้วไฟฟ้าทั้งสองที่กล่าวข้างต้นมีหน้าที่แตกต่างกัน โดยขั้วไฟฟ้าหนึ่งจะถูกใช้เพียงขั้วที่ต่อเพื่อให้ครบวงจรไฟฟ้าเท่านั้น ขั้วนี้มักถูกต่อไว้ทางด้านแอโนด และเรียกขั้วไฟฟ้านี้ว่า “ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง” (Reference electrode) ลักษณะเฉพาะของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง คือ ค่าศักย์ของขั้วไฟฟ้ามีค่าเฉพาะที่ไม่แปรตามการไหลของกระแสในวงจร จัดเป็นขั้วไฟฟ้าแบบนอนโพลารไรซีในอุดมคติ การเปลี่ยนแปลงใดๆ ในสารละลายอันเป็นเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง จะไม่มีผลค่าศักย์ของอีกขั้วไฟฟ้าหนึ่งซึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทดของเซลล์ เรียกว่า “ขั้วไฟฟ้าใช้งาน” (Working electrode)

ในบางเทคนิควิเคราะห์จำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าต่อเข้ากับวงจร 3 ขั้ว เช่น ในเทคนิคการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี เรียกขั้วไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นมาว่า “ขั้วไฟฟ้าช่วย” (Auxiliary electrode) หรือ “ขั้วไฟฟ้าร่วม” (Counter electrode) ทำหน้าที่เฉพาะของขั้วไฟฟ้าช่วย คือ เป็นผู้ช่วยในการส่งผ่านอิเล็กตรอน หรือกระแสไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยไม่ต้องผ่านขั้วไฟฟ้าอ้างอิงของวงจร

2.4.4 ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน (Screen – Printed Electrode; SPE)

ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน (Screen – Printed Electrode) [15] เป็นขั้วไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่ถูกพัฒนาขึ้นมาจากขั้วไฟฟ้าจุลภาค จัดเป็นขั้วไฟฟ้าชนิดที่ใช้แล้วทิ้ง มีการจัดวางขั้วไฟฟ้าสำคัญ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าช่วย ลงบนวัสดุฐานขึ้นเดียวกัน โดยขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีนนี้มีลักษณะเป็นแบบแผ่นเรียบซึ่งมีการสกรีนหมึกหลายๆชั้นลงบนแผ่นพลาสติก แผ่นกระจกหรือเซรามิค ซึ่งมีการใช้หมึกหลายชนิดในการทำเป็นเซนเซอร์ตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า โดยชนิดที่ประสบผลสำเร็จและนิยมใช้มากที่สุดได้แก่ หมึกคาร์บอน และหมึกของโลหะมีตระกูล เช่น ทอง แพลตทินัม เงิน เป็นต้น ข้อดีของขั้วไฟฟ้าชนิดนี้คือ สามารถพกพาได้สะดวก การใช้งานง่าย ให้ผลเป็นที่ยอมรับ ขั้วไฟฟ้าใช้งานใหม่ทุกครั้งของการวัด เพื่อเป็นการหลีกเลี่ยงการใช้ขั้วไฟฟ้าที่มีการปนเปื้อน หรือต้องทำการขัดผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าให้ใหม่อยู่เสมอ อีกทั้งยังถือว่าเป็นตัวตรวจวัดแบบเบ็ดเสร็จ (compact detector) เพราะในแต่ละชิ้นจะมีทั้งขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าช่วย และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงรวมอยู่บนแผ่นเดียวกัน ดังแสดงในภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 ขั้วไฟฟ้าของชนิดพิมพ์สกรีน

ดังนั้นจึงถือว่าขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีนนี้มีประสิทธิภาพและถูกนำมาไปประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลายทั้งในทางสิ่งแวดล้อม ทางการแพทย์ งานการตรวจวัดที่ต้องการความสะอาดและงานทางเคมีวิเคราะห์ทั้งหลาย

2.5 โวลแทมเมตรี (Voltammetry)

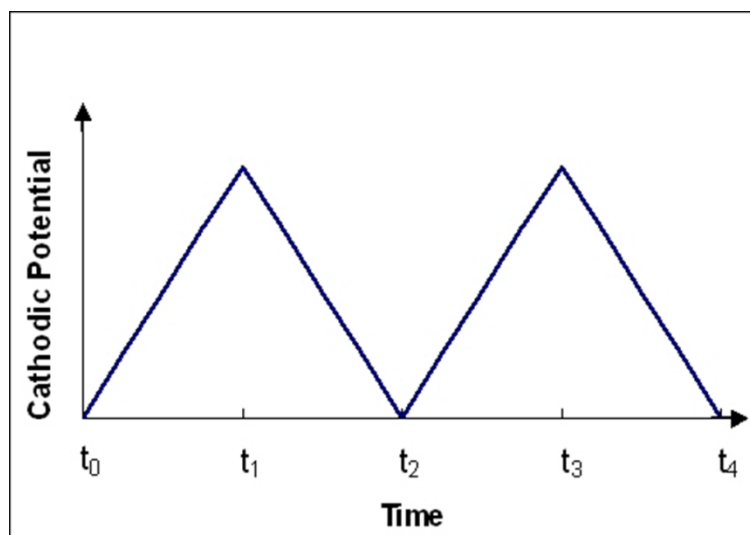
โวลแทมเมตรี [16] เป็นชื่อรวมของกลุ่มวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า ที่ข้อมูลได้มาจากความสัมพันธ์ของการเกิดกระแส กับการให้พลังงานศักย์แก่วงจร ภายใต้สภาวะการทดลองที่เกิดกระบวนการนอนฟาราเดอิก หรือเกิดโพลาริเซชันที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยทำให้ขั้วไฟฟ้าใช้งานมีขนาดพื้นที่ผิวน้อย ทำให้การเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างจำเป็นต้องอาศัยพลังงานศักย์จากข้างนอก ด้วยขนาดเล็กของขั้วไฟฟ้าใช้งานเรียกขั้วไฟฟ้าใช้งานในเทคนิคโวลแทมเมตรีว่า “ขั้วไฟฟ้าจุลภาค” (microelectrode)

2.5.1 เทคนิควิธีวิเคราะห์ในกลุ่มโวลแทมเมตรี

ลักษณะสำคัญของการวิเคราะห์ด้วยหลักการโวลแทมเมตรี [14] คือต้องจัดเซลล์แบบอเล็กโทรไลต์ ขั้วไฟฟ้าใช้งานต้องเป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาค และต้องมีการบันทึกกระแสตามศักย์ที่ให้กับวงจรหรือขั้วไฟฟ้า ดังได้กล่าวแล้วว่า พัฒนาการของเทคนิคการวิเคราะห์จากโพลาริกราฟีซึ่งเป็นแบบคลาสสิก เกิดจากการพัฒนาตัดแปลงวิธีการในการบันทึกศักย์และกระแสที่ต่าง ๆ กันออกไป สัญญาณกระตุ้นที่แตกต่างกันออกไป ย่อมให้เกิดการตอบสนองของกระแสที่แตกต่างกัน เกิดเป็นเทคนิควิธีการวิเคราะห์ในรูปแบบต่างๆ

2.5.1.1 ลิเนียร์ – สแกนโวลแทมเมตรี (Linear scan Voltammetry)

เป็นเทคนิคแบบแรกของสัญญาณกระตุ้น เป็นรูปแบบดั้งเดิม หรือแบบคลาสสิก ซึ่งพลังงานในรูปแบบศักย์ถูกให้กับวงจร ในอัตราความเร็วคงที่ประมาณ 1 – 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที คือศักย์เพิ่มอย่างเป็นเส้นตรงตามเวลา ดังแสดงในภาพที่ 2.4

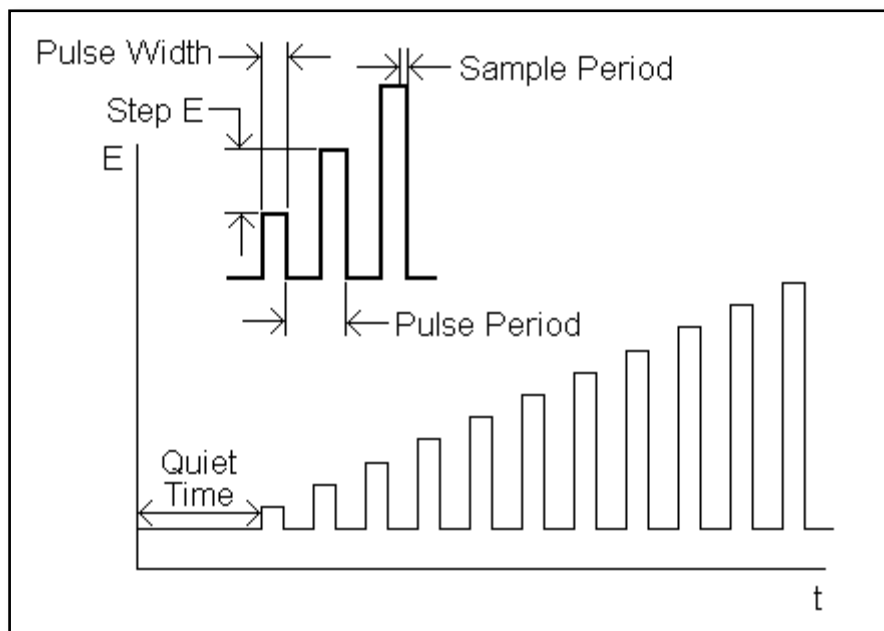


ภาพที่ 2.4 โวลแทมโมแกรมของสัญญาณแบบลิเนียร์ – สแกนโวลแทมเมตรี [17]

2.5.1.2 พัลส์โวลแทมเมตรี (Pulse Voltammetry)

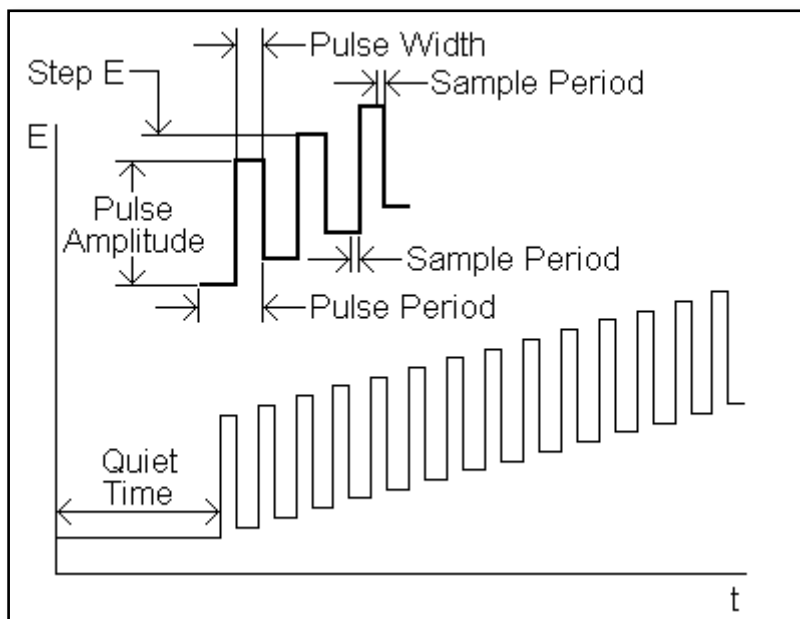
เป็นเทคนิคที่ได้รับการปรับปรุงสัญญาณกระตุ้นจากลิเนียร์ – สแกนในเทคนิคโพลารोगราฟีย์ ซึ่งประสบปัญหาในด้านการใช้เวลาต่อการวิเคราะห์ที่ค่อนข้างนาน การจัดตั้งเครื่องมือไม่มีความคล่องตัว โดยเฉพาะส่วนของขั้วไฟฟ้าจุลภาค ทำให้มีขีดความสามารถในการวิเคราะห์ต่ำ การพัฒนาสัญญาณกระตุ้นจากเดิมซึ่งเป็นการเพิ่มศักย์กับวงจรในไปเรื่อยๆจนเสร็จสิ้นการวิเคราะห์ (ลิเนียร์ – สแกน) เป็นการให้สัญญาณกระตุ้นเป็นพัลส์ เรียกว่าพัลส์ ร่วมกับการพัฒนาขั้วไฟฟ้าจุลภาค โดยใช้อุปกรณ์และเทคนิคที่ทันสมัยมากขึ้นในการควบคุมหยุดปรอท สามารถทำได้ 3 ลักษณะคือ

1) พัลส์ปกติ (Normal pulse) เป็นการให้ศักย์กับขั้วไฟฟ้าในช่วงเวลาสั้น โดยศักย์ที่ให้นี้ มีขนาดเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรงกับเวลา และวัดค่ากระแสของแต่ละหยุดปรอทที่ครึ่งหลังของทุกช่วงศักย์ที่ให้ ซึ่งเป็นเวลาที่หยุดปรอทใกล้จะหยุดออกจากปลายหลอดแก้ว โดยค่าที่วัดกระแสที่ทุกช่วงของศักย์แสดงดังภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 รูปแบบสัญญาณการกระตุ้นแบบพัลส์ปกติ [18]

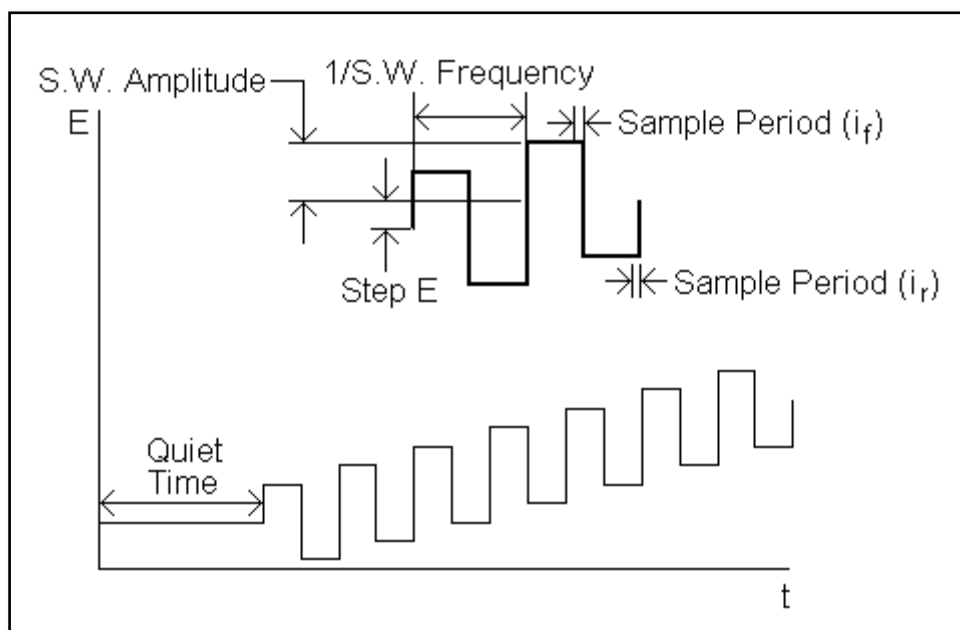
2) ดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์ (Differential pulse) เป็นการเพิ่มศักย์ที่คงที่ในลักษณะของพัลส์ ให้กับขั้วไฟฟ้าที่รับศักย์ปกติในรูปลิเนียร์ - สแกนอยู่แล้ว ฐานของแต่ละพัลส์เป็นเส้นศักย์ปกติของวงจร ซึ่งค่อยๆ เพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรงในอัตราคงที่ ส่วนของศักย์ที่สูงพื้นฐานคือพัลส์แต่ละพัลส์ ซึ่งเกิดจากการเพิ่มศักย์ขนาดคงที่ระหว่าง 20 - 100 มิลลิโวลต์ แก่วงจรในช่วงเวลาสั้นๆ ประมาณ 60 มิลลิวินาที ก่อนหยุดปรอทหยุดหลุดจากปลายหลอดรูเล็ก กระแสถูกวัดค่า 2 ครั้งต่อ 1 หยุดปรอท ครั้งแรก (i_1) ที่ประมาณ 20 มิลลิวินาที ก่อนการเพิ่มศักย์แต่ละพัลส์ ครั้งหลัง (i_2) ที่ประมาณ 20 มิลลิวินาที ก่อนสิ้นสุดแต่ละพัลส์นั้น ค่าผลต่างของกระแสที่วัดได้ ($\Delta i = i_2 - i_1$) การให้สัญญาณของการใช้สัญญาณในลักษณะของพัลส์ดังแสดงในภาพที่ 2.6 ทำให้สามารถเพิ่มขีดความสามารถของการวิเคราะห์ได้มากขึ้นกว่าการทำโพลารोगราฟิย์แบบคลาสสิกมาก



ภาพที่ 2.6 รูปแบบสัญญาณการกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์ (Differential pulse) [19]

3) สแควร์เวฟ (Square wave) เป็นสัญญาณกระตุ้นที่ให้งจรเป็นช่วงสั้นๆ (พัลส์) ที่แตกต่างไปจากพัลส์ปรกติ และดิฟเฟอเรนเชียล พัลส์ ที่ว่าการวิเคราะห์สารตัวอย่างทำได้เสร็จสิ้นภายในเวลาของการหยุดปรอท 1 หยุด ในการทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า นั่นคือ เวลาที่ใช้ต่อการวิเคราะห์ 1 ตัวอย่างเป็นเพียงไม่กี่วินาทีเท่านั้น

โดยทั่วไป เวลาต่อการหยุด 1 หยุดของปรอทถูกปรับให้นานขึ้น สัญญาณกระตุ้นสองรูปแบบถูกให้กับวงจรพร้อมๆ กันในช่วงเวลาระหว่างครึ่งหลังของอายุปรอท ศักย์ถูกเพิ่มให้กับวงจรครั้งละ 10 มิลลิโวลต์ (ΔE_s) ทุก 5 มิลลิวินาที ในช่วงศักย์ 1 โวลต์ ซึ่งกินเวลาประมาณ 0.50 วินาที ศักย์ที่ให้นี้มีลักษณะเป็นขั้นบันได ทำให้ผลลัพธ์ของพัลส์เป็นสแควร์ - เวฟที่ขึ้นขึ้นตามแต่ละขั้นของบันไดศักย์นั้น ขนาดของศักย์ที่ให้กับวงจรนี้เพียงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างที่ผิวหน้าของหยุดปรอทได้ กระแสถูกวัดค่า 2 ครั้งต่อ 1 สแควร์ - เวฟคือ ที่จุดสิ้นสุดของเวฟพัลส์ เป็น $i_{r,f}$ ผลต่างของกระแส ($\Delta i = i_f - i_r$) ถูกบันทึกพร้อมกับศักย์ไฟฟ้าเฉลี่ยที่ให้กับพัลส์แต่ละพัลส์ที่วัดค่าได้ ข้อมูลทั้งหมดได้จากเส้นอายุของหยุดปรอทเท่านั้น โดยสัญญาณที่ได้แสดงดังภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.7 รูปแบบสัญญาณการกระตุ้นสแควร์เวฟ (Square wave) [20]

2.5.1.3 สทริปปิงโวลแทมเมตรี (Stripping Voltammetry)

สทริปปิงโวลแทมเมตรี [21] เป็นเทคนิควิธีวิเคราะห์ ที่มีขีดความสามารถในการวิเคราะห์สารมากที่สุดในกลุ่มการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี โดยสามารถวิเคราะห์สารในปริมาณน้อยมากถึง 1×10^{-9} โมลาร์ หรือประมาณ 0.01 ppb ทั้งนี้ในวิธีการวิเคราะห์เป็นการเพิ่มขึ้นตอนของการทำให้สารตัวอย่างมีความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้น ก่อนวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพลารอกราฟี หรือพัลส์โวลแทมเมตรี

1) สัญญาณกระตุ้นในการทำสทริปปิง

สัญญาณกระตุ้นเป็น 2 ลักษณะต่อกัน เริ่มแรกเป็นการให้ศักย์แก่วงจรในช่วงศักย์ที่ใกล้เคียงกับค่าศักย์มาตรฐานของการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างเพื่อถึงจุดศักย์แตกตัว และเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสของสารตัวอย่าง ในขณะที่สารละลายตัวอย่างถูกกวนตลอดเวลา เกิดการเกาะติดของสารตัวอย่างบนขั้วไฟฟ้าจุลภาค เรียกขั้นตอนนี้ว่า “ขั้นตอนการเกาะติดสารด้วยไฟฟ้า” เป็นการเพิ่มความเข้มข้นของสารตัวอย่าง 10 ถึง 1000 เท่าจากปริมาตรในสารละลายตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าจุลภาค ต่อจากสัญญาณกระตุ้นในช่วงแรกเป็นการปรับศักย์วงจรใหม่ เพื่อให้เกิดการละลายหรือสทริปปิงของสารจากขั้วไฟฟ้าจุลภาคนั้น อาจเรียกเป็นขั้นตอนของการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี เพื่อให้สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิควิธีวิเคราะห์โวลแทมเมตรีต่างๆ

ในการวิเคราะห์ ถ้าสารตัวอย่างเป็นไอออนบวกซึ่งเกิดปฏิกิริยารีดักชันเกาะติดที่ขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าจุลภาคทำหน้าที่เป็นแคโทดในช่วงแรก และเป็นแอโนดในขั้นตอนการเกิดสทริปปิง

เรียกเป็นวิธีวิเคราะห์ “แอนดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี”[22] ในทางกลับกัน ถ้าสารตัวอย่างเป็น ไอออนลบในสารละลาย วิธีวิเคราะห์เป็น “แคโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี”[7]

2) ขั้นตอนการเกาะติดสารด้วยไฟฟ้า

ในการทำให้ไอออนของสารตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาและเกาะติดที่ขั้วไฟฟ้า ไม่จำเป็นต้องให้เกิดการเกาะติดของสารตัวอย่างทั้งหมดในสารละลาย ซึ่งปริมาณการเกาะติดที่เหมาะสม หรือเพียงพอแก่การทำสทริปปิง ขึ้นกับการควบคุมปัจจัยต่างๆที่เกี่ยวข้อง ในทางปฏิบัติชุดสารมาตรฐานของสารตัวอย่างถูกวิเคราะห์พร้อมสารตัวอย่าง โดยควบคุมปริมาตร หรือขนาดของขั้วไฟฟ้า อัตราความเร็วของการคนสารละลาย ระยะห่างคงที่ระหว่างแท่งแม่เหล็กในการกวนสารละลายและขั้วไฟฟ้าจุลภาค เพื่อเป็นการควบคุมระยะทางหรือความหนาของชั้นที่เกิดการแพร่ กับชั้นที่เกิดคอนเวกชัน ความลึกของขั้วไฟฟ้าที่จุ่มอยู่ในสารละลาย ตลอดจน ขนาดศักย์และเวลาที่ เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า

ขั้วไฟฟ้าจุลภาคที่ใช้ในวิธีสทริปปิง อาจเป็น พรอท ทองคำ เงิน แพลทินัม หรือ แท่งคาร์บอนโดยทำในรูปร่างต่างๆกัน

2.5.2 อิเล็กโทรไลต์เกือหนุน (Supporting electrolyte)

สารประกอบอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เติมลงไปนสารละลายตัวอย่างในการวิเคราะห์ทางโวลแทมเมตรี โดยเติมในปริมาณที่มากกว่าสารตัวอย่างประมาณ 50 - 100 เท่า ทั้งนี้ สารอิเล็กโทรไลต์เกือหนุนนี้ต้องไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง แต่ทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการทำให้ไอออนของสารตัวอย่างมีการเคลื่อนที่ในสารละลายแบบการแพร่ ไม่ใช่แบบไมเกรชัน และยังช่วยลดผลของความต้านทานของเซลล์ด้วย นอกจากนี้การเลือกชนิดของอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมยังช่วยทำหน้าที่เป็นบัฟเฟอร์ หรือช่วยขจัดโลหะแทรกซ้อนที่ปนมาในสารตัวอย่าง โดยการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนด้วย

สารประกอบอิเล็กโทรไลต์ทั้งไปที่มีคุณสมบัติเป็นกรดแก่ ต่างแก่, เกลือ หรือสารก่อสารเชิงซ้อน สามารถนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์เกือหนุนได้ทั้งสิ้น

2.6 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 2008 Serafim และคณะ [23] ตรวจวัดปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมัน แกโซลีนด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มพรอทเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม (Pt) เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย และใช้กรดแอสติคความเข้มข้นร้อยละ 2 โดยปริมาตร โซเดียมแอสซิเตทความเข้มข้น 1.4 โมลาร์ ผสมกันในเมทานอลเป็นสารละลายเกือหนุน ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วพรอทคือ ให้ศักย์ไฟฟ้า

-0.9 โวลต์เมื่อเทียบกับขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ความถี่ของการหมุนขั้ว 1000 รอบต่อนาที เป็นเวลาอย่างน้อย 600 วินาที จะทำให้เกิดแผ่นฟิล์มหนา 4.3 ไมโครเมตร จากนั้นทำการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ไอโอสระ ไตซัลไฟด์ และเมอร์แคปแทนในตัวอย่างน้ำมันแกโซลีนในประเทศบราซิล พบว่ามีซัลเฟอร์ 3.9×10^{-9} , 1.6×10^{-7} และ 4.9×10^{-7} โมลาร์ ตามลำดับ

ในปี ค.ศ. 2009 Fernandes และคณะ [24] ตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ไอโอสระในตัวอย่างแนฟทา ในประเทศบราซิลด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว (Hanging mercury drop electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าแพลทตินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย และใช้กรดแอสติคความเข้มข้นร้อยละ 2 โดยปริมาตร โซเดียมแอสซิเตตความเข้มข้น 1.4 โมลาร์ ผสมกันในเมทานอลเป็นสารละลายเกลือหนูน พบว่าค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (LOD) เท่ากับ 0.003 ppm, ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ (LOQ) เท่ากับ 0.009 ppm และได้เปอร์เซ็นต์การคืนกลับในช่วง 94.0 – 108.6

จากงานวิจัยข้างต้น จะเห็นได้ว่าการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมัน ขั้วไฟฟ้าที่นิยมใช้คือ ขั้วไฟฟ้าปรอทหรือขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท ซึ่งปรอทเป็นสารที่มีความเป็นพิษสูง ไม่เหมาะกับการใช้งานด้านสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะกับงานภาคสนาม นอกจากนี้การนำอุปกรณ์ขั้วทั้งหมด ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าช่วย ไปทำการตรวจวิเคราะห์ในภาคสนามนั้นยังมีความยุ่งยากอันเนื่องมาจากจำนวนขั้วไฟฟ้าต่างๆ ที่จะต้องมีการต่อสายไฟเชื่อมเพื่อให้ศักย์ไฟฟ้า ทำให้ไม่สะดวกต่อการจัดการ ทางผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะนำขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน (screen-printed electrode) ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่ถูกพัฒนาขึ้นมาให้มีขนาดเล็กและมีความสะดวกในการใช้งาน โดยขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าช่วย และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ได้ถูกพิมพ์ลงบนพื้นผิวของวัสดุฐานไว้เรียบร้อยแล้ว ทำให้ง่ายต่อการใช้งาน และในงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าการนำขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีนมาใช้ในการตรวจวัดสารหลายชนิดในตัวกลางที่เป็นน้ำ ทั้งในระดับห้องปฏิบัติการ และในงานภาคสนาม โดยตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องได้แก่

ปี ค.ศ. 2001 Honeychurch และคณะ [25] ได้ตรวจวิเคราะห์หาปริมาณของสารตะกั่ว (Pb^{2+}) ในน้ำ โดยใช้เทคนิค stripping voltammetry บนขั้วไฟฟ้าคาร์บอนชนิดพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยอนุพันธ์คาร์ซิซาริน (calixarene) และเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้ทำการดัดแปร โดยมีกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นที่ 0.1 โมลาร์ เป็นสารละลายเกลือหนูน พบว่าขั้วไฟฟ้าที่ทำการดัดแปรให้สัญญาณของตะกั่วที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -0.42 โวลต์ อย่างเด่นชัด แต่เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่ยังไม่ทำการดัดแปรพบสัญญาณของตะกั่วที่ตำแหน่งเดียวกันแต่ให้สัญญาณที่ค่อนข้างต่ำ เมื่อทำการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณสารตะกั่ว ด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนชนิดพิมพ์สกรีน ดัดแปรด้วยอนุพันธ์คาร์ซิซาริน พบว่ามีค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ เท่ากับ 5.0 ppb และมีค่า

สัมประสิทธิ์ร้อยละการแปรผันอยู่ที่ 11.7 และเมื่อนำมาทดสอบกับตัวอย่างน้ำที่มาจากแม่น้ำโดยวิธี standard addition พบว่าให้ค่าร้อยละการกลับคืนในช่วง 85 – 106

ปี ค.ศ. 2007 Masawat และ Slater [26] ได้ตรวจวิเคราะห์หาสารกลุ่มเตตระไซคลิน (tetracycline) ที่ตกค้างอยู่ในอาหารโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry) ซึ่งเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน เพื่อติดตามการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเดชันของเตตระไซคลิน และเทคนิคฟลว์อินเจคชัน (Flow injection) ร่วมกับเทคนิคดีซี แอมเพอโรเมตรี (dc amperometry) เมื่อทำตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ตรวจพบสัญญาณที่ชัดที่สุดที่ความต่างศักย์ 1.2 โวลต์ เมื่อใช้ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และใช้ โฟแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นสารละลายเกลือหนูนที่มีพีเอชที่ 2.0 ซึ่งสารที่วิเคราะห์มี 3 ชนิดคือ เตตระไซคลิน (tetracycline), คลอโรเตตระไซคลิน (chlorotetracycline) และออกซีเตตระไซคลิน (oxytetracycline) และมีค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (detection limit) เท่ากับ 0.96, 0.58, และ 0.35 ppb ตามลำดับ ทำการตรวจสอบสารตัวอย่างจริงคือ แคปซูลยาเตตระไซคลิน โก และ กุ้ง พบว่ามีช่วงร้อยละการกลับคืนในช่วง 99.0 – 102

ปี ค.ศ. 2011 Bernalte และคณะ [27] ได้วิเคราะห์หาปรอท (Hg^{2+}) ที่ปนเปื้อนในน้ำ โดยใช้เทคนิคแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (anodic stripping voltammetry) ใช้ขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน (screen-printed gold electrode) ใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นสารละลายเกลือหนูน โดยเปรียบเทียบกับเทคนิค Inductively-Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS) พบว่าสามารถตรวจพบปริมาณของปรอทในระดับ ppb ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (detection limit) เท่ากับ 1.1 ppb และได้ร้อยละการกลับคืนในช่วง 82.5 – 110 นอกจากนี้ยังพบว่าสามารถนำไปใช้งานในภาคสนามได้จริง ซึ่งสามารถวัดปริมาณปรอทจากน้ำเสียจริงที่ได้จากโรงงานอุตสาหกรรมได้

ปี ค.ศ. 2013 Lezi และคณะ [28] ได้ตรวจวิเคราะห์สารแทลเลียม (Tl) ปริมาณต่ำ โดยใช้เทคนิคแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (anodic stripping voltammetry) และขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีนดัดแปรใช้บิสมัทเป็นสารเริ่มต้น คือบิสมัทออกไซด์ (bismuth oxide), บิสมัทเซอร์โคเนท (bismuth zirconate), บิสมัทไททาเนท (bismuth titanate) และบิสมัทอลูมิเนท (bismuth aluminate) ในแอซีเตตบัฟเฟอร์ (acetate buffer) ที่มีค่าพีเอชเท่ากับ 4.5 เป็นสารละลายเกลือหนูน พบว่าเมื่อเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าดัดแปรแต่ละชนิด ค่าสัญญาณที่ได้มีค่าใกล้เคียงกันที่ร้อยละ 2 โดยมวล และพบว่าศักย์ไฟฟ้าใช้ในการเตรียมขั้วอยู่ที่ -1.4 โวลต์ ใช้เวลา 120 วินาที พบว่ามีค่าขีดจำกัดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (detection limit) อยู่ในช่วง 0.9 – 1.6 ppb และสามารถใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีนนี้ได้ถึง 10 รอบ

บทที่ 3

เครื่องมือ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

ขั้นตอนงานวิจัยการตรวจวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันแก๊ซโซลีนด้วยขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน (Screen-printed electrode) ร่วมกับเทคนิคทางไฟฟ้าเคมี สามารถแบ่งการทดลองออกได้เป็น 3 ส่วน ได้แก่ 1) การทดสอบหาตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน 2) การทดสอบปรับค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ได้แก่ ค่าพารามิเตอร์ของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี, ความเข้มข้นของสารละลายเกลือหนูโซเดียมแอสซิเตต และกระแสสัญญาณไดโพลซัลไฟด์เมื่อทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (Square wave cathodic stripping voltammetry) และ 3) การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการ และการทดสอบการวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันแก๊ซโซลีนจากสถานีบริการ

3.1 เครื่องมือ และอุปกรณ์

เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาวิจัย มีดังต่อไปนี้

- 3.1.1 เครื่องโวลแทมเมตรี (PGSTAT101, Metrohm Netherlands)
- 3.1.2 เครื่องโวลแทมเมตรี (910 PSTAT mini, Metrohm Netherlands)
- 3.1.3 ขั้วไฟฟ้าทอง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร
- 3.1.4 ขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน (Screen-printed gold electrode, Metrohm, Netherlands)
- 3.1.5 ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl)
- 3.1.6 ขั้วไฟฟ้าแพลตตินัม (Pt)
- 3.1.7 ผ้าสักหลาด
- 3.1.8 ขวดกำหนดปริมาตร ขนาด 10.00, 50.00 และ 100.00 มิลลิลิตร
- 3.1.9 ไมโครปิเปต (Efpendorf) ขนาด 10 – 100, 100 – 1000 และ 500 – 5000 ไมโครลิตร
- 3.1.10 ปีกเกอร์ ขนาด 10, 30, 50 100, และ 500 มิลลิลิตร
- 3.1.11 เซลล์ไฟฟ้าเคมี
- 3.1.12 เครื่องชั่งน้ำหนัก 4 ตำแหน่ง (Mettler Toledo)
- 3.1.13 เครื่องสั่นความถี่สูง (Sonicator)
- 3.1.14 พีเอชมิเตอร์ (Mettler Toledo)

เครื่องแก้วทุกชิ้นผ่านการทำความสะอาด แช่กรดไนตริกเข้มข้นร้อยละ 5 โดยปริมาตร 1 คืน กลั้วด้วยน้ำกลั่น และอะซิโตน ก่อนการใช้งานทุกครั้ง

3.2 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ เป็นสารเคมีเกรดสำหรับงานวิเคราะห์ (Analytical grade) ซึ่งมีดังต่อไปนี้

- 3.2.1 ไดบิวทิลซัลไฟด์ (dibutyl sulfide) 1000 ppm
- 3.2.2 โซเดียมแอซีเตต ปราศจากน้ำ (Sodium acetate anhydrous)
- 3.2.3 เมทานอล (Methanol)
- 3.2.4 กรดแอซีติก (Glacial acetic acid)
- 3.2.5 โทลูอีน (Toluene)
- 3.2.6 ไอโซออกเทน (Isooctane)
- 3.2.7 กรดไนตริกเข้มข้น (65% Nitric acid)
- 3.2.8 ผงอลูมินา (Alumina powder) ขนาด 0.3 และ 1.0 ไมโครเมตร
- 3.2.9 ตัวอย่างน้ำมันแกโซลีน และแกโซฮอลล์ ที่จำหน่าย ณ สถานบริการน้ำมัน

3.3 การเตรียมสารละลาย

สารละลาย และสารมาตรฐานต่างๆ สามารถเตรียมได้ดังต่อไปนี้

3.3.1 สารละลายมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 20, 40 และ 200 ppm

1) ปิเปตสารละลายมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 1000 ppm จำนวน 200.00 ไมโครลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร

2) ปรับปริมาตรด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างไอโซออกเทน และโทลูอีน (3:1)

3) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 2) โดยเปลี่ยนปริมาตรของสารละลายมาตรฐานเป็น 400 ไมโครลิตร และ 2000 ไมโครลิตร ตามลำดับ

3.3.2 สารละลายโซเดียมแอซีเตตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและโทลูอีน (1:1)

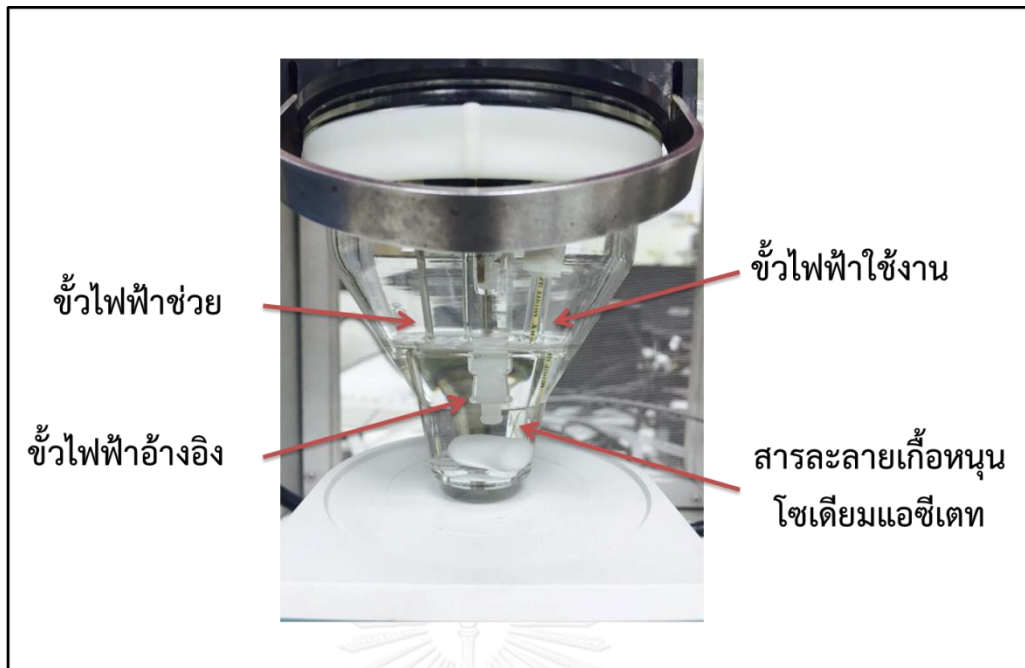
ชั่งโซเดียมแอซีเตตชนิดปราศจากน้ำ 0.8203 กรัม ละลายด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและโทลูอีน (1:1) ในขวดวัดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร จากนั้นปรับพีเอชเป็น 6.0 ด้วยกรดแอซีติกเข้มข้น

3.3.3 สารละลายโซเดียมแอสซิเตตเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 1.5 โมลาร์ ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2)

- 1) ชั่งโซเดียมแอสซิเตตชนิดปราศจากน้ำ 0.8203 กรัม
- 2) ละลายด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) ในขวดวัดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร
- 3) ปรับปริมาตรด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) จนครบ
- 4) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 3) โดยเปลี่ยนน้ำหนักของโซเดียมแอสซิเตตชนิดปราศจากน้ำเป็น 4.1015, 8.2030 และ 12.3045 กรัม ตามลำดับ

3.4 ขั้วไฟฟ้า และเซลล์ไฟฟ้าเคมี

ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในงานวิจัยนี้มี 2 ชุด โดยชุดแรกประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าทอง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตรทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าแพลตทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย ซึ่งขั้วไฟฟ้าทั้งสามจุ่มอยู่ในสารละลายเกลือหุนโซเดียมแอสซิเตต ดังแสดงในภาพที่ 3.1 และสำหรับขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีการจัดวางขั้วสำคัญ คือขั้วไฟฟ้าใช้งาน, ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าช่วยไว้บนฐานแผ่นเดียวกัน ซึ่งแผ่นขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีนต้องจุ่มลงในสารละลายเกลือหุนโซเดียมแอสซิเตต ดังแสดงในภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.1 ส่วนประกอบของเซลล์ไฟฟ้าเคมี



ภาพที่ 3.2 ส่วนประกอบของเซลล์ไฟฟ้าเคมี เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน (Screen-printed electrode)

3.4.1 การทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร

1) นำขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร มาขัดด้วยสารละลายอลูมินาแบบเข้มข้น (alumina slurry) ที่ได้จากการผสมระหว่างผสมผงอลูมินาขนาด 0.1 ไมโครเมตร (alumina powder) กับน้ำปราศจากไอออน ขัดบนผ้าสักหลาดชนิดหยาบ นำไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน จากนั้นเข้าเครื่องสั่นความถี่สูง ประมาณ 10 วินาที และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนอีกครั้ง

2) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) โดยเปลี่ยนขนาดของอลูมินาเป็นขนาด 0.3 ไมโครเมตร และขัดบนผ้าสักหลาดชนิดละเอียด

3) เก็บขั้วไฟฟ้าที่ขัดแล้วไว้ในตัวละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) เพื่อรอนำไปใช้งานต่อไป

3.4.2 การออกแบบฝาปิดเซลล์เพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งานขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน

ในการใช้ขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีนเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน เนื่องจากขั้วไฟฟ้าใช้งานชนิดนี้มีความไวต่อกระแสสัญญาณของออกซิเจน อันจะรบกวนการตรวจวัดสัญญาณของซิลเฟอร์ จึงต้องมีการออกแบบฝาปิดเซลล์ไฟฟ้าเคมี เพื่อป้องกันออกซิเจนเข้ามารบกวนระหว่างการทดลอง ซึ่งเซลล์เคมีประกอบด้วยชิ้นส่วนต่างๆ ดังนี้ (1) ภาชนะบรรจุสารละลายเกลือหนูน, (2) ฝาปิดภาชนะบรรจุสารละลายเกลือหนูน, (3) ฝาปิดภาชนะบรรจุสารละลาย ซึ่งจะสามารถใส่ตัวเชื่อมต่อสายไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน, (4) เครื่องโวลแทมเมตรี (910 PSTAT mini, Metrohm Neterlands), (5) ตัวเชื่อมต่อระหว่างสายไฟกับขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน และ (6) ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน ดังแสดงในภาพที่ 3.3

ก)



ข)



ภาพที่ 3.3 ส่วนประกอบต่างๆ ของเซลล์ไฟฟ้าเคมี เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน (ก) ภาพแสดงส่วนต่างๆ ของอุปกรณ์, (ข) ภาพเซลล์ไฟฟ้าเคมีเมื่อประกอบชิ้นงานพร้อมใช้

3.5 ขั้นตอนการวิจัย

3.5.1 การทดสอบหาตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับข้าวไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน

3.5.1.1 ขั้นตอนการทดสอบหาชนิดของตัวทำละลายที่เหมาะสม

- 1) ปิเปตสารละลายเกลือหนุโนโซเดียมแอสซิเตตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและโทลูอิน (1:1) ปริมาตร 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์ไฟฟ้าเคมี
- 2) จุ่มข้าวไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร ข้าวไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ และข้าวไฟฟ้าแพลทตินัม ลงในสารละลายดังรูปที่ 3.1
- 3) ทำการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายเกลือหนุโนด้วยก๊าซไนโตรเจน เป็นเวลา 10 นาที
- 4) ทำการวิเคราะห์สัญญาณของซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกกระแสสัญญาณที่ได้ ทดลองซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 5) ปิเปตสารละลายมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์เข้มข้น 40 ppm ปริมาตร 513 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 6) ทำซ้ำขั้นที่ 4)
- 8) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 6) โดยเปลี่ยนตัวทำละลายเป็นตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) และตัวทำละลายเมทานอล ตามลำดับ

3.5.1.2 ขั้นตอนการทดสอบผลของตัวทำละลายกับข้าวไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน

- 1) ปิเปตสารละลายเกลือหนุโนโซเดียมแอสซิเตตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและโทลูอิน (1:1) ปริมาตร 20.00 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ขนาด 30 มิลลิลิตร
- 2) จุ่มข้าวไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีนลงในสารละลายเป็นเวลา 10 นาที
- 3) สังเกตการเปลี่ยนแปลงของข้าวไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน
- 4) ทำการทดลองข้อ 1) ถึง 3) ซ้ำ โดยเปลี่ยนตัวทำละลายเป็น ตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) และตัวทำละลายเมทานอล

3.5.2 ทดสอบการปรับค่าพารามิเตอร์ต่างๆ เพื่อให้สามารถใช้ชีวไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน ในการตรวจวัดกระแสสัญญาณของซัลเฟอร์ในแก๊สโซลีน

3.5.2.1 ขั้นตอนศึกษาการเปรียบเทียบกระแสสัญญาณของไดโบบิลซัลไฟด์ที่ได้ จากเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

- 1) ปิเปตสารละลายเกือหนุโนโซเดียมแอสซีเทตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซีติก (98:2) ปริมาตร 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์ไฟฟ้าเคมี
- 2) จุ่มชีวไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ลงในสารละลายดังแสดงในภาพที่ 3.2
- 3) ทำการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายเกือหนุโนด้วยก๊าซไนโตรเจน เป็นเวลา 10 นาที
- 4) ทำการวิเคราะห์สัญญาณของซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยใช้ ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ บันทึกกระแสสัญญาณที่ได้ ทดลองซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 5) ปิเปตสารละลายมาตรฐานไดโบบิลซัลไฟด์เข้มข้น 200 ppm ปริมาตร 513 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 6) ทำซ้ำขั้นที่ 4)
- 7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 6) โดยเปลี่ยนสภาวะการทดลองเป็น ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิร์ตซ์

3.5.2.2 ขั้นตอนศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายเกือหนุโนโซเดียมแอสซีเทต

- 1) ปิเปตสารละลายเกือหนุโนโซเดียมแอสซีเทตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซีติก (98:2) ปริมาตร 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์ไฟฟ้าเคมี
- 2) จุ่มชีวไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ลงในสารละลายดังแสดงในภาพที่ 3.2
- 3) ทำการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายเกือหนุโนด้วยก๊าซไนโตรเจน เป็นเวลา 10 นาที
- 4) ทำการวิเคราะห์สัญญาณของซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยใช้ ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิร์ตซ์ บันทึกกระแสสัญญาณที่ได้ ทดลองซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 5) ปิเปตสารละลายมาตรฐานไดโบบิลซัลไฟด์เข้มข้น 40 ppm ปริมาตร 513 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 5) โดยเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมแอสซิเตตในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) เป็น 0.5, 1.0 และ 1.5 โมลาร์

3.5.2.3 ขั้นตอนศึกษาการวัดกระแสสัญญาณไดโอบิวทิลซัลไฟด์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี

3.5.2.3.1 ขั้นตอนการศึกษาการหาคักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นซัลเฟอร์บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า

- 1) ปิเปตสารละลายเกือหนุโซเดียมแอสซิเตตเข้มข้น 1.5 โมลาร์ ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) ปริมาตร 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์ไฟฟ้าเคมี
- 2) จุ่มขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ลงในสารละลายดังแสดงในภาพที่ 3.2
- 3) ทำการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายเกือหนุด้วยก๊าซไนโตรเจน เป็นเวลา 10 นาที
- 4) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที โดยให้ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด (Deposition potential) ที่ 0.1 โวลต์ เป็นเวลา 180 วินาที
- 5) ทำการวิเคราะห์สัญญาณด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิรตซ์ บันทึกกระแสสัญญาณที่ได้ ทดลองซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 6) ปิเปตสารละลายมาตรฐานไดโอบิวทิลซัลไฟด์เข้มข้น 20 ppm ปริมาตร 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 7) ทำซ้ำขั้นที่ 4) ถึง 5)
- 8) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 7) โดยเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดเป็น 0.3, 0.5, และ 0.7 โวลต์ ตามลำดับ

3.5.2.3.2 ขั้นตอนการศึกษาการหาเวลาที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นซัลเฟอร์บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า

- 1) ปิเปตสารละลายเกือหนุโซเดียมแอสซิเตตเข้มข้น 1.5 โมลาร์ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) ปริมาตร 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์ไฟฟ้าเคมี
- 2) จุ่มขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ลงในสารละลายดังแสดงในภาพที่ 3.2
- 3) ทำการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายเกือหนุด้วยก๊าซไนโตรเจน เป็นเวลา 10 นาที

4) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที โดยให้ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดที่ 0.5 โวลต์ เป็นเวลา 30 วินาที

5) ทำการวิเคราะห์สัญญาณของซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิร์ตซ์ บันทึกกระแสสัญญาณที่ได้ ทดลองซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

6) ปิเปตสารละลายมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์เข้มข้น 20 ppm ปริมาตร 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

7) ทำซ้ำขั้นที่ 4) ถึง 5)

8) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 7) โดยเปลี่ยนเวลาสำหรับการเกาะติดเป็น 60, 120, 180, 240 และ 300 วินาที ตามลำดับ

3.5.3 การทดสอบความใช้ได้ของวิธีการ และการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ในแก๊สลิ้นจากสถานีบริการ

3.5.3.1 ขั้นตอนการทดสอบหาช่วงความเป็นเส้นตรง (Linear range) ของกระแสสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์

1) ปิเปตสารละลายเกือหนุโนโซเดียมแอสซิเทตเข้มข้น 1.5 โมลาร์ ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) ปริมาตร 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์ไฟฟ้าเคมี

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ลงในสารละลาย ดังแสดงในภาพที่ 3.2

3) ทำการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายเกือหนุโนด้วยก๊าซไนโตรเจน เป็นเวลา 10 นาที

4) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที โดยให้ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดที่ 0.5 โวลต์ เป็นเวลา 180 วินาที

5) ทำการวิเคราะห์สัญญาณด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยใช้ ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิร์ตซ์ บันทึกกระแสสัญญาณที่ได้ ทดลองซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

6) ปิเปตสารละลายมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์เข้มข้น 20 ppm ปริมาตร 20 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

7) ทำซ้ำขั้นที่ 4) ถึง 5)

8) ปิเปตสารละลายมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์เข้มข้น 20 ppm ลงในเซลล์ไฟฟ้าเคมี ด้วยปริมาตร 20, 20, 20, 20, 102, 102 และ 102 ไมโครลิตร ตามลำดับ ค่าความเข้มข้นสุดท้ายของสารละลายมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ในเซลล์เคมีไฟฟ้าแสดงไว้ในตารางที่ 3.2

9) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 7)

ตาราง 3.1 ประมาณค่าความเข้มข้นสุดท้ายของไดบิวทิลซัลไฟด์ ที่เติมลงในเซลล์ไฟฟ้าเคมี

ปริมาตรของ 20 ppm ไดบิวทิลซัลไฟด์ ที่เติมลงในเซลล์ไฟฟ้าเคมี (μL)	ปริมาตรรวมของ 20 ppm ไดบิวทิลซัลไฟด์ (μL)	ปริมาตรรวมของ สารละลายใน เซลล์ไฟฟ้าเคมี (μL)	ความเข้มข้นสุดท้ายของไดบิวทิลซัลไฟด์ (ppm)
0	0	20,000	0.00
20	20	20,020	0.02
20	40	20,040	0.04
20	60	20,060	0.06
20	80	20,080	0.08
20	100	20,100	0.10
102	202	20,202	0.20
102	306	20,306	0.30
10	408	20,408	0.40

3.5.3.2 ขั้นตอนการศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดของการวัดเชิงคุณภาพ (Limit of detection) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantitation)

- 1) ปิเปตสารละลายเกือหนุโนโซเดียมแอสซีเทตเข้มข้น 1.5 โมลาร์ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) ปริมาตร 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์ไฟฟ้าเคมี
- 2) จุ่มขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ลงในสารละลายดังแสดงในภาพที่ 3.2
- 3) ทำการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายเกือหนุด้วยก๊าซไนโตรเจน เป็นเวลา 10 นาที
- 4) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที โดยให้ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดที่ 0.5 โวลต์ เป็นเวลา 180 วินาที
- 5) ทำการวิเคราะห์สัญญาณด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยใช้ ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิร์ตซ์ บันทึกกระแสสัญญาณที่ได้ ทดลองซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 6) ปิเปตสารละลายมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์เข้มข้น 20 ppm ปริมาตร 20.00 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 7) ทำการทดลองซ้ำขั้นตอนที่ 4) ถึง 5)
- 8) ทำการทดลองซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 7) อีก 9 ครั้ง

3.5.3.3 ขั้นตอนการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดโดยขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีนในตัวอย่างแก๊สลิ้นจากสถานีบริการ

3.5.3.3.1 ขั้นตอนการสร้างกราฟมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์

- 1) ปิเปตสารละลายเกือหนุโนโซเดียมแอสซีเทตเข้มข้น 1.5 โมลาร์ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) ปริมาตร 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์ไฟฟ้าเคมี
- 2) จุ่มขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ลงในสารละลายดังแสดงในภาพที่ 3.2
- 3) ทำการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายเกือหนุด้วยก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที
- 4) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที โดยให้ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดที่ 0.5 โวลต์ เป็นเวลา 180 วินาที
- 5) ทำการวิเคราะห์สัญญาณด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยใช้ ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิร์ตซ์ บันทึกกระแสสัญญาณที่ได้ ทดลองซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

6) ปิเปตสารละลายมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์เข้มข้น 20 ppm ปริมาตร 20.00 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

7) ทำซ้ำขั้นที่ 4) ถึง 5)

8) ปิเปตสารละลายมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์เข้มข้น 20 ppm ลงในเซลล์ไฟฟ้าเดิม ด้วยปริมาตร 20.00, 20.00, 20.00 และ 20.00 ไมโครลิตร ตามลำดับ ค่าความเข้มข้นสุดท้ายของสารละลายมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ในเซลล์เคมีไฟฟ้าแสดงไว้ในตารางที่ 3.2

9) ทำซ้ำข้อ 1) ถึง 7)

3.5.3.3.2 ขั้นตอนการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีนในตัวอย่างแกโซลีนจากสถานีบริการ

1) ปิเปตสารละลายเกือหนุ่นโซเดียมแอสซิเตตเข้มข้น 1.5 โมลาร์ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) ปริมาตร 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์ไฟฟ้าเคมี

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ลงในสารละลายดังแสดงในภาพที่ 3.2

3) ทำการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายเกือหนุ่นด้วยก๊าซไนโตรเจน เป็นเวลา 10 นาที

4) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที โดยให้ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดที่ 0.5 โวลต์ เป็นเวลา 180 วินาที

5) ทำการวิเคราะห์สัญญาณด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิรตซ์ บันทึกกระแสสัญญาณที่ได้ ทดลองซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

6) ปิเปตตัวอย่างน้ำมันแกโซลีน ปริมาตรดังแสดงในตารางที่ 3.3 ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

7) ทำการทดลองซ้ำขั้นตอนที่ 4) และ 5)

8) ทำการทดลองซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 7) โดยเปลี่ยนตัวอย่างแกโซลีน

9) คำนวณหาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่งน้ำมันแกโซลีนจากสถานีบริการ

ตาราง 3.2 ประมาณค่าความเข้มข้นสุดท้ายของซัลเฟอร์ในน้ำมันตัวอย่างที่เติมลงในเซลล์ไฟฟ้าเคมี

ลำดับ	ชนิดของตัวอย่าง	ปริมาตรที่เติมลงในเซลล์ไฟฟ้าเคมี (μL)	ความเข้มข้นสุดท้ายของซัลเฟอร์ในตัวอย่าง (ppm)*
1	แกโซลีน	20	0.0490
2	แกโซลีน	55	0.0494
3	แกโซลีน	92	0.0504
4	แกโซลีน	112	0.0501
5	แกโซลีน	202	0.0500
6	แกโซฮอลล์ 91	304	0.0501
7	แกโซฮอลล์ 91	80	0.0518
8	แกโซฮอลล์ 91	92	0.0504
9	แกโซฮอลล์ 91	130	0.0517
10	แกโซฮอลล์ 95	60	0.0508
11	แกโซฮอลล์ อี 20	130	0.0517
12	แกโซฮอลล์ อี 20	70	0.0523

* เป็นค่าความเข้มข้นที่ได้จากการคำนวณปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดจากเทคนิคมาตรฐาน (ASTM D 2622) จากสำนักคุณภาพเชื้อเพลิง กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน

บทที่ 4

ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง

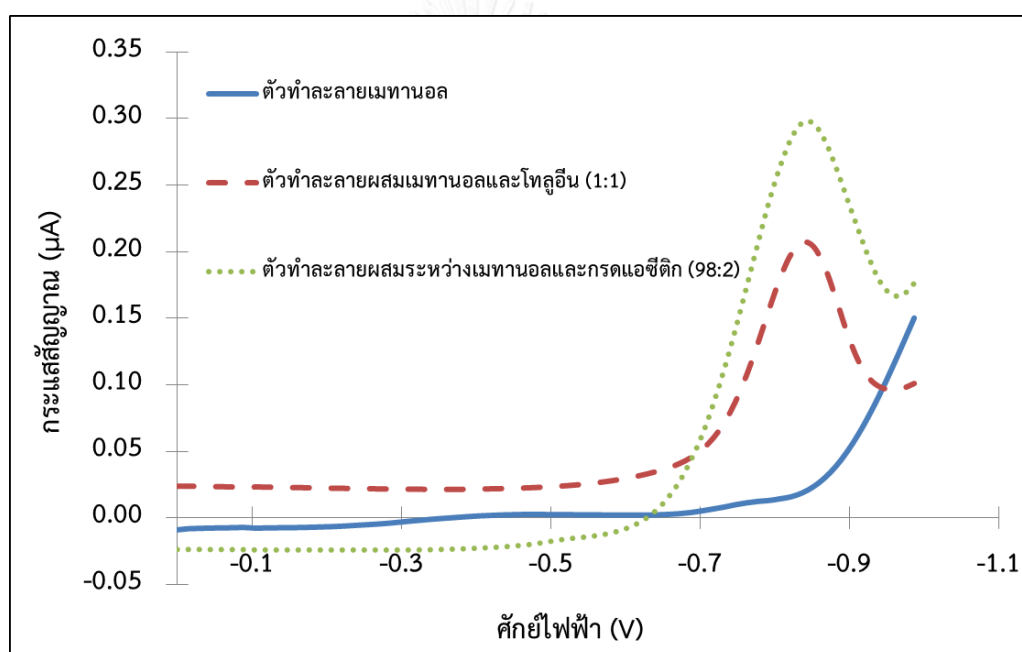
งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาหาวิธีการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันแก๊ซโซลีน ด้วยขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน (Screen-printed electrode) โดยเริ่มต้นการทดสอบจากการนำขั้วไฟฟ้าของชนิดพิมพ์สกรีนมาตรวจวัดสัญญาณซัลเฟอร์ทั้งหมดภายใต้สภาวะเดียวกันกับการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าของขนาด 40 ไมโครเมตร คือใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีที่มี ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ [29] ในสารละลายเกลือหนูโซเดียมแอซีเทตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอซีติก ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยมีไดบิวทิลซัลไฟด์เป็นสารมาตรฐาน ตามวิธีมาตรฐานสากล ASTM D 2622 จากผลการทดสอบพบว่า วัสดุที่ปิดผิวของขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีนเกิดการบวม และหลุดลอกออก ทำให้ไม่สามารถกำหนดพื้นที่ที่เกิดปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) และขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) ได้ชัดเจน และไม่สามารถตรวจพบสัญญาณของซัลเฟอร์ได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาค่าพารามิเตอร์ต่างๆ พร้อมปรับสภาพที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดสัญญาณของซัลเฟอร์ทั้งหมดด้วยขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วน ดังนี้

- 1) ทำการทดสอบหาตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน
- 2) ทำการทดลองปรับค่าพารามิเตอร์ทางเคมีไฟฟ้าต่างๆ เพื่อให้เหมาะสมกับการใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน ในการตรวจวัดสัญญาณซัลเฟอร์ในน้ำมันแก๊ซโซลีน
- 3) ทำการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการ และตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันจากสถานีบริการ

4.1 ผลการทดสอบหาตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน

ทำการศึกษาค้นหาตัวทำละลายที่สามารถละลายสารเกลือหนูโซเดียมแอซีเทต และยังสามารถเข้ากันได้ดีกับตัวอย่างน้ำมันแก๊ซโซลีน โดยได้ทำการคัดเลือกตัวทำละลายที่นิยมใช้ในการตรวจวัดปริมาณสารในตัวอย่างน้ำมันด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า อันได้แก่ ตัวทำละลายเมทานอล, ตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและโทลูอีน ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 [7, 29, 30] และตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอซีติก ในอัตราส่วน 98 ต่อ 2 [23, 24, 31] และเนื่องด้วยการศึกษาเบื้องต้นนี้ยังไม่สามารถตรวจสอบสัญญาณของซัลเฟอร์ได้ด้วยขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน ผู้วิจัยจึงได้ทำการศึกษาสัญญาณดังกล่าวโดยอาศัยขั้วไฟฟ้าของขนาด 40 ไมโครเมตร ร่วมกับเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีเพื่อใช้เป็นแนวทางในเบื้องต้น โดยจากผลการทดลอง พบว่า ไม่พบกระแสสัญญาณของไดบิวทิลซัลไฟด์ เมื่อ

ใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย (ภาพที่ 4.1) ในขณะที่เมื่อใช้ตัวทำละลายเป็นตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและโทลูอิน ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 และตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสีติก ในอัตราส่วน 98 ต่อ 2 พบกระแสสัญญาณของไดบิวทิลซิลไฟด์ที่ตำแหน่ง -0.8 โวลต์ ดังแสดงในภาพที่ 4.1 ซึ่งสัญญาณที่ได้นั้นเป็นผลเนื่องมาจากปฏิกิริยารีดักชันของไดบิวทิลซิลไฟด์ที่ถูกดูดซับไว้บนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ดังแสดงไว้ในสมการที่ 4.1 และ 4.2 [32]



ภาพที่ 4.1 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของ 1.00 ppm ไดบิวทิลซิลไฟด์ บนขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร ในสารละลายเกลืออนุโซเดียมแอสีเตตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ละลายในตัวทำละลายเมทานอล (—), ตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและโทลูอิน (1:1) (---), และตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสีติก (98:2) (.....) สภาวะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์

จากนั้นทำการศึกษาความคงทนของขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีนกับตัวทำละลายผสมทั้ง 2 ชนิดข้างต้น โดยแช่ขั้วไฟฟ้าในตัวทำละลายผสมดังกล่าวเป็นเวลา 10 นาที พบว่า เกิดการบวมและหลุดลอกของวัสดุปิดผิวของขั้วไฟฟ้า เมื่อแช่ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีนลงในตัวทำละลายผสมระหว่าง

เมทานอลและโทลูอิน (1:1) แต่เมื่อแช่ขั้วไฟฟ้าลงในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสติก (98:2) ไม่พบการหลุดลอกของวัสดุปิดผิว ดังแสดงในภาพที่ 4.2 ดังนั้นตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสติก (98:2) จึงถูกเลือกใช้สำหรับการตรวจวิเคราะห์ในขั้นต่อไป



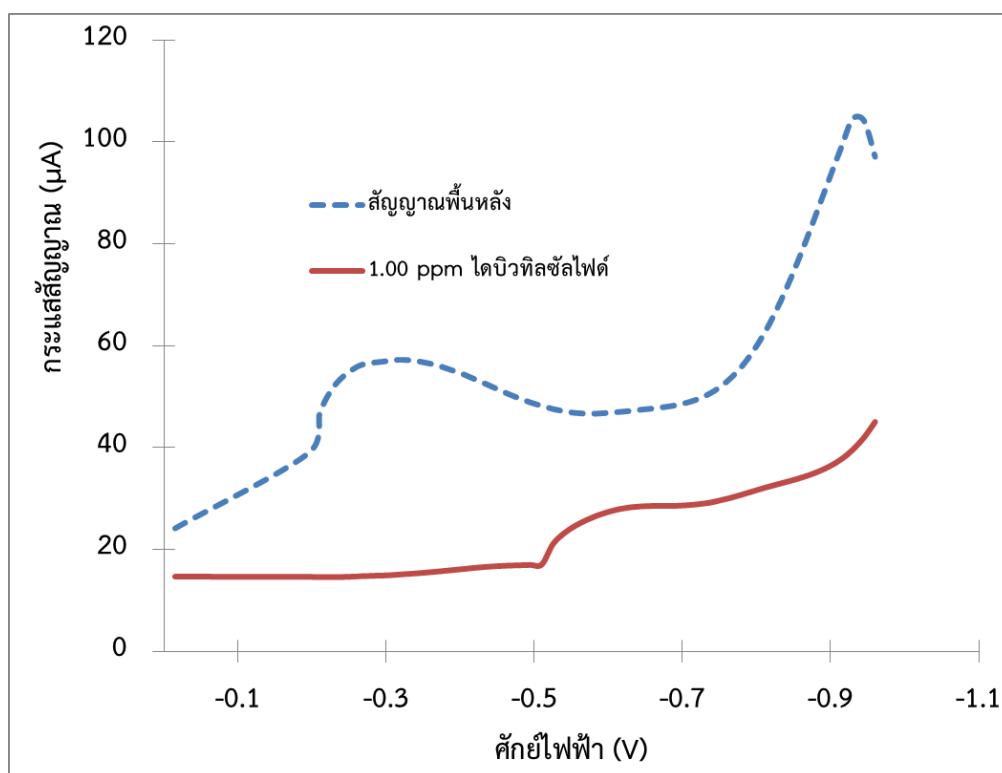
ภาพที่ 4.2 ขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน (ก) ก่อนการแช่ในตัวทำละลาย, (ข) หลังผ่านการแช่ด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและโทลูอิน (1:1) และ (ค) หลังผ่านการแช่ด้วยตัวทำละลายเมทานอลและกรดแอสติก (98:2)

4.2 ผลการทดสอบหาค่าพารามิเตอร์ทางเคมีไฟฟ้าต่างๆ

ทำการศึกษาและปรับค่าพารามิเตอร์ต่างๆ เพื่อให้สามารถตรวจวัดสัญญาณซัลเฟอร์ในน้ำมันแก๊ซอลีนด้วยขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีนได้ โดยดำเนินการทดลอง ดังนี้ 1) เปรียบเทียบกระแสสัญญาณของไดโบบิวทิลซัลไฟด์ที่ได้จากการตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ที่มีค่าพารามิเตอร์แตกต่างกัน 2 ชุด จากนั้นได้ทำการปรับปรุงกระแสสัญญาณด้วยการศึกษาผลของ 2) ค่าความเข้มข้นของสารละลายเกลือหนูน และ 3) ประยุกต์ใช้เทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (Square wave cathodic stripping voltammetry, SWCSV) [21] เพื่อเพิ่มความไวของการตรวจวัดกระแสสัญญาณ ซึ่งได้ผลการทดลองดังต่อไปนี้

4.2.1 ผลการเปรียบเทียบกระแสสัญญาณของไดบิวทิลซิลไฟด์ที่ได้จากเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

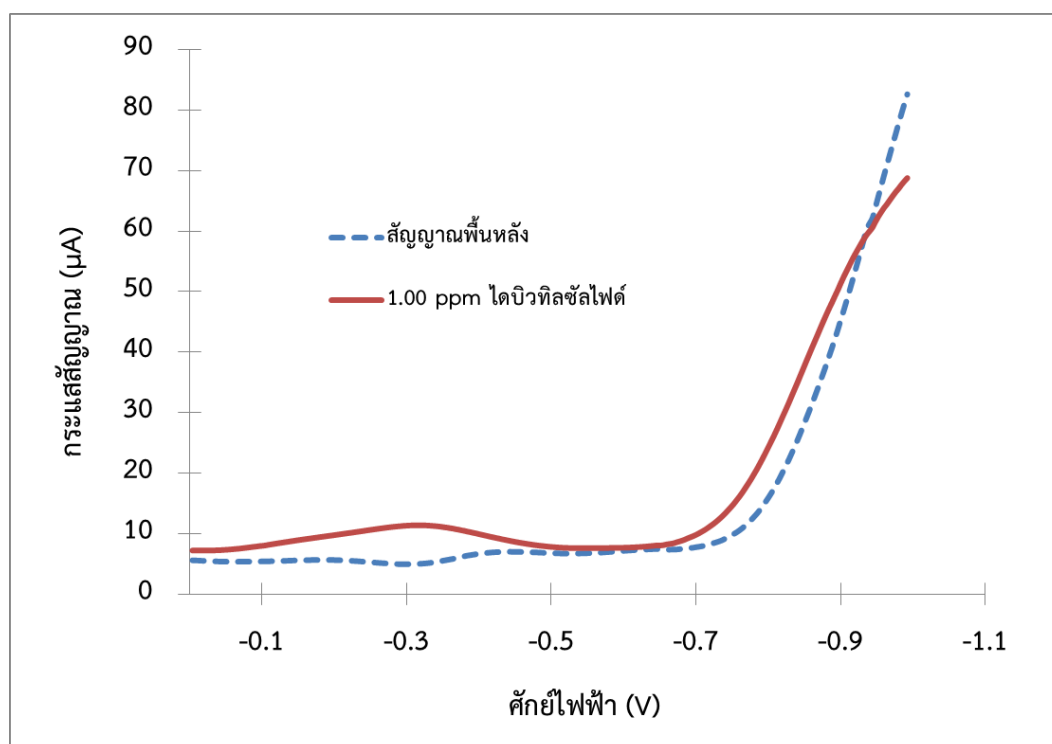
ทำการศึกษากระแสสัญญาณพื้นหลัง (Baseline signal) และกระแสสัญญาณของไดบิวทิลซิลไฟด์ด้วยขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ในสารละลายเกลือหนูน 0.1 โมลาร์ โซเดียมแอสซิเตด ที่ละลายในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ที่มีค่าพารามิเตอร์ชุดเดียวกันกับที่เคยใช้วัดสัญญาณไดบิวทิลซิลไฟด์ ด้วยขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร นั่นคือ ค่าศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ ผลการทดลองได้ดังภาพที่ 4.3



ภาพที่ 4.3 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสัญญาณพื้นหลัง และสัญญาณไดบิวทิลซิลไฟด์ความเข้มข้น 1.00 ppm บนขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ในสารละลายเกลือหนูนโซเดียมแอสซิเตดความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) สภาวะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์.

จากภาพที่ 4.3 จะเห็นได้ว่า กระแสสัญญาณพื้นหลังมีค่าค่อนข้างสูง และเพิ่มมากขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าเป็นลบมากกว่า - 0.7 โวลต์ และในสภาวะที่มีไดบิวทิลซิลไฟด์ละลายอยู่ กระแสสัญญาณโดยรวมมีค่าลดต่ำลง แต่ยังคงไม่พบสัญญาณของไดบิวทิลซิลไฟด์ จากผลการทดลองข้างต้น

ผู้ทดลองจึงได้ทำการศึกษา ค้นคว้าเพิ่มเติม พบว่ามีงานวิจัยของ Eduardo S. และคณะ [33] ได้นำขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีนมาใช้ในการหาปริมาณโลหะตะกั่ว, ทองแดง และปรอท ในน้ำมันไปโอเอทานอล โดยสภาวะที่ใช้ในการทดลองคือ ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิร์ตซ์ ผู้วิจัยจึงได้นำค่าพารามิเตอร์ชุดดังกล่าวมาปรับใช้ในงานทดลองนี้ และได้ผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 4.4 ซึ่งพบว่าลักษณะของกระแสสัญญาณพื้นหลังที่ได้นั้นค่อนข้างนิ่งและราบเรียบ ไม่ปรากฏกระแสสัญญาณของซัลเฟอร์

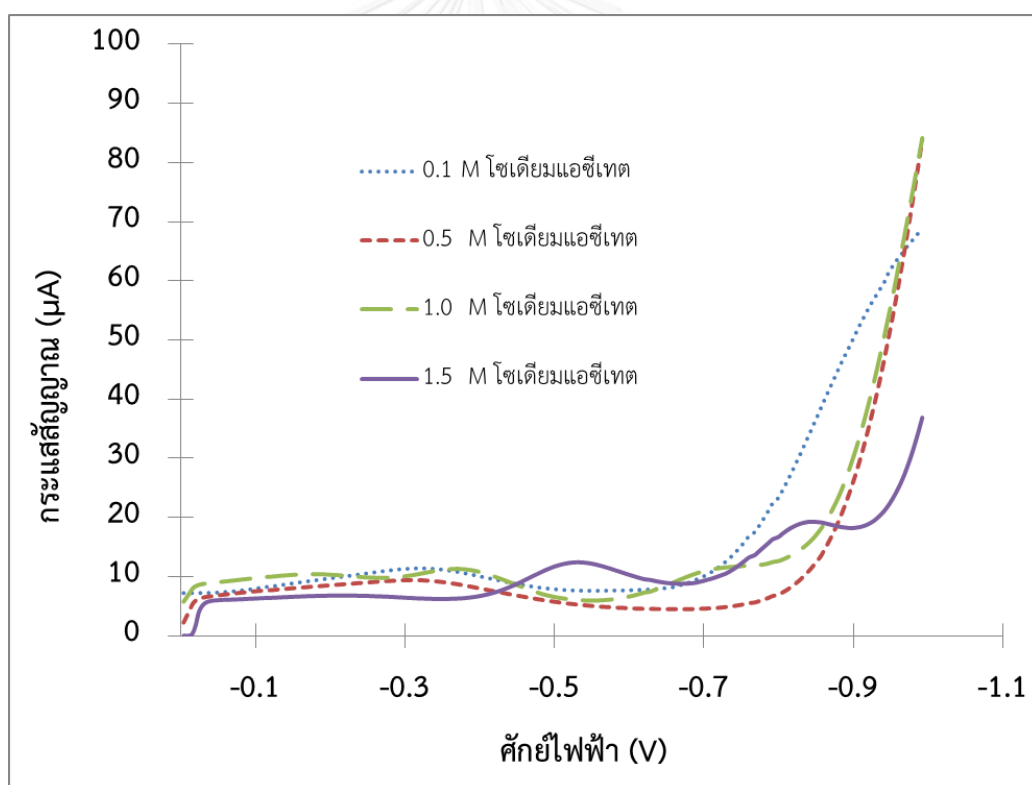


ภาพที่ 4.4 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสัญญาณพื้นหลัง และสัญญาณไตบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 1.00 ppm บนขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ในสารละลายเกลือหนูโซเดียมแอสซิเตตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) สภาวะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิร์ตซ์.

เมื่อทำการพิจารณาเปรียบเทียบสัญญาณพื้นหลังที่ได้จากการวัดโดยใช้ค่าพารามิเตอร์ของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีที่แตกต่างกัน 2 ชุดข้างต้น พบว่า สัญญาณพื้นหลังของชุดพารามิเตอร์ที่ 2 (ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิร์ตซ์) มีความราบเรียบและช่วงการตรวจวัดที่มากกว่า -0.7 โวลต์ ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกใช้ชุดพารามิเตอร์ที่ 2 สำหรับเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีในการทดลองต่อไป

4.2.2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายเกือหนุน

ทำการศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของเกลือโซเดียมแอสซิเตต ที่มีผลต่อความไว (Sensitivity) ของการตรวจวัดกระแสสัญญาณไดโบบิวทิลซัลไฟด์ด้วยขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน ร่วมกับเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยทำการปรับค่าความเข้มข้นของเกลือโซเดียมแอสซิเตตเป็น 0.1, 0.5 1.0 และ 1.5 โมลาร์ ผลของกระแสสัญญาณ 1.00 ppm ไดโบบิวทิลซัลไฟด์ ที่วัดได้ในสารละลายที่มีความเข้มข้นต่างๆ ถูกนำเสนอไว้ในภาพที่ 4.5 ซึ่งจะเห็นได้ว่า ไม่ปรากฏกระแสสัญญาณของสารใดๆ เมื่อใช้ค่าความเข้มข้นของเกลือโซเดียมแอสซิเตต ที่ 0.1 และ 0.5 โมลาร์ และพบสัญญาณของไดโบบิวทิลซัลไฟด์ที่ตำแหน่งประมาณ - 0.7 ถึง - 0.8 โวลต์ เมื่อใช้เกลือโซเดียมแอสซิเตตที่ความเข้มข้น 1.0 และ 1.5 โมลาร์ ตามลำดับ และเนื่องจากความไวของสัญญาณของไดโบบิวทิลซัลไฟด์มีค่ามากที่สุดในสารละลายโซเดียมแอสซิเตต 1.5 โมลาร์ ดังนั้นจึงเลือกใช้ความเข้มข้นนี้สำหรับสารละลายเกือหนุนในการทดลองต่อไป



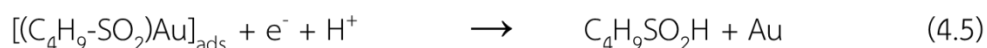
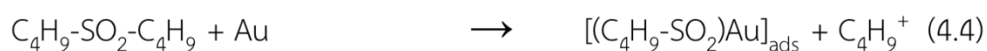
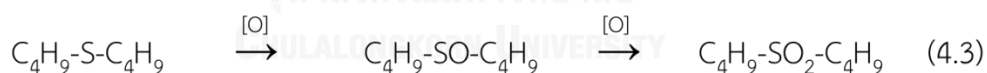
ภาพที่ 4.5 สแควร์เวฟโวลแทมโม่แกรมของสัญญาณไดโบบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 1.00 ppm บนขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ในสารละลายเกือหนุนโซเดียมแอสซิเตตความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 1.5 โมลาร์ ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) สภาพะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิรตซ์

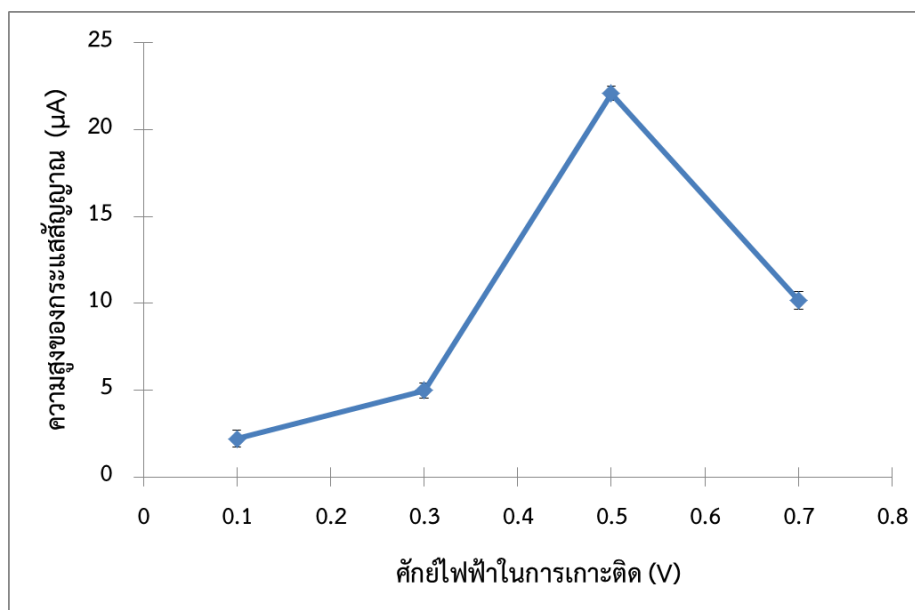
4.2.3 ผลการศึกษาการวัดกระแสสัญญาณไดโบบิวทิลซัลไฟด์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (Square wave cathodic stripping voltammetry, SWCSV)

การศึกษาขั้นตอนนี้ มีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มความไว (Sensitivity) ในการตรวจวัดกระแสสัญญาณของไดโบบิวทิลซัลไฟด์ โดยการนำเทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีมาใช้ ซึ่งมีขั้นตอนการดูดซับสารไว้ที่ผิวของขั้วไฟฟ้าทำงานก่อนทำการตรวจวัดกระแสด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยการศึกษาสามารถแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอน คือ 1) ศึกษาหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในการเพิ่มความเข้มข้นของซัลเฟอร์บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า และ 2) ศึกษาหาเวลาที่เหมาะสมในการเพิ่มความเข้มข้นของซัลเฟอร์บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า

4.2.3.1 การศึกษาการหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นซัลเฟอร์ (Deposition potential) บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า

ทำการตรวจสอบสัญญาณของไดโบบิวทิลซัลไฟด์ เข้มข้น 0.05 ppm ด้วยขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ที่มีการให้ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด (Deposition potential) ต่างๆ กันดังนี้ 0.1, 0.3, 0.5 และ 0.7 โวลต์ เป็นเวลา 180 วินาที ทำการตรวจสอบความสูงของกระแสสัญญาณไดโบบิวทิลซัลไฟด์ที่ได้ พบว่ากระแสสัญญาณของซัลเฟอร์เพิ่มมากขึ้นเมื่อเข้าใกล้ศักย์ไฟฟ้าเกาะติดมีค่าเข้าใกล้ 0.5 โวลต์ ดังแสดงในภาพที่ 4.6 ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังแสดงในสมการที่ 4.3, 4.4 และ 4.5 [34]





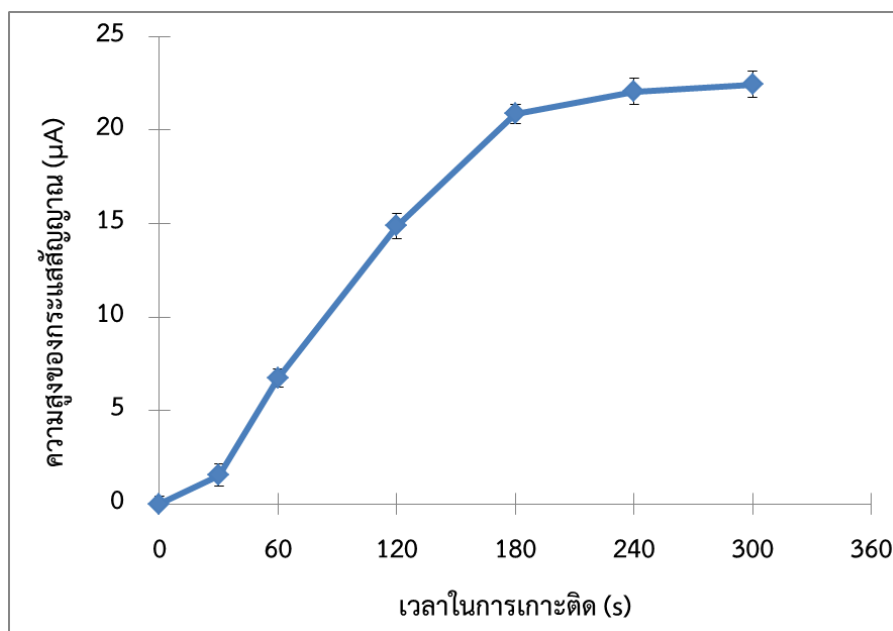
ภาพที่ 4.6 ความสูงของกระแสสัญญาณสารไดโอบิวทิลซัลไฟด์เข้มข้น 0.05 ppm ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดต่างๆ กัน เป็นเวลา 180 วินาที ทำการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ในสารละลายเกลือหนูน 1.5 โมลาร์โซเดียมแอสซีเตต ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซีติก (98:2) สภาวะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และ ความถี่ 20 เฮิร์ตซ์.

4.2.3.2 ผลการศึกษาการหาเวลาที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นซัลเฟอร์

(Deposition time) บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า

ทำการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับไดโอบิวทิลซัลไฟด์ บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน (Deposition time) ที่มีต่อความสูงของกระแสสัญญาณที่วัดได้ เมื่อใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าเกาะติดที่ 0.5 โวลต์ เป็นเวลาต่างๆ กัน ดังนี้ 0, 30, 60, 120, 180, 240 และ 300 วินาที ดังแสดงในภาพที่ 4.7 แสดงผลของการทดลองที่ได้ ซึ่งพบว่าความสูงของสัญญาณไดโอบิวทิลซัลไฟด์ มีค่ามากขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการเกาะติดสารบริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า โดยอัตราการเพิ่มขึ้นของความสูงมีค่ามาก เมื่อเพิ่มเวลาในการเกาะติดจาก 0 จนถึง 180 วินาที ซึ่งอาจเกิดการซัลเฟอร์ไอออนนั้นเข้ามาทำปฏิกิริยาบนพื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้าได้ดีในช่วง 180 วินาทีแรก จึงทำให้เห็นกระแสสัญญาณเพิ่มขึ้น และเมื่อเวลาในการเกาะติดมีค่ามากกว่า 180 วินาที อัตราการเพิ่มขึ้นของสัญญาณมีค่าลดลง เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเวลาผ่านไปหลัง 180 วินาที ซึ่งอาจเป็นเพราะพื้นที่ในการเข้าทำปฏิกิริยาของซัลเฟอร์ไอออนเต็ม ซึ่งการเพิ่มขึ้นของสัญญาณเพียงเล็กน้อยในช่วงเวลาดังกล่าว ดูจะไม่คุ้มค่าเมื่อเทียบกับ

ปริมาณเวลาการเกาะติดที่ต้องเสียเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นผู้ทดลองจึงเลือกค่าเวลาในการเกาะติดที่ 180 วินาที เป็นเวลาที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเพิ่มค่าความไวในการตรวจวัดสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์



ภาพที่ 4.7 ความสูงของกระแสสัญญาณสารไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.05 ppm และเวลาที่ใช้ในการให้ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.5 โวลต์ ทำการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ในสารละลายเกลือหนุ่น 1.5 โมลาร์โซเดียมแอสซิเตต ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติก (98:2) สภาวะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิฟิไคเตอร์ 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิรตซ์

4.3 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการ และการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่งน้ำมันแกโซลีนจากสถานีบริการ

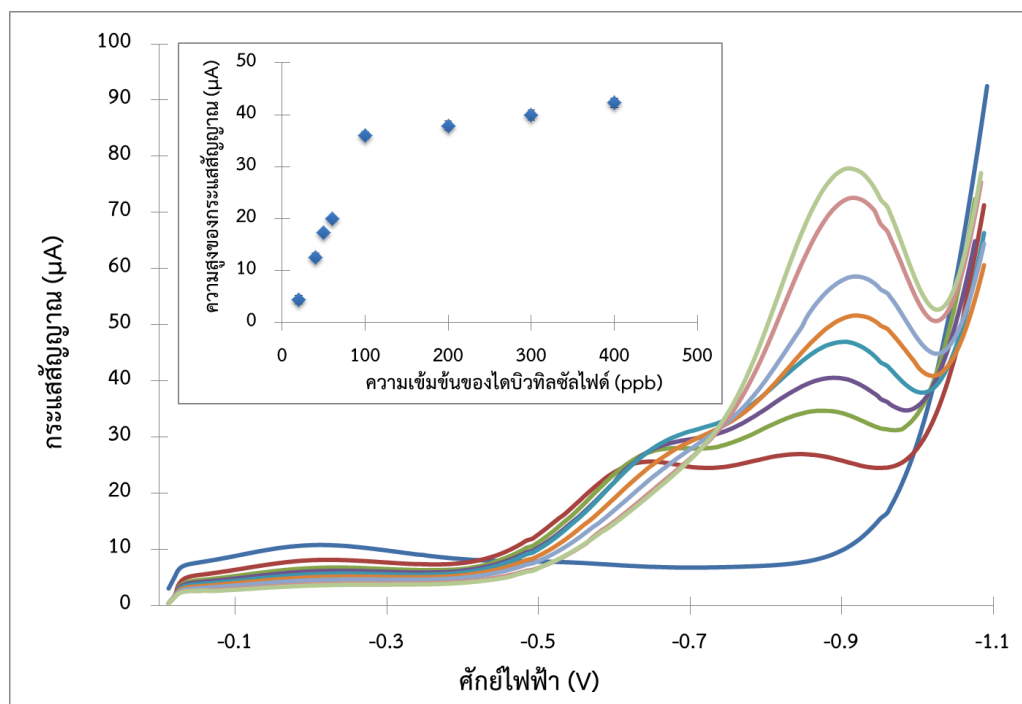
ทำการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันแกโซลีน โดยใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน ร่วมกับเทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ภายใต้ตัวทำละลายและสภาวะที่เหมาะสม ดังสรุปไว้ในตารางที่ 4.1 โดยแบ่งขั้นตอนการตรวจสอบออกเป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้ 1) ทดสอบช่วงความเป็นเส้นตรงของกระแสสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ 2) ศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดของการวัดเชิงคุณภาพ (Limit of detection, LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ) และ 3) ตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่งน้ำมันแกโซลีนจากสถานีบริการ

4.3.1 ผลการศึกษาทดสอบช่วงความเป็นเส้นตรงของกระแสสัญญาณไดโอบิวทิลซัลไฟด์

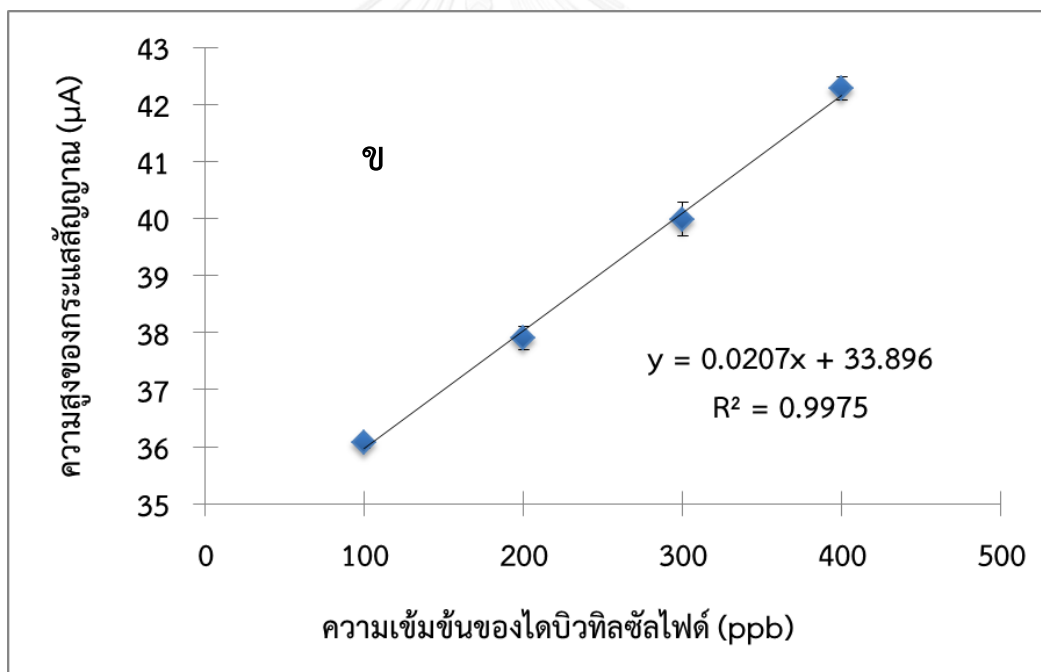
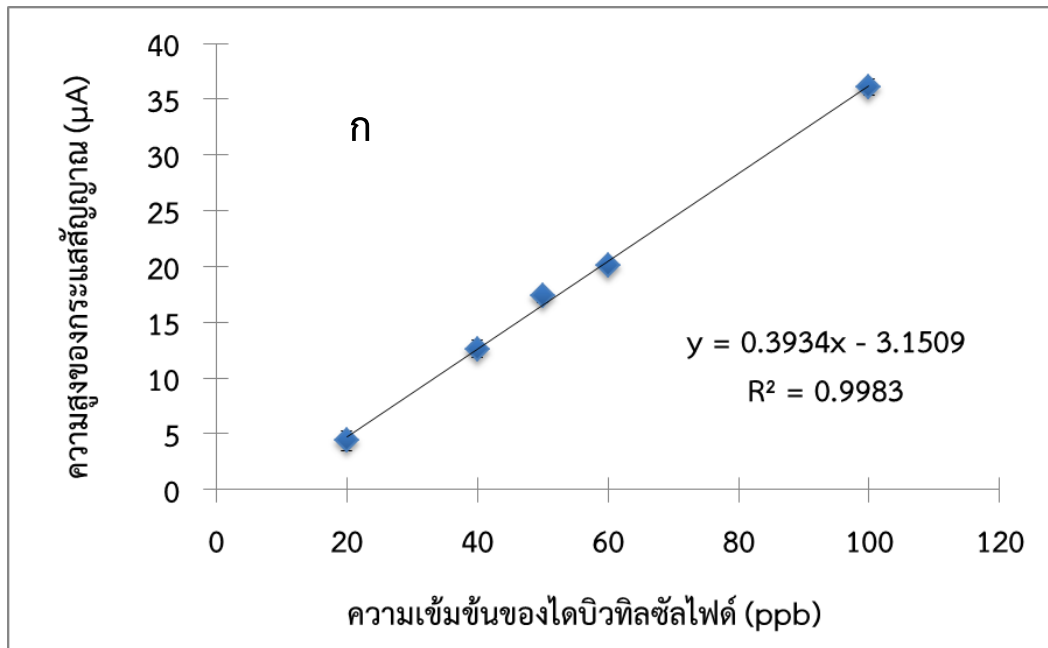
จากภาพที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสูงของสัญญาณไดโอบิวทิลซัลไฟด์ กับค่าความเข้มข้นของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ โดยพบว่าความสูงของสัญญาณไดโอบิวทิลซัลไฟด์เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น แบบความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง และสามารถแบ่งช่วงความเป็นเส้นตรงออกได้เป็น 2 ช่วง คือ 1) ช่วงความเข้มข้นของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ที่ 20 – 100 ppb มีค่าความไวของการตรวจวัดเท่ากับ 0.3934 $\mu\text{A/ppb}$ และ 2) ช่วงความเข้มข้นของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ที่ 100 – 400 ppb มีค่าความไวของการตรวจวัดเท่ากับ 0.0207 $\mu\text{A/ppb}$ ดังแสดงในภาพที่ 4.9 และเนื่องจากในช่วงความเป็นเส้นตรงที่ความเข้มข้นของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ที่ค่า 20 – 100 ppb มีความไวในการตรวจวัดที่สูงกว่าช่วงความเป็นเส้นตรงหลัง ดังนั้นจึงเลือกช่วงความเป็นเส้นตรงที่ความเข้มข้นของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ที่ค่า 20 – 100 ppb เพื่อนำไปใช้ในการหาปริมาณของซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันแก๊สโซลีนต่อไป

ตาราง 4.1 สรุปค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการตรวจวัดกระแสสัญญาณของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ด้วยขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน

พารามิเตอร์	ค่าที่เหมาะสม
ตัวทำละลาย	ตัวทำละลายเมทานอลและกรดแอสติก (98:2)
ความเข้มข้นของสารละลายเกือหนุ่น	1.5 โมลาร์
ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นซัลเฟอร์บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า	0.5 โวลต์
เวลาที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นซัลเฟอร์บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า	180 วินาที
ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น	4 มิลลิโวลต์
แอมพลิจูด	38 มิลลิโวลต์
ความถี่	20 เฮิรตซ์



ภาพที่ 4.8 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 20 – 400 ppb ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ในสารละลายเกลือหนุโซเดียมแอซีเตตเข้มข้น 1.5 โมลาร์ ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอซีติก (98:2) สภาวะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด 0.5 โวลต์, เวลาที่ใช้ในการเกาะติด 180 วินาที, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิรตซ์



ภาพที่ 4.9 ความสัมพันธ์ของกระแสสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ ในช่วงความเข้มข้น (ก) 20 - 100 ppb และ(ข) 100 - 400 ppb

4.3.2 การศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดของการวัดเชิงคุณภาพ (Limit of detection, LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ)

การหาขีดจำกัดต่ำสุดของการวัดเชิงคุณภาพ (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวัดเชิงปริมาณ (LOQ) [35] สามารถหาได้จาก การนำความเข้มข้นต่ำสุดของสารที่สามารถตรวจวัดสัญญาณได้ มาทำการตรวจวัดซ้ำหลายๆครั้ง และคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) โดยค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการวัดเชิงคุณภาพ และขีดจำกัดต่ำสุดของการวัดเชิงปริมาณ จะมีค่าเท่ากับสามเท่า และสิบเท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ตามลำดับ ซึ่งผลจากการวัดสัญญาณ 20 ppb ไดบิวทิลซิลไฟต์ ซึ่งเป็นค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่วัดได้ในกราฟมาตรฐาน เป็นจำนวน 10 ครั้ง ดังแสดงในตาราง 4.2 พบว่า ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการทดลองดังกล่าวมีค่า 3.0 ppb และสามารถคำนวณค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการวัดเชิงคุณภาพ และขีดจำกัดต่ำสุดในการวัดเชิงปริมาณ คือ 9.0 ppb และ 30 ppb ตามลำดับ

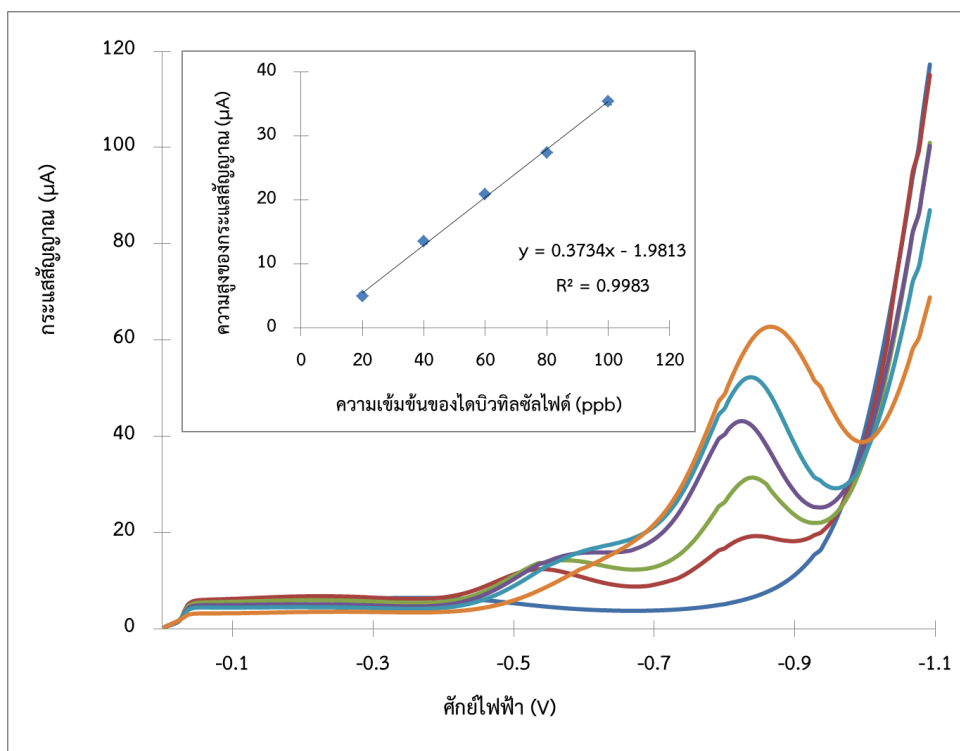
ตาราง 4.2 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการวัดสัญญาณไดบิวทิลซิลไฟต์ในเชิงคุณภาพ (LOD) และในเชิงปริมาณ (LOQ) ตรวจวัดด้วยหัวไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ร่วมกับเทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี

ลำดับ	ความเข้มข้นของไดบิวทิลซิลไฟต์ที่เติม (ppb)	ความเข้มข้นที่วัดได้ด้วยวิธีที่ศึกษา (ppb)
1	20.0	19.0
2	20.0	17.1
3	20.0	15.2
4	20.0	21.1
5	20.0	22.0
6	20.0	18.8
7	20.0	18.9
8	20.0	14.9
9	20.0	17.0
10	20.0	24.2
	SD	3.0
	3SD	9.0
	10SD	30

4.3.3 ผลการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันแกโซลีนจากสถานีบริการ

ทำการวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันแกโซลีน 12 ตัวอย่าง ที่รับการสนับสนุนตัวอย่างจากสำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน ด้วยข้อไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน ร่วมกับเทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ภายใต้สภาวะที่ได้นำเสนอไว้ในตารางที่ 4.1 โดยใช้กราฟมาตรฐานที่ได้สร้างไว้ในวันเดียวกันกับวันที่ทำการตรวจวิเคราะห์น้ำมันตัวอย่าง โดยกราฟมาตรฐานที่ใช้มีค่าความไว และค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรงอยู่ที่ $0.3734 \mu\text{A/ppb}$ และ 0.9983 ตามลำดับ (ภาพที่ 4.10) จากนั้นทำการเปรียบเทียบปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดที่วัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยใช้ข้อไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีนนี้กับค่าที่ได้จากวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622 ผลการทดลองที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.3

จากข้อมูลในตารางที่ 4.3 พบว่าปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดที่วัดได้จากเทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี นี้มีค่าน้อยกว่าค่าที่วัดได้จากวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622 โดยมีค่าร้อยละความคลาดเคลื่อนไม่เกิน 6.7 และหากแยกพิจารณาแยกตามชนิดของตัวอย่างน้ำมันแล้วพบว่า ร้อยละความคลาดเคลื่อนที่ได้จากการตรวจวัดในตัวอย่างน้ำมันแกโซลีนมีค่าอยู่ในช่วง 3.3 – 6.7 และร้อยละความคลาดเคลื่อนที่ได้จากการตรวจวัดในตัวอย่างกลุ่มน้ำมันแกโซฮอลล์มีค่าอยู่ในช่วง 4.0 – 5.7 ซึ่งถือว่าไม่แตกต่างกัน ดังนั้นชนิดของน้ำมันจึงไม่ส่งผลต่อค่าร้อยละของความคลาดเคลื่อนของการตรวจวัดข้างต้น



ภาพที่ 4.10 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 20 – 100 ppb ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ในสารละลายเกลือหนูโซเดียมแอสซีเทตเข้มข้น 1.5 โมลาร์ ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซีติก (98:2) ในสภาวะการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิรตซ์, ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด 0.5 โวลต์ และเวลาที่ใช้ในการเกาะติด 180 วินาที และ (ภาพเล็ก) กราฟมาตรฐานของไดบิวทิลซัลไฟด์

ตาราง 4.3 เปรียบเทียบผลการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่งน้ำมันแก๊ซอลีนจากสถานีบริการ ทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี และวิธีมาตรฐานASTM D 2622

ลำดับ	ชนิดน้ำมัน	ค่าความเข้มข้นของซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันแก๊ซอลีน (ppm)		ร้อยละความคลาดเคลื่อน
		ASTM D 2622	SWCSV	
1	แก๊ซอลีน	49	46.2	- 5.7
2	แก๊ซอลีน	18	17.4	- 3.2
3	แก๊ซอลีน	9	8.5	- 5.2
4	แก๊ซอลีน	5	4.8	- 5.0
5	แก๊ซอลีน	11	10.3	- 6.7
6	แก๊ซฮอลล์ 91	3	2.8	- 5.7
7	แก๊ซฮอลล์ 91	13	12.5	- 4.0
8	แก๊ซฮอลล์ 91	11	10.5	- 4.9
9	แก๊ซฮอลล์ 91	8	7.6	- 4.8
10	แก๊ซฮอลล์ 95	17	16.1	- 5.1
11	แก๊ซฮอลล์ อี 20	8	7.6	- 4.9
12	แก๊ซฮอลล์ อี 20	15	13.4	- 4.0

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการนำขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน (Screen – printed electrode) มาประยุกต์ใช้ในการตรวจวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันแก๊ซโซลีน ร่วมกับเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า โดยมีสารไดบิวทิลซัลไฟด์เป็นสารมาตรฐาน จากผลการศึกษา พบว่า สามารถทำการตรวจวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันแก๊ซโซลีนได้ ด้วยขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน เมื่อใช้ 1.5 โมลาร์โซเดียมแอสซีเตต ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลต่อกรดแอสซีติก อัตราส่วน 98 ต่อ 2 เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยมีค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดที่ 0.5 โวลต์ เป็นเวลา 180 วินาที ค่าศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิรตซ์ กราฟมาตรฐานที่จากสภาวะการทดลองนี้มีช่วงความเป็นเส้นตรงของค่าความเข้มข้นไดบิวทิลซัลไฟด์ตั้งแต่ 20 – 100 ppb มีค่าความไวในการตรวจวัด 0.3734 $\mu\text{A/ppb}$ และมีค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรงมากกว่า 0.997 ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ และนอกจากนี้ยังมีค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวัดเชิงคุณภาพ (Limit of detection; LOD) 9.0 ppb และค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantitation; LOQ) 30 ppb ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมสำหรับใช้รับรองมาตรฐานยูโร 5 ที่กำหนดให้น้ำมันแก๊ซโซลีนสามารถมีปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดได้ในปริมาณไม่เกิน 10 ppm โดยมาตรฐานยูโร 5 นี้มีแนวโน้มว่าจะถูกนำมากำหนดใช้กับน้ำมันแก๊ซโซลีนที่จัดจำหน่ายในประเทศไทยต่อไปในอนาคตอันใกล้นี้ และเมื่อนำวิธีการตรวจวิเคราะห์ดังกล่าวมาทดสอบกับตัวอย่างน้ำมันแก๊ซโซลีนจริงที่เก็บจากสถานีบริการ ที่รับการสนับสนุนตัวอย่างจากสำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน พบว่า ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดที่ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี นี้มีค่าใกล้เคียงกับค่าที่วัดได้จากวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622 โดยมีค่าร้อยละความคลาดเคลื่อนจาก 2 วิธีตรวจวัดไม่เกิน 6.7 โดยชนิดของตัวอย่างน้ำมันไม่มีผลต่อค่าร้อยละความคลาดเคลื่อน

5.2 ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยที่มุ่งเน้นเพื่อพัฒนาวิธีการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในแก๊ซโซลีน โดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเข้ามาใช้ในการวิเคราะห์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน (Screen-printed gold electrode) แต่อย่างไรก็ตามขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีนที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทอง ซึ่งไวต่อการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ จำเป็นต้องขั้นตอนการกำจัดออกซิเจนด้วยการผ่านก๊าซไนโตรเจนลงในสารละลายทุกครั้ง ทำให้ไม่สะดวกกับการใช้งานภาคสนาม ดังนั้นจึงควรมีการพัฒนา

ชนิดของขั้วไฟฟ้าที่ไม่ไวกับออกซิเจน เพื่อลดขั้นตอนการทดลองและทำให้ง่ายต่อการใช้งานใน
ภาคสนาม



รายการอ้างอิง

- [1] Kockmann, N. History of Distillation. (2014): 1-43.
- [2] Wikipedia. Hydrocan in Petroleum [Online]. 2015. Available from: <http://en.wikipedia.org>
- [3] Wikipedia. European emission standards [Online]. 2015. Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/European_emission_standards
- [4] สำนักงานคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง. กฎหมาย [Online]. 2015. Available from: <http://www.doeb.go.th>
- [5] แม่นยำ และคมชัด. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ (Principles and Techniques of Instrumental Analysis Spectroscopy). 1 ed, ed. 1. บริษัท ชวนพิมพ์ 50 จำกัด: ศูนย์หนังสือจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยวิทยาลัย, 2552.
- [6] Rozan, T.F., Theberge, S.M., and Luther, G. Quantifying element sulfur, bisulfide and polysulfides using a voltammetric method. Analytica Chimica Acta 415 (2000): 175-184.
- [7] Piech, R., BaŚ, B., Kubiak, W.W., and Paczosa-Bator, B. Fast cathodic stripping voltammetric determination of elemental sulfur in petroleum fuels using renewable mercury film silver based electrode. Fuel 97 (2012): 876-878.
- [8] ปราโมทย์ ไชยเวช. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี, ed. 4. Vol. 4. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2005.
- [9] กระทรวงธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม, ก. มลพิษทางอากาศ [Online]. 2015. Available from: <http://www.pcd.go.th/>
- [10] กรมธุรกิจพลังงาน. น้ำมันยูโร 4 คืออะไร [Online]. 2552. Available from: http://www.doeb.go.th/v3/knowledge/data/uro_4
- [11] Materials, A.S.f.T.a. Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. 2008.
- [12] สมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย. การวิเคราะห์โดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X ray Fluorescence Spectroscopy) [Online]. 2015. Available from: <http://www.nst.or.th/aritcal>

- [13] เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ. เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า. in 4. 2552, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: กรุงเทพมหานคร.
- [14] วิทยา เงินแท้. เทคนิควิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า (Electroanalytical Chemistry). Vol. 1. ขอนแก่น: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น, 2555.
- [15] ปริญา มาสวัสดิ์. ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน ตัวตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าแบบใช้แล้วทิ้ง. Vol. 1. นครราชสีมา: มหาวิทยาลัยนเรศวร, 2550.
- [16] A.J, B. and L.R., F. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications.
- [17] ChemWiki. Linear Sweep Voltammetry (LSV) [Online]. 2015. Available from: http://chemwiki.ucdavis.edu/Wikitexts/University_of_California_Davis/UCD_Chem_115/New_CV_Lab
- [18] Techniques, P.V. Normal Pulse Voltammetric [Online]. 2015. Available from: https://www.basinc.com/mans/EC_epsilon/Techniques/Pulse/pulse.html
- [19] Techniques, P.V. Differential Pulse Voltammetric [Online]. 2015. Available from: https://www.basinc.com/mans/EC_epsilon/Techniques/Pulse/pulse.html
- [20] Techniques, P.V. Square Wave Voltammetry [Online]. 2015. Available from: https://www.basinc.com/mans/EC_epsilon/Techniques/Pulse/pulse.html
- [21] Atkinson, G. STRIPPING VOLTAMMETRY [Online]. 2007. Available from: <http://www.tau.ac.il/~advanal/StrippingVoltammetry.htm>
- [22] Yi, W.J., Li, Y., Ran, G., Luo, H.Q., and Li, N.B. Determination of cadmium(II) by square wave anodic stripping voltammetry using bismuth–antimony film electrode. Sensors and Actuators B: Chemical 166-167 (2012): 544-548.
- [23] Serafim, D.M. and Stradiotto, N.R. Determination of sulfur compounds in gasoline using mercury film electrode by square wave voltammetry. Fuel 87(7) (2008): 1007-1013.
- [24] Fernandes, D.R., de Aguiar, P.F., Miranda, J.L., and D’Elia, E. Electrochemical determination of elemental sulfur in Brazilian naphtha: method and validation. Journal of Applied Electrochemistry 39(10) (2009): 1655-1663.
- [25] Honeychurch, K.C., Hart, J.P., Cowell, D.C., and Arrigan, D.W.M. Voltammetric studies of lead at calixarene modified screen-printed carbon electrodes and its trace determination in water by stripping voltammetry. Sensors and Actuators B: Chemical 77 (2001): 642-652.

- [26] Masawat, P. and Slater, J.M. The determination of tetracycline residues in food using a disposable screen-printed gold electrode (SPGE). Sensors and Actuators B: Chemical 124(1) (2007): 127-132.
- [27] Bernalte, E., Marin Sanchez, C., and Pinilla Gil, E. Determination of mercury in ambient water samples by anodic stripping voltammetry on screen-printed gold electrodes. Analytica Chimica Acta 689(1) (2011): 60-4.
- [28] Lezi, N., Kokkinos, C., Economou, A., and Prodromidis, M.I. Voltammetric determination of trace Tl(I) at disposable screen-printed electrodes modified with bismuth precursor compounds. Sensors and Actuators B: Chemical 182 (2013): 718-724.
- [29] สรเทพ โสมสง. การตรวจวัดซัลเฟอร์ทั้งหมดในแก๊สโซลีนด้วยพัลส์โวลแทมเมตรี. ปริญญา มหาบัณฑิต, วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2554.
- [30] Sid Kalal, H., Ghadiri, M., Miran Beigi, A.A., and Seyed Sadjadi, S.A. Simultaneous determination of trace amounts of sulfite and thiosulfate in petroleum and its distillates by extraction and differential pulse polarography. Analytica Chimica Acta 502(1) (2004): 133-139.
- [31] Kashiki, M. and Ishida, K. Polarographic Determination of Disulfide, Mercaptan and Free Sulfur in Petroleum Naphtha. Bulletin of The Chemical Society of Japan 40 (1967): 97-101.
- [32] Chandra Srivastava, V. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. Royal Society of Chemistry Advance. 2(3) (2012): 759-783.
- [33] Almeida, E.S., Richter, E.M., and Munoz, R.A. On-site fuel electroanalysis: determination of lead, copper and mercury in fuel bioethanol by anodic stripping voltammetry using screen-printed gold electrodes. Analytica Chimica Acta 837 (2014): 38-43.
- [34] Nehlsen, J., Benziger, J., and Kevrekidis, I. Oxidation of aliphatic and aromatic sulfides using sulfuric acid. Industrial & Engineering Chemistry Research 45 (2006): 518-524.
- [35] Hubschmann, H.J. Handbook of GC-MS: Fundamentals and Applications, ed. 3rd. 2015.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

ข้อมูลแสดงกระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริลซัลไฟด์

ตารางที่ ก.1 ความสูงเฉลี่ยของกระแสสัญญาณไดโบริลซัลไฟด์ และค่าศักย์ไฟฟ้าต่างๆ ที่ใช้ในการเกาะติด เป็นเวลา 180 วินาที ทำการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีนในสารละลายเกลือหนูน 1.5 โมลาร์โซเดียมแอสซิเตต ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) สภาวะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิรตซ์ (ข้อมูลประกอบภาพที่ 4.6)

ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกาะติด (โวลต์)	ความสูงเฉลี่ยของกระแสสัญญาณ (ไมโครแอมแปร์)
0.1	2.21 ± 0.49
0.3	4.98 ± 0.44
0.5	22.09 ± 0.35
0.7	10.20 ± 0.48

ตารางที่ ก.2 ความสูงเฉลี่ยของกระแสสัญญาณไดโบริลซัลไฟด์ และเวลาต่างๆ ที่ให้ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดที่ 0.5 โวลต์ ทำการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีนในสารละลายเกลือหนูน 1.5 โมลาร์โซเดียมแอสซิเตต ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) สภาวะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิรตซ์ (ข้อมูลประกอบภาพที่ 4.7)

เวลาที่ใช้ในการเกาะติด (วินาที)	ความสูงเฉลี่ยของกระแสสัญญาณ (ไมโครแอมแปร์)
0	0.00 ± 0.00
30	1.55 ± 0.59
60	6.73 ± 0.48
120	14.9 ± 0.71
180	20.9 ± 0.52
240	22.1 ± 0.68
300	22.4 ± 0.65

ตารางที่ ก.3 ความสูงเฉลี่ยของกระแสสัญญาณไดบริวิตัลไฟด์ ณ ค่าความเข้มข้นในช่วง 20 – 400 ppb ตรวจสอบด้วยขั้วไฟฟ้าของชนิดพิมพ์สกรีนในสารละลายเกลือหนูน 1.5 โมลาร์ โซเดียมแอสซิเตต ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) สภาวะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด 0.5 โวลต์ เป็นเวลา 180 วินาที ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิฟิไคด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิร์ตซ์ (ประกอบข้อมูลภาพ 4.9)

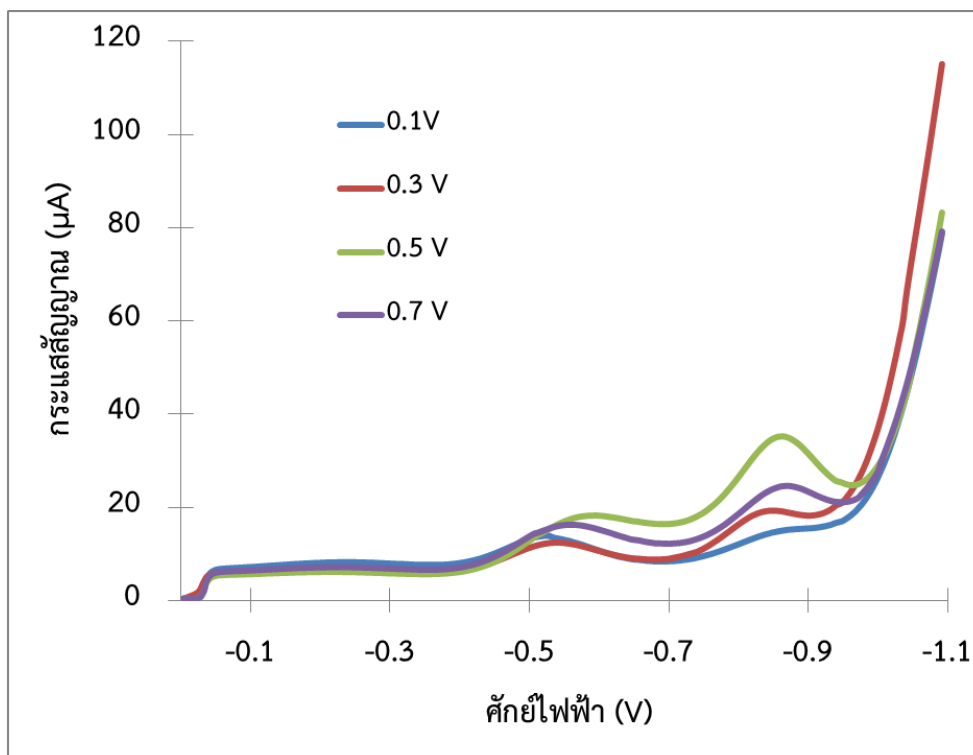
ความเข้มข้นไดบริวิตัลไฟด์ (ppb)	ความสูงเฉลี่ยของกระแสสัญญาณ (ไมโครแอมแปร์)
20	4.39 ± 0.89
40	12.6 ± 0.80
50	17.3 ± 0.55
60	20.1 ± 0.49
100	36.1 ± 0.72
200	37.9 ± 0.89
300	40.0 ± 0.98
400	42.3 ± 0.90

ตารางที่ ก.4 ความสูงเฉลี่ยของกระแสสัญญาณไดบริวิตัลไฟด์ ณ ค่าความเข้มข้นในช่วง 20 – 100 ppb ตรวจสอบด้วยขั้วไฟฟ้าของชนิดพิมพ์สกรีนในสารละลายเกลือหนูน 1.5 โมลาร์ โซเดียมแอสซิเตต ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) สภาวะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด 0.5 V เป็นเวลา 180 วินาที ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิฟิไคด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิร์ตซ์ (ประกอบข้อมูลภาพ 4.10)

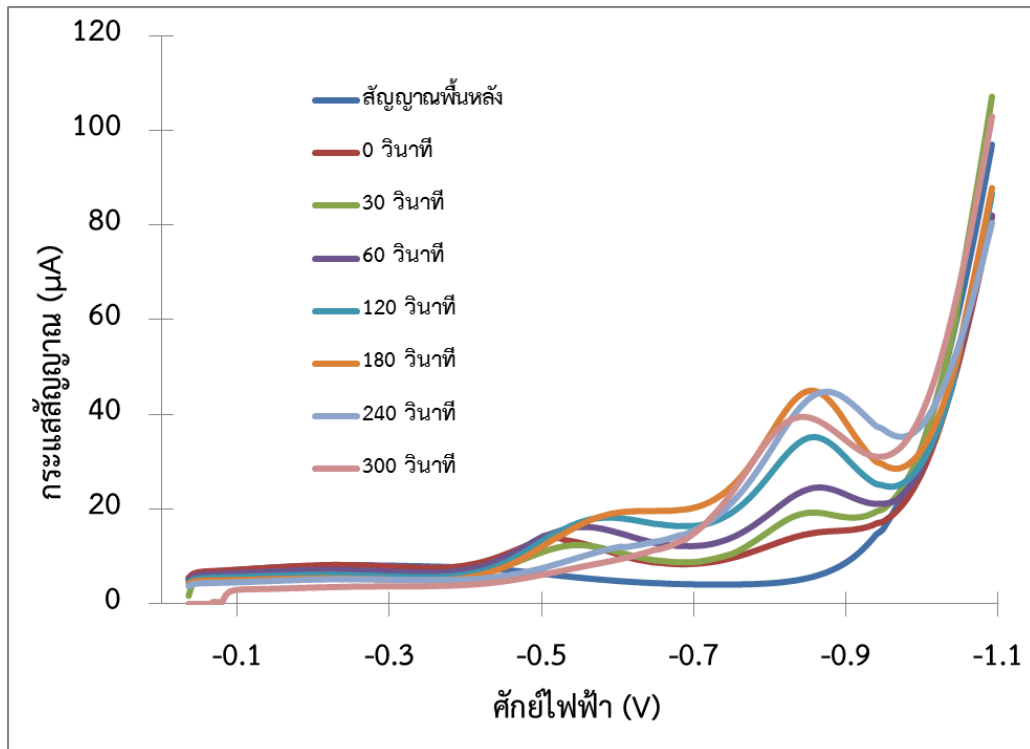
ความเข้มข้นไดบริวิตัลไฟด์ (ppb)	ความสูงเฉลี่ยของกระแสสัญญาณ (ไมโครแอมแปร์)
20	4.98 ± 0.49
40	13.5 ± 0.40
60	20.9 ± 0.33
80	27.4 ± 0.42
100	35.3 ± 0.51

ภาคผนวก ข

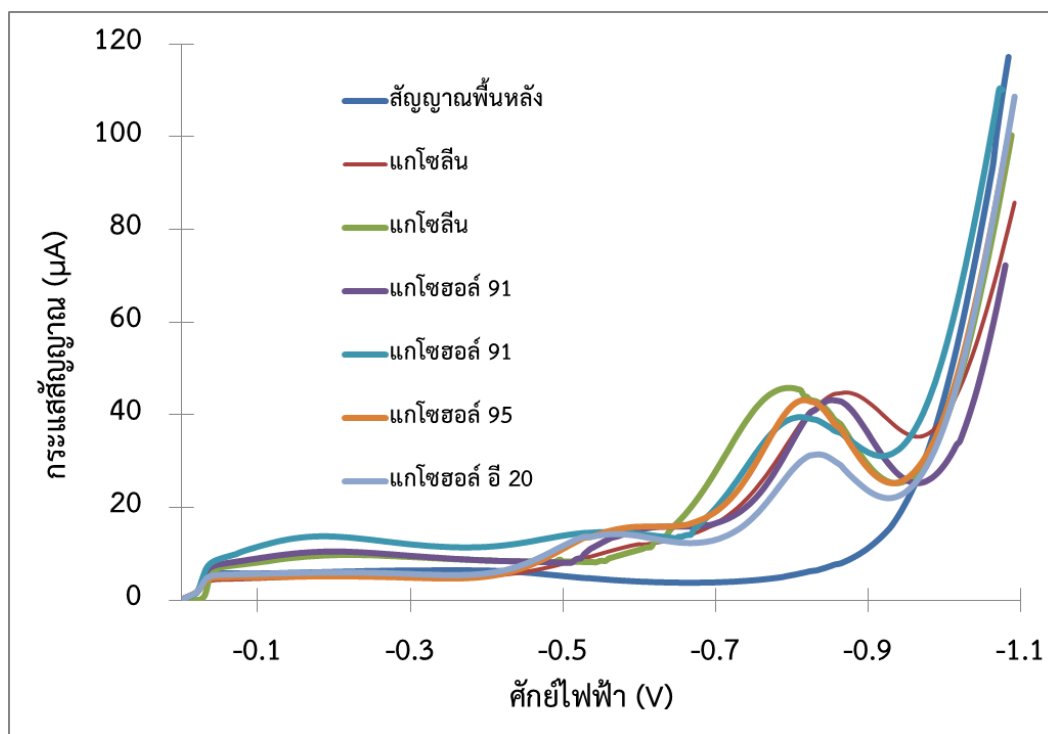
ข้อมูลแสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์



ภาพที่ ข.1 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ ความเข้มข้น 0.05 ppm ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ในสารละลายเกลือหนูน 1.5 โมลาร์โซเดียมแอสซิเตต ละลายในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) สภาวะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด 0.1, 0.3, 0.5 และ 0.7 V เป็นเวลา 180 วินาที, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิรตซ์ (ประกอบภาพ 4.6)



ภาพที่ ข.2 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของโคบิวทิลซัลไฟด์ ความเข้มข้น 0.05 ppm ตรวจวัดด้วย
 ขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ในสารละลายเกลือหนูน 1.5 โมลาร์โซเดียมแอสซิเตต ละลายในตัวทำ
 ละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) สภาวะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าเกาะติด 0.5 V,
 เวลาในการเกาะติด 0, 30, 60, 120, 180, 240 และ 300 วินาที, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 4 มิลลิโวลต์,
 แอมพลิจูด 38 มิลลิโวลต์ และความถี่ 20 เฮิรตซ์ (ประกอบภาพ 4.7)



ภาพที่ ข.3 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของซัลเฟอร์ในตัวอย่างน้ำมันแก๊ซโซลีนจากสถานีบริการ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองชนิดพิมพ์สกรีน ในสารละลายเกลือหนูน 1.5 โมลาร์โซเดียมแอสซิเตต ละลาย ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและกรดแอสซิติค (98:2) สภาวะในการทดลอง ศักย์ไฟฟ้าการ เกาะติด 0.5 V, เวลาการเกาะติด 180 วินาที, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 38 มิลลิ โวลต์ และความถี่ 20 เฮิรตซ์

ภาคผนวก ค

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันตัวอย่าง

จากกราฟมาตรฐานภาพที่ 4.11 สมการเส้นตรงคือ $y = 0.3734x - 1.9813$

โดย x แทน ความเข้มข้นของปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในการวิเคราะห์ (ppb)
 y แทน ความสูงเฉลี่ยของกระแสสัญญาณ (μA)

เมื่อได้ความสูงเฉลี่ยของกระแสสัญญาณ (μA) จากโวลแทมโมแกรมของตัวอย่างน้ำมัน แก๊สลิ้น นำไปแทนในค่า y ของสมการเส้นตรงที่ได้จากกราฟมาตรฐาน เพื่อคำนวณค่า x ซึ่งเป็นค่า ความเข้มข้นของซัลเฟอร์ทั้งหมดในการวิเคราะห์ (ppb) ตัวอย่างเช่น ได้ความสูงเฉลี่ยของกระแส สัญญาณ $16.6 \mu\text{A}$ สามารถคำนวณหาความเข้มข้นของซัลเฟอร์ทั้งหมดได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{จาก } y &= 0.3734x - 1.9813 \\ \text{แทนค่า } y &= 16.6 \text{ ในสมการเส้นตรงที่ได้จากกราฟมาตรฐานเพื่อหาค่า } x \\ \text{จะได้ } 16.6 &= 0.3734x - 1.9813 \\ x &= 46.2 \end{aligned}$$

ดังนั้นความเข้มข้นของปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดที่วิเคราะห์ได้ คือ 46.2 ppb

แต่เนื่องจากได้ปิเปตตัวอย่างแก๊สลิ้นมาปริมาตร $20.00 \mu\text{L}$ ใส่ลงในสารละลายเกือบหนุ่น โซเดียมแอซีเตตปริมาตร $20,000 \mu\text{L}$ ในเซลล์ไฟฟ้าเคมี ดังนั้นเมื่อต้องการทราบปริมาณซัลเฟอร์ ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันแก๊สลิ้น สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร } C_1V_1 &= C_2V_2 \\ \text{โดย } C_1 &\text{ แทน ความเข้มข้นของสารละลายเริ่มต้น (ppb)} \\ V_1 &\text{ แทน ปริมาตรของสารละลายเริ่มต้น (\mu\text{L})} \\ C_2 &\text{ แทน ความเข้มข้นสารละลายใหม่ (ppb)} \\ V_2 &\text{ แทน ปริมาตรรวมทั้งหมดของสารละลาย (\mu\text{L})} \\ \text{แทนค่าดังนี้ } C_1 (\text{ppb}) \times (20.00 \mu\text{L}) &= (46.2 \text{ ppb}) \times (20,000 \mu\text{L} + 20.00 \mu\text{L}) \\ \text{จะได้ } C_1 &= 46,246.2 \text{ ppb} \end{aligned}$$

ดังนั้นความเข้มข้นของปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในแก๊สลิ้นคือ $46,246.2 \text{ ppb}$ หรือ 46.2 ppm

ตารางที่ ค.1 ความสูงเฉลี่ยของกระแสสัญญาณซัลเฟอร์ในตัวอย่างแกโซลีน

ตัวอย่างเลขที่	ชนิดตัวอย่าง	ความสูงเฉลี่ยของกระแสสัญญาณซัลเฟอร์ในตัวอย่างแกโซลีน (μA)
1	แกโซลีน	16.6 ± 0.5
2	แกโซลีน	17.1 ± 0.8
3	แกโซลีน	17.0 ± 0.6
4	แกโซลีน	16.8 ± 0.5
5	แกโซลีน	17.3 ± 0.7
6	แกโซฮอลล์ 91	16.9 ± 0.6
7	แกโซฮอลล์ 91	17.9 ± 0.5
8	แกโซฮอลล์ 91	17.2 ± 0.5
9	แกโซฮอลล์ 91	17.5 ± 0.4
10	แกโซฮอลล์ 95	16.1 ± 0.9
11	แกโซฮอลล์ อี 20	17.7 ± 0.8
12	แกโซฮอลล์ อี 20	18.1 ± 0.8

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายโกสินธุ์ กอเข้ม เกิดวันที่ 26 มิถุนายน พ.ศ.2531 มีภูมิลำเนาอยู่ที่ 72/3 หมู่ 1 ตำบลนาเร็ก อำเภอพนัสนิคม จังหวัดชลบุรี ประเทศไทย สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีจาก สาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ในปีการศึกษา 2553 และได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโทในสาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2554 หมายเลขโทรศัพท์ที่สามารถติดต่อได้ +6686-555-0509

นำเสนอผลงานวิชาการ ณ งานการประชุมวิชาการระดับชาติ ประจำปี 2558 (APHETI Conference 2015) จัดโดยสมาคมสถาบันอุดมศึกษาเอกชนแห่งประเทศไทย เมื่อวันที่ 24 – 25 กรกฎาคม 2558 ณ มหาวิทยาลัยหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา ประเทศไทย

