

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การวิเคราะห์สารประกอบฟีนอลในน้ำผลไม้โดยใช้เทคนิคโวลแทมเมตรี

DETERMINATION OF PHENOL COMPOUNDS

IN FRUIT JUICE BY VOLTAMMETRY



T108547

นางสาว กนิษฐา ลิ้มเรืองรอง

นาย เมธาเกียรติ พรรตมนตรีภูมิ

เลขหมู่.....

เลขทะเบียน 108547

วัน,เดือน,ปี - 5 ก.ค. 2553



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม - เครื่องมือวิเคราะห์

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2551

**DETERMINATION OF PHENOL COMPOUNDS
IN FRUIT JUICE BY VOLTAMMETRY**

**KANITTHA LILMRUANGRONG
MATAKIAT PRONRATTANATRIPOOM**

**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE
IN INDUSTRIAL CHEMISTRY – ANALITICAL INSTRUMENTATION
FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2008**

หัวข้อโครงการพิเศษ การวิเคราะห์สารประกอบฟีนอลในน้ำผลไม้โดยใช้เทคนิค
โวลแทมเมทรี
Determination of Phenol Compounds in Fruit Juice by voltammetry

ชื่อนักศึกษา นางสาวกนิษฐา ลิ้มเรืองรอง
นายเมธาเกียรติ พรรตดนตรีภูมิ




ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต

สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์

ปีการศึกษา 2551

อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.อรุณี คงศักดิ์ไพศาล

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้นับ
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
อุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์ ประจำปีการศึกษา 2551

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ดร.วิบูลย์ ประดิษฐ์เวียงคำ	
ดร.ณัฐวุฒิ เขิงขัน	
รศ.อรุณี คงศักดิ์ไพศาล	



(ผศ.ดร.ชลอ จารุสุทธิรักษ์)
ปฏิบัติหน้าที่ประธานสาขาวิชา

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

โครงการพิเศษเรื่อง	การวิเคราะห์สารประกอบฟีนอลในน้ำผลไม้โดยใช้เทคนิค โวลแทมเมทรี
นักศึกษา	นางสาวกนิษฐา ลิมเรื่องรอง นายเมธาเกียรติ พรรัตนตรีภูมิ นายเมธาเกียรติ พรรัตนตรีภูมิ
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์
ปีการศึกษา	2551
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.อรุณี คงศักดิ์ไพศาล

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบฟีนอลในน้ำผลไม้ ได้แก่ กรดพารา-คูมาริก และกรดซินาพิค โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสลิคาร์บอนเป็นขั้วทำงาน ขั้วAg/AgCl เป็นขั้วอ้างอิง ในสารละลายแอสซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ให้ค่าสัญญาณกระแสไฟฟ้าสูงสุด ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.84 V สำหรับกรดพารา-คูมาริกและที่ 0.51 V สำหรับกรดซินาพิค ศึกษา scan rate ระหว่าง 10-250 mV/s และความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานระหว่าง 20-100 ppm มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (r^2) เท่ากับ 0.9972 และ 0.9988 ตามลำดับ ที่ scan rate เท่ากับ 50 mv/s การศึกษาปริมาณกรดพารา-คูมาริกและกรดซินาพิคในระบบชนิดไหล โดยใช้เซลล์ไฟฟ้าแบบ thin-layer กับขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากหมึกคาร์บอน โดยเทคนิคแอมเพอโรเมทรี พบว่าไฮโดรไดนามิกโวลแทมโมแกรมของกรดพารา-คูมาริก ให้ค่ากระแสสูงสุดที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V และกรดซินาพิคให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 0.53 V อัตราการไหลที่เหมาะสมของสารละลายเคลื่อนที่ของแอสซิเตตบัฟเฟอร์ที่ pH 4.00 คือ 1.5 mL/min ชีดจำกัดการตรวจพบของกรดพารา-คูมาริก และกรดซินาพิคจากกราฟมาตรฐานที่สัญญาณ $y_{intercept} + 3S_{y/x}$ มีค่าเท่ากับ 1.58 และ 5.17 ppm ตามลำดับ และความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานระหว่าง 20-100 ppm มีค่าประสิทธิภาพตัดสินใจ (r^2) เท่ากับ 0.9998 และ 0.9987 ตามลำดับ มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) เท่ากับ 3.20 สำหรับกรดพารา-คูมาริกและ 2.52 สำหรับกรดซินาพิค ความเสถียรของขั้วไฟฟ้าที่ทำมาจากหมึกคาร์บอน เมื่อทำการวัด 30 ชั่วโมง ลดลง 26.55% และ 23.22%ตามลำดับ

จากการศึกษาสามารถนำเทคนิคนี้ไปประยุกต์ใช้กับวิเคราะห์กรดพารา-คูมาริกและกรดซินาพิค ในตัวอย่างน้ำส้มคั้นและน้ำส้มกล่อง พบว่า มีปริมาณกรดพารา-คูมาริก เท่ากับ 405.46 และ

1055.74 mg/L ตามลำดับ และกรดซึนนาฟิค เท่ากับ 349.57 และ 372.60 mg/L ตามลำดับ และพบว่า ร้อยละคืนกลับ โดยวิธีการเติมสารมาตรฐานของกรดพารา-คูมาริกมีค่าอยู่ระหว่าง 99.92-102.33% (น้ำส้มคั้น) และ 98.22-101.80%(น้ำส้มกล่อง) สำหรับกรดซึนนาฟิคมีค่าอยู่ระหว่าง 97.77-102.60% (น้ำส้มคั้น) และ 98.81-100.83%(น้ำส้มกล่อง)

Special Project on: Determination of Phenol compounds in Fruit Juice by voltammetry

Students: Miss Kanittha Limruangrong
Mr. Matakiat Pornrattanatripoom

Programme: Bachelor of Science Programme

Field: Industrial Chemistry Analytical Instrumentation

Academic Year: 2008

Advisor: Associate Professor Arunee Kongsakphaisal

Abstract

This research studied the determination of phenol compounds in fruit juice, para-cumaric acid and sinapic acid using cyclic voltammetry technique using electric glassy carbon as working pole, Ag/AgCl pole as reference electric in acetate buffer solution of 0.20 M pH 4.00 the maximum current at potential of 0.84 V for para-cumaric acid and at 0.51 V for sinapic acid; studying scan rate between 10 – 250 mV/s and linearity of standard graph between 20 – 100 ppm with coefficient of determination (r^2) of 0.9972 and 0.9988, respectively, with scan rate of 50 mv/s.; the concentration of para-cumaric acid and sinapic acid using thin-layer electrochemical flow through cell with carbon ink electric in Flow Injection Analysis (FIA) and amperometric detection were studied. The hydrodynamic voltammogram of para-cumaric acid peak potential at 0.85 V and sinapic acid at 0.53 V. the optimum flow rate of buffer solution at pH 4.0 was 1.5 ml/min, the limit of detection of para-cumaric acid and sinapic acid from standard graph at the signal of $y_{\text{intercept}} + 3S_{y/x}$ equal to 1.58 and 5.17 ppm, respectively, and linearity of standard graph between 20 – 100 ppm with coefficient of determination (r^2) of 0.9998 and 0.9987, respectively with relative standard deviation (%RSD) of 3.20 for para-cumaric acid and 2.52 for sinapic acid. The stability of electric pole made from carbon ink when re-measuring 30 was reduction of 26.55 % and 23.22 %, respectively.

This technique can be applied to determination of para-cumaric acid and sinapic acid. in squeezed orange juice and packaged orange juice, it was found that the concentration of para-cumaric acid was 405.46 and 1055.74 mg/L, respectively, and sinapic acid was 349.57 and 372.60 mg/L, respectively. It That %recovery of standard standard addition method of

para-cumaric acid was between 99.92 – 102.33 % (squeezed orange juice) and 98.22 – 101.80 % (packaged orange juice), for sinapic acid was between 97.77-102.60% (squeezed orange juice) and 98.81-100.83% (packaged orange juice).

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สามารถสำเร็จลุล่วงได้อย่างดี เนื่องจากด้วยคำแนะนำ คำปรึกษาและแนวทางการแก้ไขปัญหาที่ดีจาก รศ.อรุณี คงศักดิ์ไพศาล ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาและควบคุมโครงการพิเศษ กลุ่มผู้วิจัยฯ ซึ่งในความกรุณาและความอนุเคราะห์ จึงขอกราบขอบพระคุณทั้งสองท่านเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ ดร.วิบูลย์ ประดิษฐ์เวียงคำ และ ดร.ณัฐวุฒิ เชิงชั้น กรรมการการสอบโครงการ ที่กรุณาสละเวลาอันมีค่าในการเป็นกรรมการพิจารณาโครงการ พร้อมกับให้ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะ ตลอดจนในการช่วยตรวจรายละเอียดต่างๆ ในโครงการฉบับนี้ให้เป็นไปอย่างถูกต้องและสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.วรรณา ตั้งเจริญชัย ที่ให้ความอนุเคราะห์สารมาตรฐานจนในที่สุดทำให้โครงการพิเศษนี้สำเร็จได้

ขอขอบคุณพี่ไพโรจน์ จันทร์หอม และคุณพีฉัตรชัย งามจำ ที่ให้ความช่วยเหลือให้คำแนะนำตลอดจนข้อชี้แนะจนในที่สุดทำให้โครงการพิเศษนี้สำเร็จได้

ขอขอบพระคุณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการเคมี ศึกษาศาสตร์ ที่ช่วยแนะนำเทคนิคการใช้เครื่องมือในการวิเคราะห์ และที่ให้ความอนุเคราะห์สารเคมี เครื่องมือและสถานที่สำหรับการทำการวิเคราะห์

คุณค่าและประโยชน์อันพึงมีจากโครงการพิเศษนี้ กลุ่มผู้วิจัยฯ ขอขอบแต่ผู้มีพระคุณทุกท่าน

นางสาวกนิษฐา ลิ้มเรืองรอง

นายเมธาเกียรติ พรรตดนตรีภูมิ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	VI
สารบัญ.....	VI
สารบัญตาราง.....	VIII
สารบัญรูป.....	XVI
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญของวิทยานิพนธ์.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการศึกษา.....	2
1.4 ขั้นตอนการวิจัยและการดำเนินงาน.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 หลักการ.....	5
2.2 เครื่องมือ.....	5
2.3 เทคนิคทางไฟฟ้า.....	11
2.3.1 Potential step voltammetry.....	11
2.3.2 Linear sweep voltammetry.....	14
2.3.3 ไชคลิกโวลแทมเมตรี.....	16
2.3.3.1 การแปรผลข้อมูล.....	18
2.3.3.2 ระบบที่เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้.....	19
2.3.3.3 ระบบที่เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ และกึ่งผันกลับได้.....	21
2.4 สารที่ใช้ในการทดลอง.....	22
2.4.1 กรดพารา-คูมาริก.....	22
2.4.2 กรดคาเฟอิก.....	22

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.3 กรดซึนาฟิค.....	23
2.5 น้ำส้ม.....	24
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย.....	27
3.1 สารเคมี.....	27
3.2 เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	27
3.3 การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์.....	28
3.4 การดำเนินการวิจัย.....	28
3.4.1 การศึกษาไซคลิกโวลแทมเมทรี.....	28
3.4.3.1 การศึกษากระแสพื้น.....	28
3.4.3.2 การศึกษา pH ที่เหมาะสม.....	29
3.4.3.3 การศึกษา scan rate ที่เหมาะสม.....	29
3.4.3.4 การศึกษาช่วงของความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรง.....	29
3.4.2 การตรวจวัดกรดพารา-คูมาริกในระบบฉีดไหลต่อเนื่องโดยเทคนิคแอมเพอร์โร เมทรี.....	30
3.4.2.1 การศึกษาไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรี.....	30
3.4.2.2 การศึกษาผลของอัตราเร็วในการไหลที่เหมาะสมของสารละลาย.....	31
3.4.2.4 การศึกษาความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน.....	32
3.4.2.5 การศึกษาขีดจำกัดของการวิเคราะห์.....	32
3.4.2.6 การศึกษาความเที่ยง.....	33
3.4.2.7 การศึกษาความเสถียรภาพของขั้วไฟฟ้าทำงาน.....	33
3.4.2.8 การศึกษาความแม่นยำ.....	33
3.5.1 การวิเคราะห์หากรดพารา-คูมาริกในน้ำส้มสดและน้ำส้มกลอง 100%.....	34

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล.....	35
4.1 ไซคลิกโวลแทมเมตรี.....	35
4.1.1 การศึกษากระแสพื้น.....	35
4.1.2 การศึกษา pH ที่เหมาะสมในการวิเคราะห์.....	36
4.1.2.1 กรดพารา-คูมาริก.....	36
4.1.2.2 กรดคาเฟอิก.....	37
4.1.2.3 กรดซินาพิค.....	39
4.1.3 การศึกษา scan rate ที่เหมาะสม.....	41
4.1.3.1 กรดพารา-คูมาริก.....	41
4.1.3.2 กรดคาเฟอิก.....	42
4.1.3.3 กรดซินาพิค.....	44
4.1.4 การศึกษาช่วงของความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรง.....	45
4.1.4.1 กรดพารา-คูมาริก.....	45
4.1.4.2 กรดคาเฟอิก.....	47
4.1.4.3 กรดซินาพิค.....	48
4.2 การตรวจวัดกรดพารา-คูมาริก กรดซินาพิคในระบบฉีดไหลต่อเนื่องโดยเทคนิคแอม เพอร์โรเมตรี.....	50
4.2.1 การศึกษาไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี.....	50
4.2.1.1 กรดพารา-คูมาริก.....	50
4.2.1.3 กรดซินาพิค.....	52
4.2.2 การศึกษาผลของอัตราเร็วในการไหลที่เหมาะสมของสารละลายเคลื่อนที่.....	53
4.2.2.1 กรดพารา-คูมาริก.....	53
4.2.2.2 กรดซินาพิค.....	55
4.2.3 การศึกษาความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานในระบบฉีดไหลต่อเนื่อง.....	56
4.2.3.1 กรดพารา-คูมาริก.....	56
4.2.3.2 กรดซินาพิค.....	57

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2.4 การศึกษาขีดจำกัดในการวิเคราะห์.....	58
4.2.5 ความเที่ยง.....	59
4.2.6 การศึกษาความเสถียรภาพของขั้วไฟฟ้าทำงาน.....	59
4.2.7 การประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์น้ำส้มด้วย่าง.....	61
4.2.7.1 กรดพารา-คูมาริก.....	61
4.2.7.2 กรดซินาพิค.....	64
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ.....	67
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	67
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	68
เอกสารอ้างอิง.....	69
ภาคผนวก ก การเตรียมสารละลายเตรียมสารมาตรฐาน.....	71
ภาคผนวก ข การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์.....	73
ภาคผนวก ค การคำนวณการคำนวณพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้า ทำงาน และคำนวณ ปริมาตรภายในเซลล์.....	75
ภาคผนวก ง การศึกษา pH ที่เหมาะสม.....	78
ภาคผนวก จ การศึกษา scan rate ที่เหมาะสม.....	86
ภาคผนวก ฉ การศึกษาช่วงของความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรง.....	93
ภาคผนวก ช การศึกษาไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี.....	98
ภาคผนวก ซ การศึกษาผลของอัตราเร็วในการไหลที่เหมาะสมของสารละลาย.....	103
ภาคผนวก ฌ การศึกษาความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน.....	105
ภาคผนวก ฎ การศึกษาขีดจำกัดในการวิเคราะห์.....	108
ภาคผนวก ฏ การประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ยาตัวอย่าง.....	112

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 สภาวะที่ใช้ในการทดลองศึกษากระแสพื้น.....	29
3.2 แสดงสภาวะที่ใช้ในการทดลองศึกษา pH เหมาะสม.....	29
3.3 แสดงสภาวะที่ใช้ในการทดลองศึกษา Scan rate ที่เหมาะสม.....	30
3.4 แสดงสภาวะที่ใช้ในการทดลองศึกษาช่วงของความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรง.....	30
3.5 สภาวะที่ใช้ในการทดลองศึกษาไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรี.....	31
3.6 สภาวะที่ใช้ในการทดลองศึกษาผลของอัตราเร็วในการไหลที่เหมาะสมของสารละลาย.....	31
3.7 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน.....	32
4.1 ข้อมูลที่ได้จากการการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายกรดพารา-คูมาริก 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 และ scan rate 50 mV/s ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิกคาร์บอน.....	37
4.2 ข้อมูลที่ได้จากการการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายกรดคาเฟอิก 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M scan rate 50 mV/s pH 3.80 ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิกคาร์บอน.....	39
4.3 ข้อมูลที่ได้จากการการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายกรดซึนาพิค 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 และ scan rate 50 mV/s ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิกคาร์บอน....	40
4.4 แสดงผลของค่าขีดจำกัดการตรวจวัด (LOD).....	58
4.5 ค่า % recovery ของการวิเคราะห์ กรดพารา-คูมาริกในน้ำส้มสดโดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ โดยมีค่า n=3.....	62
4.6 ค่า % recovery ของการวิเคราะห์ กรดพารา-คูมาริกในน้ำส้มกล่อง โดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ โดยมีค่า n=3.....	63
4.7 ค่า % recovery ของการวิเคราะห์ กรดซึนาพิคในน้ำส้มคั้นโดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ โดยมีค่า n=3.....	65
4.8 ค่า % recovery ของการวิเคราะห์ กรดซึนาพิคในน้ำส้มกล่อง โดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ โดยมีค่า n=3.....	66

สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ง.1 ข้อมูลที่ได้จากการศึกษา pH ที่เหมาะสมของสารละลายกรดพารา-คูมาริก 100 ppm ในแอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M scan rate 50 mV/s และ pH 3.00-7.50 ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอน	79
ง.2 ข้อมูลที่ได้จากการศึกษา pH ที่เหมาะสมของสารละลายกรดคาเฟอิก 100 ppm ในแอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M scan rate 50 mV/s และ pH 3.00-7.50 ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอน	81
ง.3 ข้อมูลที่ได้จากการศึกษา pH ที่เหมาะสมของสารละลายกรดซิनाพิค 100 ppm ในแอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M scan rate 50 mV/s และ pH 3.00-7.50 ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอน	84
จ.1 ข้อมูลที่ได้จากการศึกษา scan rate ของสารละลายกรดพารา-คูมาริก 100 ppm ในแอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 และ scan rate ต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอน.....	88
จ.2 ข้อมูลที่ได้จากการศึกษา scan rate ของสารละลายกรดคาเฟอิก 100 ppm ในแอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 3.8 และ scan rate ต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอน	90
จ.3 ข้อมูลที่ได้จากการศึกษา scan rate ของสารละลายกรดซิनाพิค 100 ppm ในแอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 และ scan rate ต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอน	92
ฉ.1 ข้อมูลกระแสไฟฟ้าที่ได้จากไซคลิกโวลเทมโมแกรมของกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้นต่าง ๆ ในแอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 และ scan rate 50 mV/s ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอน.....	95
ฉ.2 ข้อมูลกระแสไฟฟ้าที่ได้จากไซคลิกโวลเทมโมแกรมของกรดคาเฟอิกความเข้มข้น ต่าง ๆ ในแอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 3.80 และ scan rate 50 mV/s ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอน	96
ฉ.3 ข้อมูลกระแสไฟฟ้าที่ได้จากไซคลิกโวลเทมโมแกรมของกรดซิनाพิคความเข้มข้น ต่าง ๆ ในแอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 และ scan rate 50 mV/s ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอน	97
ช.1 ข้อมูลสัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอนของกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.79-0.89 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μ L และอัตราเร็วในการไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 2.0 mL/min	100

สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
<p>ช.2 ข้อมูลสัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยหัวไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอนของกรดซึนฮาฟิคความเข้มข้น 100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.49-0.61 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μL และอัตราเร็วในการไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 2.0 mL/min</p>	102
<p>ช.2 ข้อมูลสัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยหัวไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนทีของสารละลายกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μL และอัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min</p>	104
<p>ช.3 ข้อมูลสัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยหัวไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนทีของกรดซึนฮาฟิคความเข้มข้น 100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.53 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μL และ อัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 1.50 mL/min</p>	104
<p>ฉ.1 ข้อมูลสัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยหัวไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนทีของกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 20-150 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V ปริมาตรสารละลายที่ฉีด 50 μL และอัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min.....</p>	106
<p>ฉ.2 ข้อมูลสัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยหัวไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนทีของกรดซึนฮาฟิคความเข้มข้น 20-100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.53 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μL และอัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min.....</p>	107
<p>ญ.1 ผลความผิดพลาดของเครื่องมือวิเคราะห์จากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับกระแสไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานกรดพารา-คูมาริก</p>	110

สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ญ.2 ผลความผิดพลาดของเครื่องมือวิเคราะห์จากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับกระแสไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานกรดซิงคาฟิค	111
ฎ.1 ข้อมูลสัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนซ์ของการหาความเข้มข้นในน้ำส้มคั้นแบบการเติมสารมาตรฐานของสารละลายกรดพารา-คูมาริก ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μ L และอัตราไหลอัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min	113
ฎ.2 ข้อมูลสัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนซ์ของการหาความเข้มข้นในน้ำส้มกล่อง 100 %แบบการเติมสารมาตรฐานของสารละลายกรดพารา-คูมาริก ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μ L และอัตราไหลอัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min	114

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 แสดงโวลแทมเมตริกเซลล์และวงจรไฟฟ้าของเครื่องโวลแทมเมตริ	6
2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโพลาริไซในอุดมคติ	7
2.3 ขั้วไฟฟ้าอนโพลาริไซในอุดมคติความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า	8
2.4 การให้ศักย์ไฟฟ้าใน Potential step voltammetry	11
2.5 ความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้ากับเวลาที่ได้จากการให้ศักย์ไฟฟ้าช่วง V_1 ถึง V_2 ของสารละลาย Fe^{3+}	12
2.6 ความเข้มข้นของ Fe^{3+} ในชั้นของการแพร่ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงาน ณ เวลาต่างๆ	13
2.7 รูปแบบการให้ศักย์ไฟฟ้าของ linear sweep voltammetry (A) แสดงศักย์ไฟฟ้าเวลาต่างๆ และ(B) แสดง Linear sweep voltammogram	14
2.8 Linear sweep voltammogram ที่ scan rete ต่างๆ ของสารละลาย Fe^{3+}	15
2.9 การบันทึก Linear sweep voltammogram โดยใช้ค่า voltage sweep rate ค่าเดียวกัน แต่มีค่าคงที่ของ reduction rate (k_{red}) ต่างกัน	16
2.10 การให้ศักย์ไฟฟ้าที่สัมพันธ์กับเวลาของไซคลิกโวลแทมเมตริ	17
2.11 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม	18
2.12 การแปรผลข้อมูลของไซคลิกโวลแทมโมแกรม	19
2.13 การเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นบนขั้วไฟฟ้าของ Specie.....	19
2.14 รูปลักษณะของไซคลิกโวลแทมโมแกรมสำหรับปฏิกิริยาเคมี Nemst	20
2.15 โครงสร้างทางเคมีของp-coumaric acid	22
2.16 โครงสร้างทางเคมีของกรดคาเฟอิก (caffeic acid).....	23
2.17 โครงสร้างทางเคมีของกรดซินาพิค (sinapic acid)	23
4.1 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายแอสิตเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ได้จากขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอน และใช้ scan rate 50 mV/s	35
4.2 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายแอสิตเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 3.80 ที่ได้จากขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอน และใช้ scan rate 50 mV/s	35

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.4 พล็อตค่า pH กับค่าปริมาณกระแสไฟฟ้า และศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากการสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.10 M pH 3.00-7.50 ที่ขั้วกลาสสิคาร์บอน และใช้ scan rate 50 mV/s	36
4.4 เปรียบเทียบไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm (—) กับสารละลายแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.0 (—) ที่ได้จากขั้วกลาสสิคาร์บอน โดยใช้ scan rate 50 mV/s	37
4.5 พล็อตค่า pH กับปริมาณกระแสไฟฟ้า และศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากการสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายกรดคาเฟอิกความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลายแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 3.00-7.50 ที่ขั้วกลาสสิคาร์บอน และใช้ scan rate 50 mV/s	38
4.6 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายกรดคาเฟอิกความเข้มข้น 100 ppm (—) กับสารละลายแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 3.8 (—) ที่วัดได้จากขั้วกลาสสิคาร์บอน และใช้ scan rate 50 mV/s	38
4.7 พล็อตค่า pH กับค่าปริมาณกระแสไฟฟ้า และศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากการสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายกรดซินาพิคความเข้มข้น 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.10 M pH 3.00-7.00 ที่ขั้วกลาสสิคาร์บอน และใช้ scan rate 50 mV/s	39
4.8 เปรียบเทียบไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายกรดซินาพิคความเข้มข้น 100 ppm (—) กับสารละลายแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.0 (—) ที่ได้จากขั้วกลาสสิคาร์บอน โดยใช้ scan rate 50 mV/s	40
4.9 พล็อตค่า scan rate (10-250 mV/s) กับค่าปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอนในสารละลายกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00	41
4.10 พล็อตค่า scan rate ^{1/2} กับค่าของปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอนในสารละลายกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00	42

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.11 ผลลดค่า scan rate (10-250 mV/s) กับค่าปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการสัญญาณ ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอนในสารละลายกรดคาเฟอิกความ เข้มข้น 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.10 M pH 3.80	43
4.12 ผลลดค่า scan rate ^{1/2} กับค่าปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการสัญญาณไซคลิกโวลแทมโม แกรมที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอนของสารละลายกรดคาเฟอิกความเข้มข้น 100 ppm ในอะซิเตตบัฟเฟอร์ 0.10 M pH 3.80	43
4.13 ผลลดค่า scan rate (10-250 mV/s) กับค่าปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการสัญญาณ ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอนในสารละลายกรดซิงนาพิคความ เข้มข้น 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00	44
4.14 ผลลดค่า scan rate ^{1/2} กับค่าของปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการสัญญาณไซคลิกโ ลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอนในสารละลายกรดซิงนาพิคความเข้มข้น 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00	45
4.15 ผลลดค่าความเข้มข้นของกรดพารา-คูมาริก (20-100 ppm) ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 กับค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วกลาสคาร์บอน และใช้ scan rate 50 mV/s	46
4.16 ผลลดค่าความเข้มข้นของกรดพารา-คูมาริก (20-100 ppm) ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 กับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แกขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอนจากสัญญาณไซคลิกโวลแทม โมแกรม และ scan rate 50 mV/s	46
4.17 ผลลดค่าความเข้มข้นของกรดคาเฟอิก (20-100 ppm) ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 3.80 กับค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาส คาร์บอนและใช้ scan rate 50 mV/s	47
4.18 ผลลดค่าความเข้มข้นของกรดคาเฟอิก (20-100 ppm) ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 3.80 กับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แกขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอนจากสัญญาณไซคลิกโวลแทมโม แกรม และ scan rate 50 mV/s	48

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.19 ผลลดค่าความเข้มข้นของกรดซึนนาฟิค (20-100 ppm) ในแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 กับค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากสัญญาณ ไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ขั้วกลาสลิคาร์บอน และใช้ scan rate 50 mV/s	49
4.20 ผลลดค่าความเข้มข้นของกรดซึนนาฟิค (20-100 ppm) ในแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 กับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แกขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอนจากสัญญาณ ไซคลิกโวลแทมโมแกรม และ scan rate 50 mV/s	49
4.21 ผลลดศักย์ไฟฟ้ากับค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากสัญญาณในเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนซ์ของสารละลายกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm และอัตราเร็วในการไหลของแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ 2.0 mL/min	51
4.22 ผลลดศักย์ไฟฟ้ากับค่า (S/B) ที่ได้จากการคำนวณสัญญาณในเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วสกรีน-พรีนซ์ของกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm และอัตราเร็วในการไหลของแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 2.0 mL/min	51
4.23 ผลลดศักย์ไฟฟ้ากับค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากสัญญาณในเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนซ์ของสารละลายกรดซึนนาฟิคความเข้มข้น 100 ppm และอัตราเร็วในการไหลของแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ 2.0 mL/min	52
4.24 ผลลดศักย์ไฟฟ้ากับค่า (S-B)/B ที่ได้จากการคำนวณสัญญาณในเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วสกรีน-พรีนซ์ของกรดซึนนาฟิคความเข้มข้น 100 ppm และอัตราเร็วในการไหลของแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.1 M pH 4.00 ที่ 2.0 mL/min	53
4.25 การพลอตอัตราเร็วในการไหลของแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 (0.50-2.50 mL/min) กับสัญญาณที่วัดได้จากเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนซ์ของสารละลายกรดพารา-คูมาริกเข้มข้น 100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V และปริมาตรสารละลายที่ฉีด 50 μ L	54
4.26 สัญญาณที่วัดได้จากเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนซ์ของสารละลายกรดพารา-คูมาริกเข้มข้น 100 ppm ในแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V ปริมาตรสารละลายที่ฉีด 50 μ L และใช้อัตราเร็วในการไหลของ	54

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.27 การพลอตอัตราเร็วในการไหลของแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 (0.50-2.50 mL/min) กับสัญญาณที่วัดได้จากเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงาน สกรีน-พรีนซ์ของสารละลายกรดซิงนาฟิคเข้มข้น 100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.53 V และปริมาตร สารละลายที่ฉีด 50 μ L	55
4.28 สัญญาณที่วัดได้จากเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงาน สกรีน-พรีนซ์ของสารละลายกรดซิงนาฟิคเข้มข้น 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.53 V ปริมาตรสารละลายที่ฉีด 50 μ L และใช้อัตราเร็วในการไหลของ สารละลายเคลื่อนที่ 0.50-2.50 mL/min.....	56
4.28 พลอตค่าความเข้มข้นของกรดพารา-คูมาริก (20-100 ppm) กับค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จาก สัญญาณในเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีของระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนซ์ ปริมาตรสารละลายที่ฉีด 50 μ L และใช้อัตราเร็วในการไหลของแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ 1.5 mL/min	57
4.29 พลอตค่าความเข้มข้นของกรดซิงนาฟิค (20-100 ppm) กับค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จาก สัญญาณในเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีของระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนซ์ ปริมาตรสารละลายที่ฉีด 50 μ L และใช้อัตราเร็วในการไหลของแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ 1.5 mL/min	58
4.30 สัญญาณที่วัดได้จากเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงาน สกรีน-พรีนซ์ของสารละลายกรดพารา-คูมาริกเข้มข้น 100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V ปริมาตร สารตัวอย่าง 50 μ L และใช้อัตราเร็วในการไหลของสารละลายแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ 1.5 mL/min จำนวน 30 ซ้ำ	60
4.31 สัญญาณที่วัดได้จากเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงาน สกรีน-พรีนซ์ของสารละลายกรดซิงนาฟิคเข้มข้น 100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.53 V ปริมาตรสาร ตัวอย่าง 50 μ L และใช้อัตราเร็วในการไหลของสารละลายแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ 1.5 mL/min จำนวน 30 ซ้ำ	60
4.32 กราฟมาตรฐานแบบการเติมสารมาตรฐานของการวิเคราะห์กรดพารา-คูมาริกในน้ำส้มคั้น โดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนซ์.....	62

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.33 กราฟมาตรฐานแบบการเติมสารมาตรฐานของการวิเคราะห์กรดพารา-คูมาริกในน้ำส้ม กล่อง โดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนซ์	63
4.34 กราฟมาตรฐานแบบการเติมสารมาตรฐานของการวิเคราะห์กรดซึนาคิกในน้ำส้มคั้น โดย เทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนซ์	64
4.35 กราฟมาตรฐานแบบการเติมสารมาตรฐานของการวิเคราะห์กรดซึนาคิกในน้ำส้มกล่อง โดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนซ์	65

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการพิเศษ

คนไทยมีแนวโน้มที่จะเป็นโรคเรื้อรัง ที่ไม่ใช่โรคติดต่อเข้้มมากขึ้น สาเหตุหลักที่ทำให้เสียชีวิต ได้แก่ โรคหัวใจ โรคมะเร็ง ความดันโลหิตสูง และโรคหลอดเลือดในสมอง(กระทรวงสาธารณสุข 2540) อาจเนื่อง มาจากพฤติกรรมกรรมการบริโภคที่เปลี่ยนไป คือ บริโภคผักและผลไม้ลดลง โดยมีแนวโน้มที่จะบริโภคอาหารที่มีไขมันและโปรตีนสูงมากขึ้น การมีโภชนาการที่ไม่เหมาะสม สิ่งแวดล้อมที่เต็มไปด้วยสารพิษ อากาศที่ไร้หายใจ ตำแหน่งที่อยู่อาศัยและการประกอบอาชีพ รวมทั้งการขาดการออกกำลังกาย[1]

ผลไม้เป็นแหล่งที่มีวิตามินซีและสารประกอบฟีนอลิก ซึ่งเป็นสารที่มีคุณสมบัติต้านอนุมูลอิสระหรือต้านออกซิเดชันชนิดหนึ่งที่สามารถช่วยป้องกันการสะสมสารอนุมูลอิสระ ถ้าหากร่างกายมีการสะสมสารอนุมูลอิสระ ถ้าหากร่างกายมีการสะสมสารอนุมูลอิสระมากเกินไปจะก่อให้เกิดปัญหาทางสุขภาพเช่น ภาวะความจำเสื่อมหรืออัลไซเมอร์ ระบบภูมิคุ้มกันลดลง และเกิดภาวะแก่ก่อนวัยหรืออาจก่อให้เกิดมะเร็ง เนื่องจากสารอนุมูลอิสระเมื่อไปจับกับเซลล์ชนิดอื่นในร่างกาย จะเข้าทำลายเซลล์นั้นจนเกิดการแบ่งตัวมากผิดปกติ เช่น หากไปจับกับเซลล์โปรตีนหรือคอลลาเจนที่ผิวหนังก็จะเกิดการแบ่งเซลล์มากผิดปกติซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้ผิวหนังเหี่ยวย่น[2,3,4]

เทคนิคในการวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบฟีนอลิกมีหลายเทคนิคด้วยกัน เทคนิคหนึ่ง ที่ได้รับความนิยมใช้ คือ เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical techniques) ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีความจำเพาะสูงมาก อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์มีความซับซ้อนน้อยประกอบด้วยส่วนที่สำคัญที่สุด คือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode)

ขั้วไฟฟ้าทำงานที่ใช้ในการวิเคราะห์โดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้ามีหลายชนิดด้วยกัน ซึ่งขั้วไฟฟ้าทำงานแต่ละชนิด มีคุณสมบัติ และประสิทธิภาพแตกต่างกัน เช่น ช่วงศักย์ไฟฟ้าของการทำงาน อายุการใช้งานที่เป็นต้น และเมื่อพิจารณาคุณสมบัติต่างๆ ของขั้วไฟฟ้าทำงานแต่ละชนิดแล้วพบว่าขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอนอิเล็กโทรด (glassy carbon electrode) เป็นคาร์บอนอิเล็กโทรด ชนิดหนึ่งที่มีสมบัติทางกายภาพและทางไฟฟ้าเพิ่มขึ้น คือ มีความหนาแน่น

สูง มีรูปทรงเล็กเพื่อป้องกันกระแสฝังติดของสารที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด มีช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใช้งานได้กว้าง ทนต่อสารเคมีโดยเฉพาะตัวทำละลาย และให้สัญญาณของการวิเคราะห์ได้ด้วยเคมีไฟฟ้าที่ชัดเจนส่งผลทำการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบฟีนอลิกมีความถูกต้อง และมีประสิทธิภาพจากข้อดีที่ได้กล่าวมาผู้วิจัยจึงได้นำกลาสคาร์บอน (Glassy carbon electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณ กรดพารา-คูมาริก กรดคาเฟอิก และกรดซึนาพิค ในครั้งนี้

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการพิเศษ

1. เพื่อเรียนรู้การใช้งานของเทคนิคโวลแทมเมตรีโดยใช้เครื่องโพเทนชิโอสเตท
2. เพื่อวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าทั้งในระบบอยู่นิ่ง และระบบฉีดไหลต่อเนื่อง
3. สร้างขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พริ้นท์สำหรับการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าในระบบฉีดไฟฟ้าในระบบฉีดไหลต่อเนื่อง
4. ศึกษาการนำขั้วไฟฟ้าที่สร้างขึ้นมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์กรดพารา-คูมาริก กรดคาเฟอิก และกรดซึนาพิค
5. พัฒนาเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าให้ใช้ร่วมกับระบบฉีดไหล เพื่อใช้สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณกรดพารา-คูมาริก กรดคาเฟอิก และกรดซึนาพิค

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

การศึกษาทางเคมีไฟฟ้าและการตรวจวัด กรดพารา-คูมาริก กรดคาเฟอิก และกรดซึนาพิค โดยมีขอบเขตดังต่อไปนี้

1. ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่ใช้เทคนิคทางไซคลิกโวลแทมเมตรี และเทคนิคไฮโดรนามิกโวลแทมเมตรีเพื่อใช้ในการตรวจวัดสาร กรดพารา-คูมาริก กรดคาเฟอิก และกรดซึนาพิค
2. สร้างขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พริ้นท์ สำหรับการวิเคราะห์โดยเทคนิคเคมีไฟฟ้าในระบบฉีดไหลต่อเนื่อง
3. ทำการวิเคราะห์สาร กรดพารา-คูมาริก และกรดซึนาพิค ในตัวอย่างน้ำผลไม้ โดยใช้เทคนิคทางแอมเพอโรเมตรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่อง

1.4 ขั้นตอนการวิจัยและการดำเนินงาน

1. สืบค้นข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
2. ออกแบบการทดลอง
3. จัดหาอุปกรณ์และสารเคมี
4. ดำเนินการทดลองโดยมีขั้นตอนการทดลอง

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถสร้างขั้วไฟฟ้าใช้งานที่มีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ปริมาณสาร
2. สามารถนำขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ทำมาได้ มาประยุกต์ใช้งานวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า
3. สามารถวิเคราะห์หาปริมาณของกรดพารา-คูมาริก กรดคาเฟอิก และกรดซิทริก ที่มีราคาถูก ใช้งานง่าย สะดวก และใช้ระยะเวลาในการวิเคราะห์ที่น้อย
4. ทำให้รู้ว่าวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าทั้งในระบบอยู่หนึ่ง และระบบฉีดไหลแบบต่อเนื่องมีความแตกต่างกันอย่างไรในการวิเคราะห์
5. เพื่อเป็นข้อมูลอ้างอิงของการนำขั้วไฟฟ้ามาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์สารในกลุ่มต่างๆ ต่อไป

บทที่ 2

ทฤษฎีและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 หลักการ

โวลแทมเมทรีเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าเทคนิคหนึ่ง โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแส ณ จุดต่างๆ เทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับวงจร ภายใต้สภาวะการทดลองที่ เกิดปรากฏการณ์โพลาไรเซชัน (polarization) ชั้นที่ขั้วขั้วบอกหรือขั้วใช้งาน (polarization) ชั้นที่ขั้ว ขั้วบอกหรือขั้วใช้งาน (indicating or working electrode) เพื่อให้เกิดโพลาไรเซชันที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ได้ดี ขั้วไฟฟ้าใช้งานต้องมีขนาดเล็กมีพื้นที่ผิวน้อยมากเพียงไม่กี่ตารางมิลลิเมตร (พื้นที่ผิวอยู่ ระหว่าง 10^{-6} - 10^{-3} m²) ดังนั้นขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ใช้ในเทคนิคโวลแทมเมทรีจึงเรียกเป็นขั้วไฟฟ้า จุลภาคหรือไมโครอิเล็กโทรด (microelectrode) [5,6]

วิธีโวลแทมเมทรีและวิธีทางเคมีไฟฟ้า (κυลอมป์เมทรีและโพเทนทิโอมेटรี) เป็นเทคนิคที่วัด ค่ากระแสไฟฟ้าจากเซลล์ไฟฟ้าเคมีภายใต้สภาวะการเกิดโพลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้นอย่าง สมบูรณ์ที่ขั้วไฟฟ้าจุลภาคโดยการให้พลังงานไฟฟ้าในรูปศักย์แก่วงจร การจัดเซลล์ของวงจรเป็น แบบอิเล็กโทรไลติกเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างในทางกลับกันสำหรับวิธีโพเทนชิอ อเมทรี สารตัวอย่างจะเกิดปฏิกิริยาเคมีได้เองในสารละลายอย่างต่อเนื่อง การจัดเซลล์จึงเป็นแบบ กัลวานิกและจะวัดศักย์ไฟฟ้าในสภาวะการทดลองที่กระแสมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ และไม่มีโพลาไรเซชัน เกิดขึ้น

โวลแทมเมทรี (voltammetry) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าเทคนิคหนึ่ง ที่ เกี่ยวข้องกับการศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นกับศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนเข้าไป ให้กับเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบอิเล็กโทรไลติก

ในทางปฏิบัติ ทำได้โดยป้อนพลังงานไฟฟ้าในรูปของศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมจากแหล่ง กำเนิดไฟฟ้าภายนอกให้กับขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode, WE) เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode, RE) ที่จุ่มในสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ซึ่งมีสปีชีส์ที่ถูกออกซิไดส์ หรือ ถูกรีดิวซ์ได้อยู่ และมีเครื่องโพเทนทิออสแตท (potentiostat) หรือเครื่องวัดศักย์ไฟฟ้า (voltmeter) ควบคุมและวัดศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง และมีเครื่องวัดกระแส (currentmeter) วัด กระแสที่เกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือปฏิกิริยารีดักชันของสปีชีส์ที่ต้องการวิเคราะห์ ระหว่างขั้วไฟฟ้าร่วมหรือขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode or auxiliary electrode, CE or AE) ซึ่ง เป็นตัวช่วยนำไฟฟ้า แล้วทำการบันทึกกระแส ณ จุดศักย์ไฟฟ้าต่างๆ ที่ให้กับเซลล์ โดยให้กระแส

ที่วัดได้เป็นแกน X และศักย์ไฟฟ้าเป็นแกน Y เรียกว่าการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า (current – voltage curve, I-E curve) นี้ว่าโพลาริแกรม (polarogram) สำหรับเทคนิคโพลาริกราฟี และเรียกว่า โวลแทมโมแกรม (Voltammogram) สำหรับเทคนิคโวลแทมเมทรี

เทคนิคโวลแทมเมทรี เป็นเทคนิคที่พัฒนามาจากเทคนิคโพลาริกราฟีแบบคลาสสิก ซึ่งทาง IUPAC ได้ให้ความหมายว่า เป็นเทคนิคที่รวมวิธีวิเคราะห์ทั้งหมดที่มีการตรวจวัดและบันทึกกระแสเป็นฟังก์ชันกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับเซลล์

เพื่อให้เทคนิคโวลแทมเมทรีนี้มีความไวและสมรรถนะในการตรวจวัดสูง และประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวาง จึงมีการพัฒนาปรับปรุงวิธีการวัดกระแส และรูปแบบของสัญญาณ ศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้กับขั้วไฟฟ้าเป็นฟังก์ชันกับเวลา (voltage program) เพื่อใช้กระตุ้นในการตรวจวัดทำให้เกิดการตอบสนองของกระแสที่ต่างกัน จึงทำให้เกิดเทคนิควิเคราะห์ในกลุ่มโวลแทมเมทรีแบบต่างๆ ขึ้นมากมาย ซึ่งพอจะแบ่งได้ดังนี้

1. วิธีพัลส์ (pulse methods)

สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (square wave voltametry)

นอร์มัลพัลส์โวลแทมเมทรี (normal pulse voltametry)

ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี (differential pulse voltametry)

2. วิธีกระแสสลับ (alternating current method)

3. วิธีสทริปปิง (stripping methods)

แอนโนดิก สทริปปิง โวลแทมเมทรี (anodic stripping voltametry)

แคโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมทรี (cathodic stripping voltametry)

แอดซอร์พทีฟ สทริปปิง โวลแทมเมทรี (adsorptive stripping voltametry)

สทริปปิง โครโนโพเทนทิโอเมทรี (stripping chronopotentiometry)

4. วิธีสวิป (sweep methods)

1. Linear sweep voltametry

2. Triangulsr sweep voltametry (or cyclic voltametry)

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในกลุ่มการวิเคราะห์นี้ได้รับการพัฒนาขึ้นเรื่อยๆ เพื่อให้มีความจำเพาะเจาะจงต่อสารที่ต้องการวิเคราะห์มากขึ้นและสามารถตรวจวัดสารในปริมาณต่างๆ ได้ ในปัจจุบันจึงได้มีการนำเทคนิคโวลแทมเมทรีไปใช้ควบคู่กับเทคนิควิเคราะห์อื่นๆ เช่น การ

วิเคราะห์ด้วยการฉีดไหล (flow injection analysis) และโครมาโทกราฟีแบบของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography (HPLC)) เป็นต้น

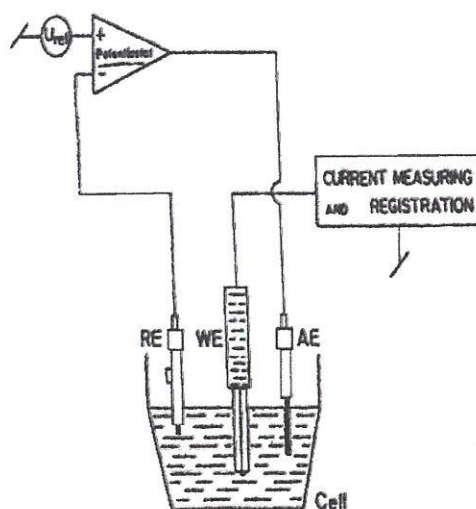
เทคนิคโวลแทมเมทรี ในสมัยก่อนมีบทบาทสำคัญมากในการใช้ศึกษากระบวนการเกิดและจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชันของสารในตัวอย่างต่างๆ รวมทั้งกระบวนการดูดซับของสาร ในปัจจุบันเน้นถึงการประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์สารต่างๆ ทั้งอินทรีย์สารและอนินทรีย์สาร ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงานได้ ซึ่งได้มีการนำไปใช้ในการตรวจวัดที่ทำเป็นงานประจำ และงานวิจัย เช่น การตรวจวิเคราะห์น้ำ การควบคุมคุณภาพในอุตสาหกรรมผลิตอาหาร ยา เครื่องสำอางค์ กระดาษ พลาสติกและโพลีเมอร์ และใช้ในการศึกษาทางการแพทย์

2.2 เครื่องมือ

เครื่องมือที่ใช้สำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมทรี เรียกว่า เครื่องโพลารोगราฟ (polarograph) ซึ่งประกอบด้วยส่วนประกอบสำคัญ 2 ส่วน คือ ส่วนของเซลล์ของเคมีไฟฟ้า และส่วนของอุปกรณ์ควบคุมสัญญาณ นอกจากนี้ยังมีส่วนของอุปกรณ์บันทึกข้อมูล สร้างกราฟและโปรแกรมประเมินผลการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ

2.2.1 เซลล์เคมีไฟฟ้า

เซลล์เคมีไฟฟ้า ทั้งที่เป็นเซลล์โวลแทมเมทรีจะประกอบด้วย โวลแทมเมทริกเซลล์ (voltametric cell) เป็นภาวะที่ใช้ใส่สารละลายตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ผสมกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกลือหนูน หรือ อิเล็กโทรไลต์ช่วย และมีฝาครอบที่ช่องใส่ขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วอ้างอิง และขั้วช่วย



รูปที่ 2.1 แสดงโวลแทมเมทริกเซลล์และวงจรไฟฟ้าของเครื่องโวลแทมเมทรี

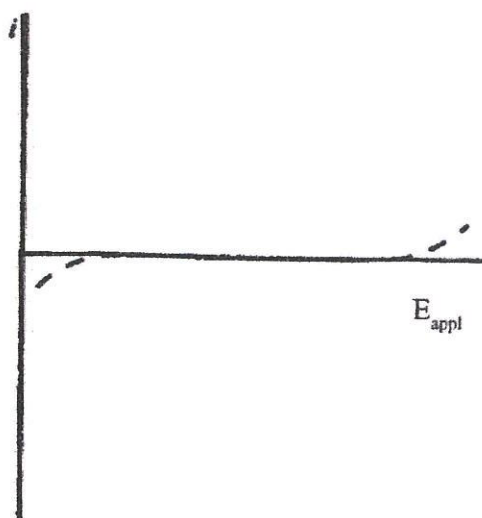
2.2.2 ขั้วไฟฟ้า

ขั้วไฟฟ้าที่ใช้สำหรับเทคนิคโวลแทมเมตรีประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้า 3 ชนิดด้วยกันคือ

1. **ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง** (reference electrode, RE) อาจใช้เป็นขั้วคาโลเมลอิมิตัว (SCE) หรือขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) ก็ได้
2. **ขั้วไฟฟ้าช่วย** (counter electrode, CE หรือ auxillary electrode, AE) ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี แต่ไม่มีส่วนเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา จะช่วยนำกระแสจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิงผ่านสารละลายไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งาน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาของสารละลายตัวอย่างระหว่างการวิเคราะห์ และยังช่วยลดศักย์โอห์มมิก (IR_{drop}) ที่เกิดเนื่องจากในสารละลายมีความต้านทาน กระแสไหลผ่านยาก หรือเกิด IR_{drop} นั้นเอง

* นิยมใช้ลวดแพลทินัม (Pt) หรือแท่งกราไฟต์ เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย

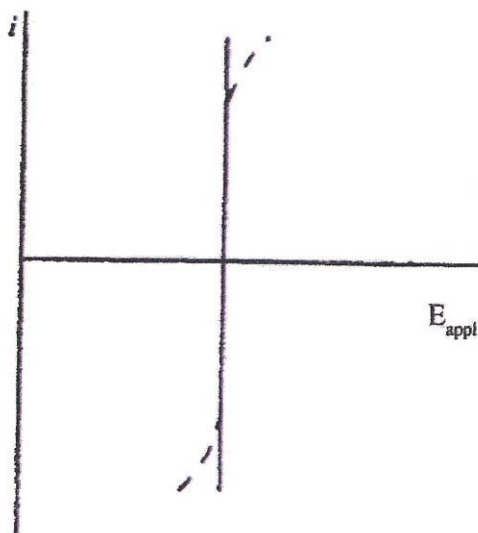
3. **ขั้วไฟฟ้าทำงาน** (working electrode, WE) เป็นขั้วจุลภาคที่ศักย์ไฟฟ้าของขั้วเปลี่ยนแปลงได้ง่าย และขึ้นกับกระแสที่ไหลผ่านซึ่งเรียกว่า ขั้วไฟฟ้าโพลาไรซ์ หรือเป็นขั้วไฟฟ้าโพลาไรซ์ในอุดมคติ (ideally polarized electrode) คือ จะไม่มีกระบวนการฟาราเดอิกเกิดขึ้น เมื่อศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้ยังไม่เหมาะสม กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโพลาไรซ์ในอุดมคติ เป็นดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโพลาไรซ์ในอุดมคติ

ขั้วไฟฟ้าทำงานควรมีพื้นที่ผิวสัมผัสกับสารละลายให้น้อยที่สุด จึงทำให้ขั้วไฟฟ้าทำงานมีขนาดเล็ก ที่เรียกว่า ขั้วไฟฟ้าจุลภาค (micro electrode)

แต่ในทางตรงกันข้าม ขั้วไฟฟ้าที่การไหลของกระแสไม่มีผลต่อศักย์ไฟฟ้า เรียกว่า ขั้วไฟฟ้านอนโพลารไรซีในอุดมคติ หรือขั้วไฟฟ้าดีโพลารไรซีในอุดมคติ (ideally nonpolarized or ideally depolarized electrode) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้าเป็นดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ขั้วไฟฟ้านอนโพลารไรซีในอุดมคติความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า

ขั้วไฟฟ้าประเภทนี้ คือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต่างๆ ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ไม่แปรไปตามการเปลี่ยนแปลงของกระแส คือ ถึงแม้จะมีกระแสปริมาณมากไหลผ่านขั้วไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง

ข้อดีของขั้วไฟฟ้าทำงานที่มีลักษณะเป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาค (มีเส้นผ่าศูนย์กลาง $\sim 1\mu\text{m}$) คือ

1. สามารถบรรจุในพื้นที่เล็กๆ ได้
2. จำนวนโมเลกุลที่เคลื่อนที่ไปผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงานในเวลาที่กำหนดมีน้อยกระแสเกิดขึ้นน้อยมีผลให้เกิดศักย์ไฟฟ้าโอห์มมิก (iR_{drop}) น้อยจึงใช้ขั้วไฟฟ้าจุลภาควิเคราะห์สารละลายที่มีความต้านทานมากและตัวกลางที่ไม่ใช้น้ำได้
3. สามารถสแกนศักย์ไฟฟ้าได้เร็ว (เนื่องจากเกิดตัวอัดประจุชั้นคูน้อย) ทำให้ใช้เวลาในการวิเคราะห์น้อย

4. ความไวในการวิเคราะห์เพิ่มขึ้น เนื่องจากมีกระแสจากการอัดประจุต่ำ

ขั้วไฟฟ้าทำงานสำหรับเทคนิคโวลแทมเมทรี

ขั้วไฟฟ้าทำงานที่ใช้ในเทคนิคโวลแทมเมทรี ต้องเป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาคที่เป็นขั้วไฟฟ้านิ่งหรืออยู่กับที่ (stationary electrode) นิยมเรียกว่า อิเล็กโทรดของแข็ง (solid electrodes) ที่นิยมใช้คือ

ขั้วไฟฟ้าคาร์บอน (carbon electrodes) เป็นขั้วไฟฟ้าที่นำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ได้อย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใช้งานหรือมีความสัมพันธ์กับกระแสเป็นไปในช่วงที่กว้าง มีกระแสแบคกราวนด์ (background current) ต่ำ มีพื้นที่ผิวมาก ราคาถูก เฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี มีคุณสมบัติเหมาะสำหรับนำมาประยุกต์ใช้เซนซิงค์ (sensing) และการตรวจวัด

แต่เมื่อเปรียบเทียบกับอิเล็กโทรดโลหะ ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนมีอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าได้ช้ากว่า จึงได้มีการพัฒนาขั้วไฟฟ้าคาร์บอนชนิดใหม่ๆ เพื่อให้มีอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่เร็วขึ้น และมีสมรรถนะในการใช้งานสูงขึ้น เช่น ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสต์ ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนฟิล์ม และขั้วไฟฟ้าที่ทำจากองค์ประกอบอื่นๆ ของคาร์บอน เช่น กราไฟต์อีพอกซี (graphite epoxy)

ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน (glassy carbon electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าคาร์บอน ชนิดหนึ่ง ที่พัฒนาขึ้นมีสมบัติทางกายภาพและทางไฟฟ้าเพิ่มขึ้น คือ มีความหนาแน่นสูง มีรูพรุนเล็กเพื่อป้องกันกระแสฝั่งติดของสารที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด มีช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใช้งานได้กว้างทนต่อสารเคมี โดยเฉพาะตัวทำละลาย

ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน เตรียมได้จากการให้ความร้อนโพลีเมอริก (phenol formaldehyde) เรซินในบรรยากาศที่เฉื่อย จากนั้นนำมาผ่านกระบวนการคาร์ไบไนเซชัน (carbonization) ที่อุณหภูมิ 300-1200 °C เพื่อไล่ออกซิเจน ไนโตรเจนและไฮโดรเจน

ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสต์ (carbon-paste electrode) เตรียมได้จากการนำผงกราฟไฟต์ มาผสมกับสารเชื่อมประสานอินทรีย์ (organic binder) ที่ไม่ละลายน้ำชนิดต่างๆ (graphite / binder paste) ซึ่งมีลักษณะเป็นสารกึ่งเหลว ระเหยได้ต่ำ และบริสุทธิ์ เช่น นูจอล น้ำมัน พาราฟิน ซิลิโคนกรีส และโบรโมแนพทาซีนคาร์บอนเพสต์อิเล็กโทรด มีข้อดีที่ผิวหน้าสามารถทำให้ใหม่ได้ง่าย ราคาถูก มีกระแสแบคกราวนด์ต่ำมาก ถ้าในคาร์บอนเพสต์ มีเอนไซม์อยู่ด้วยจะทำให้เป็นไบโอเซนเซอร์ (biosensors) อิเล็กโทรดชนิดนี้จะมีข้อเสีย เมื่อสารเชื่อมประสานอินทรีย์มีแนวโน้มที่จะละลายในตัวทำละลายอินทรีย์นั้นๆ ได้

ขั้วไฟฟ้าคาร์บอน-ไฟเบอร์ (carbon-fiber electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ถูกพัฒนาขึ้นมาเพื่อเป็นขั้วไฟฟ้าอุลตราไมโคร (ultra microelectrode) ใช้ในการวิเคราะห์ทางไฟฟ้า (electro analysis microelectrode) ที่ผลิตขายทางการค้ามีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5-30 μm ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ ประกอบด้วยคาร์บอน-ไฟเบอร์ ที่มีขนาดโมเลกุลเป็นนาโนเมตรกระจายอยู่ชั้นบางๆ ของ Pt หรือ Au และเคลือบภายนอกด้วยฉนวนโพลีเมอร์ ขั้วไฟฟ้าคาร์บอน-ไฟเบอร์นี้มีความเป็นรูพรุนต่ำมาก ช่วยให้การถ่ายโอนอิเล็กตรอน เป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพสูง พิจารณา

ขั้วไฟฟ้าโลหะ (metal electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าอีกชนิดหนึ่งที่นิยมนำมาใช้กันมาก โดยเฉพาะโลหะแพลทินัมและทอง เนื่องจากเป็นขั้วไฟฟ้าที่มีอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอนสูงและมีช่วงศักย์ไฟฟ้าแอนโนดิกที่ใช้งานได้กว้าง แต่ขั้วไฟฟ้าพวกนี้มีค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของการเกิดไฮโดรเจนต่ำทำให้ช่วงศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกที่ใช้งานได้ถูกจำกัดอยู่ในช่วง - 0.2 V ถึง - 0.5 V เท่านั้น และขึ้นกับค่า pH และมีกระแสแบคกราวด์สูงเนื่องจากเกิดฟิล์มของสารประกอบออกไซด์ หรือเกิดชั้นการดูดซับไฮโดรเจน ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งจะทำให้จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาขั้วไฟฟ้าเกิดการเปลี่ยนแปลง ผลที่ได้น่าเชื่อถือโดยปัญหาดังกล่าวนี้จะหมดไปเมื่อทำการวิเคราะห์ในตัวกลางที่ไม่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย

โลหะอื่นๆ ที่นำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าได้อีก เช่น ทองแดง นิกเกิล เงิน หรือพวกโลหะกึ่งตัวนำ เช่น ดินบุก อินเดียมออกไซด์ ตลอดจนมีการพัฒนาผลิตพวกขั้วไฟฟ้า เพชรเจือโลหะกึ่งตัวนำ ส่วนใหญ่ขั้วไฟฟ้าเหล่านี้จะนำไปประยุกต์เฉพาะงานไป

ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแบบแขวน (Hanging Mercury Droplet Electrode, HMDE) ปรอทถูกบรรจุไว้ในกระเปาะเล็กๆ ที่อยู่ระหว่างหัวปรับกับหลอดเล็กๆ หยดปรอทจึงถูกควบคุมขนาดตามความที่ต้องการได้จากการปรับสเกลที่หัวปรับ หยดปรอทจะถูกหยดออกทางรูเล็กๆ และคาติดกับหลอดรูเล็กนั้น

ขั้วไฟฟ้าหมุนได้ (rotating electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าของแข็งอีกประเภทหนึ่งที่นำมาใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรีที่ขึ้นกับการควบคุมการคนสารละลาย คือขณะทำการวิเคราะห์ หรือมีการไหลของสารละลายผ่านขั้วไฟฟ้าของแข็งตลอดการวิเคราะห์ (เช่นสารละลายที่ผ่านการแยกจากคอลัมน์ของเทคนิค HPLC) เรียกเทคนิคโวลแทมเมตรีที่ละลายขณะวิเคราะห์ไม่นี้ถูกควบคุมด้วยการคน (convection) ว่าเทคนิคไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี (Hydrodynamic Voltammetry)

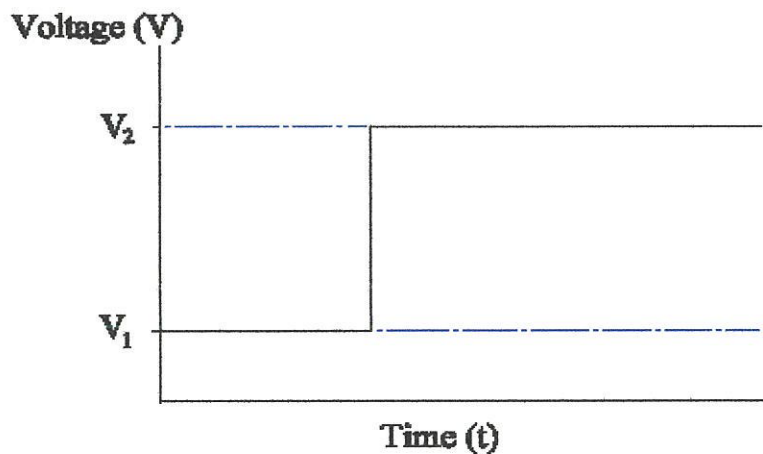
ขั้วไฟฟ้าที่มีการดัดแปลงทางเคมี (Chemically modified electrode, CME) หลักการโดยทั่วไปของขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ คือ ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ จะมีสารเคมีที่สามารถทำปฏิกิริยา

อย่างเฉพาะเจาะจงกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ เป็นการเพิ่มความเฉพาะเจาะจง ความไว และความเสถียร ให้กับเครื่องมือทางเคมีไฟฟ้า และทำให้การประยุกต์นำไปใช้วิเคราะห์สารใหม่ๆ ได้กว้างขวางขึ้น

2.3 เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

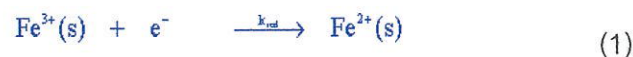
2.3.1 Potential step voltammetry [7]

เป็นเทคนิคที่ให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วไฟฟ้าทำงานในระบบสารละลายหยุดนิ่ง โดยให้ศักย์ไฟฟ้าจาก V_1 ถึง V_2 ดังรูปที่ 2.4

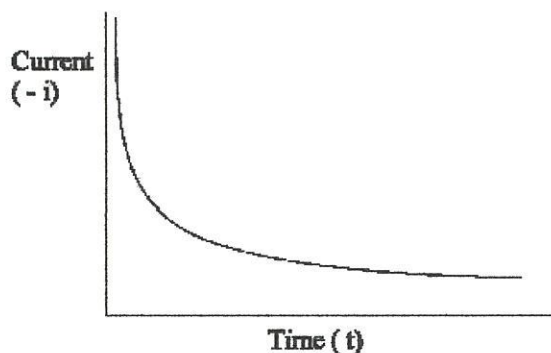


รูปที่ 2.4 การให้ศักย์ไฟฟ้าใน Potential step voltammetry[7]

โดยพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาของ Fe^{3+}

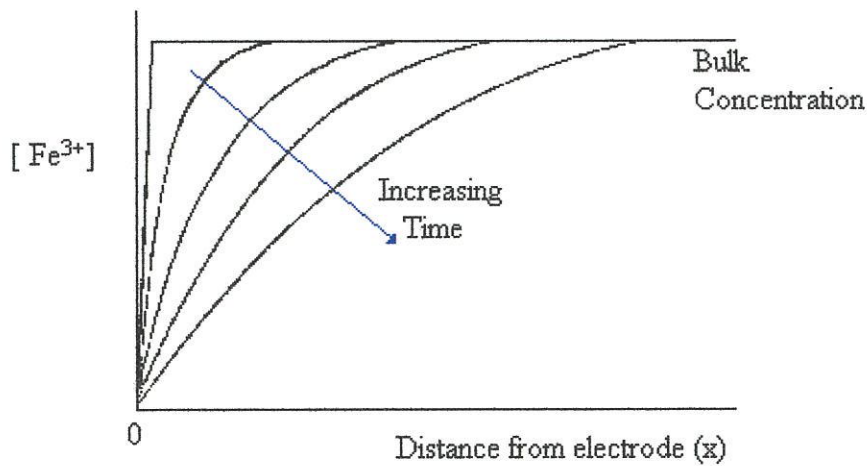


การให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง V_1 ถึง V_2 โดยที่ศักย์ไฟฟ้า V_1 คงที่ Fe^{3+} ไม่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ส่วนศักย์ไฟฟ้า V_2 คงที่เป็นศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้ Fe^{3+} เป็น Fe^{2+} ซึ่งเกิดปฏิกิริยารีดักชันภายใต้สภาวะนี้จะเกิดสัญญาณกระแสไฟฟ้าเทียบกับเวลาที่ให้ศักย์ไฟฟ้า ดังรูป 2.5



รูปที่ 2.5 ความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้ากับเวลาที่ได้จากการให้ศักย์ไฟฟ้าช่วง V_1 ถึง V_2 ของสารละลาย Fe^{3+} [7]

จะเห็นได้ว่าเมื่อเริ่มให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ V_2 จะเกิดสัญญาณกระแสไฟฟ้าเกินขึ้น ซึ่ง ศักย์ไฟฟ้า V_2 เป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาของ Fe^{3+} เป็น Fe^{2+} และเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้า V_2 ต่อเนื่องไป Fe^{3+} ที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงานจะลดลงทำให้เกิดความแตกต่างของความเข้มข้นของ Fe^{3+} ในชั้นการแพร่โดยอัตราการแพร่จะถูกควบคุมด้วยความแตกต่างของความเข้มข้นในชั้นการแพร่กับความเข้มข้นของสารละลาย bulk ดังนั้นจะเกิดการแพร่ของ Fe^{3+} มาสู่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ทำงานการแพร่นี้จะเร็วหรือช้าขึ้นอยู่กับค่า diffusion flux เช่น ที่ระยะเวลาเวลาสั้นๆ ค่าของ diffusion flux จะมีค่าสูงทำให้ระยะห่างของชั้นการแพร่กับความเข้มข้นของ bulk มีระยะห่างน้อย ถ้ายังคงให้เกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสโดยให้ศักย์ไฟฟ้า V_2 ต่อไปจะทำให้ความเข้มข้นที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงานลดลง และส่งผลทำให้กระแสไฟฟาลดลง ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.6 ความเข้มข้นของ Fe^{3+} ในชั้นของการแพร่ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงาน ณ เวลาต่างๆ[7]

จากรูปที่ 2.6 จะเห็นได้ว่าความเข้มข้นในชั้นการแพร่มีการเปลี่ยนแปลงตามระยะห่างที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงาน ณ เวลาต่างๆ ความเข้มข้นของ Fe^{3+} ในชั้นการแพร่จะค่อยๆลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นซึ่งสังเกตจากปริมาณกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ ณ เวลาต่างๆ แสดงในรูปที่ 2.5 และใช้สมการที่ (2 ถึง 5)

เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ Fe^{3+} เทียบกับเวลา จะสามารถอธิบายได้ว่าความเข้มข้นของ Fe^{3+} จะแปรผกผันกับเวลาที่เพิ่มขึ้น และแปรผกผันกับระยะห่างในชั้นการแพร่ ดังแสดงในสมการที่ 2

$$\frac{\partial[\text{Fe}^{3+}]}{\partial t} = D_{\text{Fe}^{3+}} \left(\frac{\partial^2[\text{Fe}^{3+}]}{\partial x^2} \right) \quad (2)$$

เมื่อ x คือระยะห่างจากผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงาน

เมื่อพิจารณากระแสไฟฟ้าของการเกิดอิเล็กโทรไลซิสในปฏิกิริยารีดักชันแล้วจะเห็นว่าปริมาณกระแสไฟฟ้าจะเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับความเข้มข้นของ Fe^{3+} ดังแสดงในสมการที่ 3

$$i_c = -nFAk_{\text{rd}}[\text{Fe}^{3+}]_0 \quad (3)$$

เมื่อพิจารณากระแสไฟฟ้ากับความเข้มข้นของ Fe^{3+} ในสารละลาย bulk แล้วพบว่าปริมาณกระแสไฟฟ้าจะแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของ Fe^{3+} ในสารละลาย bulk โดยเกิดจากการเคลื่อนที่ของมวลในเทอมของ flux โดยใช้สมการที่ 4 ในการอธิบาย

$$|i| = \frac{nFA[\text{Reactant}]_{\text{Bulk}}\sqrt{D}}{\sqrt{t}} \quad (4)$$

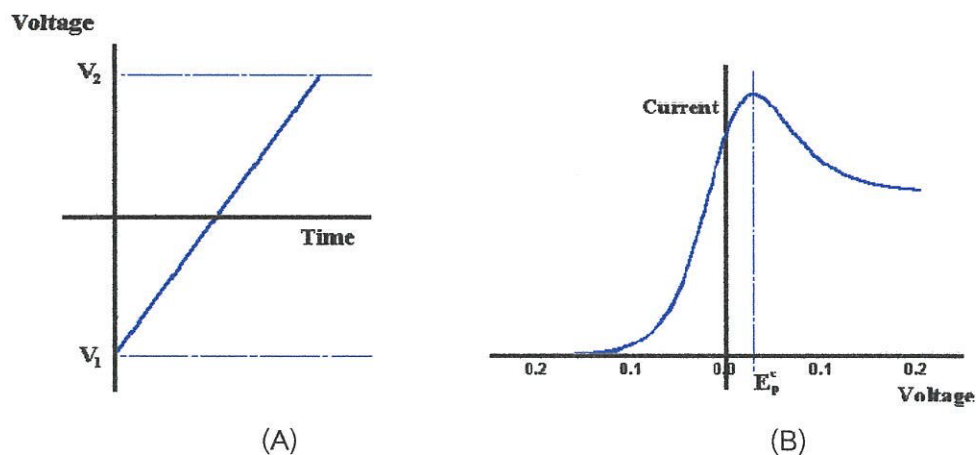
และเมื่อพิจารณาสมการที่ (4) พบว่าปริมาณกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จะเป็นฟังก์ชันแปรผกผันกับรากที่สองของเวลา ดังแสดงในสมการที่ (5)

$$i \text{ vs } \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (5)$$

2.3.2 Linear sweep voltammetry

เป็นเทคนิคที่กำหนดช่วงศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าจาก V_1 ถึง V_2 ในลักษณะที่เป็นเส้นตรงตามเวลาที่เพิ่มขึ้น ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ขั้วไฟฟ้าทำงานจะเพิ่มตามระยะเวลาที่เพิ่มขึ้น โดยอัตราศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นตามเวลาเรียกว่าค่า scan rate ซึ่งสามารถคำนวณจากค่าความชันของการให้ศักย์ไฟฟ้า

ในการบันทึกโวลแทมโมแกรมสามารถบอกคุณสมบัติของสารได้ คือ (1) อัตราเร็วของการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนในการเกิดปฏิกิริยา (2) ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า และ (3) บอกระยะศักย์ไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้ scan rate ค่าหนึ่ง

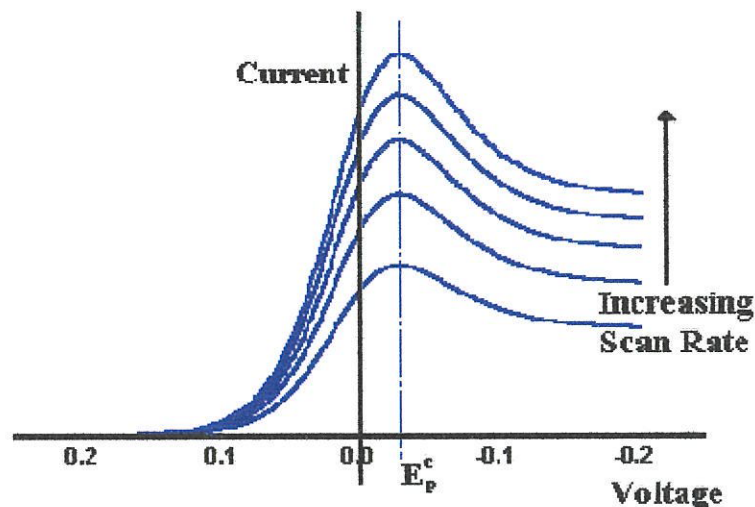


รูปที่ 2.7 รูปแบบการให้ศักย์ไฟฟ้าของ linear sweep voltammetry (A) แสดงศักย์ไฟฟ้าเวลาต่างๆ และ(B) แสดง Linear sweep voltammogram [7]

การวัดกระแสไฟฟ้าของ Linear sweep voltammetry จะเป็นการบันทึกค่ากระแสไฟฟ้าเทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้ ยกตัวอย่างเช่นในการเกิดปฏิกิริยาของ Fe^{3+} เป็น Fe^{2+} $\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ โดยให้ scan rate คงที่ค่าเดียวตลอดการทดลอง ดังรูป 2.7 (A) และทำการพลอตค่ากระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้าจากซ้ายไปขวา ค่ากระแสไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับศักย์ไฟฟ้า และให้ค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุด หลังจากนั้นก็ลดลง ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กระแสไฟฟ้าสูงสุดคือศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาจาก Fe^{3+} เป็น Fe^{2+} ณ กระแสไฟฟ้าสูงสุดนั้นจะมีการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่เร็วมากเมื่อเทียบกับค่า voltage sweep rate ดังนั้นบริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงานจะเกิดสมดุลไดนามิกเกิดขึ้น ซึ่งเราเรียกว่าสมดุลเคมีไฟฟ้าโดยใช้สมการสมดุลของ Nernst ในการอธิบาย ดังแสดงในสมการที่ 6

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (6)$$

จากสมการที่ 6 สามารถอธิบายความสัมพันธ์ของความเข้มข้น $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ กับศักย์ไฟฟ้าที่ตำแหน่งต่างๆ (E) และ E° เป็นค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน โดยตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าที่สมดุลจะเกิดการเลื่อนไปตาม E°

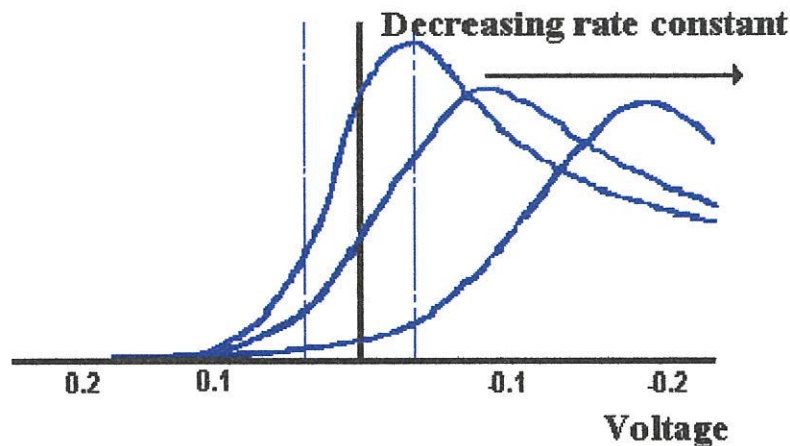


รูปที่ 2.8 Linear sweep voltammogram ที่ scan rate ต่างๆ ของสารละลาย Fe^{3+}

รูปที่ 2.8 แสดง Linear sweep voltammogram ที่ scan rate ที่ต่างๆ ของสารละลาย Fe^{3+} พบว่าปริมาณกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นตามค่า scan rate ที่เพิ่มขึ้นเมื่อพิจารณาขนาดของ diffusion layer ที่บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงานแล้วจะเห็นว่า ค่าของ diffusion layer จะแปรผันตรงกับค่า scan rate เมื่อค่า scan rate มีค่ามากขึ้น ค่าของ diffusion layer สูงขึ้นตาม เป็นผล

ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงานได้เร็วมากขึ้นส่งผลทำให้มีปริมาณกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น

ในกรณีที่ปฏิกิริยาเกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนเร็ว ปฏิกิริยานั้นจะเป็นปฏิกิริยาที่ย้อนกลับได้และในกรณีที่ปฏิกิริยามีการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนช้าจะเกิดปฏิกิริยาแบบกึ่งย้อนกลับหรือแบบย้อนกลับไม่ได้

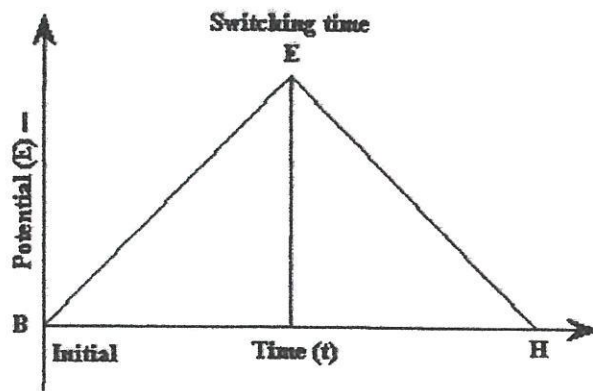


รูปที่ 2.9 การบันทึก Linear sweep voltammogram โดยใช้ค่า voltage sweep rate ค่าเดียวกัน แต่มีค่าคงที่ของ reduction rate (k_{red}) ต่างกัน

รูปที่ 2.9 แสดงผลการให้ voltage sweep rate คงที่ค่าเดียว แต่มีค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (k_{red}) ต่างกัน จะทำให้ปริมาณกระแสไฟฟ้าต่างกัน และตำแหน่งของ E_p เลื่อนตำแหน่งไป และเมื่อค่าของ k_{red} สูงปริมาณกระแสไฟฟ้าก็สูงด้วย

2.3.3 ไชคลิกโวลแทมเมตรี[8],[9]

ไชคลิกโวลแทมเมตรีเป็นเทคนิคที่ให้ศักย์ไฟฟ้าในลักษณะสามเหลี่ยมหน้าจั่วแก่ขั้วไฟฟ้าทำงาน ดังแสดงตามรูปที่ 2.10 ซึ่งพัฒนาโดย Nicholson และ Shain [8] เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมอย่างมาก เพื่อใช้ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของสารบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงานตลอดจนใช้ในการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการวิเคราะห์โดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าอื่นๆ ต่อไป การบันทึกกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยจะทำการพลอตค่ากระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้า ซึ่งเรียกว่า ไชคลิกโวลแทมโมแกรม (cyclic voltammogram) ดังรูปที่ 2.11

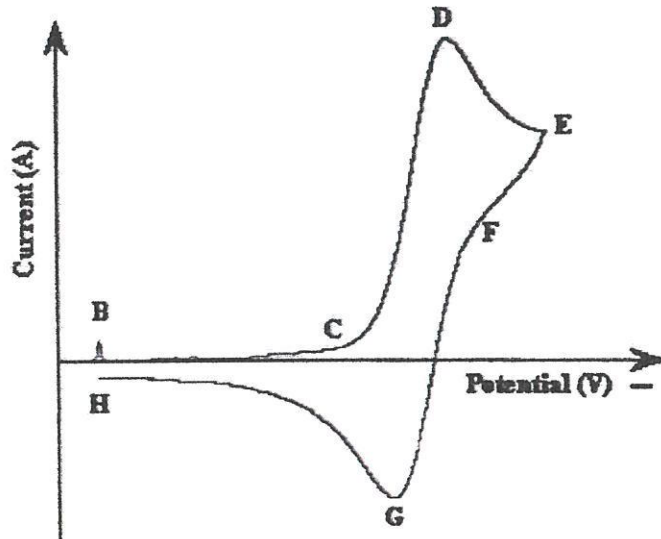


รูปที่ 2.10 การให้ศักย์ไฟฟ้าที่สัมพันธ์กับเวลาของไซคลิกโวลแทมเมตรี

การให้ศักย์ไฟฟ้าในไซคลิกโวลแทมเมตรีจะเป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าตามค่า scan rate เมื่อเทียบกับเวลาจนถึงจุดสูงสุดและลดศักย์ไฟฟ้าในทิศทางตรงข้ามด้วย scan rate เดียวกัน ซึ่งสามารถอธิบายสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่วัสดุทำงานกับเวลา ณ จุดต่างๆ ตามความสัมพันธ์ในสมการที่ (7)

$$V = \frac{dE}{dt} \quad (7)$$

การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ในเคมีไฟฟ้า เช่นการให้ศักย์ไฟฟ้าในทิศทางที่เป็นลบแก่วัสดุทำงาน สารที่อยู่ในรูปของออกซิไดซ์ตอนเริ่มแรกของการให้ศักย์ไฟฟ้ายังไม่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน จนกระทั่งให้ศักย์ไฟฟ้าใกล้จะถึง E^0 จะเริ่มเกิดกระแสแคโทดิกเกิดขึ้น ($O + e^- \rightarrow R$) จนกระทั่งมีการให้ศักย์ไฟฟ้าในทิศทางย้อนทางย้อนกลับจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ($R \rightarrow e^- + O$) และให้กระแสแอนอดิก



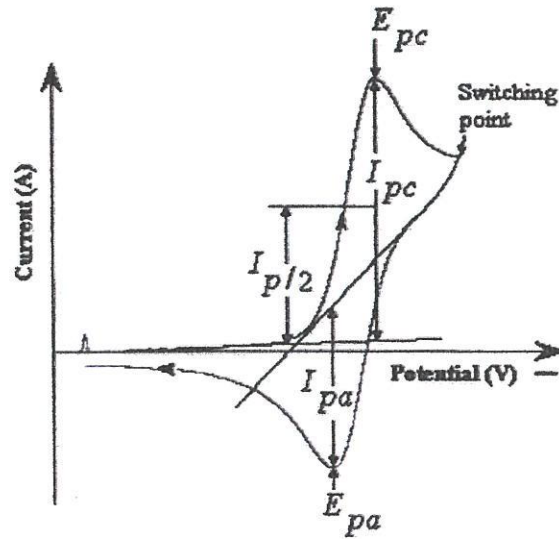
รูปที่ 2.9 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม

จากรูปที่ 2.11 สามารถแสดงตำแหน่งในไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าต่างๆ

- B : เป็นจุดเริ่มการให้ศักย์ไฟฟ้า
- C : เป็นจุดที่เริ่มเกิดปฏิกิริยารีดักชัน
- D : เป็นพีคแอนอดิก
- E : เป็นจุดที่เปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าในทิศทางบวก
- F : เป็นจุดที่เริ่มเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน
- G : เป็นพีคแคโทดิก
- H : เป็นจุดสิ้นสุดการให้ศักย์ไฟฟ้า

2.3.3.1 การแปรผลข้อมูล

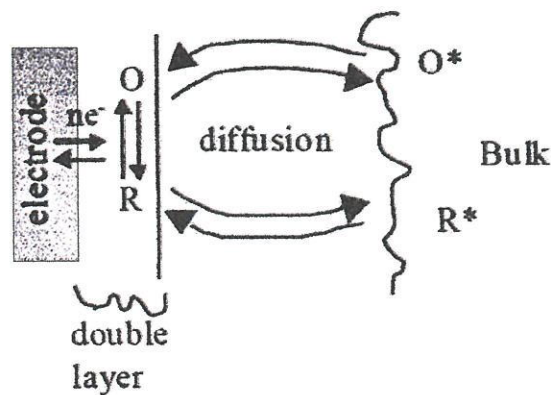
การแปรผลข้อมูลของไซคลิกโวลแทมโมแกรมจะแปรผลเพื่อหาค่าของศักย์ไฟฟ้าที่ให้จากค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุด ดังแสดงในรูปที่ 2.12 ซึ่งพัฒนาโดย Nicholson และ Shian [8]



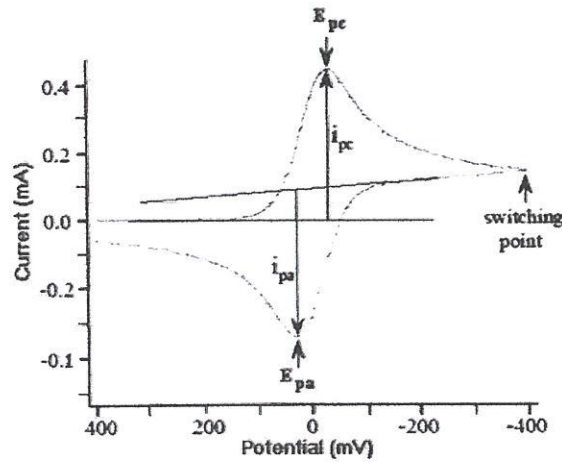
รูปที่ 2.12 การแปรผลข้อมูลของไซคลิกโวลแทมโมแกรม

2.3.3.2 ระบบที่เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ [9]

ในระบบที่เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ (reversible reaction) จะต้องเป็นระบบที่มีการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนอย่างรวดเร็ว ดังนั้นเมื่อพิจารณาสมการ $O + ne^- \rightleftharpoons R$ ตามรูปที่ 2.13 แสดงปฏิกิริยาของสารออกซิไดส์ที่อยู่ในรูป O รับอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าเปลี่ยนอยู่ในรูป R และเกิดการแพร่ของของสารในชั้นการแพร่ของสารละลาย กระแสไฟฟ้าที่เกิดจากแพร่นี้เรียกว่า กระแสแคโทดิก (cathodic current) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เรียกว่า ปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) และเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าในทิศทางตรงข้ามจะเกิดปฏิกิริยาของสารรีดิวส์ (reduced) ที่อยู่ในรูป R ให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนไปเป็น O กระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการแพร่นี้เรียกว่ากระแสแอโนดิก (anodic current) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเรียกว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation)



รูปที่ 2.13 การเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นบนขั้วไฟฟ้าของ Specie [10]



รูปที่ 2.14 รูปลักษณะของไซคลิกโวลแทมโมแกรมสำหรับปฏิกิริยาเคมี Nernst

รูปที่ 2.14 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ จากการให้ศักย์ไฟฟ้าตามรูปที่ 2.10 ซึ่งสามารถใช้สมการของ Randles-Sevcik ในการอธิบายดังแสดงในสมการที่ (8)

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} ACD^{1/2} v^{1/2} \quad (8)$$

เมื่อค่า n คือ จำนวนของอิเล็กตรอน

A คือ พื้นที่ของอิเล็กตรอนโทรดในการเกิดปฏิกิริยา (cm^2)

C คือ ความเข้มข้นของสารละลาย (mol/cm^3)

D คือ diffusion coefficient (cm^2/s)

V คือ scan rate (V/s)

เงื่อนไขการพิจารณาของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ผันกลับได้ของ Nernst สามารถแสดงได้ดังต่อไปนี้

1. การแยกกันของ $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$ ต้องมีค่าแตกต่างเป็น $\Delta E_p = 59/n$ mV ที่ 25°C
2. ค่าของ E_p ไม่ขึ้นกับ scan rate
3. i_p นั้นจะเป็นฟังก์ชันเส้นตรงกับค่า $v^{1/2}$
4. อัตราส่วนของพีค i_{pa}/i_{pc} ต้องมีค่าเท่ากับ 1 ทุก scan rate
5. ค่าของ $E^0 = \frac{(E_{p,a} + E_{p,c})}{2}$
6. ค่าของ $E_{p/2} = E_{1/2} \pm \frac{0.028}{n} \text{ V}$

2.3.3.3 ระบบที่เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้และกึ่งผันกลับได้ [8,9,10]

ในกระบวนการที่เป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ (Irreversible reaction) จะมีการแลกเปลี่ยนของอิเล็กตรอนในการเกิดปฏิกิริยาที่ช้าทำให้เกิดฟีกเดี่ยว และเกิดการเลื่อนของศักย์ไฟฟ้าโดยการเลื่อนของศักย์ไฟฟ้านั้นขึ้นอยู่กัค่า scan rate ที่ใช้สามารถใช้สมการที่ (2.9) ในการอธิบาย

$$E_p = E_o + \left(\frac{RT}{\alpha n \alpha F}\right) \left[-0.78 + \ln\left(\frac{K^o}{D^{1/2}}\right) - \frac{1}{2} \ln\left(\frac{\alpha n \alpha F v}{RT}\right)^{1/2}\right] \quad (9)$$

เมื่อ α คือ transfer coefficient

K^o คือค่าคงที่ของปฏิกิริยาการเคลื่อนที่อิเล็กตรอน (heterogenous rate)

n_a คือจำนวนอิเล็กตรอนในขั้นตอนการกำหนดอัตราการปฏิกิริยาของกระบวนการอิเล็กโทรด

E_p คือค่าศักย์ไฟฟ้าที่มีกระแสสูงสุด

ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าของฟีก (peak potential) (E_p) และศักย์ไฟฟ้าครึ่งฟีก (half – peak potential) ($E_{p/2}$) ที่ 25°C จะแตกต่างกันเท่ากับ $|E_p - E_{p/2}| = \frac{1.857RT}{\alpha F} = \frac{47.7}{\alpha} mV$ และปริมาณกระแสไฟฟ้าสามารถใช้สมการที่ (9) ในการอธิบาย

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} (\alpha n \alpha)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (10)$$

ค่าปริมาณกระแสจะเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับความเข้มข้นสารละลาย แต่ปริมาณกระแสที่เกิดจากการให้ศักย์ไฟฟ้าในทิศทางย้อนกลับจะลดลง ซึ่งขึ้นอยู่กัค่าของ α เช่น ถ้าค่าของ $\alpha = 0.5$ อัตราส่วนของกระแสไฟฟ้าในปฏิกิริยาผันกลับได้หารด้วยกระแสในปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ (reversible/irreversible) จะมีค่าเท่ากับ 1.27 ซึ่งค่าของกระแสไฟฟ้าในปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ จะมีค่าเป็น 80% ของกระแสไฟฟ้าในปฏิกิริยากึ่งผันกลับได้ค่า $^{\circ}K/\sqrt{\pi \alpha D}$ มีค่าเพิ่มขึ้นจะเป็นปฏิกิริยาที่ย้อนกลับได้ ถ้าอัตราส่วนมีค่าลดลงจะเป็นปฏิกิริยาที่ย้อนกลับไม่ได้

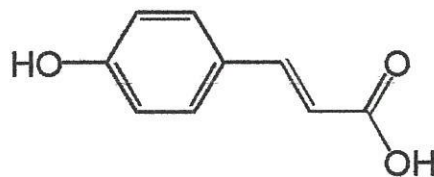
2.4 สารที่ใช้ในการทดลอง

2.4.1 กรดพารา-คูมาริก (p-coumaric acid) [11]

กรดพารา-คูมาริก (p-coumaric acid) เป็นสารประกอบตามธรรมชาติที่พบในผักและผลไม้ ซึ่งสารประกอบโพลีฟีนอลมีคุณสมบัติในการต้านอนุมูลอิสระ

2.4.1.1 คุณสมบัติทางเคมีของกรดพารา – คูมาริก

กรดพารา-คูมาริกมีชื่อ IUPAC คือ (E)-3-(4-hydroxyphenyl)prop-2-enoic acid มีสูตรทางเคมีคือ $C_9H_8O_3$ Molecular Weight = 164.15802 [g/mol] Melting Point = 210–213 °C ละลายได้ดีในสารละลายเอทานอล และไดเอทิลอีเทอร์ ไม่ละลายในน้ำหรือละลายได้เล็กน้อย มีสูตรโครงสร้างดังรูป 2.15



รูปที่ 2.15 โครงสร้างทางเคมีของp-coumaric acid

2.4.1.2 คุณสมบัติทางเภสัชวิทยาของ p-coumaric acid

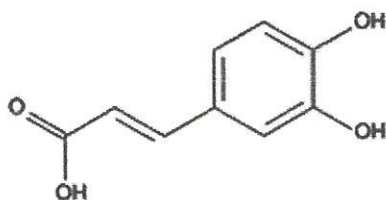
กรดพารา-คูมาริก (p-Coumaric acid) จะแย่งจับกับไนโตรที่แล้วขจัดออกจากร่างกาย ก่อนที่ไนโตรจะไปจับกับเอมีนกลายเป็นสารที่ก่อมะเร็งชื่อไนโตรซามีน จะช่วยลดความเสี่ยงต่อการเป็นมะเร็งต่อมลูกหมาก ปอด และกระเพาะลงได้

2.4.2 กรดคาเฟอิก (caffeic acid) [12]

กรดคลอโรจีนิก (Chlorogenic acid) เป็นสารประกอบตามธรรมชาติที่พบในผักและผลไม้ ซึ่งสารประกอบโพลีฟีนอลมีคุณสมบัติในการต้านอนุมูลอิสระที่มีประสิทธิภาพสูง

2.4.2.1 คุณสมบัติทางเคมีของกรดคาเฟอิก

กรดคาเฟอิกมีชื่อ IUPC คือ (E)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)prop-2-enoic acid มีสูตรทางเคมีคือ $C_9H_8O_4$ Molecular Weight = 180.15742 [g/mol] Melting Point = 223-225 °C ละลายน้ำได้ดีในน้ำร้อนและแอลกอฮอล์ มีสูตรโครงสร้างดังรูป 2.17



รูปที่ 2.16 โครงสร้างทางเคมีของกรดคาเฟอิก (caffeic acid)

2.4.2.2 คุณสมบัติทางเภสัชวิทยาของกรดคาเฟอิก (caffeic acid)

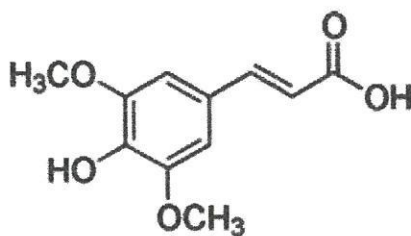
1. ปกป้องเซลล์ในภาวะ Oxidative Stress
2. ช่วยลดระดับน้ำตาลในเลือด
3. สามารถดูดซึมเข้าสู่ร่างกายได้ง่าย
4. ป้องกันการเกิดโรคพาร์กินสัน (Parkinson's Disease)

2.4.3 กรดซินาปิก (sinapic acid) [13]

กรดซินาปิกเป็นสารประกอบตามธรรมชาติที่พบในผักและผลไม้ ซึ่งสารประกอบโพลีฟีนอลมีคุณสมบัติในการต้านอนุมูลอิสระ

2.4.3.1 คุณสมบัติทางเคมีของกรดซินาปิก

กรดซินาปิกมีชื่อ IUPC คือ 3-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)prop-2-enoic acid สูตรโครงสร้างทางเคมีคือ $C_{11}H_{12}O_5$ Molecular Weight = 224.21 g/mol Melting Point = 203-205 °C (decomposes) มีสูตรโครงสร้างดังรูป 2.17



รูปที่ 2.17 โครงสร้างทางเคมีของกรดซินาปิก (sinapic acid)

2.4.3.2 คุณสมบัติทางเภสัชวิทยาของกรดซินาปิก (sinapic acid)

เป็นสารที่ช่วยในการต้านอนุมูลอิสระป้องกันการเกิดโรคมะเร็ง

2.5 น้ำส้ม [14]

ส้ม เป็นไม้พุ่มหรือไม้ต้นขนาดเล็กหลายชนิดในสกุล *Citrus* วงศ์ Rutaceae มีด้วยกันนับร้อยชนิด เติบโตกระจายอยู่ทั่วโลก โดยมากจะมีน้ำมันหอมระเหยในใบ ดอก และผล และมีกลิ่นฉุน หากนำไปขึ้นส้อมกับแสงแดด จะเห็นจุดเล็กๆ เต็มไปหมด ซึ่งจุดเหล่านั้นก็คือแหล่งน้ำมันนั่นเอง ส้มหลายชนิดรับประทานได้ ผลมีรสเปรี้ยวหรือหวาน มักจะมีแคลเซียม โปแทสเซียม วิตามินเอ และวิตามินซี มากเป็นพิเศษ ถ้าผลไม้จำพวกนี้มี มะ อยู่หน้า ต้องตัดคำ ส้ม ออก เช่น ส้มมะนาว ส้มมะกรูด เป็น มะนาว มะกรูด

อนุกรมวิธานของส้ม นั้น มีความยุ่งยากและสับสนมาช้านาน และเป็นที่ยกเถียงในการจำแนกและตั้งชื่อชนิด (สปีชีส์) ของส้มอยู่เสมอ และการจำแนกกลุ่มยังขึ้นกับนักอนุกรมวิธานด้วย เช่น สวิงเกิล (Swingle) จำแนกได้ 16 ชนิด, ทานาคา (Tanaka) จำแนกได้ 162 ชนิด และฮอดจสัน (Hodgson) จำแนก 36 ชนิด ขณะที่บางท่านเสนอว่าส้มทั้งหลายจัดเป็นพืชชนิดเดียวกันที่สามารถผสมพันธุ์ระหว่างกันได้ ขณะเดียวกัน การจำแนกอย่างละเอียดของทานาคา ก็สร้างความสำเร็จได้ เนื่องจากพบในภายหลังว่า บางชนิดเป็นเพียงการผสมข้ามสายพันธุ์เท่านั้น ด้วยเหตุนี้จึงไม่แปลกหากเราจะพบชื่อวิทยาศาสตร์ของส้มหลายชนิดที่แตกต่างกัน ดังนั้นเพื่อความแน่นอน จึงมักจะระบุถึงนักอนุกรมวิธานผู้จำแนกเอาไว้ด้วยพืชตระกูลส้ม

ปัจจุบันนี้ มีการใช้เทคนิคในการระบุเอกลักษณ์ด้วยดีเอ็นเอ (DNA) และมีการเสนอว่า อาจจะมีชนิดพื้นฐานของส้มอย่างกว้างๆ 4 ชนิด ด้วยกัน คือ

- *C. halimii* - พบทางภาคใต้ของไทย และตะวันตกของมาเลเซีย อาจเป็นชนิดต้นกำเนิดของส้ม *Poncirus* และ *Fortunella*
- *C. medica* - ส้มโอมือ หรือส้มมือ อาจเป็นต้นกำเนิดของมะนาว หรือเลมอน (lemon)
- *C. reticulata* - อาจเป็นต้นกำเนิดของส้มจำพวกส้มเขียวหวานทั้งหลาย
- *C. maxima* (หรือ *C. grandis*) - ส้มโอ น่าจะเป็นต้นกำเนิดของส้มในปัจจุบันบางชนิดเช่นกัน

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Wellington R. Sousa, Cleber da Rocha, Carmen Lucia Cardoso,
Dulce Helena S. Sila, Maria Valnice B. Zanoni [15]

ปฏิกิริยาออกซิเดชันไฟฟ้าเคมีของ caffeic, chlorogenic, sinpic, ferulic and p-coumaric acid ถูกวิเคราะห์โดยไซคลิกโวลแทมโมแกรมในสารละลายบัฟเฟอร์แอซิเตด pH 5.6 ด้วยขั้วกลาสคาร์บอนอิเล็กโทรดและขั้ว modified glassy carbon ฉะนั้นเทคนิคโวลแทมเมตรีของพวกมันจะแสดงคุณสมบัติเป็นสาร Antioxidant ปฏิกิริยาของกรดฟีนอลิกเหล่านี้ ถูกหาค่าและผลของการติดตามลำดับเหตุการณ์: ของ caffeic acid ($E_a = +0.31V$), chlorogenic acid (+0.38V), sinapic acid (+0.45V), ferulic acid (+0.53), p-coumaric acid (+0.73V) ผลการวิเคราะห์ถูกยืนยันด้วยการทดสอบ DPPH ซึ่งแสดงให้เห็นว่า strongest antiradical activity ของสารประกอบมีแคทีคอลอยู่ครึ่งหนึ่ง (กรดคาเฟอิกและกรดคลอโรจินิก) ความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานที่ได้จากการตรวจวัดหาความเข้มข้นจากช่วง 1×10^{-4} ถึง 1×10^{-3} mol/L⁻¹ วิธีถูกประยุกต์ใช้กับน้ำส้ม ความจำเพาะเจาะจงถูกอธิบายโดยการตรวจวิเคราะห์กรดคาเฟอิกและกรดคลอโรจินิก

นายไพโรจน์ จันทร์หอม [16] เรื่อง การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าของยาต้านเชื้อรา Ketoconazole และยาปฏิชีวนะ Enrofloxacin โดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางเพชรเจือโบรอนประยุกต์ใช้กับเซลล์ที่ประดิษฐ์ขึ้น

งานวิจัยนี้ศึกษาการสร้างเซลล์เคมีไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์ยาโดยใช้ขั้วไฟฟ้าทำงานฟิล์มบางเพชรเจือโบรอน ตัวยาที่ศึกษา ได้แก่ คีโตโคนาโซล และเอ็นโรฟลอกซาซิน-ไฮโดรคลอไรด์ โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ในการศึกษายาคีโตโคนาโซลละลายในฟอสเฟตบัฟเฟอร์ 0.10 M ในเมทานอล 20 % (v/v) pH 7.5 และยาเอ็นโรฟลอกซาซิน-ไฮโดรคลอไรด์ในฟอสเฟตบัฟเฟอร์ 0.10 M pH 5.5 พบว่าขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางเพชรเจือโบรอนให้ค่าสัญญาณกระแสไฟฟ้าไซคลิกโวลแทมโมแกรมของยาเทียบกับสัญญาณกระแสไฟฟ้าพื้นสูงกว่าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน การวิเคราะห์ในระบบฉีดไหลใช้เซลล์เคมีไฟฟ้าแบบ thin-layer กับขั้วไฟฟ้าทำงานฟิล์มบางเพชรเจือโบรอน ศึกษาแอมเพอริโรเมทริกของยาทั้งสองชนิดที่ได้จากไฮโดรโดนามิกโวลแทมโมแกรมของคีโตโคนาโซลให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 0.78 V และเอ็นโรฟลอกซาซิน-ไฮโดรคลอไรด์ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 1.30 V ซึ่งจำกัดการตรวจวัดของยาแต่ละชนิดที่สามเท่าของสัญญาณรบกวน ($S/N \geq 3$) ของคีโตโคนาโซลเท่ากับ 2.0 ppm และเอ็นโรฟลอกซาซิน-ไฮโดรคลอไรด์เท่ากับ 1.0 ppm และความเข้มข้นกับ

ปริมาณกระแสไฟฟ้ามีความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงในช่วง 3.3-150.0 ppm และ 6.6-100.0 ppm สำหรับคีโตโคนาโซล และเอ็นโรฟลอคซาซิน-ไฮโดรคลอไรด์ตามลำดับ

จากการศึกษาการประยุกต์ใช้กับตัวอย่างยาในยาเตรียมที่เป็นยาเม็ดในคีโตโคนาโซล และยามงเอ็นโรฟลอคซาซิน-ไฮโดรคลอไรด์ ซึ่งได้ผลเป็นที่น่าพอใจ

Nicholas J. Miller and Catherine A. Rice-Evans [17]

ผลรวมปฏิกิริยาแอนติออกซิแดนซ์และส่วนประกอบแอนติออกซิแดนซ์ของน้ำส้ม, น้ำแอปเปิ้ลและเครื่องดื่มจากต้นblackcurrant จะถูกศึกษา ฟีนอลิกแอนติออกซิแดนซ์ในน้ำผลไม้เหล่านี้จะถูกแยกและปรับปริมาณเพื่อความสัมพันธ์โมลาร์ของปฏิกิริยาแอนติออกซิแดนซ์ หรือปฏิกิริยา Trolox Equivalent Antioxidant (TEAC) ปฏิกิริยา TAA ส่วนใหญ่ของน้ำแอปเปิ้ลสามารถอธิบายด้วยกรดคลอโรจีนิกและ phloretins, ซึ่งน้ำส้มนั้นสามารถอธิบายด้วย hesperidin และ narirutin ในการเปรียบเทียบ anthocyanins ในเครื่องดื่มจากต้นblackcurrant จะสนับสนุนเฉพาะส่วนของปฏิกิริยาแอนติออกซิแดนซ์ที่ปราศจากวิตามินซี และเป็นความสำคัญที่ไม่สามารถแยกแอนติออกซิแดนซ์ในเครื่องดื่มนี้ได้ หลังจากการทำให้ส่วนประกอบวิตามินซีเท่ากัน, น้ำผลไม้เป็นปัญหาของปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบอ่อน; การสลายตัวในascorbate ถูกเรียงดังนี้ แอปเปิ้ล> ส้ม>เครื่องดื่มจากต้นblackcurrant , ข้อเสนอนี้คือน้ำส้มและเครื่องดื่มจากต้นblackcurrant จะป้องกันการออกซิเดชันที่อ่อนกว่าของวิตามินซี

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

1. กรดแอซิติค (acetic acid; CH_3COOH) 99.99% (w/w) (Purity based on metals analysis) (SIGMA-ALDRICH[®])
2. โซเดียมแอซิเตต (Sodium Acetate; CH_3COONa) 99.0% (w/w) (grade anhydrous) (SIGMA-ALDRICH[®])
3. กรดพารา – คูมาริก (p-coumaric acid; $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$) 98.0% (w/w) (grade HPLC) (SIGMA-ALDRICH[®])
4. กรดคาเฟอิก (caffeic acid; $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$) 98.0% (w/w) (grade HPLC) (SIGMA-ALDRICH[®])
5. กรดซินาปิก (sinapic acid; $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$) 98.0% (w/w) (grade titration) (SIGMA-ALDRICH[®])

3.2 เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสติคาร์บอน (Glassy carbon electrode)
2. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference Electrodes) ชนิด Ag/AgCl
3. ขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนที่สร้างขึ้น
4. เซลล์เคมีไฟฟ้าระบบอยู่นิ่ง
5. เซลล์เคมีไฟฟ้าระบบฉีดไหลต่อเนื่อง
6. เครื่องควบคุมศักย์ไฟฟ้า และวัดปริมาณกระแสไฟฟ้า (Autolab Potentiostat) รุ่น PGSTAT20 ของบริษัท Ecochemie
6. ชุดอุปกรณ์ในระบบฉีดไหล
7. เครื่องวัด pH รุ่น 716 DMS Titrino ของบริษัท Metrohm

3.3 การเตรียมสาร

3.3.1 การเตรียมสารละลายแอสิตเตตบัฟเฟอร์

สารละลายบัฟเฟอร์ที่เตรียมขึ้นใช้น้ำปราศจากไอออน(Deionized water) ที่ผลิตจากเครื่อง Milli-Q (Milford, MA, USA) ในการเตรียม

การเตรียมสารละลาย Acetate buffer 0.2 M pH ช่วง 3.00-7.50 เพื่อใช้ศึกษาหา pH ที่เหมาะสมของกรดพารา-คูมาริก กรดคาเฟอิก และกรดซินาปิก

3.3.2 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน

3.3.2.1 กรดพารา-คูมาริก

ชั่งน้ำหนักสารมาตรฐานกรดพารา-คูมาริก 0.1000g โดยประมาณโดยให้น้ำหนักที่แน่นอน นำมาละลายในเอทานอลและปรับปริมาตรให้เป็น 100 ml ในขวดปริมาตร โดยความเข้มข้นสุดท้ายของสารละลายกรดพารา-คูมาริก 1000 ppm โดยประมาณ

3.3.2.2 กรดซินาปิก

ชั่งน้ำหนักสารมาตรฐานกรดซินาปิก 0.1000g โดยประมาณโดยให้น้ำหนักที่แน่นอน นำมาละลายในเอทานอลและปรับปริมาตรให้เป็น 100 ml ในขวดปริมาตร โดยความเข้มข้นสุดท้ายของสารละลายกรดซินาปิก 1000 ppm โดยประมาณ

3.3.2.3 กรดคาเฟอิก

ชั่งน้ำหนักสารมาตรฐานกรดคาเฟอิก 0.1000g โดยประมาณโดยให้น้ำหนักที่แน่นอน นำมาละลายในเอทานอลและปรับปริมาตรให้เป็น 100 ml ในขวดปริมาตร โดยความเข้มข้นสุดท้ายของสารละลายกรดคาเฟอิก 1000 ppm โดยประมาณ

3.4 การดำเนินการวิจัย

3.4.1 การศึกษาไซคลิกโวลแทมเมตรี

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาของน้ำผลไม้แต่ละชนิดนั้นใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยการวัดกระแสไฟฟ้าเทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบ ด้วยเครื่องควบคุมศักย์ไฟฟ้าและวัดปริมาณกระแสไฟฟ้า AUTOLAB PGSTAT20

ช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการศึกษาในเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีของพารา-คูมาริก กรดคาเฟอิกและกรดซินาปิก คือ 0.25-0.75 V เมื่อเทียบกับศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิด Ag/AgCl

3.4.1.1 การศึกษากระแสพื้น

การศึกษากระแสพื้นในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วยที่เป็นตัวทำละลายของน้ำ ผลไม้แต่ละชนิดโดยจะศึกษาปริมาณกระแสพื้นที่วัดจากขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอน

ตารางที่ 3.1 สภาวะที่ใช้ในการทดลองศึกษากระแสพื้น

สารละลาย Acetate buffer	Scan rate (mV/s)
0.2 M Acetate buffer pH 5.6	50

3.4.1.2 การศึกษา pH เหมาะสม

การศึกษา pH ที่เหมาะสมจะศึกษาปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ได้จากขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอน ของสารละลายมาตรฐาน กรดพารา-คูมาริก กรดคาเฟอิก และกรดซึนนาพิด

ตารางที่ 3.2 แสดงสภาวะที่ใช้ในการทดลองศึกษา pH เหมาะสม

สาร	ความเข้มข้น (ppm)	Scan rate (mV/s)	สารละลาย Acetate buffer (M)	pH
กรดพารา – คูมาริก	100	50	0.2	3.0, 3.5, 4.0,
กรดคาเฟอิก				4.5, 5.0, 5.5,
กรดซึนนาพิด				6.0, 6.5, 7.0 และ 7.5

3.4.1.3 การศึกษา Scan rate ที่เหมาะสม

การศึกษา Scan rate ที่เหมาะสมจะศึกษาโดยการเปรียบเทียบปริมาณกระแสไฟฟ้าที่วัดได้กับค่า Scan rate ที่ให้แก่ขั้วไฟฟ้าทำงานของสารมาตรฐานพารา-คูมาริก กรดคาเฟอิก และกรดซึนนาพิดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอนสภาวะที่ใช้ในการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 แสดงสภาวะที่ใช้ในการทดลองศึกษา Scan rate ที่เหมาะสม

สาร	ความเข้มข้น (ppm)	สารละลาย Acetate buffer (M)	Scan rate (mV/s)
กรดพารา-คูมาริก	100	0.2	10, 25, 50, 100 และ 250
กรดคาเฟอิก			
กรดซินาพิค			

3.4.1.4 การศึกษาช่วงของความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรง

การศึกษาช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงในระบบอยู่หนึ่งของสารละลายมาตรฐาน กรดพารา-คูมาริก กรดคาเฟอิก และกรดซินาพิค สภาวะที่ใช้ในการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 แสดงสภาวะที่ใช้ในการทดลองศึกษาช่วงของความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรง

สาร	ความเข้มข้น (ppm)	สารละลาย Acetate buffer (M)	Scan rate (mV/s)
กรดพารา-คูมาริก	20, 40, 60, 80 และ 100	0.2	50
กรดคาเฟอิก		pH ได้จากการทดลองที่	
กรดซินาพิค		3.4.1.2	

3.4.2 การตรวจวัดกรดพารา-คูมาริก กรดซินาพิคในระบบฉีดไหลต่อเนื่องโดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรี

การนำระบบฉีดไหลต่อเนื่องมาใช้ร่วมกับเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรี ประกอบด้วยอุปกรณ์คือ injection port ท่อสำหรับนำสารละลายเคลื่อนที่ขนาดต่างๆ และ Peristaltic pump

3.4.2.1 การศึกษาไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรี

การศึกษาไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรีเป็นการศึกษาเพื่อศักยภาพไฟฟ้าที่เหมาะสมในระบบฉีดไหลต่อเนื่องก่อนการตรวจวัดปริมาณ กรดพารา-คูมาริก และกรดซินาพิค โดยบันทึกปริมาณกระแสไฟฟ้าพื้นที่เทียบกับปริมาณกระแสไฟฟ้าของสารมาตรฐาน กรดพารา-คูมาริกและ

กรดซึนาพิค โดยปริมาตรของสารละลายที่ฉีดเข้าระบบ 50 μL และอัตราการไหล 1 mL/min โดยสภาวะที่ใช้ในการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 สภาวะที่ใช้ในการทดลองศึกษาไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี

สาร	ความเข้มข้น (ppm)	สารละลาย Acetate buffer 0.2 (M)	ศักย์ไฟฟ้า (V)
กรดพารา-คูมาริก	100	pH ได้จากการทดลองที่ 3.4.1.2	0.79, 0.81, 0.83, 0.85, 0.87 และ 0.89
กรดซึนาพิค			0.49, 0.51, 0.53, 0.55, 0.57 และ 0.61

3.4.2.2 การศึกษาผลของอัตราเร็วในการไหลที่เหมาะสมของสารละลาย

การศึกษาผลของอัตราเร็วในการไหลที่เหมาะสมของสารละลายในระบบฉีดไหลต่อเนื่อง จะทำการศึกษาปริมาณกระแสไฟฟ้าของสารละลายเทียบกับอัตราเร็วในการไหลของสารละลายในระบบ สภาวะที่ใช้ในการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 สภาวะที่ใช้ในการทดลองศึกษาผลของอัตราเร็วในการไหลที่เหมาะสมของสารละลาย

สาร	ความเข้มข้น (ppm)	สารละลาย Acetate buffer (M)	ค่าศักย์ไฟฟ้า (V)	ปริมาตรของสาร (μL)	อัตราเร็วในการไหล (mL/min)
กรดพารา-คูมาริก	100	0.2	ศักย์ไฟฟ้าของสารแต่ละชนิดได้จากการทดลองที่ 3.4.2.1	50	0.50, 1.00, 1.50, 2.00 และ 2.50
กรดซึนาพิค					

3.4.2.3 การศึกษาความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน

การศึกษาความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานในระบบฉีดไหลต่อเนื่องของสารละลายกรดพารา-คูมาริก และกรดซิงนาพิค จะศึกษาโดยการเปรียบเทียบปริมาณกระแสไฟฟ้ากับความเข้มข้นของสารมาตรฐานแต่ละชนิด โดยวัดปริมาณกระแสที่ได้จากขั้วไฟฟ้ากลาสลิคาร์บอน ของสารละลายกรดพารา-คูมาริก และกรดซิงนาพิคสภาวะที่ใช้ในการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3.7 และหาสมการถดถอยจากสมการ $y = bx + a$ และหาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (r) จากสมการต่อไปนี้

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sqrt{[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2][\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2]}}$$

ตารางที่ 3.7 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน

สาร	ความเข้มข้น (ppm)	สารละลาย Acetate buffer (M)	ค่าศักย์ไฟฟ้า (V)	ปริมาตรของสาร (μ L)	อัตราเร็วในการไหล (mL/min)
กรดพารา-คูมาริก	10 25 50	0.2	ศักย์ไฟฟ้าของสารแต่ละชนิดได้จากการทดลองที่ 3.4.2.1	50	อัตราการในการไหล ได้จากการทดลองที่ 3.4.2.3
กรดซิงนาพิค	100 และ 250				

3.4.2.4 การศึกษาขีดจำกัดของการตรวจพบ

การศึกษาขีดจำกัดของการวิเคราะห์ (Detection limit) จะเป็นการศึกษาปริมาณของสารมาตรฐานที่น้อยที่สุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ โดยอาศัยกราฟมาตรฐานในการทดลองที่ 3.4.2.3 โดยการคำนวณจากกราฟมาตรฐานที่เตรียมโดยใช้ sample blank เพื่อหาความเข้มข้นของขีดจำกัดการตรวจพบและขีดจำกัดการวิเคราะห์ของสารแต่ละชนิด[18]

3.4.2.5 การศึกษาความเที่ยง

การศึกษาความเที่ยง (Precision) ของการวิเคราะห์สามารถหาได้ค่า Repeatability และค่า Reproducibility โดยค่าของ Repeatability หาได้จากการฉีดสารละลายละลายมาตรฐานกรดพารา-คูมาริกและกรดซิงนาฟิคที่ความเข้มข้นต่างๆ ในการทดลอง 3.4.2.3 ฉีดจำนวน 5 ซ้ำ และค่า Reproducibility หาได้จากการฉีดสารละลายมาตรฐานกรดพารา-คูมาริกและกรดซิงนาฟิค ที่ความเข้มข้น 100 ppm จำนวน 5 ซ้ำ โดยวันทำการวิเคราะห์ต่างกันโดยใช้สภาวะในการทดลองที่ 3.4.2.3 และผลของค่า Repeatability และค่า Reproducibility ที่ได้จากการทดลองพิจารณาจากค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และสัมประสิทธิ์ของการผันแปร (% RSD) ของการวิเคราะห์

3.4.2.6 การศึกษาความเสถียรภาพของขั้วไฟฟ้าทำงาน

การศึกษาความเสถียรภาพขั้วไฟฟ้าทำงานทำการศึกษาปริมาณกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จากขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนท์ที่ทำขึ้น โดยใช้สภาวะในการทดลองที่ 3.4.2.3 ของสารละลายมาตรฐานกรดพารา-คูมาริก และกรดซิงนาฟิค ช่วงความเข้มข้น 100 ppm ฉีด 30 ซ้ำ และทำการคำนวณค่าเปอร์เซ็นต์การลดลงของสัญญาณในเทคนิคแอมเพอโรเมตรีของระบบฉีดไหลต่อเนื่อง

3.4.2.7 การศึกษาความแม่นยำ

การศึกษาความแม่นยำ (Accuracy) ของการวิเคราะห์พิจารณาจากค่า %recovery ที่ได้จากการคำนวณการเติมสารละลายมาตรฐาน กรดพารา-คูมาริก และกรดซิงนาฟิค ในเทคนิคการเติมสารมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนในสารละลายตัวอย่างน้ำผลไม้

3.5 การประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

การวิเคราะห์ปริมาณกรดพารา-คูมาริก และกรดซิงนาฟิคในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมตรี สามารถหาปริมาณสารประกอบฟีนอลในน้ำส้มคั้นและน้ำส้มกล่องโดยใช้เทคนิคการเติมสารละลายมาตรฐาน (standard addition method)

3.5.1 การวิเคราะห์หากรดพารา-คูมาริกในน้ำส้มสดและน้ำส้มกล่อง

3.5.1.1 กรดพารา-คูมาริก

ตัวอย่างน้ำส้มที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณกรดพารา-คูมาริกโดยระบบฉีดไหลต่อเนื่อง คือ น้ำส้มคั้นและน้ำส้มกล่อง

นำน้ำส้มคั้นที่ผ่านการกรองด้วยเครื่องกรองแบบลดความดันใช้กระดาษกรองเบอร์ 2 มา 0.5 mL ใส่ขวดปริมาตรขนาด 25 mL หลังจากนั้นทำการปิเปตสารละลายมาตรฐานกรดพารา-คูมาริก ความเข้มข้น 1000 ppm จำนวน 0.75 และ 1.5 mL จะได้ความเข้มข้นเป็น 30 และ 60 ppm ตามลำดับและปรับปริมาตรด้วยสารละลายแอสิตเตตบัฟเฟอร์ pH 4.00 แล้วทำการตรวจวัด และนำไปสร้างกราฟของ standard addition

นำน้ำส้มกล่องที่ผ่านการกรองด้วยเครื่องกรองแบบลดความดันกระดาษกรองเบอร์ 2 มา 0.5 mL ใส่ขวดปริมาตรขนาด 25 mL หลังจากนั้นทำการปิเปตสารละลายมาตรฐานกรดพารา-คูมาริก ความเข้มข้น 1000 ppm จำนวน 0.625 และ 1.25 mL จะได้ความเข้มข้นเป็น 25 และ 50 ppm ตามลำดับและปรับปริมาตรด้วยสารละลายแอสิตเตตบัฟเฟอร์ pH 4.00 แล้วทำการตรวจวัด และนำไปสร้างกราฟของ standard addition

3.5.1.2 กรดซินาพิค

ตัวอย่างน้ำผลไม้ที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณกรดซินาพิคโดยระบบฉีดไหลต่อเนื่อง คือ น้ำส้มคั้นและน้ำผลไม้กล่อง

นำน้ำส้มคั้นที่ผ่านการกรองด้วยเครื่องกรองแบบลดความดันกระดาษกรอง เบอร์ 2 มา 0.5 mL ใส่ขวดปริมาตรขนาด 25 mL หลังจากนั้นทำการปิเปตสารละลายมาตรฐานกรดซินาพิค ความเข้มข้น 1000 ppm จำนวน 0.37, 0.75 และ 1.125 mL ในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 ml จะได้ความเข้มข้นเป็น 15 30 และ 45 ppm ปรับปริมาตรด้วยสารละลายแอสิตเตตบัฟเฟอร์ pH 4.00 แล้วทำการตรวจวัด

นำน้ำส้มกล่องทำในลักษณะเดียวกันโดยเปลี่ยนปริมาตรของสารละลายมาตรฐานกรดซินาพิค ความเข้มข้น 1000 ppm เป็น 2, 3, 4, และ 5 mL จะได้ความเข้มข้นเป็น 40, 60, 80 และ 100 ppm ตามลำดับแล้วทำการตรวจวัดแล้วนำไปสร้างกราฟของ standard addition

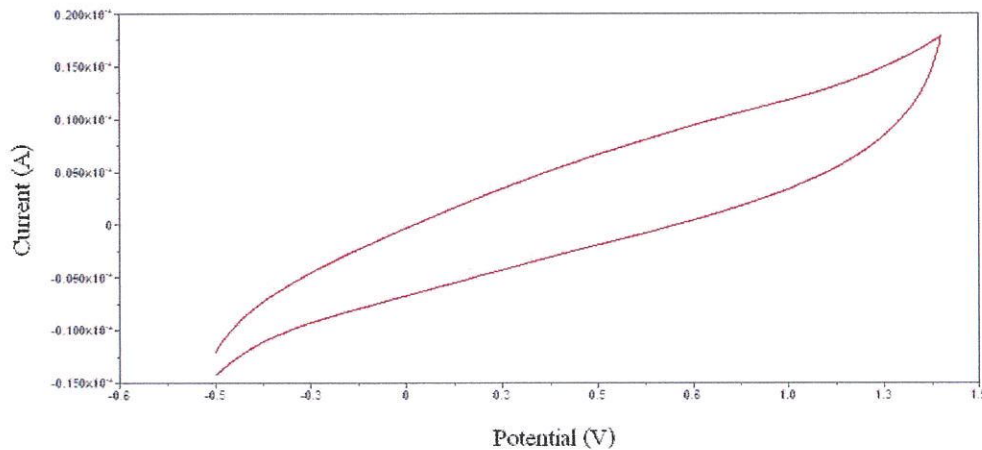
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

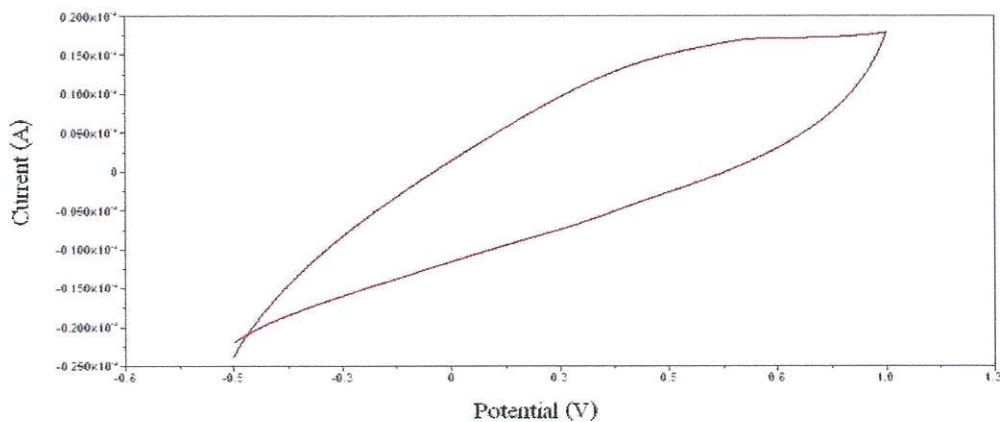
4.1 ไชคคลิกโวลแทมเมทรี

4.1.1 การศึกษากระแสพื้น

ผลการทดลองศึกษากระแสพื้นของขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอนโดยใช้สารละลายแอสซีเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ซึ่งเป็นสารละลายเคลื่อนที่ (mobile phase) ของกรดพารา-คูมาริก และกรดซินาปิก และสารละลายแอสซีเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 3.8 ซึ่งเป็นสารละลายเคลื่อนที่ของกรดคาเฟอิก ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงในรูปที่ 4.1 ถึง 4.2 ตามลำดับ



รูปที่ 4.1 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายแอสซีเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ได้จากขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอน และใช้ scan rate 50 mV/s



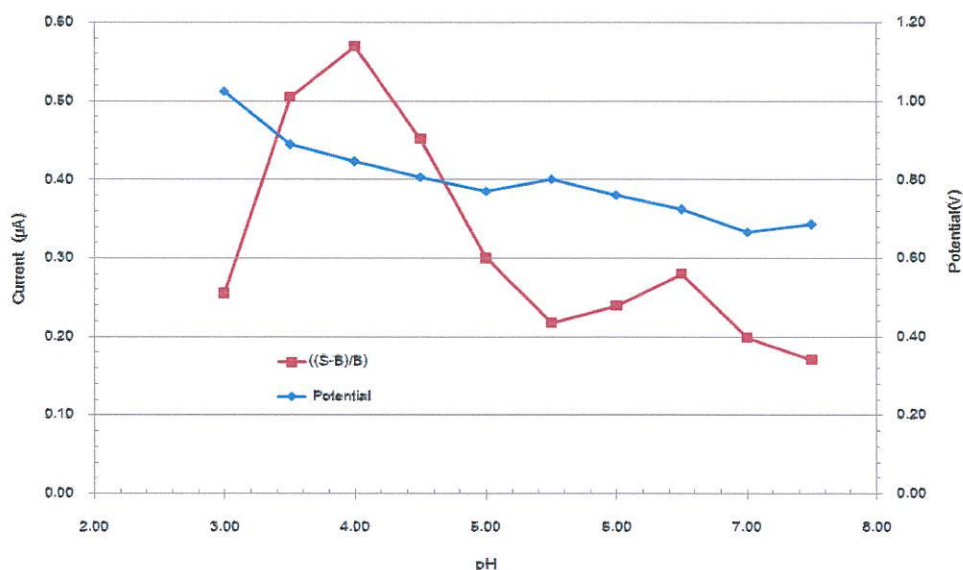
รูปที่ 4.2 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายแอสซีเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 3.80 ที่ได้จากขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอน และใช้ scan rate 50 mV/s

4.1.2 การศึกษา pH ที่เหมาะสมในการวิเคราะห์

4.1.2.1 กรดพารา-คูมาริก

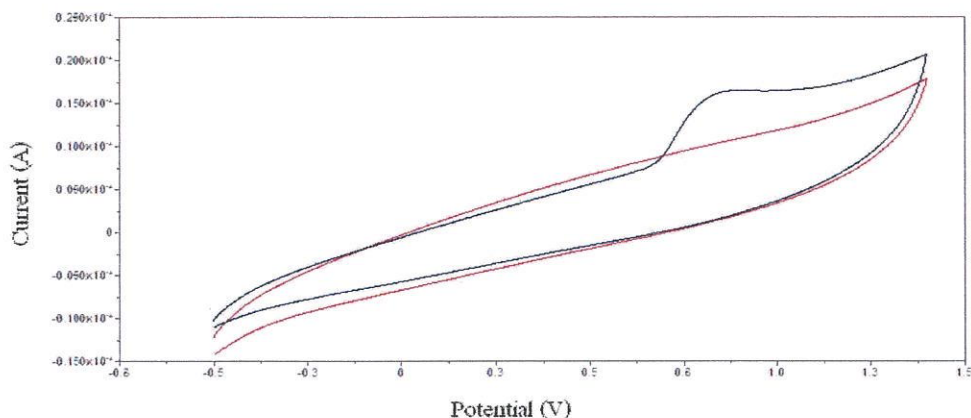
ผลการศึกษา pH ที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm ในแอซิติเตดบัฟเฟอร์ 0.20 M ที่ pH ต่าง ๆ (ไซคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงในภาคผนวก รูปที่ ง.1) และเมื่อพลอตค่า pH เทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้ และปริมาณกระแสไฟฟ้าสูงสุด ดังแสดงในรูปที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าเมื่อ pH สูงขึ้น ปริมาณกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจนกระทั่งสูงสุดที่ pH 4.00 แล้วปริมาณกระแสไฟฟ้าก็จะลดลง

ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า กรดพารา-คูมาริกในสารละลายแอซิติเตดบัฟเฟอร์ 0.02 M ณ pH ต่างๆ สรุปได้ว่าที่ pH 4.00 ให้ปริมาณกระแสไฟฟ้าสูงกว่าที่ pH อื่นๆ ดังนั้นจึงใช้สารละลายแอซิติเตดบัฟเฟอร์ที่ pH 4.00 ในการวิเคราะห์กรดพารา-คูมาริก



รูปที่ 4.3 พลอตค่า pH กับค่าปริมาณกระแสไฟฟ้า และศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากการสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm ในแอซิติเตดบัฟเฟอร์ 0.10 M pH 3.00-7.50 ที่ขั้วกลาสคาร์บอน และใช้ scan rate 50 mV/s

ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm ในแอซิติเตดบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.0 โดยใช้ scan rate 50 mV/s ที่ได้จากขั้วกลาสคาร์บอน ดังแสดงจากรูปที่ 4.4 สรุปศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ปริมาณกระแสไฟฟ้า และค่า (S-B)/B ในตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.4 เปรียบเทียบไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm (—) กับสารละลายแอสซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.0 (—) ที่ได้จากขั้วกลาสสิคาร์บอน โดยใช้ scan rate 50 mV/s

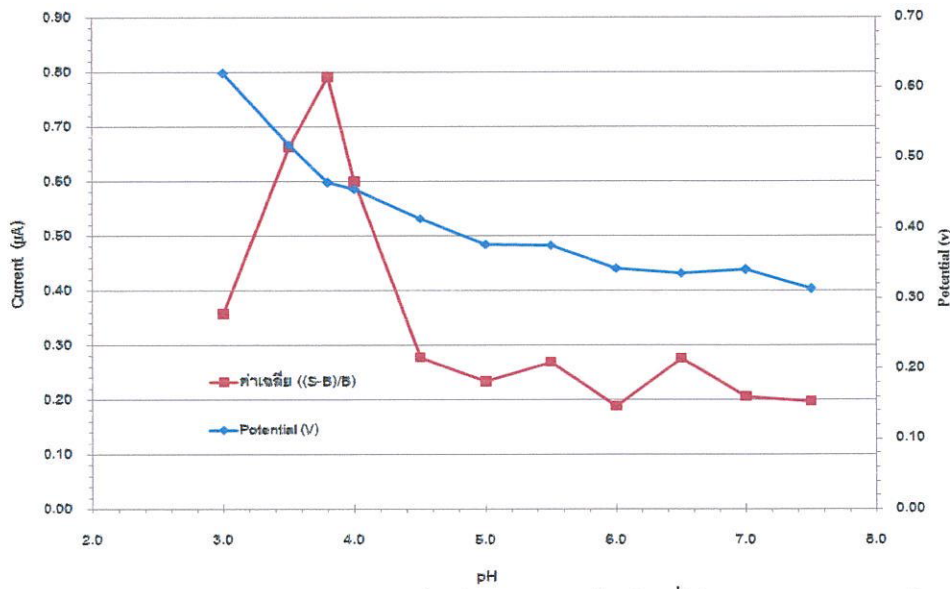
ตารางที่ 4.1 ข้อมูลที่ได้จากการการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายกรดพารา-คูมาริก 100 ppm ในแอสซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 และ scan rate 50 mV/s ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอน

	ศักย์ไฟฟ้า (V)	ค่ากระแสไฟฟ้า (μA)	(S-B)/B
กลาสสิคาร์บอน	0.8426 ± 0.0164	$6.4034 \pm$	$1.6237 \pm$
		0.7838	0.1471

4.1.2.2 กรดคาเฟอิก

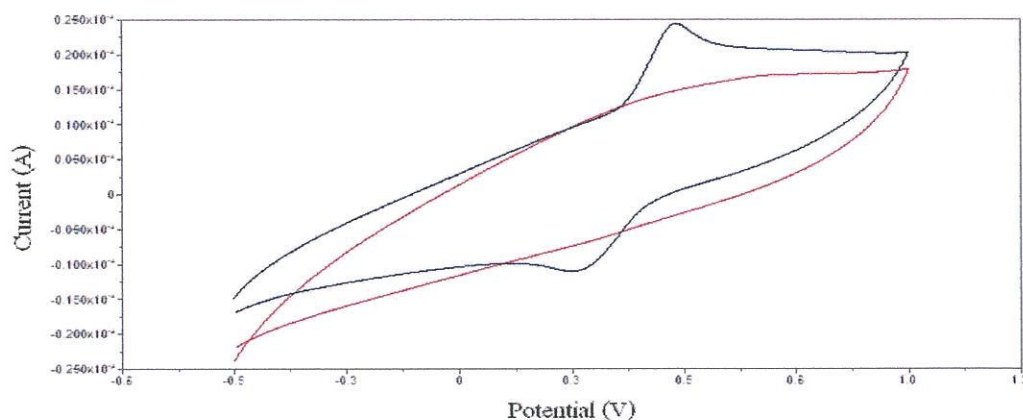
ผลการศึกษา pH ที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดคาเฟอิก ความเข้มข้น 100 ppm ที่ pH ต่าง ๆ แสดงในภาคผนวก ง.2 และจากรูปที่ 4.5 จะเห็นได้ว่าเมื่อ pH สูงขึ้นปริมาณกระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นจนกระทั่งสูงสุดที่ pH 3.80

ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้ากรดคาเฟอิกในสารละลายแอสซิเตตบัฟเฟอร์ ณ pH ต่าง ๆ สรุปได้ว่าที่ pH 3.80 ให้ปริมาณกระแสไฟฟ้าสูงกว่าที่ pH อื่น ๆ ดังนั้นจึงใช้สารละลายแอสซิเตตบัฟเฟอร์ pH 3.80 ในการวิเคราะห์กรดคาเฟอิก



รูปที่ 4.5 ผลลดค่า pH กับปริมาณกระแสไฟฟ้า และศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากการสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายกรดคาเฟอิกความเข้มข้น 100 ppm ในสารละลายแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 3.00-7.50 ที่ขั้วกลาสคาร์บอน และใช้ scan rate 50 mV/s

ไซคลิกโวลแทมโมแกรมในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดคาเฟอิกความเข้มข้น 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 3.80 และ scan rate 50 mV/s ที่ขั้วกลาสคาร์บอน แสดงในรูปที่ 4.6 และสรุปศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ปริมาณกระแสไฟฟ้า และค่า (S-B)/B ในตารางที่ 4.2



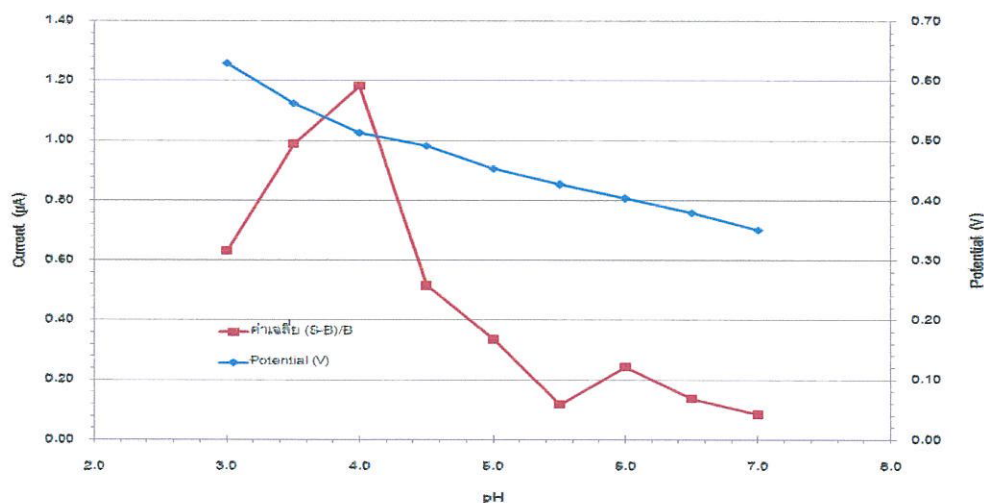
รูปที่ 4.6 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายกรดคาเฟอิกความเข้มข้น 100 ppm (—) กับสารละลายแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 3.8 (—) ที่วัดได้จากขั้วกลาสคาร์บอน และใช้ scan rate 50 mV/s

ตารางที่ 4.2 ข้อมูลที่ได้จากการการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายกรดคาเฟอิก 100 ppm ในแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M scan rate 50 mV/s pH 3.80 ที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน กลาสสิคาร์บอน

ขั้วไฟฟ้าทำงาน	ศักย์ไฟฟ้า (V)	ค่ากระแสไฟฟ้า (μA)	(S-B)/B
กลาสสิคาร์บอน	0.4716 ± 0.10303	9.8467 ± 0.4816	1.7468 ± 0.0605

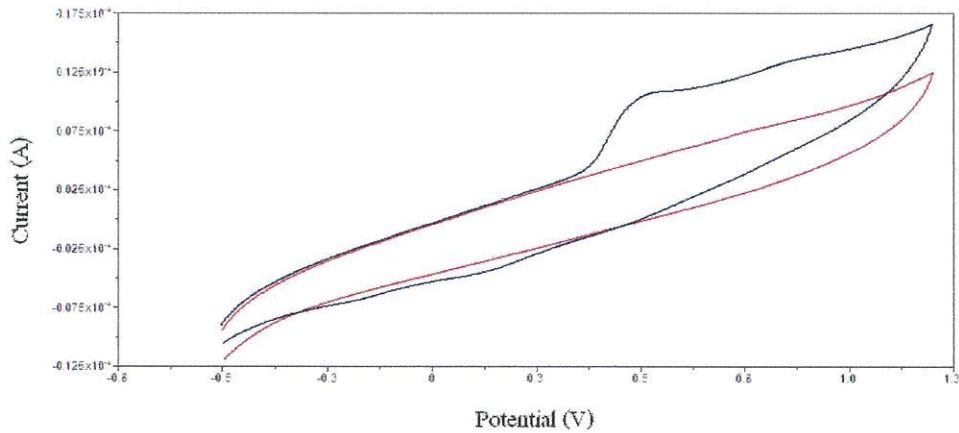
4.1.2.3 กรดซิทริก

ผลการศึกษา pH ที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดซิทริก ความเข้มข้น 100 ppm ในแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M ที่ pH ต่าง ๆ (ไซคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงในภาคผนวก รูปที่ ง.3) และเมื่อพลอตค่า pH เทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้ และปริมาณกระแสไฟฟ้าสูงสุด ดังแสดงในรูปที่ 4.7 จะเห็นได้ว่าเมื่อ pH สูงขึ้น ปริมาณกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจนกระทั่งสูงสุดที่ pH 4.00 แล้วปริมาณกระแสไฟฟ้าก็จะลดลงในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า กรดซิทริกในสารละลายอะซีเตตบัฟเฟอร์ 0.02 M ณ pH ต่างๆ สรุปได้ว่าที่ pH 4.00 ให้ปริมาณกระแสไฟฟ้าสูงกว่าที่ pH อื่นๆ ดังนั้นจึงใช้สารละลายแอซีเตตบัฟเฟอร์ที่ pH 4.00 ในการวิเคราะห์กรดซิทริก



รูปที่ 4.7 พลอตค่า pH กับค่าปริมาณกระแสไฟฟ้า และศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากการสัณญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายกรดซิทริกความเข้มข้น 100 ppm ในแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.10 M pH 3.00-7.00 ที่ขั้วกลาสสิคาร์บอน และใช้ scan rate 50 mV/s

ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดซึนาพิคความเข้มข้น 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.0 โดยใช้ scan rate 50 mV/s ที่ได้จากขั้วกลาสสิคาร์บอน ดังแสดงจากรูปที่ 4.8 ศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ปริมาณกระแสไฟฟ้า และค่า (S-B)/B ในตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.8 เปรียบเทียบไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายกรดซึนาพิคความเข้มข้น 100 ppm (—) กับสารละลายแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.0 (---) ที่ได้จากขั้วกลาสสิคาร์บอน โดยใช้ scan rate 50 mV/s

ตารางที่ 4.3 ข้อมูลที่ได้จากการการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายกรดซึนาพิค 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 และ scan rate 50 mV/s ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอน

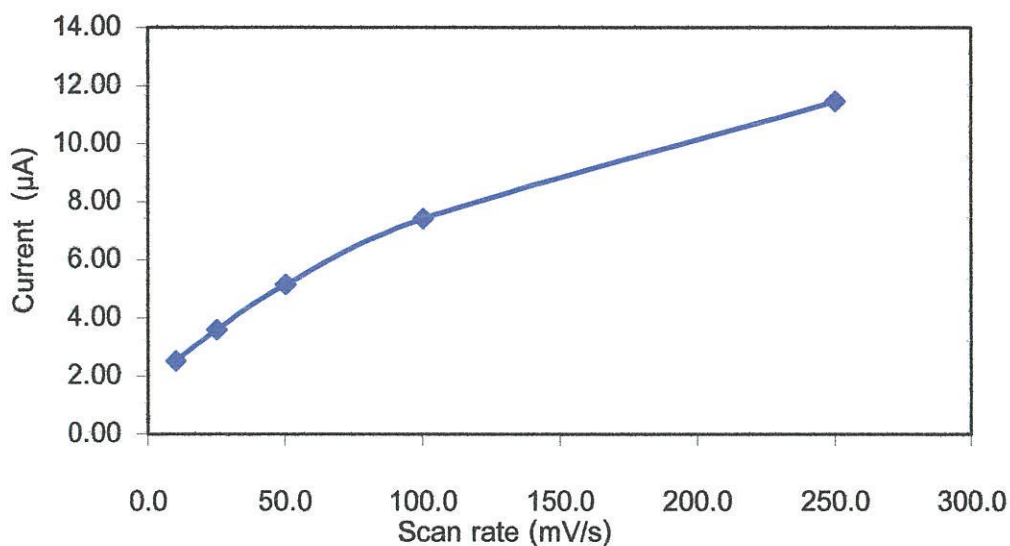
ขั้วไฟฟ้าทำงาน	ศักย์ไฟฟ้า (V)	ค่ากระแสไฟฟ้า (μA)	(S-B)/B
กลาสสิคาร์บอน	0.5136 ± 0.0037	$4.9655 \pm$	$2.1742 \pm$
		0.2527	0.0678

4.1.3 การศึกษา scan rate ที่เหมาะสม

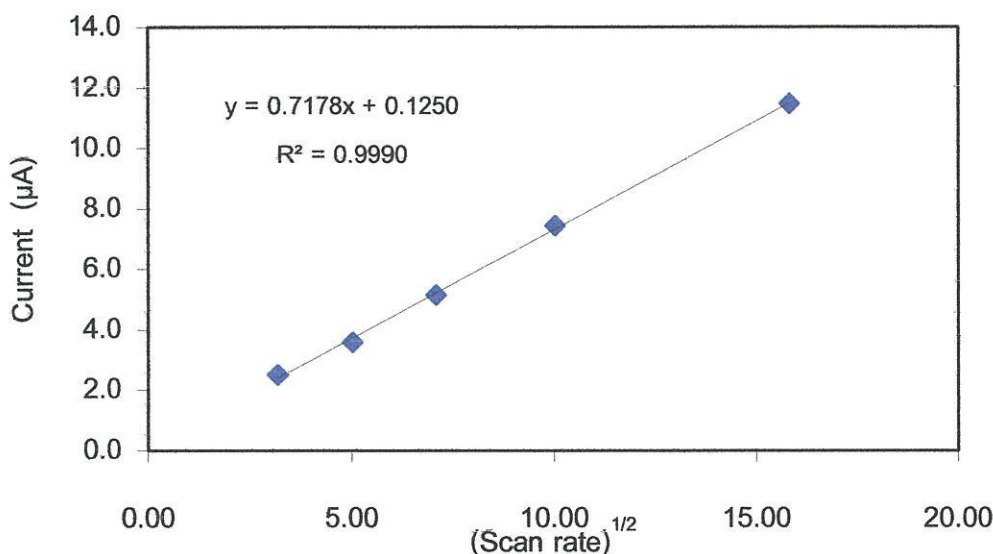
4.1.3.1 กรดพารา-คูมาริก

ผลการศึกษา scan rate ที่เหมาะสมของสารละลายกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 และช่วง scan rate ที่ใช้ศึกษา คือ 10-250 mVs⁻¹

เมื่อนำค่า scan rate ที่ให้แก่ขั้วกลาสลิคาร์บอนมาพลอตกับค่ากระแสไฟฟ้าที่อ่านได้จากไซคลิกโวลแทมโมแกรม ดังแสดงในรูปที่ 4.9 จะเห็นได้ว่าค่ากระแสไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นตามค่า scan rate ในลักษณะเป็นเส้นโค้ง [ภาคผนวก จ.1] และเมื่อพลอตค่ากระแสไฟฟ้ากับค่า scan rate^{1/2} ดังแสดงในรูปที่ 4.10 จะเห็นได้ว่าค่ากระแสไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นตามค่า scan rate ในลักษณะเป็นเส้นตรง โดยมีค่า R² เท่ากับ 0.9990 ของขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอนตามลำดับจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาที่ย้อนกลับไม่ได้ เมื่อพิจารณาค่า R² ที่มีค่า ≈ 1 ค่ากระแสที่เกิดขึ้นเกิดจากการแพร่ของกรดพารา-คูมาริกที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงาน และสามารถสรุปได้ว่าการวิเคราะห์กรดพารา-คูมาริกโดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าอื่น ๆ เช่น ไซคลิกโวลแทมเมทรี หรือ differential pulse voltammetry สามารถใช้ค่า scan rate ได้ในช่วง 10-250 mVs⁻¹ แก่ใช้ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอน



รูปที่ 4.9 พลอตค่า scan rate (10-250 mV/s) กับค่าปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอนในสารละลายกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00

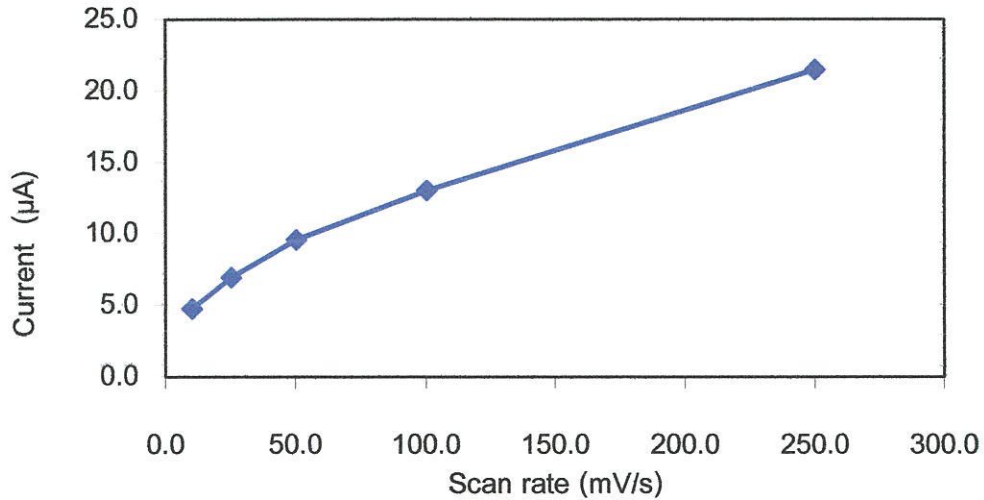


รูปที่ 4.10 พล็อตค่า scan rate^{1/2} กับค่าของปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอนในสารละลายกรดพารา-คูมาริก ความเข้มข้น 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00

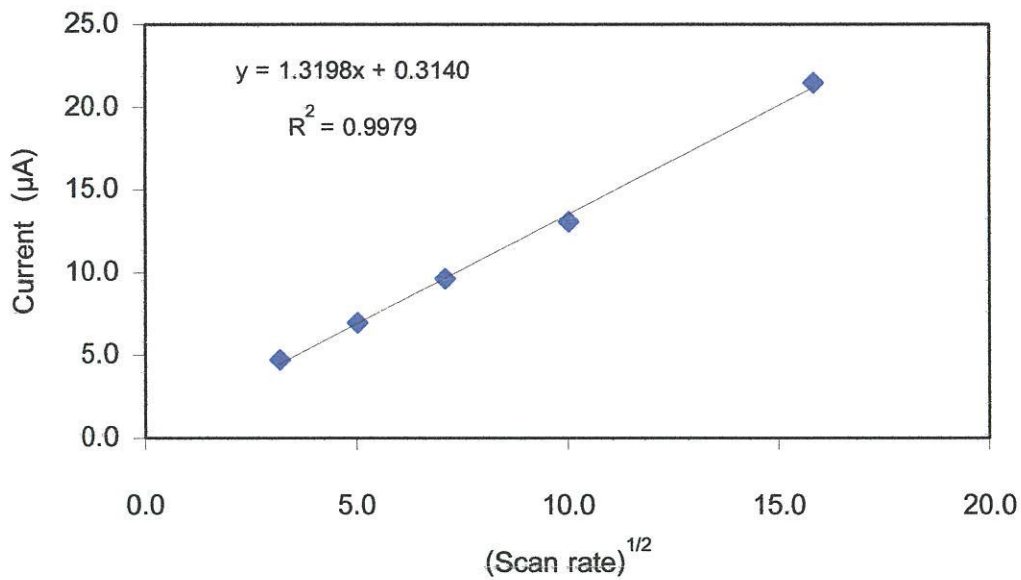
4.1.3.2 กรดคาเฟอิก

ผลการศึกษา scan rate ที่เหมาะสมจากสารละลายกรดคาเฟอิกความเข้มข้น 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ความเข้มข้น 0.20 M pH 3.80 และโดยช่วง scan rate ที่ใช้ศึกษา คือ 10-250 mVs⁻¹

เมื่อนำค่า scan rate ที่ให้แก่ขั้วกลาสคาร์บอนมาพลอตกับค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดที่อ่านได้จากไซคลิกโวลแทมโมแกรม แสดงในรูปที่ 4.11 จะเห็นได้ว่าค่ากระแสไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นตามค่า scan rate ในลักษณะเป็นเส้นโค้ง [ภาคผนวก จ.2] และเมื่อนำค่า และเมื่อพลอตค่ากระแสไฟฟ้ากับค่า scan rate^{1/2} ดังแสดงในรูปที่ 4.12 จะเห็นได้ว่าค่ากระแสไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นตามค่า scan rate ในลักษณะเป็นเส้นตรง โดยมีค่า R² เท่ากับ 0.9979 ของขั้วกลาสคาร์บอนตามลำดับ และเมื่อพิจารณาค่า R² ที่มีค่า ≈ 1 ค่ากระแสที่เกิดขึ้นเกิดจากการแพร่ของกรดคาเฟอิกที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงาน และสามารถสรุปได้ว่าการกรดคาเฟอิกโดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าอื่น ๆ เช่น ไซคลิกโวลแทมเมทรี หรือ differential pulse voltammetry สามารถใช้ค่า scan rate ได้ในช่วง 10-250 mVs⁻¹ แก่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอน



รูปที่ 4.11 พล็อตค่า scan rate (10-250 mV/s) กับค่าปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการสังเกตการณ์ใช้คลิกโวลแทมโมแกรมของไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอนในสารละลายกรดคาเฟอิกความเข้มข้น 100 ppm ในอะซิเตตบัฟเฟอร์ 0.10 M pH 3.80

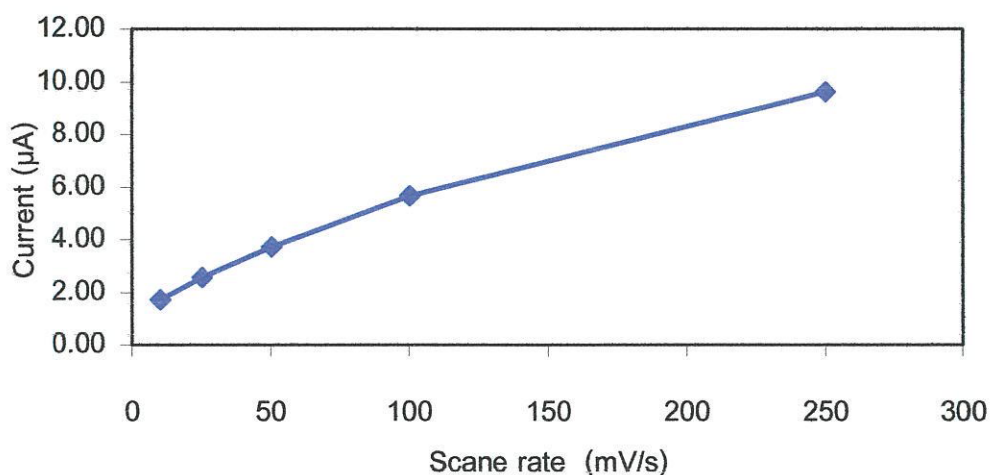


รูปที่ 4.12 พล็อตค่า scan rate^{1/2} กับค่าปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการสังเกตการณ์ใช้คลิกโวลแทมโมแกรมที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอนของสารละลายกรดคาเฟอิกความเข้มข้น 100 ppm ในอะซิเตตบัฟเฟอร์ 0.10 M pH 3.80

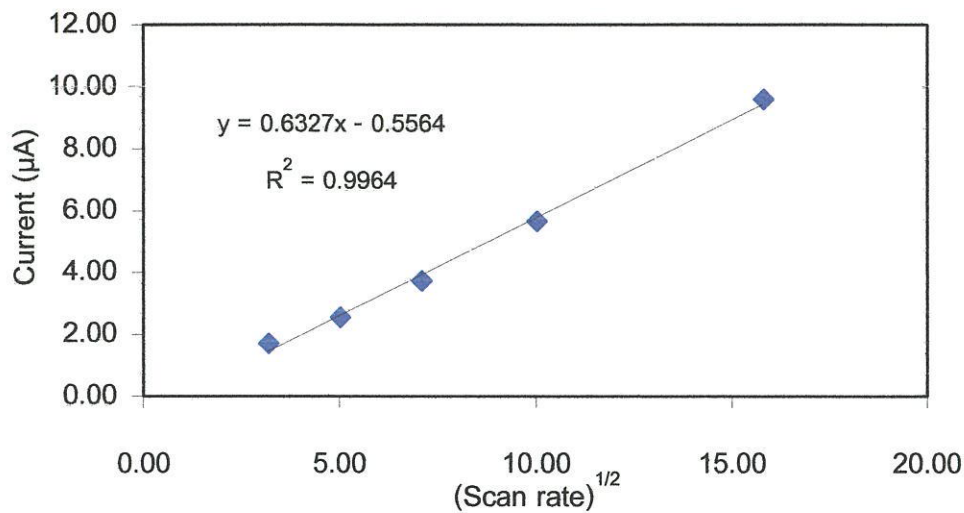
4.1.3.3 กรดซึนาฟิค

ผลการศึกษา scan rate ที่เหมาะสมของสารละลายกรพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm ในอะซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 และช่วง scan rate ที่ใช้ศึกษา คือ 10-250 mVs⁻¹

เมื่อนำค่า scan rate ที่ให้แก่ขั้วกลาสีคาร์บอนมาพลอตกับค่ากระแสไฟฟ้าที่อ่านได้จากไซคลิกโวลแทมโมแกรม ดังแสดงในรูปที่ 4.13 จะเห็นได้ว่าค่ากระแสไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นตามค่า scan rate ในลักษณะเป็นเส้นโค้ง [ภาคผนวก จ.3] และเมื่อพลอตค่ากระแสไฟฟ้ากับค่า scan rate^{1/2} ดังแสดงในรูปที่ 4.14 จะเห็นได้ว่าค่ากระแสไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นตามค่า scan rate ในลักษณะเป็นเส้นตรง โดยมีค่า R² เท่ากับ 0.9964 ของขั้วกลาสีคาร์บอนตามลำดับ เมื่อพิจารณา ค่า R² ที่มีค่า ≈ 1 ค่ากระแสที่เกิดขึ้นเกิดจากการแพร่ของกรดซึนาฟิคที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงาน และสามารถสรุปได้ว่าการวิเคราะห์กรดซึนาฟิคโดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าอื่น ๆ เช่น ไซคลิกโวลแทมเมตรี หรือ differential pulse voltammetry สามารถใช้ค่า scan rate ได้ในช่วง 10-250 mVs⁻¹ แก่ใช้ขั้วกลาสีคาร์บอน



รูปที่ 4.13 พลอตค่า scan rate (10-250 mV/s) กับค่าปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการสัญญาณ ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสีคาร์บอนในสารละลายกรดซึนาฟิคความเข้มข้น 100 ppm ในอะซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00



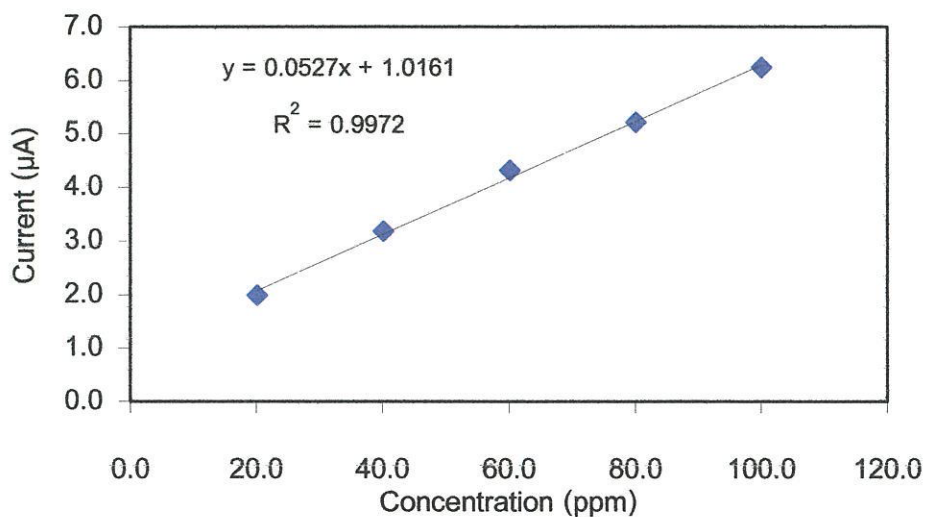
รูปที่ 4.14 พล็อตค่า scan rate^{1/2} กับค่าของปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการสัญญาณไซคลิกโวลแทมเมทรี่ด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอนในสารละลายกรดซิงนาฟิคความเข้มข้น 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00

4.1.4 การศึกษาช่วงของความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรง

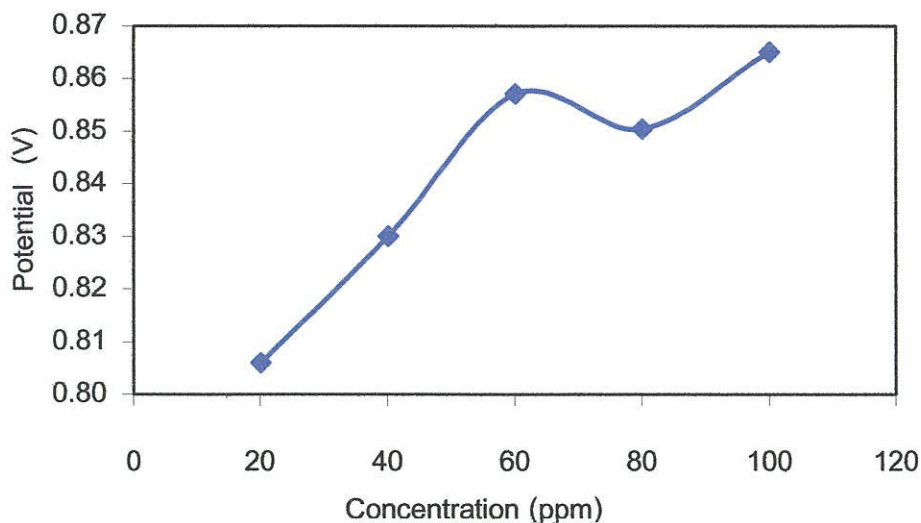
4.1.4.1 กรดพารา-คูมาริก

ผลการศึกษาช่วงความเข้มข้นของกรดพารา-คูมาริกที่เป็นเส้นตรงโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี่ด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอน ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 โดยใช้ scan rate ที่ 50 mV/s เพื่อลดระยะเวลาในการทดลอง

พบว่าเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอน พบว่ามีช่วงความเป็นเส้นตรงคือ 20 -100ppm โดยมีค่า R² เท่ากับ 0.9972 ดังแสดงในรูปที่ 4.15 และเมื่อทำการพล็อตค่าความเข้มข้นของกรดพารา-คูมาริกกับศักย์ไฟฟ้า จะเห็นได้ว่าเมื่อความเข้มข้นของกรดพารา-คูมาริกเพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดการเลื่อนของศักย์ไฟฟ้าในทิศทางที่เป็นบวกมากขึ้นจาก 0.806 ถึง 0.870 V ดังแสดงในรูป 4.16



รูปที่ 4.15 ผลอดค่าความเข้มข้นของกรดพารา-คูมาริก (20-100 ppm) ในแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 กับค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วกลาสสิคาร์บอนและใช้ scan rate 50 mV/s

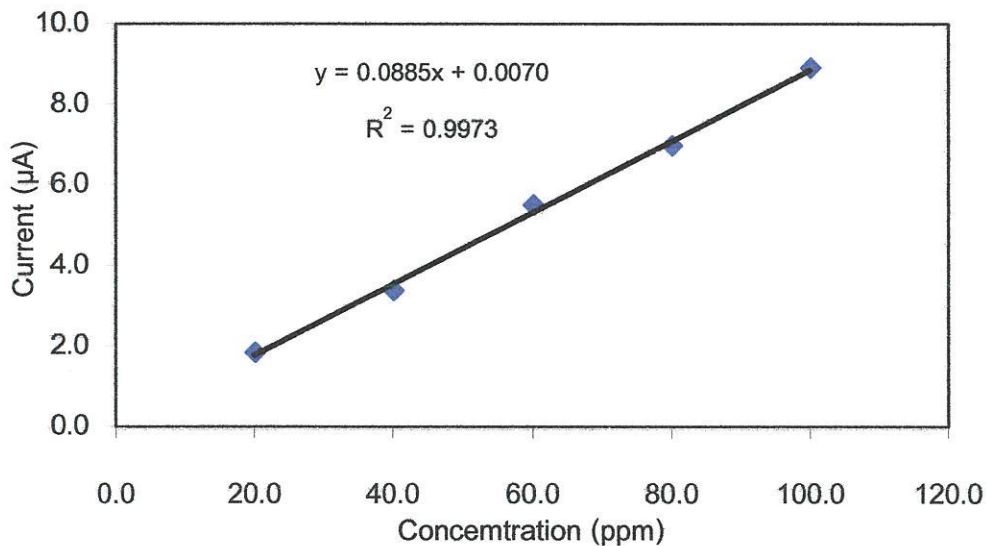


รูปที่ 4.16 ผลอดค่าความเข้มข้นของกรดพารา-คูมาริก (20-100 ppm) ในแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 กับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอนจากสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรม และ scan rate 50 mV/s

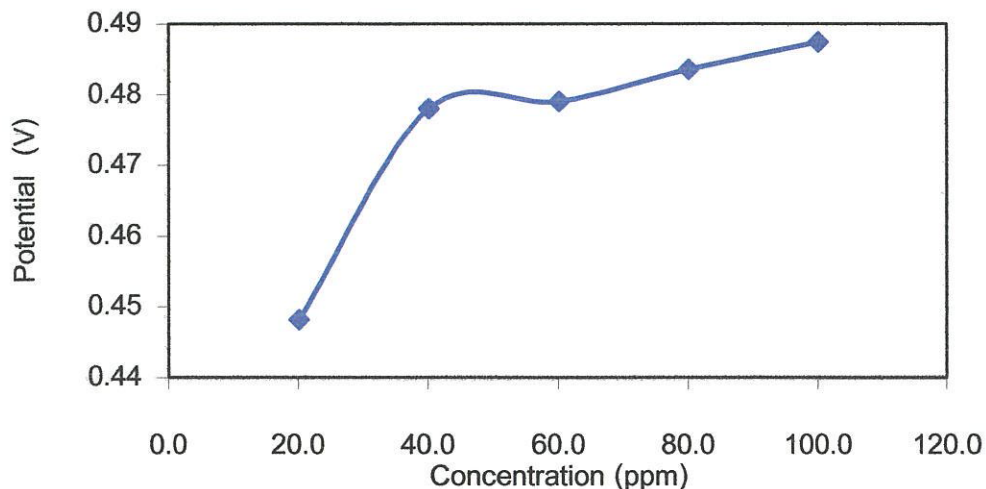
4.1.4.2 กรดคาเฟอิก

ผลการศึกษาช่วงความเข้มข้นของกรดคาเฟอิกที่เป็นเส้นตรงโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอน ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 3.80

พบว่าเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอน พบว่ามีช่วงความเป็นเส้นตรงคือ 20 -100ppm โดยมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9973 ดังแสดงในรูปที่ 4.17 และเมื่อทำการพลอตค่าความเข้มข้นของกรดคาเฟอิกกับศักย์ไฟฟ้า จะเห็นได้ว่าเมื่อความเข้มข้นของกรดคาเฟอิกเพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดการเลื่อนของศักย์ไฟฟ้าในทิศทางที่เป็นบวกมากขึ้นจาก 0.445-0.487 V ดังแสดงในรูป 4.18



รูปที่ 4.17 พลอตค่าความเข้มข้นของกรดคาเฟอิก (20-100 ppm) ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 3.80 กับค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอนและใช้ scan rate 50 mV/s

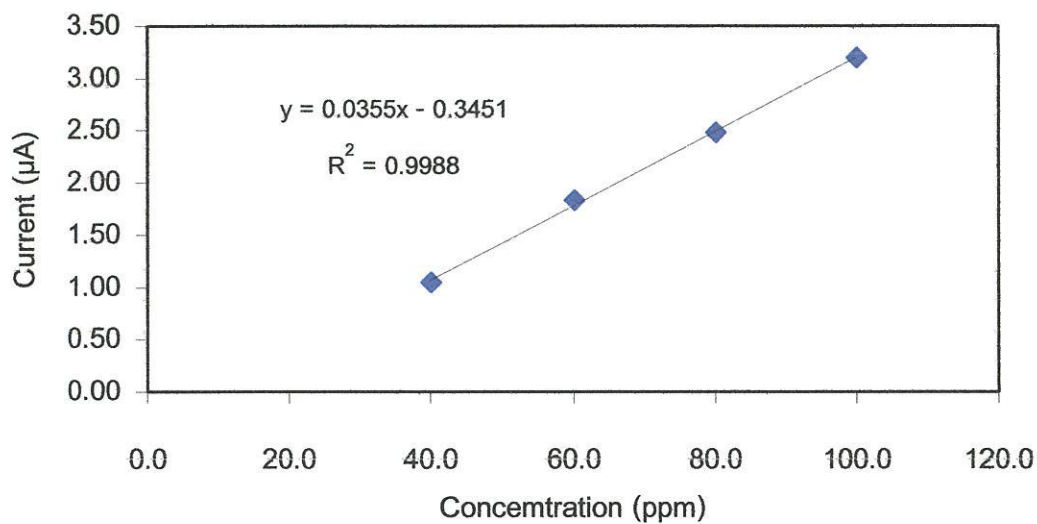


รูปที่ 4.18 ผลลดค่าความเข้มข้นของกรดคาเฟอิก (20-100 ppm) ในแอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 3.80 กับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่วัสดุไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอนจากสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรม และ scan rate 50 mV/s

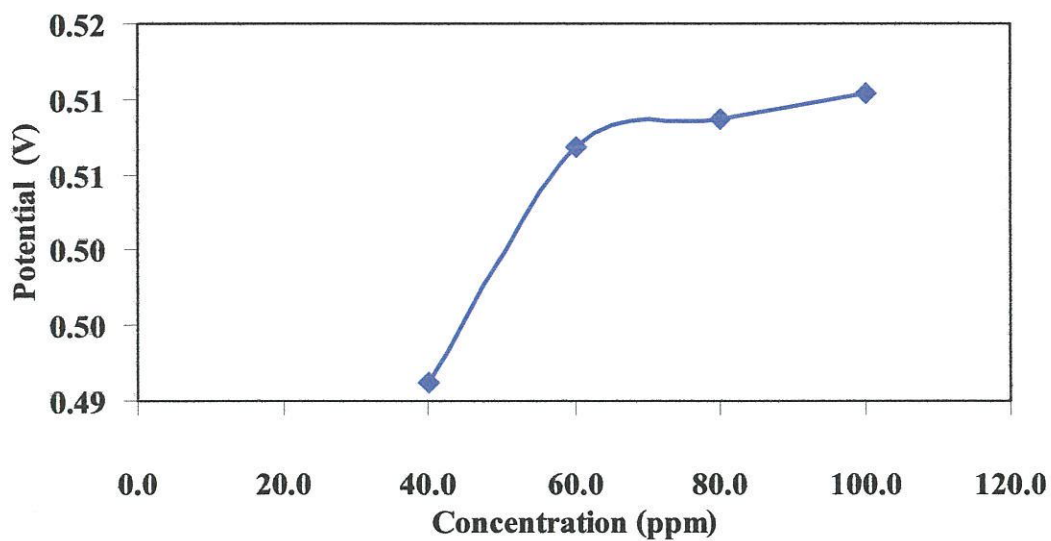
4.1.4.3 กรดซึนาพิค

ผลการศึกษาช่วงความเข้มข้นของกรดซึนาพิคที่เป็นเส้นตรงโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีด้วยวัสดุไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอน ในแอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 โดยใช้ scan rate ที่ 50 mV/s เพื่อลดระยะเวลาในการทดลอง

พบว่าเมื่อใช้วัสดุไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอน พบว่ามีช่วงความเป็นเส้นตรงคือ 20 -100ppm โดยมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9988 ดังแสดงในรูปที่ 4.19 และเมื่อทำการพลอตค่าความเข้มข้นของกรดซึนาพิคกับศักย์ไฟฟ้า จะเห็นได้ว่าเมื่อความเข้มข้นของกรดซึนาพิคเพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดการเลื่อนของศักย์ไฟฟ้าในทิศทางที่เป็นบวกมากขึ้นจาก 0.491-0.510 V ดังแสดงในรูป 4.20



รูปที่ 4.19 ผลต่อค่าความเข้มข้นของกรดซิงนาฟิค (20-100 ppm) ในแอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 กับค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากสัญญาณ ไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ขั้วกลาสสิคาร์บอน และใช้ scan rate 50 mV/s



รูปที่ 4.20 ผลต่อค่าความเข้มข้นของกรดซิงนาฟิค (20-100 ppm) ในแอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 กับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แกขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอนจากสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรม และ scan rate 50 mV/s

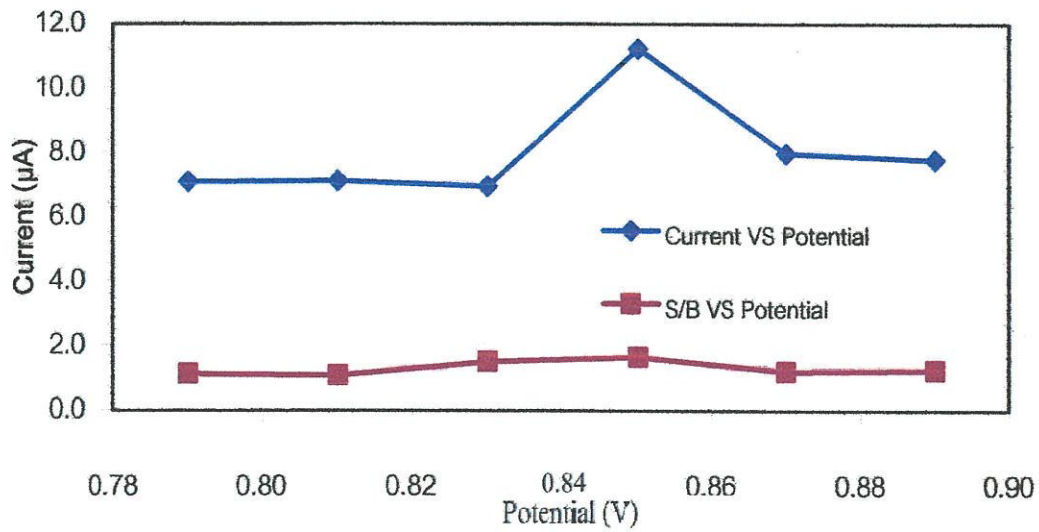
4.2 การตรวจวัดกรดพารา-คูมาริก กรดซินาปิกในระบบฉีดไหลต่อเนื่องโดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรี

4.2.1 การศึกษาไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรี

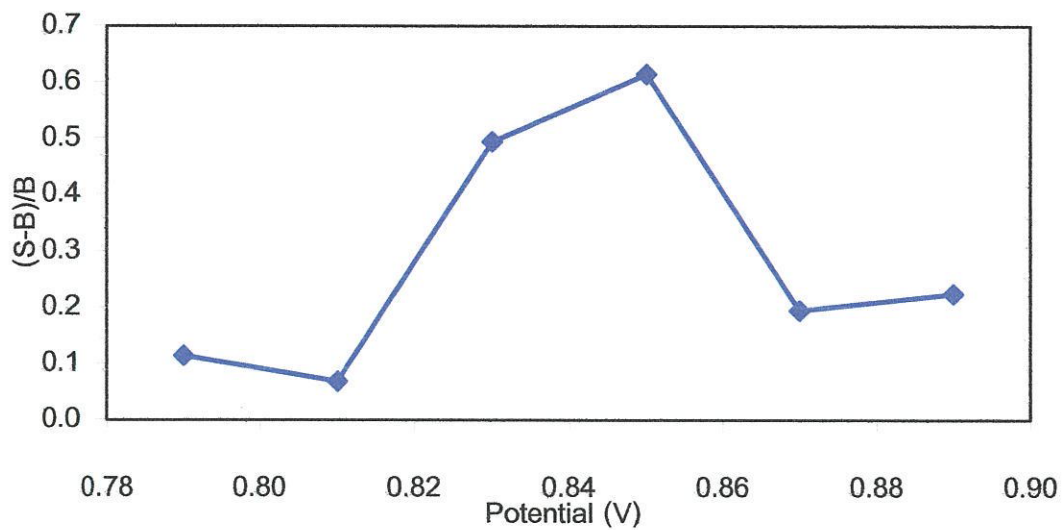
4.2.1.1 กรดพารา-คูมาริก

ผลจากการศึกษาไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรีของสารละลายมาตรฐานกรดพารา-คูมาริกเข้มข้น 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.79-0.89 V โดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนทีในระบบฉีดไหลต่อเนื่อง เนื่องจากการทดลองในระบบหยุดนิ่งนั้นได้ทดสอบให้เห็นแล้วว่า ขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนทีทำขึ้น สามารถนำมาใช้ทดแทนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนได้

เมื่อนำค่าศักย์ไฟฟ้ากับค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้จากสัญญาณแอมเพอร์โรเมทรีของกรดพารา-คูมาริก และสัญญาณกระแสพื้น (Background current) มาพลอตตั้งแสดงในรูปที่ 4.21 จะเห็นได้ว่าเมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นกระแสไฟฟ้าที่วัดได้นั้นเพิ่มตามศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลจากกระแสพื้นรวมกับค่ากระแสไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาของกรดพารา-คูมาริก และเพื่อแสดงให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่างของศักย์ไฟฟ้ากับกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยาของกรดพารา-คูมาริกอย่างแท้จริง สามารถทำการพลอตค่าศักย์ไฟฟ้ากับค่าอัตราส่วนสัญญาณของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ต่อกระแสพื้น ((S-B)/B) ดังในรูปที่ 4.22 จะพบว่าเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าค่าของ ((S-B)/B) จะเพิ่มขึ้นและมีค่าสูงสุดที่ 0.85 V และหลังจากนั้นก็ลดลง ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรวจวัดกรดพารา-คูมาริกโดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีด้วยระบบฉีดไหล คือ 0.85 V



รูปที่ 4.21 พล็อตศักย์ไฟฟ้ากับค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากสัญญาณในเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนซ์ของสารละลายกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm และอัตราเร็วในการไหลของแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ 2.0 mL/min

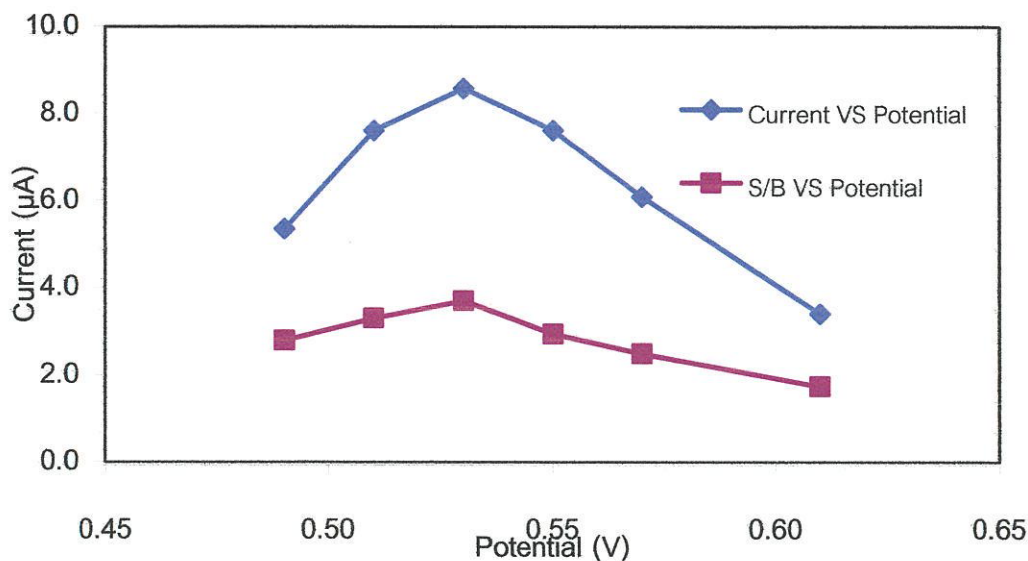


รูปที่ 4.22 พล็อตศักย์ไฟฟ้ากับค่า (S/B) ที่ได้จากการคำนวณสัญญาณในเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มสกรีน-พรีนซ์ของกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm และอัตราเร็วในการไหลของแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 pH 4.00 ที่ 2.0 mL/min

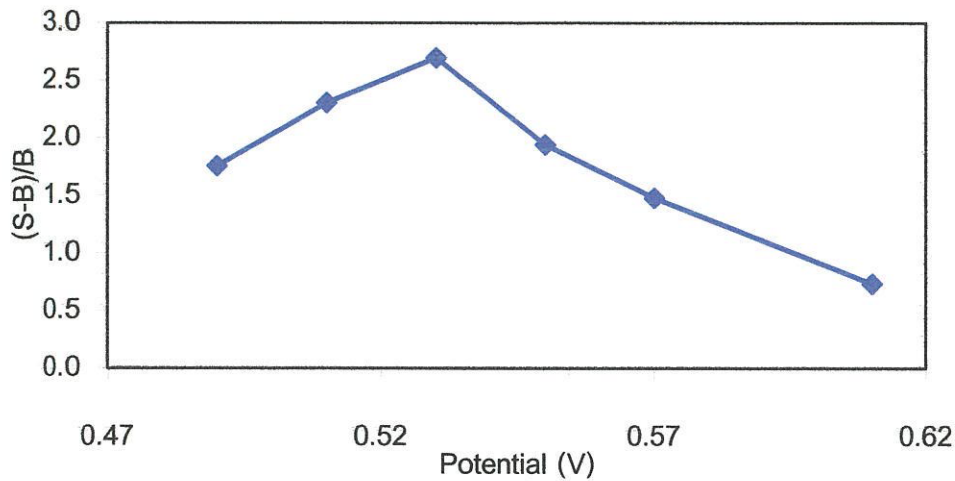
4.2.1.3 กรดซึนาพิค

ผลจากการศึกษาไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมทรีของสารละลายมาตรฐานกรดซึนาพิคเข้มข้น 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.49-0.61 V โดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนทีในระบบฉีดไหลต่อเนื่อง เนื่องจากการทดลองในระบบหยุดนิ่งนั้นได้ทดสอบให้เห็นแล้วว่า ขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนทีทำขึ้น สามารถนำมาใช้ทดแทนขั้วไฟฟ้ากาสสิคาร์บอนได้

เมื่อนำค่าศักย์ไฟฟ้ากับค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้จากสัญญาณแอมเพอร์โรเมทรีของคีโตโคนาโซล และสัญญาณกระแสพื้น (Background current) มาพลอตดังแสดงในรูปที่ 4.23 จะเห็นได้ว่าเมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นกระแสไฟฟ้าที่วัดได้นั้นเพิ่มตามศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลจากกระแสพื้นรวมกับค่ากระแสไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาของกรดซึนาพิค และเพื่อแสดงให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่างของศักย์ไฟฟ้ากับกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยาของกรดซึนาพิคอย่างแท้จริง สามารถทำการพลอตค่าศักย์ไฟฟ้ากับค่าอัตราส่วนสัญญาณของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ต่อกระแสพื้น ((S-B)/B) ดังในรูปที่ 4.24 จะพบว่าเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าค่าของ ((S-B)/B) จะเพิ่มขึ้นและมีค่าสูงสุดที่ 0.53 V และหลังจากนั้นก็ลดลง ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรวจวัดกรดซึนาพิคโดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีด้วยระบบฉีดไหล คือ 0.53 V



รูปที่ 4.23 พลอตศักย์ไฟฟ้ากับค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากสัญญาณในเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนทีของสารละลายกรดซึนาพิค ความเข้มข้น 100 ppm และอัตราเร็วในการไหลของแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ 2.0 mL/min



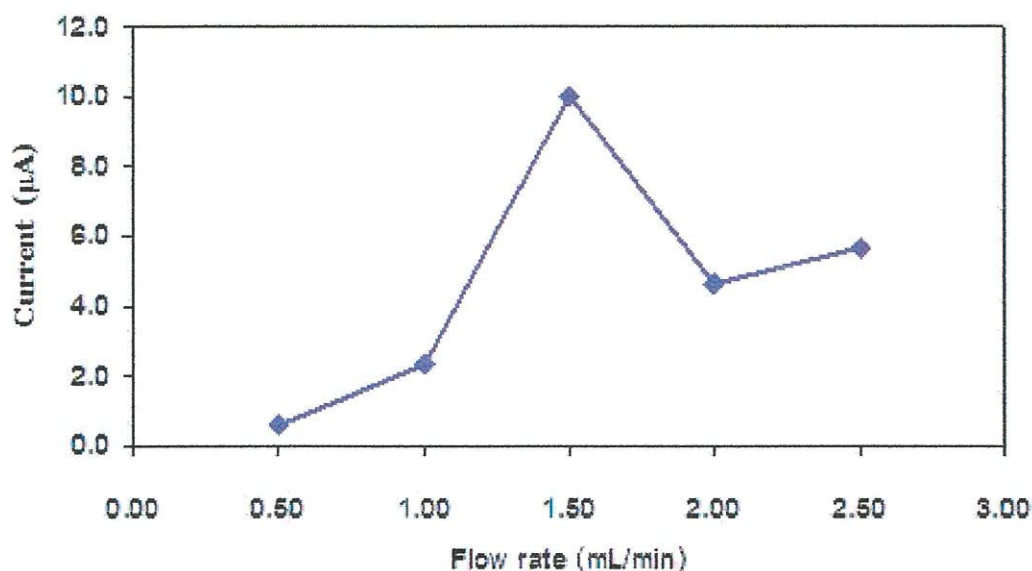
รูปที่ 4.24 พล็อตศักย์ไฟฟ้ากับค่า (S-B)/B ที่ได้จากการคำนวณสัญญาณในเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยหัวสกรีน-พรีนธ์ของกรดซึนนาฟิคความเข้มข้น 100 ppm และอัตราเร็วในการไหลของแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.1 pH 4.00 ที่ 2.0 mL/min

4.2.2 การศึกษาผลของอัตราเร็วในการไหลที่เหมาะสมของสารละลายเคลื่อนที่

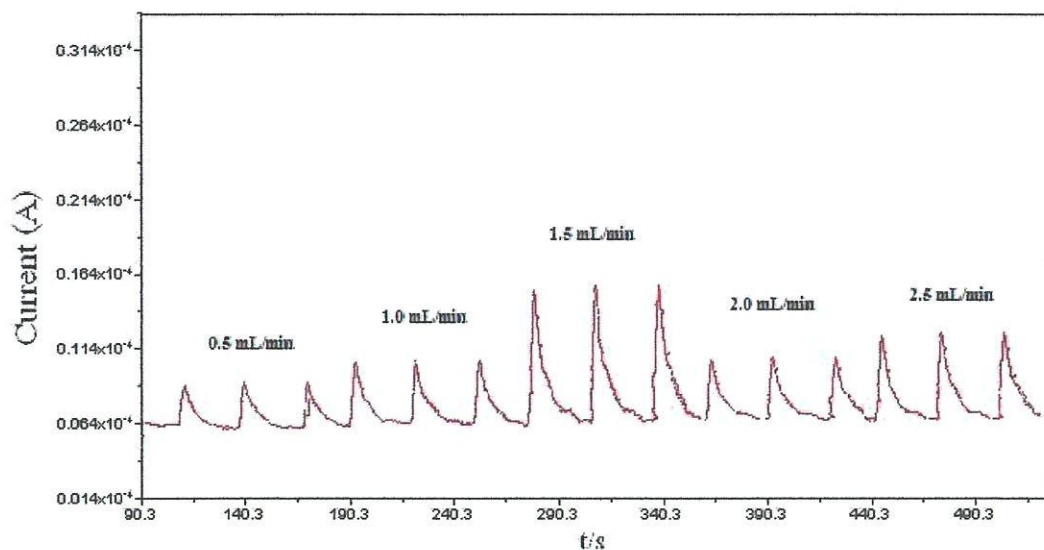
4.2.2.1 กรดพารา-คูมาริก

จากการศึกษาอัตราเร็วในการไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 (0.50-2.50 mL/min) ของสารละลายเคลื่อนที่ จากสารละลายมาตรฐานกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V โดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยหัวไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนธ์จะพบว่ากระแสที่วัดได้จะมีกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 1.5 mL/min ดังแสดงในรูปที่ 4.25 และ 4.26

ดังนั้นสำหรับเซลล์นี้ใช้อัตราเร็วในการไหลของสารละลายเคลื่อนที่ในการตรวจวัดกรดพารา-คูมาริกโดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีด้วยหัวไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนธ์ในระบบฉีดไหลต่อเนื่องนี้ คือ 1.5 mL/min



รูปที่ 4.25 การพลอตอัตราเร็วในการไหลของแอซิติเตดบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 (0.50-2.50 mL/min) กับสัญญาณที่วัดได้จากเทคนิคแอมเพอโรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยหัวไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนซ์ของสารละลายกรดพารา-คูมาริกเข้มข้น 100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V และปริมาตรสารละลายที่ฉีด 50 µL

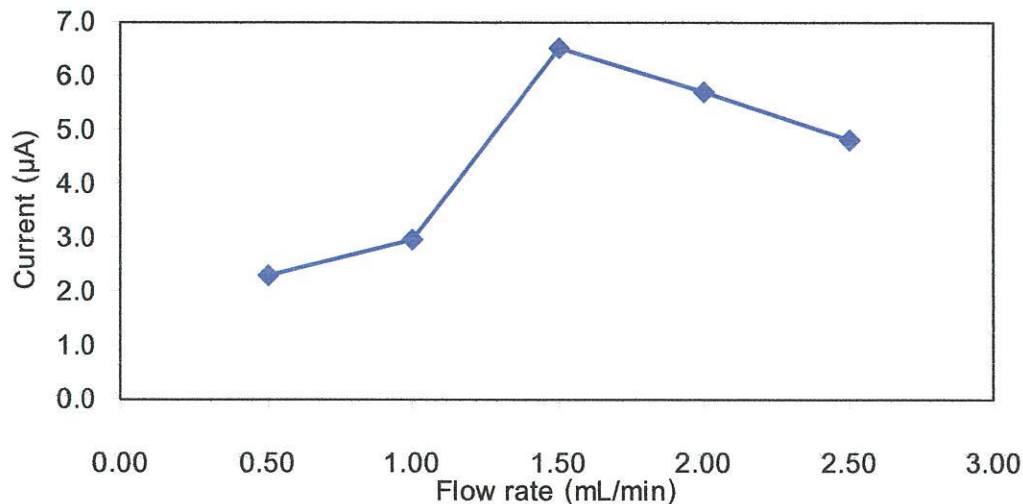


รูปที่ 4.26 สัญญาณที่วัดได้จากเทคนิคแอมเพอโรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยหัวไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนซ์ของสารละลายกรดพารา-คูมาริกเข้มข้น 100 ppm ในแอซิติเตดบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V ปริมาตรสารละลายที่ฉีด 50 µL และใช้อัตราเร็วในการไหลของสารละลายเคลื่อนที่ 0.50-2.50 mL/min

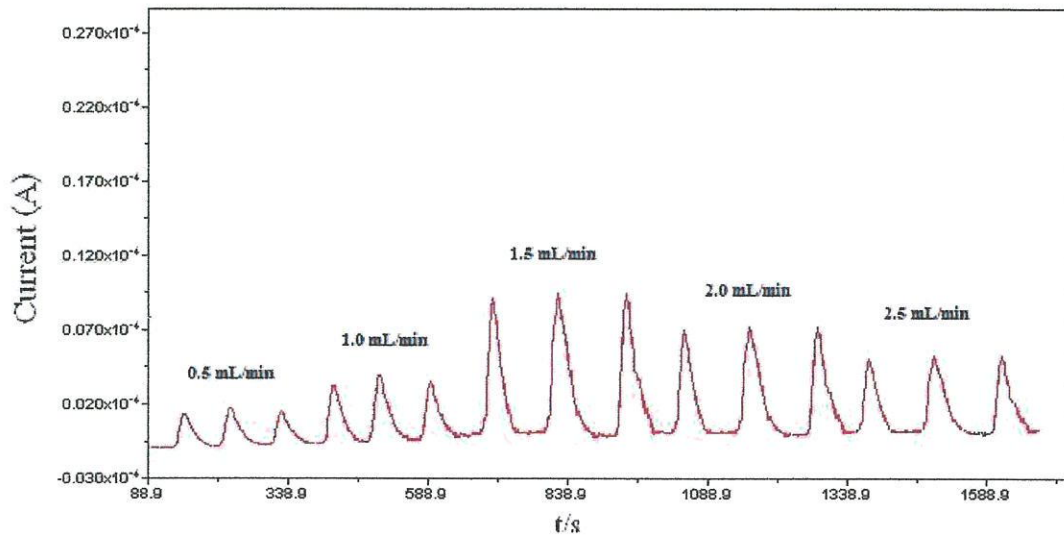
4.2.2.2 กรดซึนาพิค

จากการศึกษาอัตราเร็วในการไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซิดเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 (0.50-2.50 mL/min) ของสารละลายเคลื่อนที่ จากสารละลายมาตรฐานกรดซึนาพิค ความเข้มข้น 100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.53 V โดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่อง ด้วยหัวไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนท์จะพบว่ากระแสที่วัดได้จะมีกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 1.5 mL/min ดังแสดงในรูปที่ 4.27 และ 4.28

ดังนั้นสำหรับเซลล์นี้ใช้อัตราเร็วในการไหลของสารละลายเคลื่อนที่ในการตรวจวัดกรดซึนาพิคโดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีด้วยหัวไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนท์ในระบบฉีดไหลต่อเนื่องนี้ คือ 1.5 mL/min



รูปที่ 4.27 การพลอตอัตราเร็วในการไหลของแอซิดเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 (0.50-2.50 mL/min) กับสัญญาณที่วัดได้จากเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่อง ด้วยหัวไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนท์ของสารละลายกรดซึนาพิคเข้มข้น 100 ppm ที่ ศักย์ไฟฟ้า 0.53 V และปริมาตรสารละลายที่ฉีด 50 µL

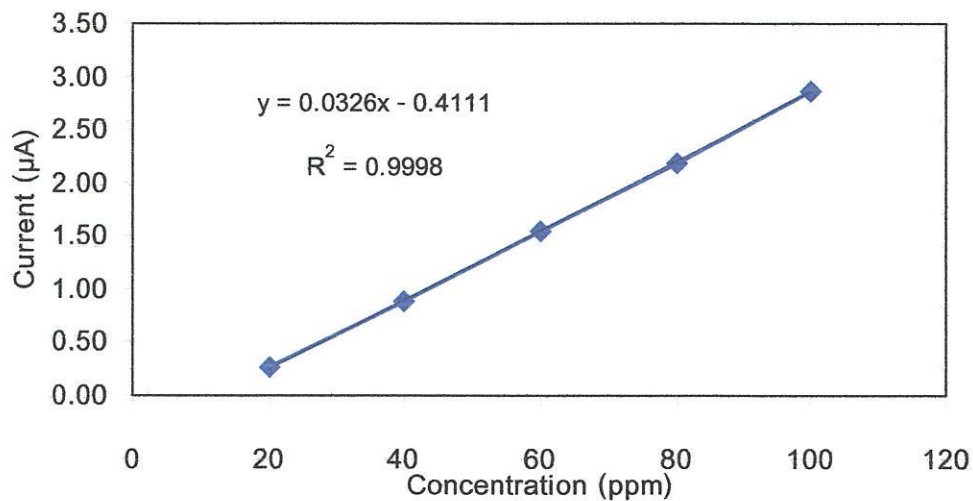


รูปที่ 4.28 สัญญาณที่วัดได้จากเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนทของสารละลายกรดซิงนาฟิคเข้มข้น 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.53 V ปริมาตรสารละลายที่ฉีด 50 μ L และใช้อัตราเร็วในการไหลของสารละลายเคลื่อนที่ 0.50-2.50 mL/min

4.2.3 การศึกษาความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานในระบบฉีดไหลต่อเนื่อง

4.2.3.1 กรดพารา-คูมาริก

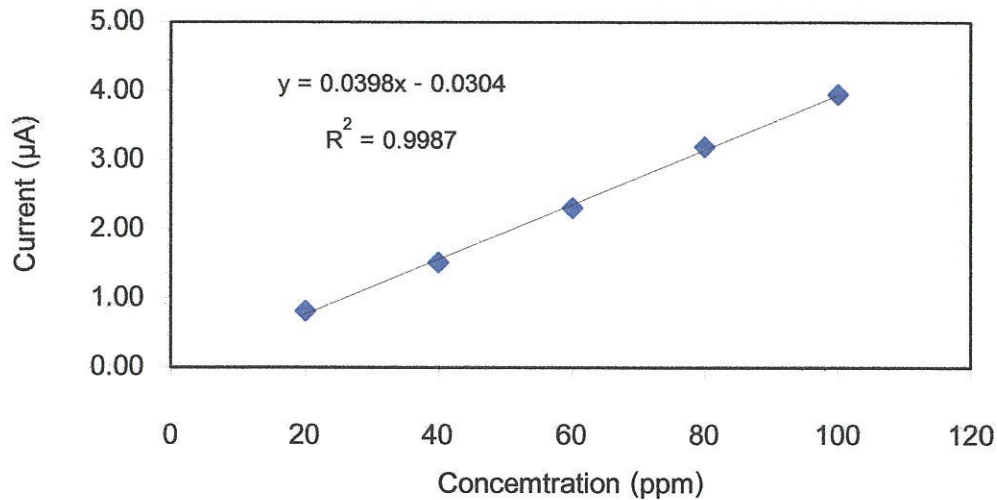
ผลการศึกษาความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานกรดพารา-คูมาริกที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μ L และอัตราเร็วในการไหลของแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ 1.5 mL/min โดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนทในระบบฉีดไหลต่อเนื่อง พบว่ามีช่วงความเป็นเส้นตรงที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 20-100 ppm โดยมีค่า R^2 0.9998 จุดตัดแกน y เท่ากับ 0.4111 และมีความชัน เท่ากับ 0.0326 ดังแสดงในรูป 4.28



รูปที่ 4.28 พล็อตค่าความเข้มข้นของกรดพารา-คูมาริก (20-100 ppm) กับค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากสัญญาณในเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีของระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยหัวไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนท์ ปริมาตรสารละลายที่ฉีด 50 µL และใช้อัตราเร็วในการไหลของแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ 1.5 mL/min

4.2.3.2 กรดชินาพิค

ผลการศึกษาความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานกรดพารา-คูมาริกที่ศักย์ไฟฟ้า 0.53 V ปริมาตรสารละลายที่ฉีด 50 µL และอัตราเร็วในการไหลของแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ 1.5 mL/min โดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีด้วยหัวไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนท์ในระบบฉีดไหลต่อเนื่อง พบว่ามีช่วงความเป็นเส้นตรงที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 20-100 ppm โดยมีค่า R^2 0.9987 จุดตัดแกน y เท่ากับ 0.0304 และมีความชัน เท่ากับ 0.0398 ดังแสดงในรูป 4.29



รูปที่ 4.29 พล็อตค่าความเข้มข้นของกรดซึนนาฟิค (20-100 ppm) กับค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากสัญญาณในเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีของระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยหัวไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนธ์ ปริมาตรสารละลายที่ฉีด 50 μL และใช้อัตราเร็วในการไหลของแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ 1.5 mL/min

4.2.4 การศึกษาขีดจำกัดในการวิเคราะห์

ค่า LOD และ LOQ ศึกษาได้โดยการตรวจวัดกรดพารา-คูมาริก และกรดซึนนาฟิคในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยหัวไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนธ์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ในช่วง 20-100 ppm โดยแต่ละความเข้มข้นทำการตรวจวัดซ้ำ 3 ครั้ง

จากกราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานกรดพารา-คูมาริกและกรดซึนนาฟิค คำนวณหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดตามขั้นตอนในภาคผนวก ญ ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงผลของค่าขีดจำกัดการตรวจวัด (LOD)

สาร	กราฟมาตรฐาน	LOD(ppm)	LOQ(ppm)
กรดพารา-คูมาริก	$y = 0.0326x - 0.4111$ $R^2 = 0.9998$	1.57	5.24
กรดซึนนาฟิค	$y = 0.0398x - 0.0304$ $R^2 = 0.9987$	5.17	17.24

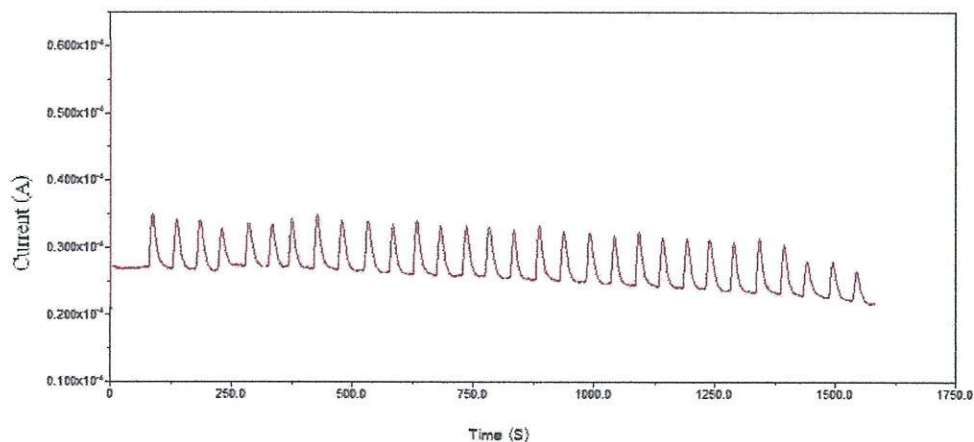
4.2.5 ความเที่ยง

ความเที่ยงในการวิเคราะห์จากค่า repeatability พิจารณาจากค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และ สัมประสิทธิ์การผันแปร (%RSD) ของการวัด 3 ซ้ำจากกราฟมาตรฐานกรดพารา-คูมาริกและกรดซินาพิคที่ความเข้มข้น 20-100 ppm พบว่าค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน 0.0097-0.1017 และ 0.0065-0.0407 ค่าสัมประสิทธิ์การผันแปร คือ 1.6429-4.9994 และ 0.2035-5.1015 ตามลำดับ ซึ่งค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน และ สัมประสิทธิ์การผันแปรค่อนข้างสูงเป็นผลมาจากการฉีดสารตัวอย่างเข้าไปในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยระบบมือ

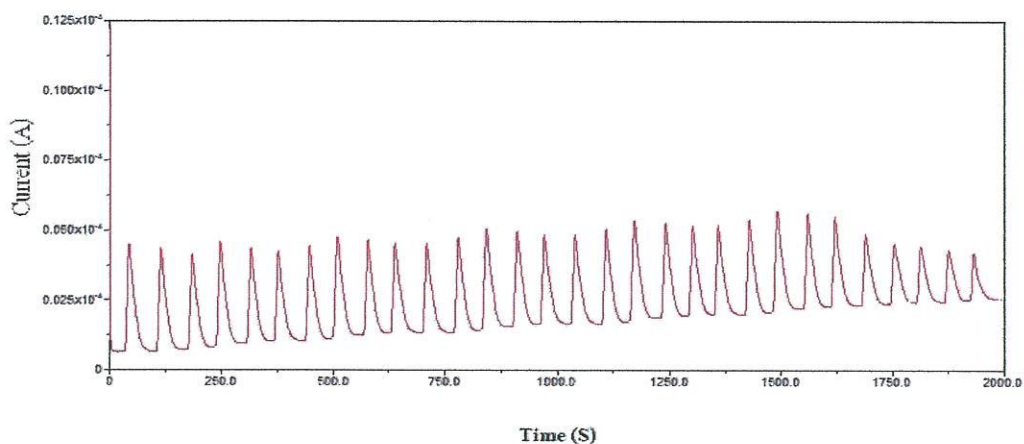
ความเที่ยงในการวิเคราะห์จากค่า reproducibility พิจารณาจากค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน และสัมประสิทธิ์การผันแปรของการวัด 30 ซ้ำ การทดลองจากการศึกษาความเสถียรภาพของขั้วไฟฟ้าทำงาน ในการวิเคราะห์กรดพารา-คูมาริก และกรดซินาพิคที่ความเข้มข้น 100 ppm พบว่า มีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 0.4241 และ 0.2387 และค่าสัมประสิทธิ์การผันแปรสำหรับกรดพารา-คูมาริก เท่ากับ 6.1120 และสำหรับกรดซินาพิค เท่ากับ 6.4051

4.2.6 การศึกษาความเสถียรภาพของขั้วไฟฟ้าทำงาน

การศึกษาความเสถียรภาพของขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนทีในการตรวจวัดกรดพารา-คูมาริก และกรดซินาพิคจะศึกษาที่ความเข้มข้น 100 ppm ฉีดซ้ำจำนวน 30 ครั้งพบว่าขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนทีมีความเสถียรภาพสูง ซึ่งพิจารณาจากค่าของสัมประสิทธิ์การผันแปร (%RSD) คือ 6.1120 และ 6.405 ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.30 และ 4.31 ซึ่งเมื่อเทียบสัญญาณกระแสไฟฟ้าพีกแรกของการฉีดเป็น $100\%(7.4561 \times 10^{-6} \text{ A}$ และ $3.9678 \times 10^{-6} \text{ A})$ และกระแสไฟฟ้าสุดท้ายของการฉีดซ้ำจำนวน 30 ครั้งของกรดพารา-คูมาริกคือ 73.45% (5.4763×10^{-6}) และกรดซินาพิคคือ 76.78% ($3.0466 \times 10^{-6} \text{ A}$) ตามลำดับของสัญญาณกระแสไฟฟ้าเริ่มต้น ดังนั้นเมื่อฉีดซ้ำ 30 ครั้ง กระแสไฟฟ้าลดลง 26.55% และ 23.22% ตามลำดับ



รูปที่ 4.30 สัญญาณที่วัดได้จากเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนของสารละลายกรดพารา-คูมาริกเข้มข้น 100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μL และใช้อัตราเร็วในการไหลของสารละลายแอสิตเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ 1.5 mL/min จำนวน 30 ซ้ำ



รูปที่ 4.31 สัญญาณที่วัดได้จากเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนของสารละลายกรดซาลิซิลิกเข้มข้น 100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.53 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μL และใช้อัตราเร็วในการไหลของสารละลายแอสิตเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ 1.5 mL/min จำนวน 30 ซ้ำ

4.2.7 การประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์น้ำส้มตัวอย่าง

การตรวจวัดปริมาณกรดพารา-คูมาริก และกรดซินาพิคในน้ำส้มสดและน้ำส้มกล่อง100 เตรียมสามารถตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยวิธีเติมสารมาตรฐานในตัวอย่าง (standard addition method)

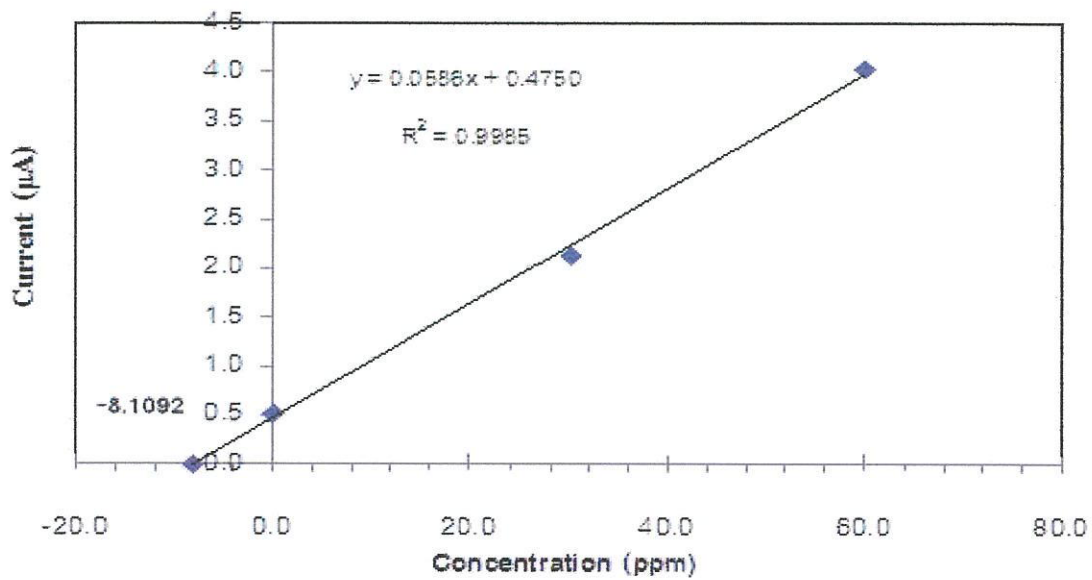
4.2.7.1 กรดพารา-คูมาริก

จากรูปที่ 4.32 เป็นรูปแสดงกราฟของวิธีการเติมสารมาตรฐานของกรดพารา-คูมาริกในน้ำส้มคั้นตัวอย่าง ซึ่งจากกราฟสามารถหาค่าความชันได้เท่ากับ $0.0586 \mu\text{A mL}/\mu\text{g}$ และ จุดตัดแกน y เท่ากับ $0.5384 \mu\text{A}$ ความเข้มข้นของกรดพารา-คูมาริกที่ได้จากการจุดตัดแกน x คือ -8.11 ppm

จากรูปที่ 4.33 เป็นรูปแสดงกราฟของวิธีการเติมสารมาตรฐานของกรดพารา-คูมาริกในน้ำส้มกล่องตัวอย่าง ซึ่งจากกราฟสามารถหาค่าความชันได้เท่ากับ $0.0662 \mu\text{A mL}/\mu\text{g}$ และ จุดตัดแกน y เท่ากับ $1.3978 \mu\text{A}$ ความเข้มข้นของกรดพารา-คูมาริกได้จากการจุดตัดแกน x คือ -21.11 ppm

อาศัยข้อมูลของการวิเคราะห์น้ำส้มคั้นตัวอย่างแบบเติมสารมาตรฐานเพื่อนำมาคำนวณหาค่าความแม่นยำ โดยการหาค่า % recovery ดังแสดงในตารางที่ 4.6 ค่า % recovery จากผลที่ได้จากการเติมสารมาตรฐานกรดพารา-คูมาริก 2 ความเข้มข้น คือ 30 และ 60 ppm ซึ่งค่า recovery เท่ากับ 99.92-102.33%

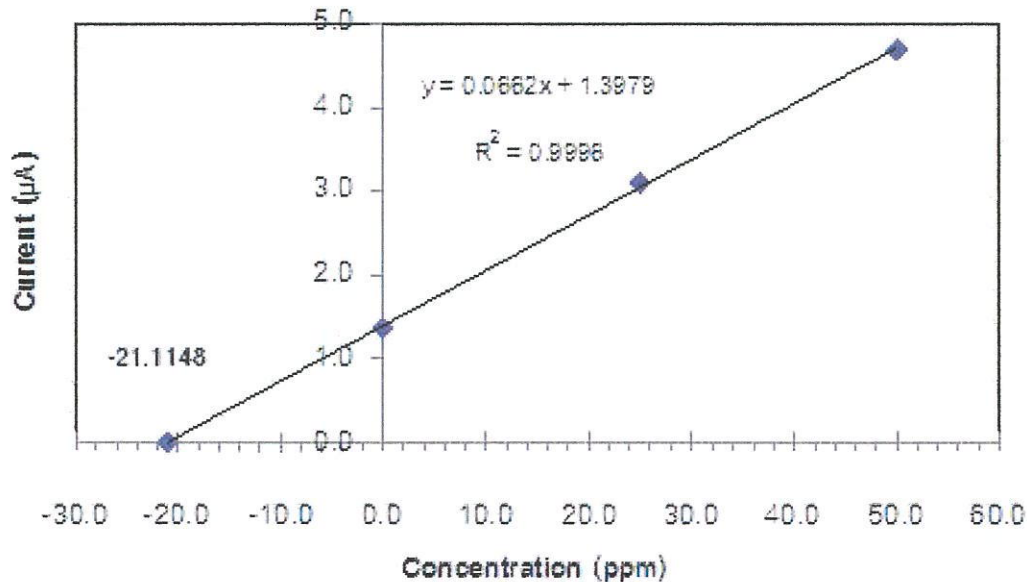
อาศัยข้อมูลของการวิเคราะห์น้ำส้มกล่องตัวอย่างแบบเติมสารมาตรฐานเพื่อนำมาคำนวณหาค่าความแม่นยำ โดยการหาค่า % recovery ของการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 4.7 ค่า % recovery จากผลที่ได้จากการเติมสารมาตรฐานกรดพารา-คูมาริก 2 ความเข้มข้น คือ 25 และ 50 ppm ซึ่งค่า recovery เท่ากับ 98.22-101.80%



รูปที่ 4.32 กราฟมาตรฐานแบบการเติมสารมาตรฐานของการวิเคราะห์กรดพารา-คูมาริกในน้ำส้มคั้นโดยเทคนิคแอมเพอโรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนท์

ตารางที่ 4.5 ค่า % recovery ของการวิเคราะห์ กรดพารา-คูมาริกในน้ำส้มสดโดยเทคนิคแอมเพอโรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ โดยมีค่า n=3

ความเข้มข้นที่เติม (ppm)	ความเข้มข้นที่หาได้ (ppm) เมื่อเทียบกับกราฟมาตรฐาน	ค่า % recovery
30	31.54	102.33
60	60.79	99.92



รูปที่ 4.33 กราฟมาตรฐานแบบการเติมสารมาตรฐานของการวิเคราะห์กรดพารา-คูมาริกในน้ำส้มกลอง โดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนท์

ตารางที่ 4.6 ค่า % recovery ของการวิเคราะห์ กรดพารา-คูมาริกในน้ำส้มกลอง โดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ โดยมีค่า n=3

ความเข้มข้นที่เติม (ppm)	ความเข้มข้นที่หาได้ (ppm) เมื่อเทียบกับกราฟมาตรฐาน	ค่า % recovery
25	25.90	101.80
50	49.56	98.22

ผลการตรวจวัดปริมาณกรดพารา-คูมาริกในน้ำส้มตัวอย่าง 2 ชนิดคือ น้ำส้มคั้น และน้ำส้มกลอง เมื่อได้ทำการคำนวณย้อนกลับได้ความเข้มข้น 405.46 และ 1055.74 mg/L

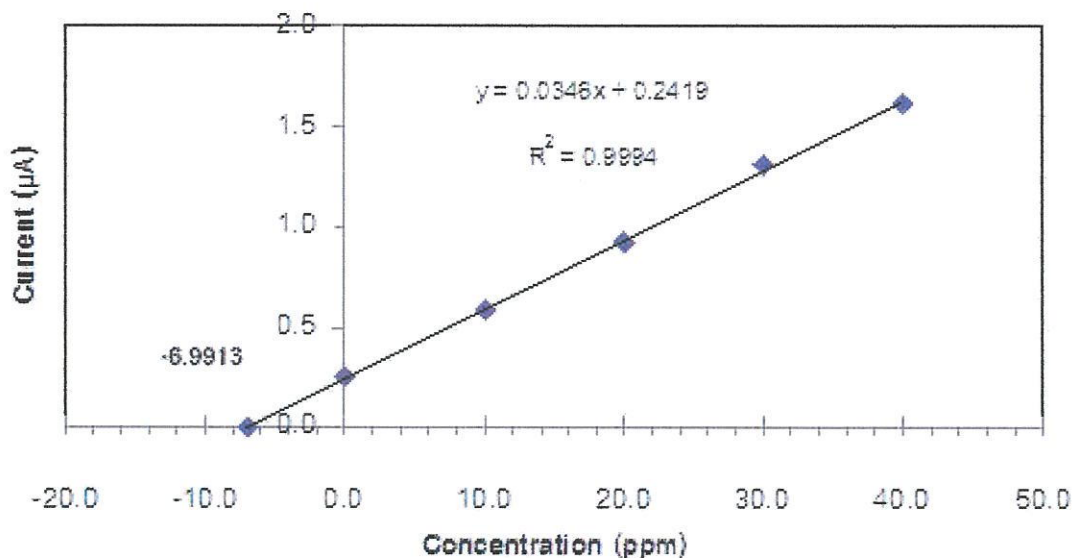
4.2.7.2 กรดซินิก

จากรูปที่ 4.34 เป็นรูปแสดงกราฟของวิธีการเติมสารมาตรฐานของกรดซินิกในน้ำส้มคั้นตัวอย่าง ซึ่งจากกราฟสามารถหาค่าความชันได้เท่ากับ $0.0346 \mu\text{A mL}/\mu\text{g}$ และ จุดตัดแกน y เท่ากับ $0.2419 \mu\text{A}$ ความเข้มข้นของกรดซินิกที่ได้จากการจุดตัดแกน x คือ -6.99 ppm

จากรูปที่ 4.35 เป็นรูปแสดงกราฟของวิธีการเติมสารมาตรฐานของกรดซินิกในน้ำส้มกล่องตัวอย่าง ซึ่งจากกราฟสามารถหาค่าความชันได้เท่ากับ $0.0730 \mu\text{A mL}/\mu\text{g}$ และจุดตัดแกน y เท่ากับ $0.5440 \mu\text{A}$ ความเข้มข้นของกรดซินิกที่ได้จากการจุดตัดแกน x คือ -7.45 ppm

อาศัยข้อมูลของการวิเคราะห์น้ำส้มคั้นตัวอย่างแบบเติมสารมาตรฐานเพื่อนำมาคำนวณหาค่าความแม่นยำ โดยการหาค่า % recovery ดังแสดงในตารางที่ 4.7 ค่า % recovery จากผลที่ได้จากการเติมสารมาตรฐานกรดซินิก 4 ความเข้มข้น คือ 10 20 30 และ 40 ppm ซึ่งค่า recovery เท่ากับ 97.77-102.60%

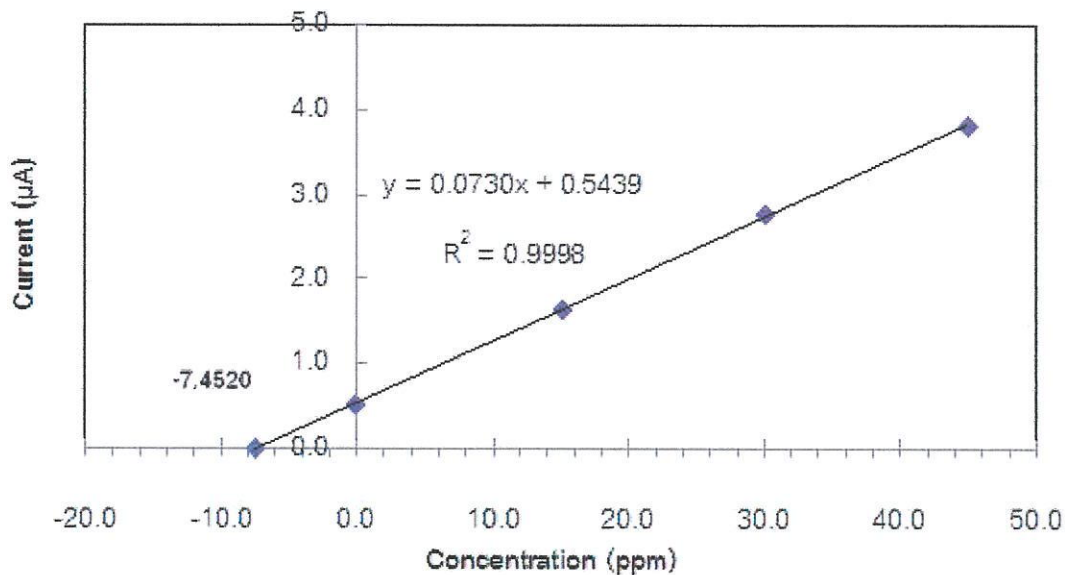
อาศัยข้อมูลของการวิเคราะห์น้ำส้มกล่องตัวอย่างแบบเติมสารมาตรฐานเพื่อนำมาคำนวณหาค่าความแม่นยำ โดยการหาค่า % recovery ของการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 4.8 ค่า % recovery จากผลที่ได้จากการเติมสารมาตรฐานกรดซินิก 3 ความเข้มข้น คือ 15 30 และ 45 ppm ซึ่งค่า recovery เท่ากับ 98.81-100.83%



รูปที่ 4.34 กราฟมาตรฐานแบบการเติมสารมาตรฐานของการวิเคราะห์กรดซินิกในน้ำส้มคั้น โดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนท์

ตารางที่ 4.7 ค่า % recovery ของการวิเคราะห์ กรดซิงนาพิคในน้ำส้มคั้นโดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ โดยมีค่า n=3

ความเข้มข้นที่เดิม (ppm)	ความเข้มข้นที่หาได้ (ppm) เมื่อเทียบกับกราฟมาตรฐาน	ค่า % recovery
10	9.94	99.01
20	19.59	97.77
30	30.82	102.60
40	39.60	98.89



รูปที่ 4.35 กราฟมาตรฐานแบบการเติมสารมาตรฐานของการวิเคราะห์กรดซิงนาพิคในน้ำส้มกลอง โดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนท์

ตารางที่ 4.8 ค่า % recovery ของการวิเคราะห์ กรดซิงนาพิคในน้ำส้มกลอง โดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ โดยมีค่า n=3

ความเข้มข้นที่เติม (ppm)	ความเข้มข้นที่หาได้ (ppm) เมื่อเทียบกับกราฟมาตรฐาน	ค่า % recovery
15	15.05	99.06
30	30.44	100.83
45	44.66	98.81

ผลการตรวจวัดปริมาณกรดซิงนาพิคในน้ำส้มตัวอย่าง 2 ชนิดคือ น้ำส้มคั้น และน้ำส้มกลอง เมื่อได้ทำการคำนวณย้อนกลับได้ความเข้มข้น 349.56 และ 372.60 mg/L

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอนแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การวิเคราะห์กรดพารา-คูมาริกใช้สารละลายแอสิตเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 และกรดซึนาพิคในแอสิตเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 เป็นสารละลายเคลื่อนที่ในระบบฉีดไหลต่อเนื่องโดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมตรีด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนธ์ พบว่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กระแสไฟฟ้าสูงสุดของกรดพารา-คูมาริกให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 0.85 V และกรดซึนาพิคให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 0.53 V สำหรับอัตราเร็วในการไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอสิตเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ของสารละลายมาตรฐานกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V และกรดซึนาพิคที่ศักย์ไฟฟ้า 0.53 V โดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมตรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนธ์จะพบว่ากระแสที่วัดได้จะมีกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 1.5 mL/min โดยมีขีดจำกัดการตรวจวัดของกรดพารา-คูมาริกคือ 1.5786 ppm และกรดซึนาพิคคือ 5.1710 ppm และช่วงความเข้มข้นกับปริมาณกระแสไฟฟ้ามีความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของกรดพารา-คูมาริก คือ 20-100 ppm มีสมการเชิงเส้น $y = 0.0326x - 0.4111$ และค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) ของกราฟมาตรฐานเท่ากับ 0.9998 และกรดซึนาพิค คือ 20-100 ppm มีสมการเชิงเส้น $y = 0.0398x - 0.0304$ และค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) ของกราฟมาตรฐานเท่ากับ 0.9987

การวิเคราะห์ปริมาณกรดพารา-คูมาริกและกรดซึนาพิคในตัวอย่างน้ำส้มคั้นและน้ำส้มกล่อง 100 % โดยวิธีเทคนิควิธีเติมสารมาตรฐานในตัวอย่าง (standard addition method) ทำการฉีดวิเคราะห์สารตัวอย่างซ้ำตัวอย่างละ 3 ครั้ง ($n = 3$) โดยเทคนิคแอมเพอร์โรเมตรีด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนธ์ อัตราเร็วในการไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอสิตเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min ให้ศักย์ไฟฟ้าของกรดพารา-คูมาริกที่ 0.85 V และศักย์ไฟฟ้าของกรดซึนาพิคที่ 0.53 V ปริมาณกรดพารา-คูมาริกใน 1000 mL ของน้ำส้มคั้นและน้ำส้มกล่อง 100 % คือ 405.46 และ 1055.74 mg ตามลำดับ และปริมาณกรดซึนาพิคใน 1000 mL ของน้ำส้มคั้นและน้ำส้มกล่อง 100 % คือ 349.565 และ 372.6 mg

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในการวิเคราะห์ปริมาณกรดพารา-คูมาริกและกรดซิทริกโดยใช้เทคนิคแอมเพอร์โรเมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนที่มีปัญหาที่สำคัญประการหนึ่ง คือมีสัญญาณรบกวนที่สูงจึงทำให้ค่าความสามารถในการตรวจวัดปริมาณกรดพารา-คูมาริกและกรดซิทริกที่มีความเข้มข้นต่ำมาก ๆ ในระดับ ppb ไม่ได้ และสารที่จะนำมาวิเคราะห์ในเทคนิคนี้จะต้องเป็นสารที่สารเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าเท่านั้นจึงจะทำการวิเคราะห์ได้

เอกสารอ้างอิง

- [1] <http://www.kmddc.go.th/kmcms/View/contentview>.
- [2] <http://www.oknation.net/blog/print>.
- [3] <http://www.thaiclinic.com/antioxidant.html>
- [4] http://www.elib-online.com/doctors49/food_food002.html
- [5] รศ.อรุณี คงศักดิ์ไพศาล เคมีวิเคราะห์2 (ตอนที่1) สำนักพิมพ์ โครงการงานตำราคณะ
วิทยาศาสตร์
- [6] รศ.คณิตา ตั้งคนานุรักษ์ เคมีวิเคราะห์2 สำนักพิมพ์ โครงการงานตำราคณะวิทยาศาสตร์
- [7] Joseph Wang. 2000. Analytical Electrochemistry. 2nd ed. New York :Wiley-VCH.
- [8] Richard S. Nicholson and Irving Shain. 1964 "theory of stationary electrode
polarography"
Analytical chemistry 36(4) :706-723
- [9] Enzyme Electrode "Cyclic Voltammet" [Online]. Available:
http://www.biol.paisley.ac.uk/marco/Enzyme_Electrode/Chapter1
- [10] Department of Chemistry Michigan State University "EXPERIMENT 5. CYCLIC
VOLTAMMETRY." [Online]. Available :
<http://poohbah.cem.msu.edu/courses/cem419/cem372cyclicvoltammetry.pdf>. 2005.
- [11] Coumaric acid [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Coumaric_acid
- [12] Caffeic acid [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Caffeic_acid
- [13] Sinapic acid [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Sinapic_acid
- [14] <http://th.wikipedia.org/wiki/orange>
- [15] Wellington R. Sousa, Cleber da Rocha, Carmen Lucia Cardoso,
Dulce Helena S. Sila, Maria Valnice B. Zanoni (2004) "Determination of the relative
contribution of phenolic antioxidants in orange juice by voltammetric methods" Journal
of Food Composition and Analysis :619-633
- [16] นายไพโรจน์ จันทร์หอม (2548) "การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าของยาต้านเชื้อรา
Ketoconazole และยาปฏิชีวนะ Enrofloxacin โดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางเพชรเจือโบรอนประยุกต์ใช้
กับเซลล์ที่ประดิษฐ์ขึ้น" สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

[17] Nicholas J. Miller and Catherine A. Rice-Evans (1997), "The relative contributions of ascorbic acid and phenolic antioxidants to the total antioxidant activity of orange and apple fruit juices and blackcurrant drink" Food Chemistry (60) :331-337

[18] ทิพนวรรณ นิ่งน้อย (2549) "แนวปฏิบัติการทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ทางเคมี โดยห้องปฏิบัติการเดียว" กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ :71-76

ภาคผนวก ก
การเตรียมสารละลายมาตรฐาน

ก.1 สารละลายมาตรฐานกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 1000 ppm ปริมาตร 100 mL

ซึ่งสารมาตรฐานกรดพารา-คูมาริก (assay 98.0%) 0.1 g เติมเอทานอลปริมาตร 25 mL นำไปโซนิเคทเป็นระยะเวลา 5-10 นาที จนกว่าสารมาตรฐานกรดพารา-คูมาริกละลายหมด เทใส่ขวดปริมาตรขนาด 100 mL และปรับปริมาตรด้วยเมทานอลให้ครบปริมาตร 100 mL

ก.2 สารละลายมาตรฐานกรดคาเฟอิกความเข้มข้น 1000 ppm ปริมาตร 100 mL

ซึ่งสารมาตรฐานกรดคาเฟอิก (assay 98.0%) 0.1 g เติมเอทานอลปริมาตร 25 mL นำไปโซนิเคทเป็นระยะเวลา 5-10 นาที จนกว่าสารมาตรฐานกรดคาเฟอิกละลายหมด เทใส่ขวดปริมาตรขนาด 250 mL และปรับปริมาตรด้วยเอทานอลให้ครบปริมาตร 100 mL

ก.3 สารละลายมาตรฐานกรดซินาฟิกความเข้มข้น 1000 ppm ปริมาตร 100 mL

ซึ่งสารมาตรฐานกรดซินาฟิก (assay 98.0%) 0.1 g เติมเอทานอลปริมาตร 25 mL นำไปโซนิเคทเป็นระยะเวลา 5-10 นาที จนกว่าสารมาตรฐานกรดซินาฟิกละลายหมด เทใส่ขวดปริมาตรขนาด 100 mL และปรับปริมาตรด้วยเมทานอลให้ครบปริมาตร 100 mL

ภาคผนวก ข
การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์

ข.1 การเตรียมสารละลายกรดแอสติค 0.20 M ปริมาตร 1 L

ปิเปตกรดแอสติค 11.7647 mL ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน เทใส่ในขวดปริมาตรขนาด 1 L และปรับปริมาตรเป็น 1 L ด้วยน้ำปราศจากไอออน

หมายเหตุ ในการเตรียมสารละลายกรดแอสติค 0.20 M ปริมาตร 1 L เตรียมน้ำปราศจากไอออนก่อนใส่กรดแอสติค

ข.2 การเตรียมสารละลายโซเดียมแอสเตต 0.20 M ปริมาตร 1 L

ชั่งโซเดียมแอสเตต 27.2160 กรัม ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน นำไปโซนิคให้สารโซเดียมแอสติคละลายหมด เทใส่ในขวดปริมาตรขนาด 1 L และปรับปริมาตรเป็น 1 L ด้วยน้ำปราศจากไอออน

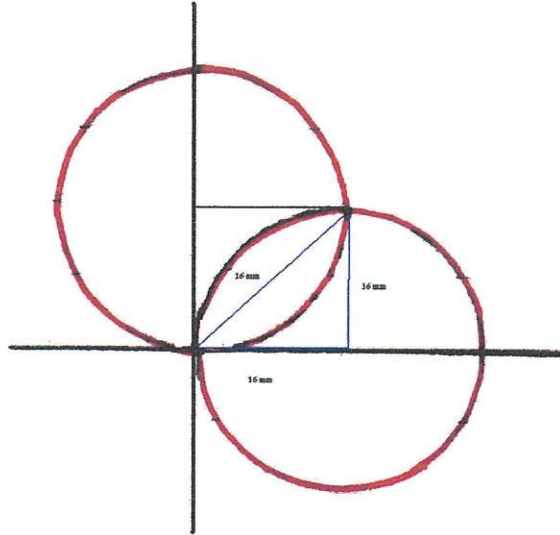
ข.3 การเตรียมสารแอสเตตบัฟเฟอร์ 0.20 M

ใช้สารละลายกรดแอสติคความเข้มข้น 0.2 M ใส่ในบีกเกอร์ 100 mL และปรับ pH ด้วยสารละลายโซเดียมแอสเตต หรือสารละลายกรดแอสติคให้ได้ pH ที่ต้องการ

ภาคผนวก ค
การคำนวณการคำนวณพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้า
ทำงานและคำนวณปริมาตรภายในเซลล์

ค.1 การคำนวณพื้นที่ที่เกิดปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนท์

1. การกำหนดพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนท์จะถูกกำหนดโดยแผ่นซิลิโคนและมีการเจาะตามรูปด้านล่างนี้



รูปที่ ค.1 พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าทำงานขั้วไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนท์

2. คำนวณพื้นที่ 1/4 ของวงกลม จากรูปที่ ค.1 กว้าง 9.5 mm และ $r = 16$ mm

$$\text{แทนค่า} \quad \text{พื้นที่วงกลม} = \pi r^2 = 3.14 \times 16^2 = 803.84 \text{ mm}^2$$

$$\text{พื้นที่ } 1/4 \text{ ของวงกลม} = 200.96 \text{ mm}^2$$

3. คำนวณพื้นที่รูปสามเหลี่ยม

$$\begin{aligned} \text{แทนค่า} \quad \text{พื้นที่สามเหลี่ยม} &= 1/2 \times \text{สูง} \times \text{ฐาน} \\ &= 1/2 \times 16 \times 16 = 128 \text{ mm}^2 \end{aligned}$$

4. คำนวณพื้นที่ของขั้วไฟฟ้าทำงานฟิล์มสกรีน-พรีนท์

$$\text{แทนค่า} \quad (\text{พื้นที่ } 1/4 \text{ ของวงกลม} - \text{พื้นที่สามเหลี่ยม}) \times 2$$

$$\text{พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา} = (200.96 - 128) \times 2 = 145.92 \text{ mm}^2$$

$$= 1.4592 \text{ cm}^2$$

ค.2 การคำนวณปริมาตรภายในของเซลล์

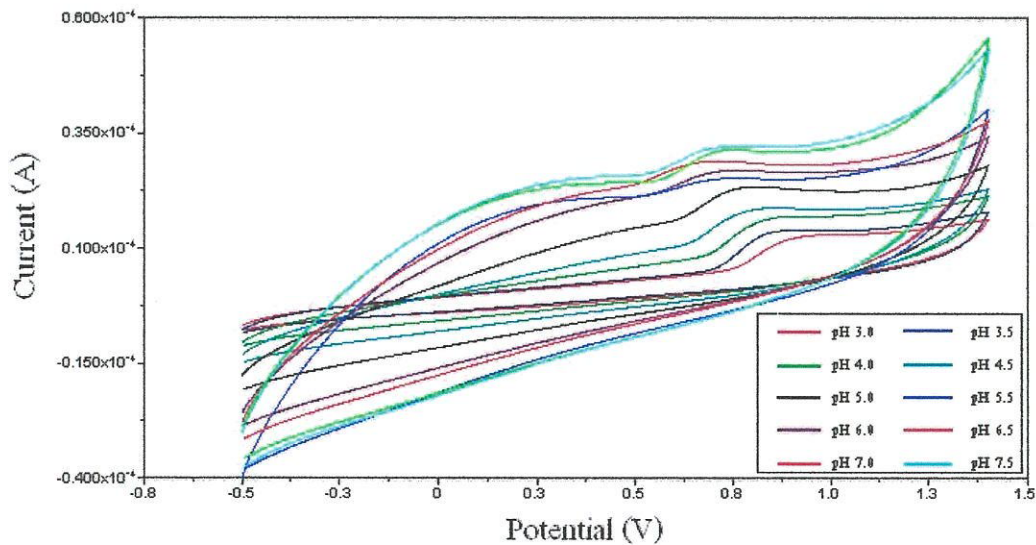
จากการคำนวณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาสามารถคำนวณปริมาตรภายในเซลล์ได้ดังต่อไปนี้

เมื่อ พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 145.92 mm^2 และหนา 1 mm

$$\text{แทนค่า ปริมาตรภายในเซลล์} = 145.92 \text{ mm}^2 \times 1 \text{ mm} = 145.92 \text{ mm}^3 = 145.92 \mu\text{L}$$

ภาคผนวก ง
การศึกษา pH ที่เหมาะสม

ง.1 ไชคลิกโวลเทมโมแกรมและข้อมูลที่ได้จากการศึกษา pH ที่เหมาะสมของสารละลายกรดพารา-คูมาริก 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M scan rate 50 mV/s และ pH 3.00-7.50 ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอน



รูปที่ ง.1 ไชคลิกโวลเทมโมแกรมที่ได้จากการศึกษา pH ที่เหมาะสมของสารละลายกรดพารา-คูมาริก 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M scan rate 50 mV/s และ pH 3.00-7.50 ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอน

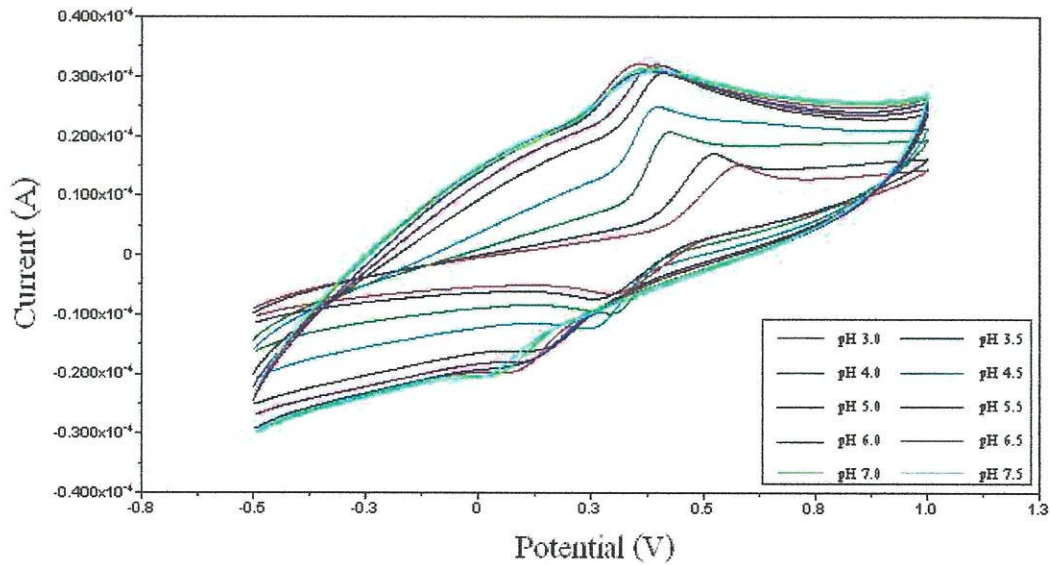
ตารางที่ ง.1 ข้อมูลที่ได้จากการศึกษา pH ที่เหมาะสมของสารละลายกรดพารา-คูมาริก 100 ppm ในแอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M scan rate 50 mV/s และ pH 3.00-7.50 ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอน

pH	ศักย์ไฟฟ้า (V)	ค่าเฉลี่ย (V)	((S-B)/B)	ค่าเฉลี่ย ((S-B)/B)
3.00	1.0313	1.0254±0.0060	0.2675	0.2551±0.0151
	1.0254		0.2596	
	1.0194		0.2382	
3.5	0.8846	0.8899±0.0091	0.5139	0.5051±0.0439
	0.8846		0.5440	
	0.9004		0.4575	

ตารางที่ ง.1 (ต่อ)

4.0	0.8607	0.8469±0.0138	0.5760	0.5706±0.0086
	0.8469		0.5607	
	0.8330		0.5752	
4.5	0.8012	0.8072±0.0053	0.4706	0.4523±0.0179
	0.8112		0.4349	
	0.8092		0.4516	
5.0	0.7635	0.7721±0.0093	0.3043	0.2997±0.0042
	0.7675		0.2984	
	0.7854		0.2964	
5.5	0.7953	0.8026±0.0093	0.2163	0.2176±0.0027
	0.7993		0.2159	
	0.8131		0.2208	
6	0.7834	0.7616±0.0195	0.2418	0.2393±0.0026
	0.7457		0.2396	
	0.7556		0.2365	
6.5	0.7239	0.7246±0.0011	0.2639	0.2797±0.0158
	0.7239		0.2798	
	0.7259		0.2955	
7.0	0.6703	0.6677±0.0064	0.1962	0.1987±0.0161
	0.6723		0.1839	
	0.6604		0.2159	
7.5	0.6802	0.6862±0.0071	0.1713	0.1620±0.0083
	0.6941		0.1620	
	0.6842		0.1785	

จ.2 ไชคคลิกโวลเทมโมแกรมและข้อมูลที่ได้จากการศึกษา pH ที่เหมาะสมของสารละลายกรดคาเฟอิก 100 ppm ในแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M scan rate 50 mV/s และ pH 3.00-7.5 ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอน



รูปที่ จ.2 ไชคคลิกโวลเทมโมแกรมที่ได้จากการศึกษา pH ที่เหมาะสมของสารละลายกรดคาเฟอิก 100 ppm ในแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M scan rate 50 mV/s และ pH 3.00-7.50 ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอน

ตารางที่ จ.2 ข้อมูลที่ได้จากการศึกษา pH ที่เหมาะสมของสารละลายกรดคาเฟอิก 100 ppm ในแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M scan rate 50 mV/s และ pH 3.00-7.50 ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอน

pH	ศักย์ไฟฟ้า (V)	ค่าเฉลี่ย (V)	(S-B)/B	ค่าเฉลี่ย ((S-B)/B)
3.0	0.6267	0.6201±0.0069	0.3676	0.3568±0.0107
	0.6128		0.3463	
	0.6207		0.3564	
3.5	0.5196	0.5189±0.0011	0.6839	0.6626±0.0191
	0.5196		0.6471	
	0.5176		0.6567	

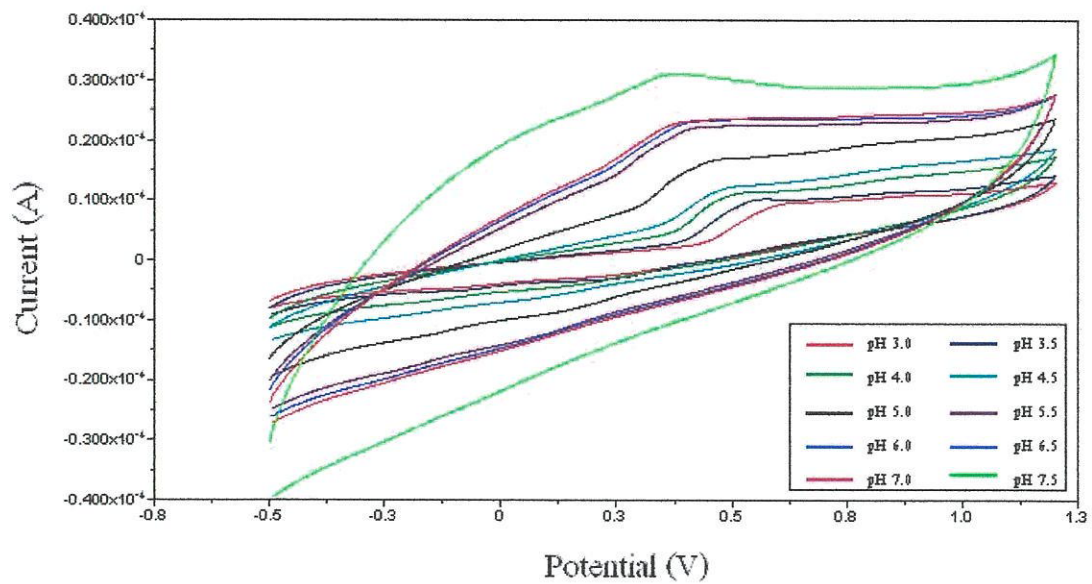
ตารางที่ 2 (ต่อ)

3.8	0.4640	0.4647±0.0109	0.7679	0.7905±0.0391
	0.4759		0.7680	
	0.4541		0.8357	
4.0	0.4541	0.4554±0.0159	0.5714	0.5990±0.0344
	0.4720		0.6376	
	0.4402		0.5881	
4.5	0.4065	0.4138±0.0064	0.2618	0.2775±0.0328
	0.4184		0.2554	
	0.4164		0.3152	
5.0	0.3966	0.3768±0.0265	0.2158	0.2323±0.0144
	0.3867		0.2426	
	0.3470		0.2384	
5.5	0.3748	0.3754±0.0050	0.2672	0.2680±0.0048
	0.3807		0.2636	
	0.3708		0.2731	
6.0	0.3351	0.3423±0.0314	0.1816	0.1878±0.0078
	0.3152		0.1965	
	0.3767		0.1852	
6.5	0.3351	0.3357±0.0274	0.2680	0.2756±0.0066
	0.3648		0.2791	
	0.3113		0.2797	
7.0	0.3371	0.3404±0.0057	0.2255	0.2048±0.0179
	0.3470		0.1943	
	0.3371		0.1946	

ตารางที่ 2 (ต่อ)

7.5	0.3230	0.3132±0.0262	0.1991	0.1962±0.0065
	0.3331		0.1887	
	0.2835		0.2006	

ง.3 ไชคคลิกโวลเทมโมแกรมและข้อมูลที่ได้จากการศึกษา pH ที่เหมาะสมของสารละลายกรดคาเฟอิก 100 ppm ในแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M scan rate 50 mV/s และ pH 3.00-7.5 ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสีคาร์บอน



รูปที่ ง.2 ไชคคลิกโวลเทมโมแกรมที่ได้จากการศึกษา pH ที่เหมาะสมของสารละลายกรดซินาติก 100 ppm ในแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M scan rate 50 mV/s และ pH 3.00-7.50 ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสีคาร์บอน

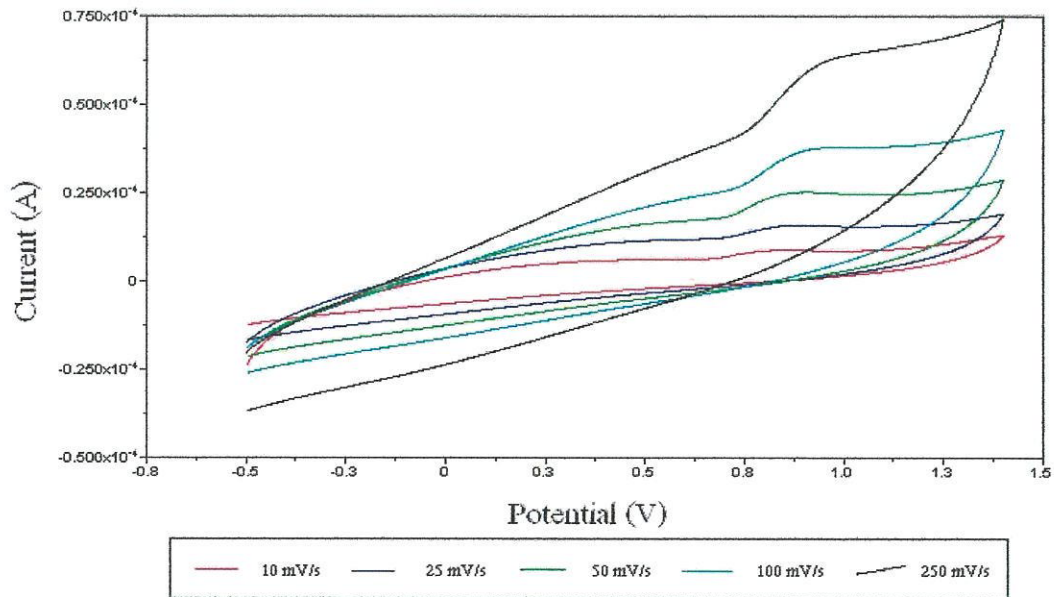
ตารางที่ ง.3 ข้อมูลที่ได้จากการศึกษา pH ที่เหมาะสมของสารละลายกรดซิงค์นาฟีก 100 ppm ใน
 แอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M scan rate 50 mV/s และ pH 3.00-7.50 ที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน
 กลาสลิคาร์บอน

pH	ศักย์ไฟฟ้า (V)	ค่าเฉลี่ย (V)	(S-B)/B	ค่าเฉลี่ย (S-B)/B
3.0	0.6267	0.6293±0.0046	0.6646	0.6301±0.0301
	0.6346		0.6102	
	0.6267		0.6154	
3.5	0.5632	0.5619±0.0041	0.9955	0.9888±0.1168
	0.5652		0.8687	
	0.5573		1.1021	
4.0	0.5136	0.5129±0.0012	1.1746	1.1825±0.0152
	0.5136		1.2000	
	0.5116		1.1729	
4.5	0.4858	0.4911±0.0046	0.5092	0.5141±0.0049
	0.4938		0.5190	
	0.4938		0.5140	
5.0	0.4521	0.4528±0.0012	0.3420	0.3341±0.0129
	0.4521		0.3193	
	0.4541		0.3412	
5.5	0.4224	0.4263±0.0040	0.1208	0.1168±0.0151
	0.4303		0.1000	
	0.4263		0.1295	
6.0	0.4124	0.4032±0.0082	0.2387	0.2430±0.0038
	0.3966		0.2450	
	0.4005		0.2454	

ตารางที่ 3(ต่อ)				
6.5	0.3767	0.3794±0.0082	0.1375	0.1368±0.0012
	0.3728		0.1376	
	0.3886		0.1354	
7.0	0.3529	0.3510±0.0020	0.0797	0.0830±0.0057
	0.3490		0.0896	
	0.3510		0.0798	

ภาคผนวก จ
การศึกษา scan rate ที่เหมาะสม

จ.1 ไชคคลิกโวลเทมโมแกรม และข้อมูลที่ได้จากการศึกษา scan rate ของสารละลายกรดพารา-คูมาริก 100 ppm ในแอซิติเตดบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.0 และ scan rate ต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอน

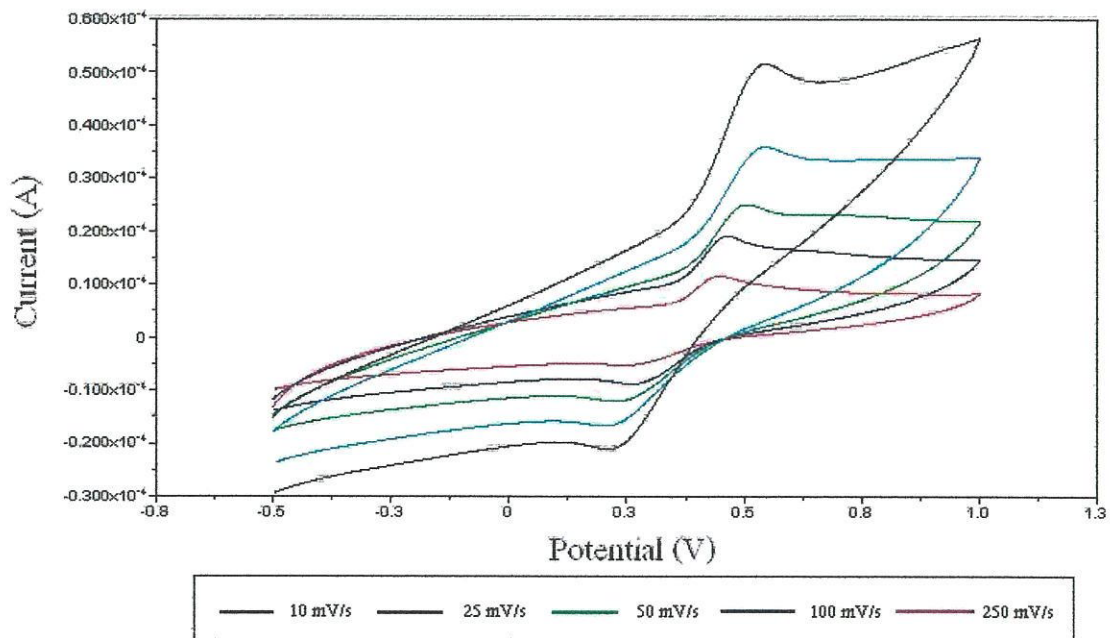


รูปที่ จ.1 ไชคคลิกโวลเทมโมแกรมที่ได้จากการศึกษา scan rate ของสารละลายกรดพารา-คูมาริก 100 ppm ในแอซิติเตดบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 และ scan rate ต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอน

ตารางที่ ๑.1 ข้อมูลที่ได้จากการศึกษา scan rate ของสารละลายกรดพารา-คูมาริก 100 ppm ใน
 แอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 และ scan rate ต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสี
 คาร์บอน

scan rate (mV/s)	กระแสไฟฟ้า (μA)						ค่าเฉลี่ย กระแสไฟฟ้า (μA)
	1	2	3	4	5	6	
10	2.7988	2.4172	2.5211	2.3375	2.4351	2.3998	2.4996 \pm 0.1648
25	3.5342	3.5833	3.6250	3.5698	3.5831	3.5845	3.5800 \pm 0.0292
50	5.1449	5.1316	5.1101	5.1276	-	5.1498	5.1328 \pm 0.0156
100	7.4276	7.4186	7.4259	7.3864	7.4292	-	7.4175 \pm 0.0179
250	11.507	11.459	11.446	11.439	11.440	11.458	11.458 \pm 0.0256

จ.2 ไชคคลิกโวลเทมโมแกรม และข้อมูลที่ได้จากการศึกษา scan rate ของสารละลายกรดคาเฟอิก 100 ppm ในแอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 3.80 และ scan rate ต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอน

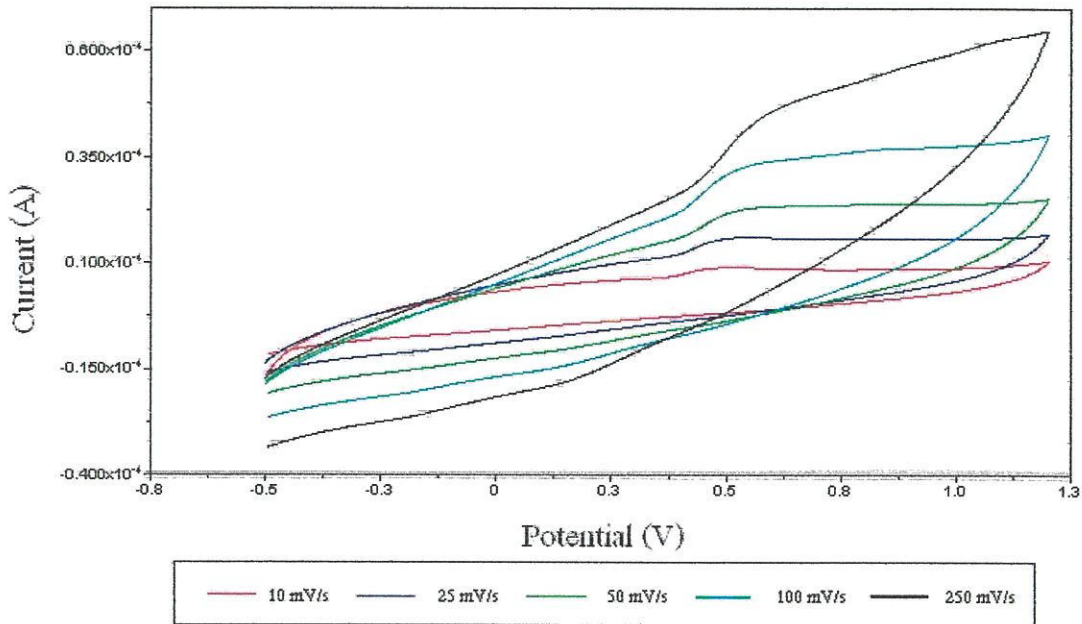


รูปที่ จ.2 ไชคคลิกโวลเทมโมแกรมที่ได้จากการศึกษา scan rate ของสารละลายกรดคาเฟอิก 100 ppm ในแอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 3.80 และ scan rate ต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอน

ตารางที่ ๑.2 ข้อมูลที่ได้จากการศึกษา scan rate ของสารละลายกรดคาเฟอิก 100 ppm ในแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 3.8 และ scan rate ต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอน

scan rate (mV/s)	กระแสไฟฟ้า(μ A)						ค่าเฉลี่ยกระแสไฟฟ้า(μ A)
	1	2	3	4	5	6	
10	4.805	4.665	-	4.618	4.712	4.825	4.725 \pm 0.0892
25	6.940	6.936	7.099	6.840	6.894	-	6.942 \pm 0.0966
50	9.633	-	9.4956	9.6356	9.5164	9.6554	9.587 \pm 0.0750
100	13.030	13.090	13.020	12.990	13.010	13.050	13.032 \pm 0.0349
250	21.550	21.670	21.120	-	21.400	21.540	21.456 \pm 0.2108

จ.3 ไชคคลิกโวลเทมโมแกรมและข้อมูลที่ได้จากการศึกษา scan rate ของสารละลายกรดซึนาฟิด 100 ppm ในแอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 และ scan rate ต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอน



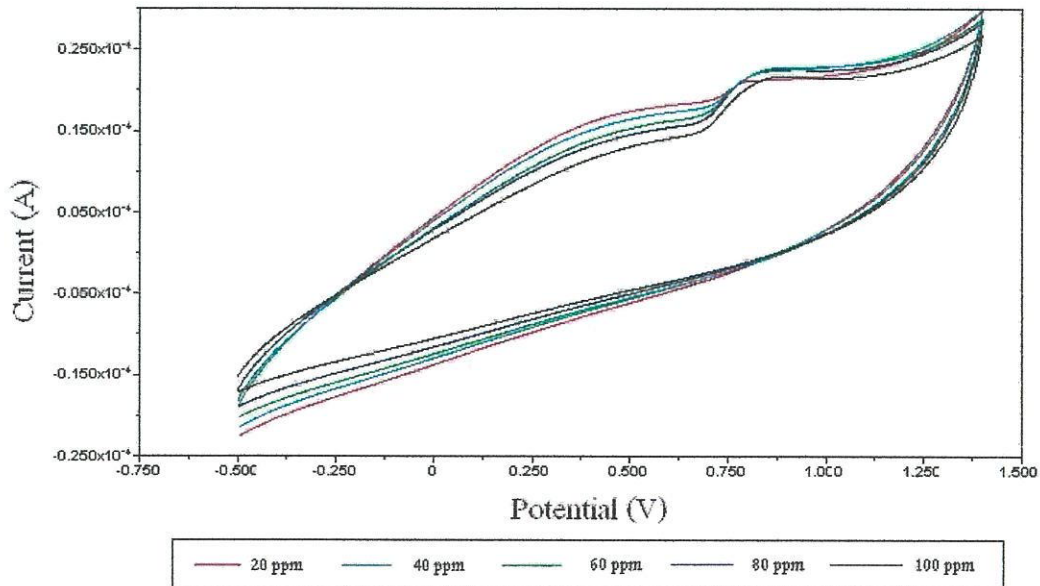
รูปที่ จ.3 ไชคคลิกโวลเทมโมแกรมที่ได้จากการศึกษา scan rate ของสารละลายกรดซึนาฟิด 100 ppm ในแอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 และ scan rate ต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอน

ตารางที่ ๑.3 ข้อมูลที่ได้จากการศึกษา scan rate ของสารละลายกรดซิงนาฟิค 100 ppm ในแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 และ scan rate ต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสลิคาร์บอน

scan rate (mV/s)	กระแสไฟฟ้า(μ A)						ค่าเฉลี่ยกระแสไฟฟ้า (μ A)
	1	2	3	4	5	6	
10	1.756	1.712	1.738	1.701	1.703	1.719	1.722 \pm 0.0215
25	2.454	2.546	2.536	2.600	2.604	2.517	2.543 \pm 0.0560
50	3.837	3.687	-	3.675	3.670	3.725	3.717 \pm 0.0694
100	5.650	5.644	5.657	5.657	5.640	5.579	5.638 \pm 0.0297
250	9.716	10.142	9.738	9.361	-	9.540	9.589 \pm 0.2904

ภาคผนวก จ
การศึกษาช่วงของความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรง

จ.1 ไชคคลิกโวลเทมโมแกรม และข้อมูลของไชคคลิกโวลเทมโมแกรมของกรดพารา-คูมาริก ความเข้มข้นต่าง ๆ ในแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 และ scan rate 50 mV/s ที่ ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอน

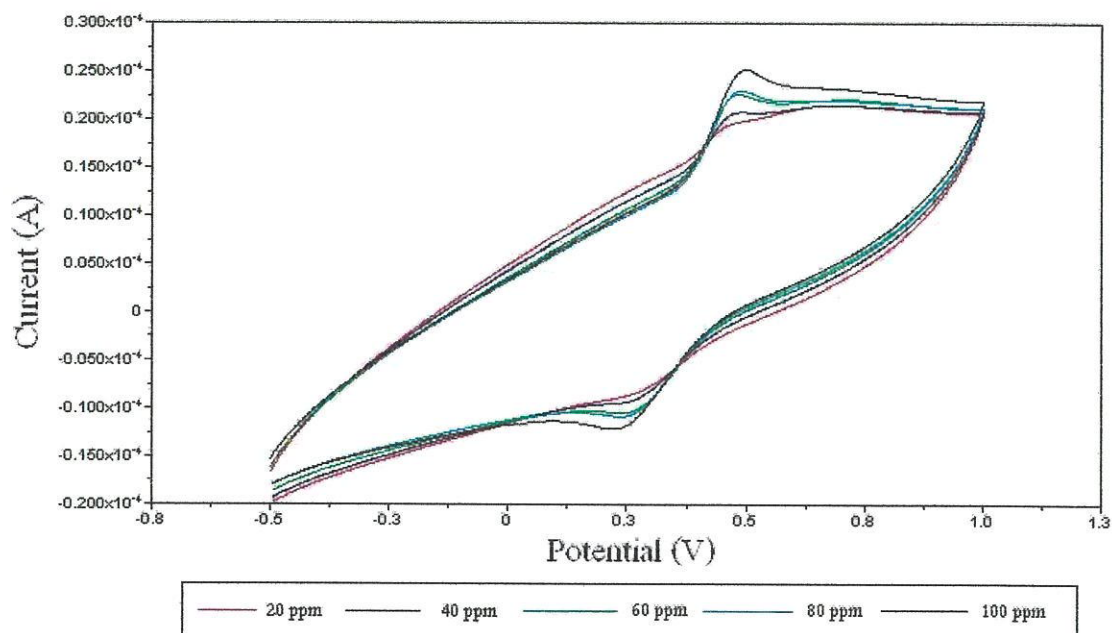


รูปที่ จ.1 ไชคคลิกโวลเทมโมแกรมของกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้นต่าง ๆ ในแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 และ scan rate 50 mV/s ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอน

ตารางที่ จ.1 ข้อมูลกระแสไฟฟ้าที่ได้จากไชคคลิกโวลเทมโมแกรมของกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้นต่าง ๆ ในแอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 และ scan rate 50 mV/s ที่ ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอน

ความเข้มข้น (ppm)	กระแสไฟฟ้า(μA)						ค่าเฉลี่ย กระแสไฟฟ้า(μA)
	1	2	3	4	5	6	
20	1.995	1.969	1.971	1.971	1.968	1.997	1.978 \pm 0.0136
40	3.164	3.231	3.149	3.193	3.104	3.188	3.172 \pm 0.0433
60	4.301	4.321	4.321	4.286	4.301	4.301	4.305 \pm 0.0135
80	5.187	5.174	5.287	5.181	5.188	-	5.203 \pm 0.0471
100	6.336	6.209	6.160	6.230	6.293	6.160	6.236 \pm 0.0788

จ.2 ไชคคลิกโวลเทมโมแกรม และข้อมูลของไชคคลิกโวลเทมโมแกรมของกรดคาเฟอิก ความเข้มข้นต่าง ๆ ในแอตซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 3.80 และ scan rate 50 mV/s ที่ ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอน

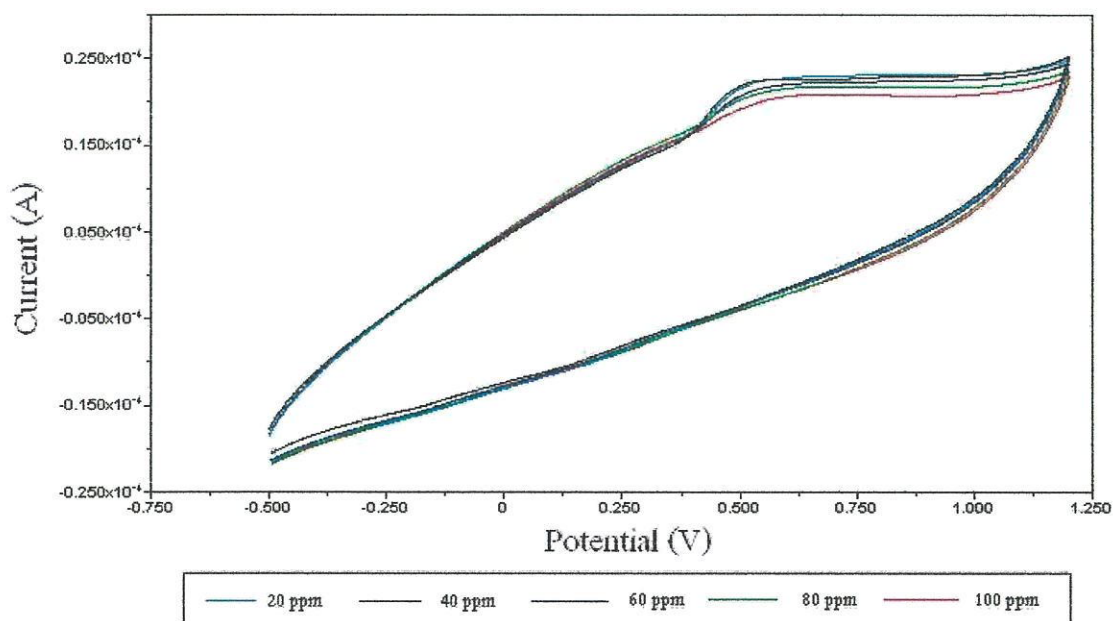


รูปที่ จ.2 ไชคคลิกโวลเทมโมแกรมของกรดคาเฟอิกความเข้มข้น ต่าง ๆ ในแอตซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 3.80 และ scan rate 50 mV/s ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอน

ตารางที่ จ.2 ข้อมูลกระแสไฟฟ้าที่ได้จากไชคคลิกโวลเทมโมแกรมของกรดคาเฟอิกความเข้มข้น ต่าง ๆ ในแอตซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 3.80 และ scan rate 50 mV/s ที่ขั้วไฟฟ้า ทำงานกลาสสิคาร์บอน

ความเข้มข้น (ppm)	กระแสไฟฟ้า (μA)						ค่าเฉลี่ยกระแสไฟฟ้า (μA)
	1	2	3	4	5	6	
20	2.100	1.803	1.642	1.729	2.070	1.725	1.845 \pm 0.1929
40	3.388	3.379	3.379	3.368	3.368	3.380	3.377 \pm 0.0077
60	5.514	5.514	5.498	5.4807	5.515	5.506	5.505 \pm 0.0135
80	7.089	6.892	6.886	7.170	-	6.809	6.969 \pm 0.1527
100	8.927	9.123	8.827	8.742	8.899	-	8.904 \pm 0.1421

จ.3 ไชคคลิกโวลเทมโมแกรม และข้อมูลของไชคคลิกโวลเทมโมแกรมของกรดซิงนาพิคความเข้มข้น ต่าง ๆ ในแอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 และ scan rate 50 mV/s ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอน



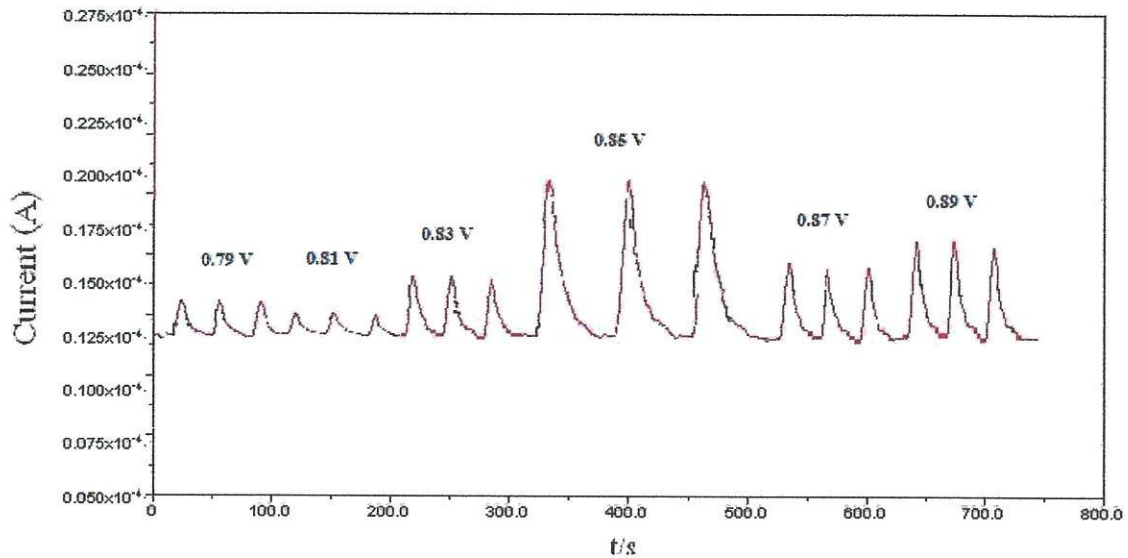
รูปที่ จ.3 ไชคคลิกโวลเทมโมแกรมของกรดซิงนาพิคความเข้มข้นต่างๆ ในแอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 และ scan rate 50 mV/s ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอน

ตารางที่ จ.3 ข้อมูลกระแสไฟฟ้าที่ได้จากไชคคลิกโวลเทมโมแกรมของกรดซิงนาพิคความเข้มข้นต่างๆ ในแอซิติเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 และ scan rate 50 mV/s ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอน

ความเข้มข้น (ppm)	กระแสไฟฟ้า (μA)						ค่าเฉลี่ยกระแสไฟฟ้า (μA)
	1	2	3	4	5	6	
20	-	-	-	-	-	-	-
40	1.047	1.06	1.067	1.051	1.031	1.018	1.046 \pm 0.0189
60	1.845	1.814	1.974	1.872	1.644	-	1.830 \pm 0.1200
80	2.474	2.540	2.501	2.566	2.403	2.403	2.481 \pm 0.0683
100	3.229	3.269	3.257	3.220	3.080	3.110	3.194 \pm 0.0794

ภาคผนวก ช
การศึกษาไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี

ช.1 สัญญาณ และข้อมูลการตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยหัวไฟฟ้าทำงานกลาสีคาร์บอนและข้อมูลของสารละลายกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm ศักย์ไฟฟ้า 0.79-0.89 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μ L และอัตราเร็วในการไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอสซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 2.0 mL/min

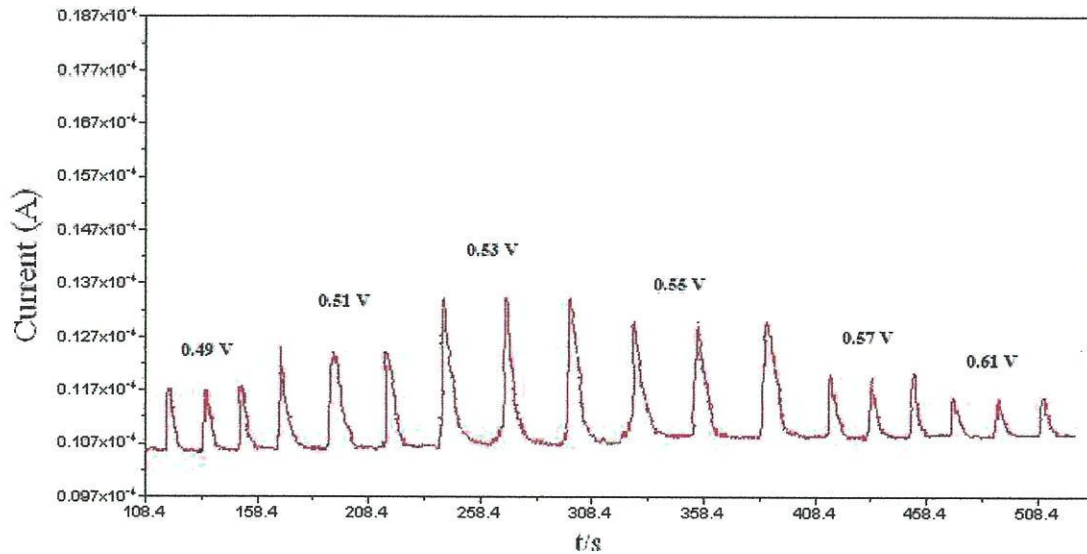


รูปที่ ช.1 สัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยหัวไฟฟ้าทำงานกลาสีคาร์บอนของกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.79-0.89 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μ L และอัตราเร็วในการไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอสซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.0 ที่ 2.0 mL/min

ตารางที่ ๑.1 ข้อมูลสัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วย
 ชีวไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอนของกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100 ppm ที่
 ศักย์ไฟฟ้า 0.79-0.89 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μ L และอัตราเร็วในการไหลของ
 สารละลายเคลื่อนที่แอสซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 2.0 mL/min

ศักย์ไฟฟ้า (V)	กระแสไฟฟ้า (10^{-6} A)	ค่าเฉลี่ย กระแสไฟฟ้า (10^{-6} A)	S(10^{-6} A)	กระแสพื้น (10^{-6} A)	(S-B) (10^{-6} A)	((S-B)/B) ratios	ค่าเฉลี่ย ((S-B)/B) ratios
0.79	0.9649	0.8630 \pm 0.0897	7.9254	7.0666	0.8588	0.1215	0.1133 \pm 0.0074
	0.8286		7.8522		0.7856	0.1112	
	0.7957		7.8247		0.7581	0.1073	
0.81	0.5306	0.5180 \pm 0.0122	7.5531	7.1000	0.4531	0.0638	0.0678 \pm 0.0062
	0.5061		7.5592		0.4592	0.0647	
	0.5174		7.6324		0.5324	0.0750	
0.83	3.4482	3.4212 \pm 0.1442	10.6293	6.9333	3.696	0.5331	0.4935 \pm 0.0420
	3.5501		10.3851		3.4518	0.4979	
	3.2654		10.0494		3.1161	0.4494	
0.85	7.6414	7.0100 \pm 0.549	18.8110	11.2000	7.6110	0.6796	0.6141 \pm 0.0577
	6.6427		17.5873		6.3873	0.5703	
	6.7460		17.8366		6.6366	0.5926	
0.87	1.7075	1.4990 \pm 0.1808	9.5520	7.9666	1.5854	0.1990	0.1945 \pm 0.0042
	1.4029		9.4849		1.5183	0.1906	
	1.3865		9.5123		1.5457	0.1940	
0.89	1.8122	2.0972 \pm 0.4741	9.3933	7.7666	1.6267	0.2094	0.2231 \pm 0.0120
	1.8349		9.5703		1.8037	0.2322	
	2.6445		9.5337		1.7671	0.2275	

ช.2 สัญญาณ และข้อมูลการตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอนและข้อมูลของสารละลายกรดซิงนาฟิคความเข้มข้น 100 ppm ศักย์ไฟฟ้า 0.49-0.61 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μ L และอัตราเร็วในการไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 2.0 mL/min



รูปที่ ช.2 สัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอนของกรดซิงนาฟิคความเข้มข้น 100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.49-0.61 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μ L และอัตราเร็วในการไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.0 ที่ 2.0 mL/min

ตารางที่ ข.2 ข้อมูลสัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วย
 ขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสคาร์บอนของกรดซึนนาพิคความเข้มข้น 100 ppm ที่
 ศักย์ไฟฟ้า 0.49-0.61 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μ L และอัตราเร็วในการไหลของ
 สารละลายเคลื่อนที่แอสซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 2.0 mL/min

ศักย์ไฟฟ้า (V)	กระแสไฟฟ้า (μ A)	ค่าเฉลี่ย (μ A)	S(10^{-6})	กระแส พื้น (10^{-6})	(S-B)/B ratios	ค่าเฉลี่ย ((S-B)/B) ratios
0.49	5.3666	5.3532 \pm 0.2713	8.3923	3.000	1.7974	1.7910 \pm 0.0912
	5.0754		8.0902		1.6967	
	5.6175		8.6365		1.8788	
0.51	7.6917	7.6060 \pm 0.0967	10.999	3.300	2.3329	2.3018 \pm 0.0384
	7.5012		10.7544		2.2589	
	7.6250		10.9345		2.3135	
0.53	8.4279	8.5827 \pm 0.1834	12.0148	3.300	2.6408	2.6969 \pm 0.0616
	8.7853		12.4176		2.7629	
	8.5349		12.1674		2.6871	
0.55	7.9715	7.6166 \pm 0.3553	11.798	3.900	2.0251	1.9331 \pm 0.0939
	7.261		11.066		1.8374	
	7.6174		11.453		1.9367	
0.57	5.9148	6.0877 \pm 0.2810	9.9670	4.100	1.43098	1.4798 \pm 0.0727
	6.4119		10.5100		1.56341	
	5.9364		10.0250		1.44512	
0.61	3.2571	3.4024 \pm 0.1475	7.7970	4.600	0.69500	0.7351 \pm 0.0383
	3.552		8.1480		0.77130	
	3.3981		7.9990		0.73891	

ภาคผนวก ซ
การศึกษาผลของอัตราเร็วในการไหลที่เหมาะสมของ
สารละลาย

ตารางที่ ข.2 ข้อมูลสัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วย
 หัวไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนที่ของสารละลายกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 100
 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μ L และอัตราไหลของสารละลาย
 เคลื่อนที่แอสิตเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min

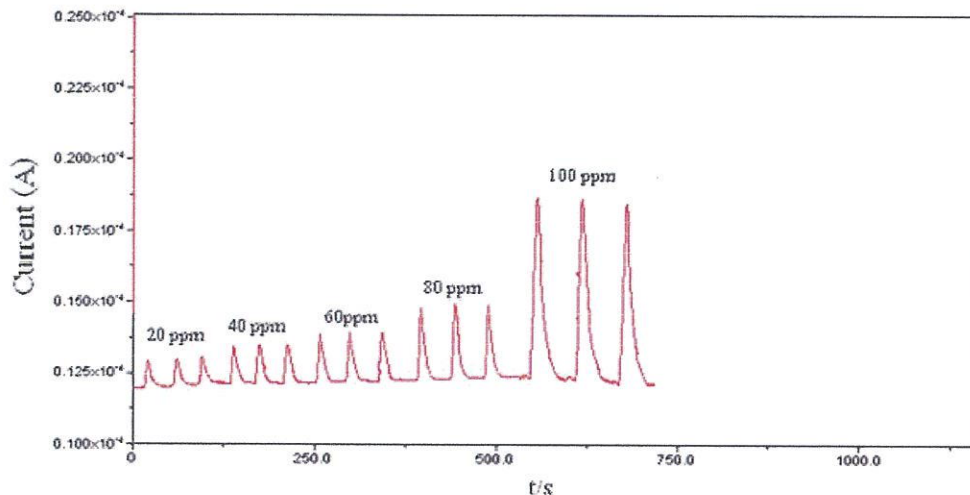
อัตราเร็วในการไหล (mL/min)	กระแสไฟฟ้า (10^{-6} A)			ค่าเฉลี่ยกระแสไฟฟ้า (10^{-6} A)
	1	2	3	
0.50	0.6261	0.5909	0.4611	0.5594 \pm 0.0869
1.00	2.6282	2.0823	2.2831	2.3312 \pm 0.2761
1.50	10.4560	10.5730	10.7220	10.5837 \pm 0.1333
2.00	4.6453	4.7320	4.5334	4.6369 \pm 0.0996
2.50	5.9070	5.2124	5.8388	5.6527 \pm 0.3829

ตารางที่ ข.3 ข้อมูลสัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วย
 หัวไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนที่ของกรดซึนาพิคความเข้มข้น 100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า
 0.53 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μ L และ อัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอสิตเตต
 บัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 1.50 mL/min

อัตราเร็วในการไหล (mL/min)	กระแสไฟฟ้า (10^{-6} A)			ค่าเฉลี่ยกระแสไฟฟ้า (10^{-6} A)
	1	2	3	
0.50	2.3163	2.2323	2.3149	2.2878 \pm 0.0481
1.00	3.1587	2.7332	2.9788	2.9569 \pm 0.2136
1.50	6.5005	6.6162	6.4388	6.5185 \pm 0.0901
2.00	5.5588	5.7517	5.8051	5.7052 \pm 0.129
2.50	4.7786	4.8831	4.8015	4.8211 \pm 0.0549

ภาคผนวก ฅ
การศึกษาความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน

ณ.1 สัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงาน สกรีน-พรีนท์ และข้อมูลของสารละลายกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 20-100 ppm ที่ ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μL และอัตราไหลอัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่ แอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min

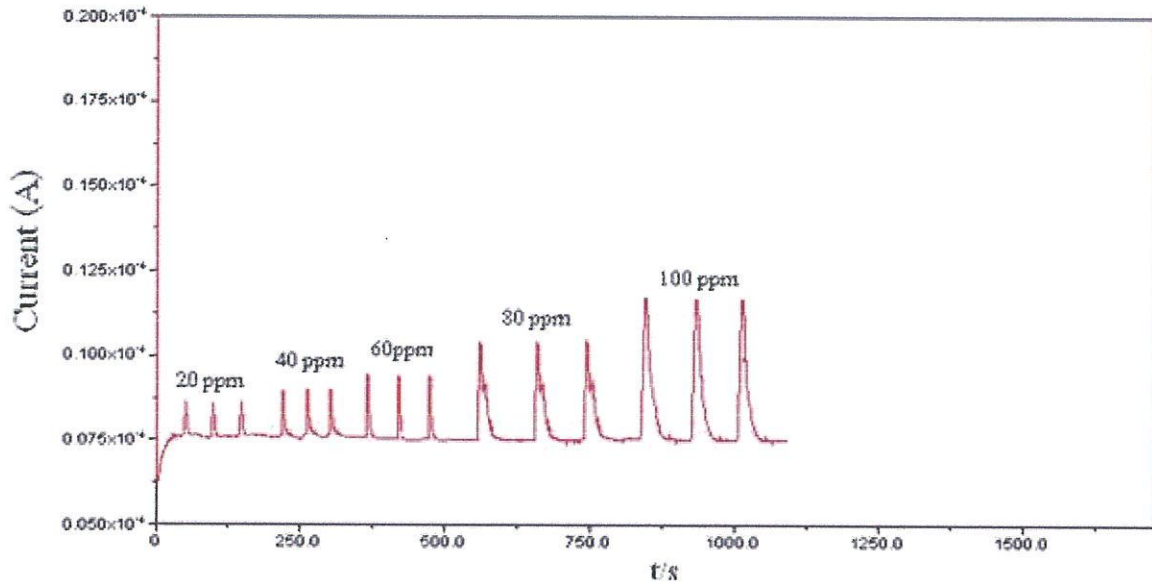


รูปที่ ณ.1 สัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงาน สกรีน-พรีนท์ของกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 20-100 ppm ที่ ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V ปริมาตร สารละลายที่ฉีด 50 μL และอัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min

ตารางที่ ณ.1 ข้อมูลสัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้า ทำงานสกรีน-พรีนท์ของกรดพารา-คูมาริกความเข้มข้น 20-150 ppm ที่ ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V ปริมาตรสารละลายที่ฉีด 50 μL และอัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min

ความเข้มข้น (ppm)	กระแสไฟฟ้า (10^{-6}A)			ค่าเฉลี่ยกระแสไฟฟ้า (10^{-6}A)
	1	2	3	
20	0.2594	0.2491	0.2685	0.2590 ± 0.0097
40	0.8694	0.8629	0.8972	0.8765 ± 0.0182
60	1.6303	1.5087	1.4875	1.5422 ± 0.0771
80	2.1613	2.1811	2.2312	2.1912 ± 0.0360
100	2.9732	2.8489	2.7716	2.8646 ± 0.1017

ฅ.2 สัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั้ไฟฟ้าทำงาน สกรีน-พรีนท์ และข้อมูลของสารละลายกรดซึนาฟิคความเข้มข้น 20-100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.53 V ปริมาตรสารละลายที่ฉีด 50 μL และอัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min



รูปที่ ฅ.2 สัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั้ไฟฟ้าทำงาน สกรีน-พรีนท์ของกรดซึนาฟิคความเข้มข้น 20-100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.53 V ปริมาตรสาร ตัวอย่าง 50 μL และอัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min

ตารางที่ ฅ.2 ข้อมูลสัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั้ไฟฟ้า ทำงานสกรีน-พรีนท์ของกรดซึนาฟิคความเข้มข้น 20-100 ppm ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.53 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μL และอัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min

ความเข้มข้น (ppm)	กระแสไฟฟ้า (10^{-6}A)			ค่าเฉลี่ยกระแสไฟฟ้า (10^{-6}A)
	1	2	3	
20	0.7965	0.8250	0.8165	0.8127 \pm 0.0146
40	1.5168	1.4934	1.5387	1.5163 \pm 0.0227
60	2.1702	2.3514	2.4062	2.3093 \pm 0.1235
80	3.2181	3.1985	3.1676	3.1947 \pm 0.0255
100	3.9545	3.8265	4.0778	3.9529 \pm 0.1257

ภาคผนวก ญ
การศึกษาขีดจำกัดในการวิเคราะห์

การทดสอบและการคำนวณเพื่อหาขีดจำกัดการตรวจวัด ทำการทดสอบและคำนวณตามวิธีของ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

สูตรการคำนวณและวิธีทดสอบ

1.เตรียมสารมาตรฐานที่มีความเข้มข้นที่แน่นอนต่าง ๆ กัน แล้วนำไปทำการทดลองนำผลการทดลองที่ได้มาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่พีคของสารมาตรฐานที่วัดได้ สามารถหาความชันของกราฟได้จากสมการ

$$Y = bX + a$$

เมื่อ b คือ ความชันของกราฟ

a คือ จุดตัดแกน y

2.เมื่อหาความเข้มข้นของกราฟได้แล้ว นำค่าที่ได้มาคำนวณหาค่าสัญญาณต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้และขีดจำกัดการตรวจวัดจากสูตร

$$\text{สัญญาณต่ำสุดที่วัดได้ } Y = Y_B + 3S_B$$

เมื่อ 3 คือ ค่าระดับความเชื่อมั่นที่ 99% เมื่อ $Y \geq Y_B + 3S_B$

$$\text{ขีดจำกัดการตรวจหา } LOD = \frac{y - y_B}{b}$$

$$\text{หรือ } LOD = \frac{3S_B}{b} = \frac{3S_{y/x}}{b}$$

เมื่อ Y คือ สัญญาณต่ำสุดที่วัดได้

Y คือ ค่าเฉลี่ยของสัญญาณจาก Blank

S_B คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของ Blank

LOD คือความเข้มข้นต่ำสุดที่วัดได้

b คือ ความชันของกราฟ (สภาพไว)

3.เมื่อคำนวณหาขีดจำกัดการตรวจวัดได้แล้ว นำค่าที่ได้มาหาปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ โดยมีความถูกต้องแม่นยำอยู่ในเกณฑ์ยอมรับได้ (Limit Of Quantitation, LOQ)

$$\text{จากสูตร } LOQ = \frac{10S_{y/x}}{b}$$

การคำนวณขีดจำกัดการตรวจวัดสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี เมื่อทำการวัดสารมาตรฐานกรดพารา-คูมาริกและกรดซินาปิกที่มีความเข้มข้นต่างๆสามารถสรุปเป็นตารางได้ดังนี้

ตารางที่ ญ.1 ผลความผิดพลาดของเครื่องมือวิเคราะห์จากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับกระแสไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานกรดพารา-คูมาริก

X_i	X_i^2	Y_i	Y_i	$ Y_i - Y_i $	$(Y_i - Y_i)^2$
20	400	0.2590	0.2409	0.0181	0.00032761
40	1600	0.8765	0.8929	-0.0164	0.00026896
60	3600	1.5422	1.5449	-0.0027	0.00000729
80	6400	2.1912	2.1969	-0.0057	0.00003249
100	10000	2.8646	2.8489	0.0157	0.00024649

$$\sum(Y_i - Y_i)^2 = 0.00088284$$

เมื่อ X_i คือ ความเข้มข้นที่แท้จริง

$$Y_i = 0.0326X_i - 0.4111$$

$$\text{ขีดจำกัดการตรวจวัด : } LOD = \frac{3s_{y/x}}{b}$$

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$$

$$= \sqrt{\frac{0.00088284}{3}}$$

$$= 0.0171$$

เพราะฉะนั้น

ปริมาณต่ำสุดของสารที่สามารถตรวจวัดได้

$$LOD = \frac{(3 \times 0.0171)}{0.0326}$$

$$LOD \cong 1.5736 \text{ ppm}$$

ปริมาณต่ำสุดของสารที่สามารถวิเคราะห์ได้

$$LOQ = \frac{10}{3} LOD$$

$$LOQ = \frac{10}{3} \times 1.5736$$

$$LOQ \cong 5.2453 \text{ ppm}$$

ตารางที่ ๒.2 ผลความผิดพลาดของเครื่องมือวิเคราะห์จากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับกระแสไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานกรดซึนนาฟิค

X_i	X_i^2	Y_i	\hat{Y}_i	$ Y_i - \hat{Y}_i $	$(Y_i - \hat{Y}_i)^2$
20	400	0.8127	0.7656	0.0471	0.00221841
40	1600	1.5163	1.5616	-0.0453	0.00205209
60	3600	2.3093	2.3576	-0.0483	0.00233289
80	6400	3.1941	3.1536	0.0405	0.00164025
100	10000	3.9529	3.9496	0.0033	0.00001089

$$\sum(Y_i - \hat{Y}_i)^2 = 0.00825453$$

เมื่อ X_i คือ ความเข้มข้นที่แท้จริง

$$\hat{Y}_i = 0.0398X_i - 0.0304$$

$$\text{ขีดจำกัดการตรวจวัด : } LOD = \frac{3s_{y/x}}{b}$$

$$\begin{aligned} s_{y/x} &= \sqrt{\frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \\ &= \sqrt{\frac{0.00825453}{3}} \\ &= 0.0524 \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น

ปริมาณต่ำสุดของสารที่สามารถตรวจวัดได้

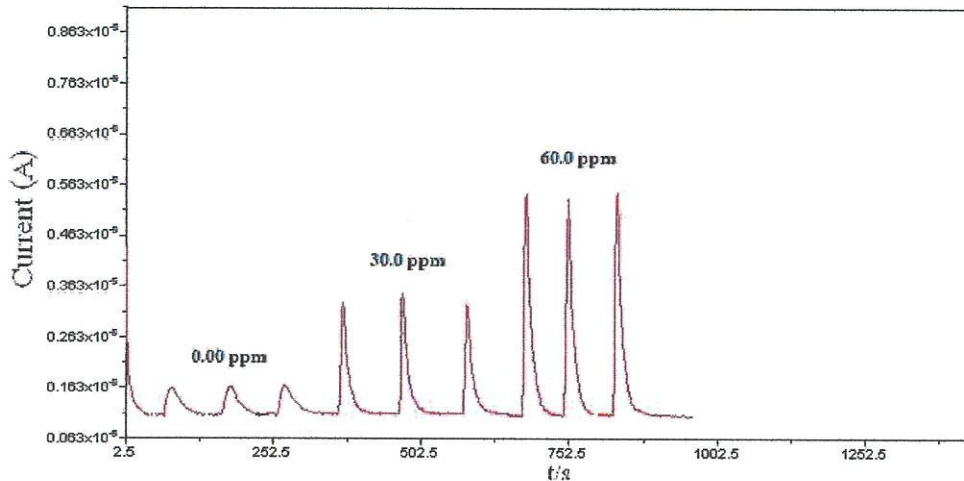
$$\begin{aligned} LOD &= \frac{(3 \times 0.0524)}{0.0398} \\ LOD &\cong 5.1710 \text{ ppm} \end{aligned}$$

ปริมาณต่ำสุดของสารที่สามารถวิเคราะห์ได้

$$\begin{aligned} LOQ &= \frac{10}{3} LOD \\ LOQ &= \frac{10}{3} \times 5.1710 \\ LOQ &\cong 17.2367 \text{ ppm} \end{aligned}$$

ภาคผนวก ฎ
การประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์น้ำส้มตำอย่าง

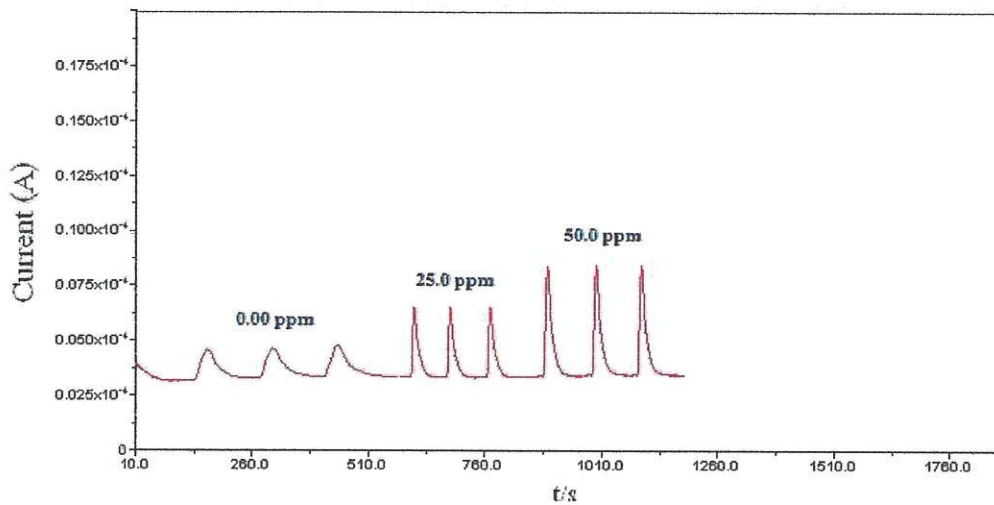
ฎ.1 สัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงาน สกรีน-พรีนท์ และข้อมูลการหาความเข้มข้นในน้ำส้มคั้นแบบการเติมสารมาตรฐานของ สารละลายกรดพารา-คูมาริกที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μ L และอัตราไหลอัตรา ไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.0 ที่ 1.50 mL/min



รูปที่ ฎ.1 สัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงาน สกรีน-พรีนท์ของการหาความเข้มข้นในน้ำส้มคั้นแบบการเติมสารมาตรฐานของสารละลายกรดพารา-คูมาริก ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μ L และอัตราไหลอัตราไหลของ สารละลายเคลื่อนที่แอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min

ตารางที่ ฎ.1 ข้อมูลสัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้า ทำงานสกรีน-พรีนท์ของการหาความเข้มข้นในน้ำส้มคั้นแบบการเติมสารมาตรฐานของ สารละลายกรดพารา-คูมาริก ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μ L และอัตรา ไหลอัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min

ความเข้มข้นของ สารละลายมาตรฐาน ที่เติม (ppm)	กระแสไฟฟ้า (10^{-6} A)			ค่าเฉลี่ย กระแสไฟฟ้า (10^{-6} A)
	1	2	3	
0	0.5545	0.5674	0.5998	0.52426±0.0638
30	2.3934	2.4572	2.1194	2.3233±0.1795
60	4.3460	4.2481	3.5183	4.0375±0.4523

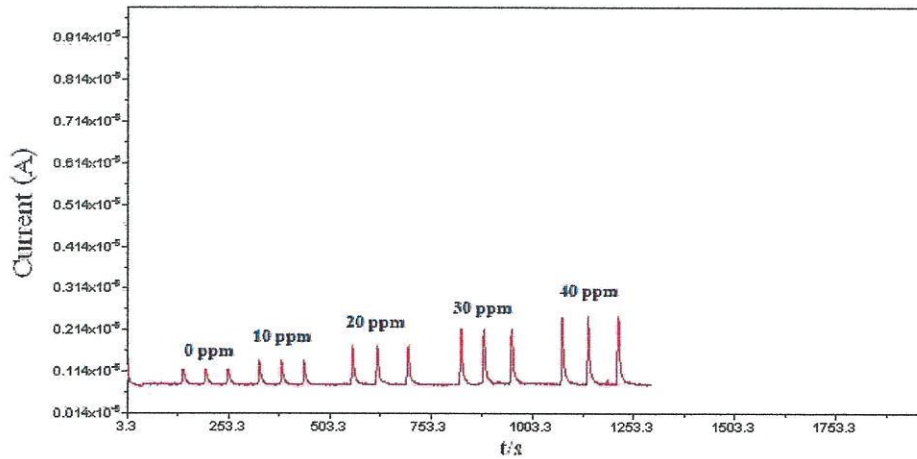


รูปที่ ๓.2 สัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนซ์ของการหาความเข้มข้นในน้ำส้มกลอง 100 % แบบการเติมสารมาตรฐานของสารละลายกรดพารา-คูมาริก ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.78 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μL และอัตราไหลอัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min

ตารางที่ ๓.2 ข้อมูลสัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนซ์ของการหาความเข้มข้นในน้ำส้มกลอง 100 %แบบการเติมสารมาตรฐานของสารละลายกรดพารา-คูมาริก ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.85 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μL และอัตราไหลอัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่เติม (ppm)	กระแสไฟฟ้า (10^{-6}A)			ค่าเฉลี่ยกระแสไฟฟ้า (10^{-6}A)
	1	2	3	
0	1.3679	1.3276	1.4091	1.3682 \pm 0.0408
25	3,1860	3,1541	3,1965	3,1789 \pm 0.0221
50	5.0093	4.5128	4.5132	4.6784 \pm 0.2865

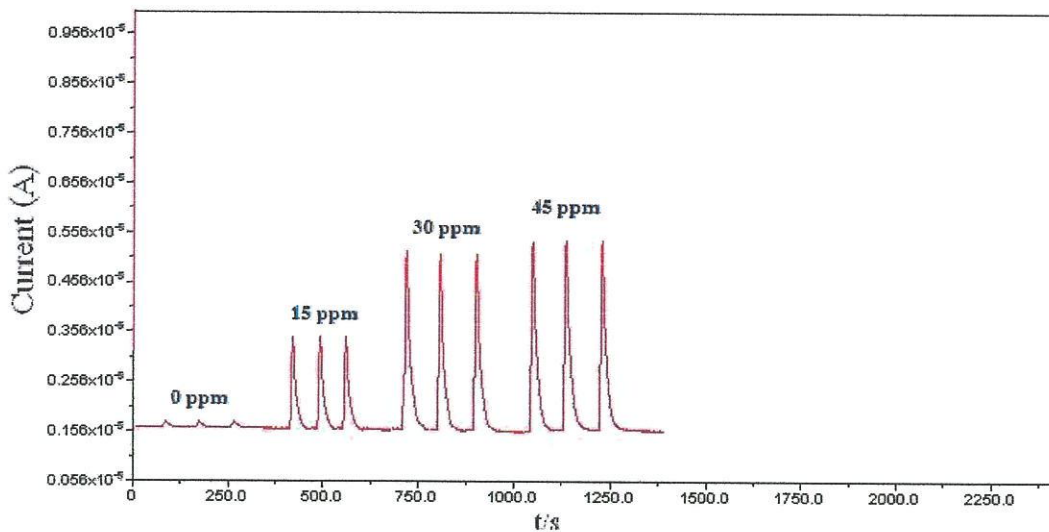
ฎ.2 สัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนท์ และข้อมูลการหาความเข้มข้นในน้ำส้มคั้นแบบการเติมสารมาตรฐานของสารละลายกรดซึนนาฟิค ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.53 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μL และอัตราไหลอัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min



รูปที่ ฎ.3 สัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยปั๊มไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนท์ของการหาความเข้มข้นในน้ำส้มคั้นแบบการเติมสารมาตรฐานของสารละลายกรดซึนนาฟิค ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.53 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μL และอัตราไหลอัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min

ตารางที่ ๓.3 ข้อมูลสัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยหัวไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนทีของการหาความเข้มข้นในส้มคั้น แบบการเติมสารมาตรฐานของสารละลายกรดซึนาพิค ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.53 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μL และอัตราไหลอัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min

ความเข้มข้นของ สารละลาย มาตรฐานที่เติม (ppm)	กระแสไฟฟ้า (10^{-6}A)			ค่าเฉลี่ย กระแสไฟฟ้า (10^{-6}A)
	1	2	3	
0	0.2418	0.2485	0.2397	0.2433 \pm 0.0046
10	0.5593	0.6043	0.5940	0.5859 \pm 0.0236
20	0.9223	0.9229	0.9145	0.9199 \pm 0.0047
30	1.3146	1.3080	1.3023	1.3083 \pm 0.0062
40	1.5948	1.6245	1.6168	1.6120 \pm 0.0154



รูปที่ ๓.4 สัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยหัวไฟฟ้าทำงานกรดซึนาพิคของการหาความเข้มข้นในน้ำส้มกลอง 100 % แบบการเติมสารมาตรฐานของสารละลายกรดซึนาพิค ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.53 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μL และอัตราไหลอัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอซิเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min

ตารางที่ ๗.4 ข้อมูลสัญญาณตรวจวัดโดยเทคนิคแอมเพอร์เมทรีในระบบฉีดไหลต่อเนื่องด้วยหัวไฟฟ้าทำงานสกรีน-พรีนซ์ของการหาความเข้มข้นในน้ำส้มกลอง 100 % แบบการเติมสารมาตรฐานของสารละลายกรดซิงนาฟิค ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.53 V ปริมาตรสารตัวอย่าง 50 μL และอัตราไหลอัตราไหลของสารละลายเคลื่อนที่แอสซีเตตบัฟเฟอร์ 0.2 M pH 4.00 ที่ 1.50 mL/min

ความเข้มข้นของ สารละลายมาตรฐาน ที่เติม (ppm)	กระแสไฟฟ้า (10^{-6}A)			ค่าเฉลี่ยกระแสไฟฟ้า (10^{-6}A)
	1	2	3	
0	0.5171	0.5248	0.5487	0.5302 \pm 0.0165
15	1.6456	1.6387	1.6432	1.6425 \pm 0.0035
30	2.7998	2.7324	2.7658	2.7660 \pm 0.0337
45	3.8006	3.7976	3.8132	3.8038 \pm 0.0083