

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การพัฒนาอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสสรขนาดเล็กโดยใช้เทคนิค  
โวลแทมเมตรีสำหรับการวิเคราะห์เชิงเคมีอย่างรวดเร็ว

DEVELOPMENT OF COMPACT VOLTAMMETRIC ELECTRONIC  
TONGUE FOR RAPID CHEMICAL ANALYSIS



T142770

นายฐานวีร์ โชติจารุสวัสดิ์  
THANAWEE CHODJARUSAWAD

วพ. ๕/๑๙๓

๗๒๕๐%

สาขา ๑๔๒๗๗๐

เลขทะเบียน ๑๔๒๗๗๐

ในเดือนปี ๓๐ มี.ค. ๒๕๕๙

b. 1๔๗๘๐๕๙๑  
i. ....

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. ๒๕๕๘

KMITL-2015-NT-D-001-008

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

DEVELOPMENT OF COMPACT VOLTAMMETRIC ELECTRONIC  
TONGUE FOR RAPID CHEMICAL ANALYSIS



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
DOCTOR OF PHILOSOPHY PROGRAM IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY  
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
2015

KMITL-2015-NT-D-001-008

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2015

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## หัวข้อวิทยานิพนธ์

นักศึกษา

รหัสประจำตัว

ปริญญา

สาขาวิชา

พ.ศ.

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

การพัฒนาอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสขนาดเล็กโดยใช้เทคนิคโวลแทมเมตรีสำหรับการวิเคราะห์เชิงเคมีอย่างรวดเร็ว

นายฐานวีร์ โชติจารุสวัสดิ์

52670103

ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต

นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

2558

ดร.สิรพัฒน์ ประโทนเทพ

## บทคัดย่อ

อุปกรณ์เลียนแบบประสาทรับรสขนาดเล็กเพื่อวิเคราะห์เชิงเคมีอย่างรวดเร็วโดยอาศัยหลักการวัดทางเคมีไฟฟ้าแบบโวลแทมเมตรีแบบสองขั้วที่พัฒนาขึ้นนี้ ประกอบด้วยโพรบวัด วงจรโพเทนชิโอสเตทและสลับขั้วไฟฟ้าทำงาน วงจรเชื่อมโยงสัญญาณและคอมพิวเตอร์ โพรบวัดทำจากท่อเทฟลอน ปลายด้านหนึ่งของโพรบประกอบด้วยลวดแพลทินัม (ความบริสุทธิ์ 99.9%) ลวดทอง (ความบริสุทธิ์ 99.9%) และคาร์บอนเสริมแรงด้วยกราฟไฟท์ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียมและขั้วไฟฟ้าทำงานคู่ตามลำดับ โพเทนชิโอสเตทออกแบบเพื่อใช้สำหรับการวัดแบบโวลแทมเมตรีที่มีช่วงศักย์ไฟฟ้า  $\pm 5$  โวลท์ และช่วงกระแสไฟฟ้า  $\pm 1$  มิลลิแอมแปร์ โปรแกรมถูกออกแบบเพื่อควบคุมการวัดสัญญาณจากขั้วไฟฟ้าทำงานทั้งสองแบบอัตโนมัติ บันทึกรูปแบบสัญญาณของสารตัวอย่างและประมวลผลข้อมูลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบหลัก พร้อมทั้งแสดงผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบหลักเป็นสองมิติ งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของการใช้งานขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียมแพลทินัมแทนการใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมาตรฐานซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ การหาระดับความเข้มข้นของคาร์บอนกราฟไฟท์ที่เหมาะสมสำหรับการนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน การทดสอบการจำแนกชนิดของสารละลายปุ๋ยยูเรีย ปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ปุ๋ยโปแทสเซียมและปุ๋ยผสมด้วยการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบหลักและการวิเคราะห์จัดกลุ่ม การหาปริมาณของธาตุอาหารของพืชในปุ๋ยด้วยการถดถอยกำลังสองน้อยที่สุดบางส่วน รวมทั้งการทดสอบด้านอาหารและเครื่องดื่มชนิดต่างๆ ได้แก่ น้ำอาร์โอ น้ำแร่ น้ำประปา น้ำกลั่น น้ำปลอตประจุ สารละลายโมโนโซเดียมกลูตาเมต จากผลการศึกษาบ่งชี้ว่าอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่พัฒนาขึ้นสามารถนำมาใช้เป็นอุปกรณ์สำหรับการตรวจวัดและวิเคราะห์ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพของสารละลายตัวอย่างได้อย่างรวดเร็วโดยไม่ผ่านกระบวนการทางเคมีอื่นๆ ซึ่งอุปกรณ์นี้สามารถใช้เป็นเครื่องมือในการศึกษาและวิจัยด้านเคมีเมตริกซ์ภาคสนามต่อไปในอนาคต

**คำสำคัญ:** อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส, การวิเคราะห์ห้องค์ประกอบหลัก, การวิเคราะห์จัดกลุ่ม, การถดถอยกำลังสองน้อยที่สุดบางส่วน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Thesis Title</b>	Development of Compact Voltammetric Electronic Tongue for Rapid Chemical Analysis
<b>Student</b>	Thanawee Chodjarusawad
<b>Student ID</b>	52670103
<b>Degree</b>	Doctor of Philosophy
<b>Program</b>	Nanoscience and Nanotechnology
<b>Year</b>	2015
<b>Thesis Advisor</b>	Dr. Sirapat Pratontep

### ABSTRACT

A compact electronic tongue for rapid liquid solution measurement based on voltammetric electrochemical measurement has been fabricated. The electronic tongue consisted of an electrochemical probe with sensory selector, potentiostat, interfacing circuit and computer. The Teflon probe was assembled at the one end of the probe punched by a platinum wire (99.9% purity), a gold wire (99.9% purity) and a graphite reinforcement carbon as pseudo-reference electrode and a dual working electrodes, respectively. The potentiostat was to design use for cyclic voltammetric measurement with potential range of  $\pm 5V$ , current range of  $\pm 1$  mA. The developed program was designed to control automatically measuring of both sensors from the same conditions (potential range, scan rate, number of cycles, wait time), record the sample patterns, preprocess and process data including displaying the Principal Component Analysis (PCA) results such as PCA scores, PCA loadings and scree plot. The 2D PCA maps was able to select independently a dual principal component to plot from the first four principal components. This research was conducted to study the feasibility of using platinum pseudo-reference electrode instead of the standard reference electrode, silver/silver chloride including optimizing the degree of graphite reinforcement carbon as a working electrode. In order to classify and quantify the solution samples such as fertilizer solutions, water and monosodium glutamate the multivariate data analysis such as Principal Component Analysis, Cluster Analysis (CA), Partial Least Squares Regression (PLSR) and Cross-validation (CV) were also studied. PCA and CA were employed to reduce the number of variables or measured data as well as to classify the different samples such as three commercial fertilizer solutions (urea, diammonium hydrogen phosphate and muriate of potash) and their mixtures, drinking water, beverages, food samples and ingredients. For Partial least square regression cross-validation, were used for determination and validation the solution samples, for examples, the concentration of plant nutrients in mixture fertilizers. The

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

results indicate that the electronic tongue can be used as a device for the measurement and analysis of both qualitative and quantitative of the sample solutions without other chemical processes.

**Keywords:** electronic tongue, principal component analysis, partial-least square regression



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา แล๓๓ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ผู้เขียนต้องขอขอบคุณ ดร.สิรพัฒน์ ประโทนเทพ อาจารย์ที่ปรึกษา ที่ให้แนวคิด คำแนะนำอันมีค่าในการทำงานวิจัยและการเขียนรายงานวิทยานิพนธ์เล่มนี้ รวมถึงการให้โอกาสในการร่วมงานในหลายด้าน หลายโครงการ ทำให้ผู้เขียนมีความรู้ แนวคิด ประสบการณ์ และทักษะเพิ่มขึ้นในหลายด้านทั้งที่เกี่ยวข้องและไม่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย อันจะส่งผลให้นำไปใช้ประโยชน์ต่อไปได้ รวมทั้งได้พบและรู้จักกับนักวิจัยหลายสถาบันซึ่งจะทำให้เกิดความร่วมมือกันต่อไปในอนาคต

ขอขอบคุณ ดร.สิรพัฒน์ ประโทนเทพ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดารินี พรหมโยธิน ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ทศยาภรณ์ ทิวาวงศ์ ดร.กมลวรรณ ธรรมเจริญ ดร.ชัตติยา ชลาพันธ์ และดร.มยุรี พลเยี่ยม กรรมการสอบทุกท่านที่สละเวลาอันมีค่าในการอ่าน ตรวจสอบและแก้ไขเนื้อหาทางวิชาการ รวมทั้งคำแนะนำซึ่งทำให้รายงานวิทยานิพนธ์เล่มนี้มีความถูกต้องและสมบูรณ์

ขอขอบคุณ ดร.พรพิมล ศรีทองคำ ผู้ที่ให้คำแนะนำและความคิดเห็นอันมีค่าสำหรับเทคนิคการวัดทางเคมีไฟฟ้า รวมถึงความกรุณาที่ยืมอุปกรณ์ในการทำวิจัยและขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชาลิดา บรมพิชัยชาติกุลและดร.กัณฑ์พล โล่ห์เพชรรัตน์ ที่ให้คำปรึกษาทางด้านสถิติ

ขอขอบคุณกระทรวงวิทยาศาสตร์ที่ให้ทุนการศึกษาและทุนทำวิจัยบางส่วน และขอบคุณ มหาวิทยาลัยบูรพา หน่วยงานต้นสังกัดที่สนับสนุนและอนุญาตให้ลาศึกษาต่อ

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่สนับสนุนเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย โดยเฉพาะคุณกิตติภา ชุศรี เจ้าหน้าที่งานบัณฑิตที่ช่วยดำเนินการด้านเอกสารต่างๆ ของผู้เขียนด้วยความรวดเร็วและเต็มใจเสมอมา

ขอขอบคุณนางธัญทิพย์ โชติจารุสวัสดิ์ มารดา พี่น้องและหลานๆ ครอบครัวโชติจารุสวัสดิ์ทุกท่านที่เป็นกำลังใจและสนับสนุนตลอดมา

ขอขอบคุณเพื่อนๆ น้องๆ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังทุกท่าน ที่ช่วยเหลือในเรื่องต่างๆ และให้กำลังใจเสมอมา

ขอบคุณครูบาอาจารย์และผู้ทรงคุณวุฒิทั้งหลายที่ไม่ได้กล่าวถึงในที่นี้ ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทความรู้ ถ่ายทอดประสบการณ์และทักษะอันมีค่าที่ผู้เขียนได้นำมาใช้ในการเขียนรายงานนิพนธ์ฉบับนี้

สุดท้ายนี้ ผู้เขียนหวังเป็นอย่างยิ่งว่ารายงานวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะก่อให้เกิดประโยชน์ต่อการศึกษาและต่อยอดแนวคิดการวิจัยทางด้านอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสและด้านอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องต่อไปในอนาคต

ฐานวีร์ โชติจารุสวัสดิ์

ธันวาคม 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	IV
สารบัญ.....	V
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.5 สรุปรายละเอียดของรายงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	4
2.1 แนวคิดอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส.....	4
2.2 เทคนิคการวิเคราะห์เคมีไฟฟ้า.....	6
2.2.1 โพลีเมอร์ไอโอมเมตรี.....	7
2.2.2 อิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปี.....	8
2.2.3 โวลแทมเมตรี.....	8
2.3 เครื่องมือสำหรับเทคนิคโวลแทมเมตรี.....	9
2.3.1 เครื่องมือหรือเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ใช้สำหรับเทคนิคโวลแทมเมตรี.....	9
2.3.2 โพลีเมอร์ไอโอสเตต.....	10
2.4 หลักการวัดสำหรับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสแบบโวลแทมเมตรี.....	12
2.5 ขั้วไฟฟ้า.....	15
2.5.1 ประเภทของขั้วไฟฟ้าใช้งาน.....	17
2.5.2 ประเภทของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง.....	17
2.6 เคมีโอมเมตริกซ์.....	18
2.7 การออกแบบการทดลองข้อมูลหลายตัวแปร.....	18
2.8 การจัดการข้อมูลเบื้องต้น.....	19
2.8.1 การประมวลผลแถว.....	19
2.8.2 การประมวลผลคอลัมน์.....	22
2.8.3 การบีบอัดสัญญาณและการลดตัวแปร.....	22
2.9 การวิเคราะห์เชิงสำรวจ.....	23

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่หรือใช้ประโยชน์ในการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

	หน้า
2.9.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก.....	23
2.9.2 การวิเคราะห์จัดกลุ่ม.....	25
2.10 การวิเคราะห์การถดถอย.....	27
2.10.1 การถดถอยเชิงเส้นอย่างง่าย.....	28
2.10.2 การถดถอยเชิงเส้นพหุ.....	29
2.10.3 การถดถอยเชิงเส้นหลายตัวแปร.....	30
2.10.4 การถดถอยองค์ประกอบหลัก.....	31
2.10.5 การถดถอยกำลังสองน้อยสุดบางส่วน.....	32
2.11 การพิสูจน์ความถูกต้อง.....	35
2.11.1 การตรวจสอบภายนอก.....	35
2.11.2 การตรวจสอบแบบไขว้.....	36
2.12 ทบทวนวรรณกรรม.....	38
บทที่ 3 อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส.....	40
3.1 การพัฒนาอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส.....	40
3.2 ชุดเซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้าสำหรับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส.....	41
3.2.1 กล่องสำหรับใส่สารตัวอย่างเพื่อทำการวัด.....	41
3.2.2 ชุดเซนเซอร์เคมีไฟฟ้า.....	42
3.3 วงจรโพเทนซีโอสเตทของอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส.....	43
3.3.1 วงจรแปลงกระแสเป็นแรงดัน.....	43
3.3.2 วงจรขยายสัญญาณส่วนหลัง.....	43
3.3.3 วงจรแปลงแรงดันจาก 0-5 โวลต์เป็น $\pm 10$ โวลต์.....	43
3.3.4 วงจรควบคุมความต่างศักย์ไฟฟ้า.....	44
3.3.5 วงจรกรองความถี่ต่ำ.....	44
3.3.6 ภาคจ่ายไฟฟ้า.....	44
3.3.7 ส่วนประมวลผลและเชื่อมโยงสัญญาณ.....	45
3.4 โปรแกรม ELECTRONIC TONGUE.....	45
3.4.1 การออกแบบโปรแกรมส่วนต่างๆ.....	47
บทที่ 4 การทดสอบโปรแกรมและส่วนประกอบอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส.....	58
4.1 การเปรียบเทียบการตอบสนองของทางเคมีไฟฟ้าของสารละลายจากระบบวัดเคมีไฟฟ้า ที่ต่างกัน.....	58
4.1.1 ผลการตอบสนองเคมีไฟฟ้าของสารละลายระบบรีดอกซ์หนึ่งอิเล็กตรอน.....	60
4.1.2 ผลการตอบสนองเคมีไฟฟ้าของสารละลายระบบรีดอกซ์หลายอิเล็กตรอน.....	63

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.3 สรุปและอภิปรายผลการทดลอง .....	64
4.2 การทดสอบกราไฟท์เสริมแรงด้วยคาร์บอนในการใช้เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน .....	64
4.2.1 การสร้างขั้วไฟฟ้าใช้งานคาร์บอน .....	65
4.2.2 ผลการทดสอบขั้วไฟฟ้ากราไฟท์เสริมแรงด้วยคาร์บอน.....	66
4.2.3 สรุปและอภิปรายผลการทดลอง.....	66
4.3 การทดสอบอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสในการจำแนกชนิดของสาร ตัวอย่าง .....	67
4.3.1 ผลการจำแนกชนิดของน้ำด้วยวิธีวิเคราะห์องค์ประกอบหลักและการวิเคราะห์ จัดกลุ่ม .....	68
4.3.2 ผลการทดสอบการจดจำรูปแบบ .....	69
4.3.3 ผลการจำแนกความเข้มข้นของโมโนโซเดียมกลูตาเมต .....	70
4.3.4 สรุปและอภิปรายผลการทดลอง .....	71
บทที่ 5 การวิเคราะห์สารละลายปฏิกิริยาด้วยอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส .....	72
5.1 บทนำ .....	72
5.2 การทดสอบอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสในการวิเคราะห์ปฏิกิริยา .....	74
5.2.1 ผลการตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าของปฏิกิริยาด้วยการจัดรูปแบบเคมีไฟฟ้าที่ต่างกัน ....	76
5.2.2 ผลการเปรียบเทียบการจำแนกชนิดของปฏิกิริยาจากการจัดรูปแบบเคมีไฟฟ้าแบบ ต่างๆ .....	77
5.3 การวิเคราะห์ปฏิกิริยาผสมจากจัดระบบวัดแบบ 2EPT.....	79
5.3.1 ผลการตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าของปฏิกิริยาผสม .....	79
5.3.2 ผลการจำแนกความเข้มข้นของโปแทสเซียมและฟอสฟอรัสในปฏิกิริยาผสม .....	80
5.3.3 ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของโปแทสเซียมและฟอสฟอรัสในปฏิกิริยาผสม .....	82
5.4 การใช้อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสเพื่อศึกษาการดูดกลืนธาตุอาหารของ ต้นไผ่กวนอิม .....	83
5.4.1 การสร้างไมโครแอมเบอร์ .....	83
5.4.2 การศึกษาการดูดกลืนธาตุอาหารของต้นไผ่กวนอิม .....	85
5.4.3 การวัดธาตุอาหารด้วยเทคนิคทางสเปกโตรเมตรี .....	85
5.4.4 ผลไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายปฏิกิริยาตัวอย่าง .....	86
5.4.5 การวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก.....	87
5.4.6 การวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยการวิเคราะห์เวกเตอร์ .....	87
5.5 สรุปผลการทดลอง.....	89
บทที่ 6 สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ .....	91

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
6.1 สรุปผลงานวิจัย .....	91
6.2 ข้อเสนอแนะ.....	92
เอกสารอ้างอิง.....	93
ประวัติผู้เขียน .....	98



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การเปรียบเทียบเทคนิคการวัดที่ใช้ในอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส.....	6
2.2 สรุปผลของการแก้ไขความแปรปรวนสัญญาณที่ไม่ต้องการ การนำไปใช้งานที่เหมาะสม สำหรับการประมวลผลข้อมูลแถว (row pretreatments).....	22
4.1 ผลการทดสอบชีวไฟฟ้าคาร์บอนจากกราฟาฟท์เสริมแรงด้วยคาร์บอนที่สร้างขึ้น.....	66
5.1 สัดส่วนความเข้มข้นฟอสฟอรัสต่อโปแทสเซียมและปริมาณของสารละลายสต็อกปุ๋ย.....	75
5.2 รหัสสารตัวอย่างและสัดส่วนความเข้มข้นของโปแทสเซียมและฟอสฟอรัสที่มีอยู่ตัวอย่าง.....	76
5.3 การวิเคราะห์ทางสถิติของ PC1 และ PC2 ด้วยการวิเคราะห์ความแปรปรวนและการใช้ Student's t-test โดยใช้ค่านัยสำคัญ $p < 0.05$ .....	79
5.4 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารละลายปุ๋ย DAP (S10-S40) ปุ๋ย MOP (S01-S04) และ ปุ๋ยผสม BF (S11-S44) โดยใช้สมการถดถอยเชิงเส้นบางส่วนกับการพิสูจน์ไขว้แบบหยิบ ออกทีละหนึ่งโดยใช้ข้อมูลเคมีไฟฟ้าที่จัดระบบวัดแบบ 2EPT ในการสอบเทียบและการ พิสูจน์ความถูกต้อง.....	83
5.5 ความเข้มข้นของไนโตรเจน ฟอสฟอรัสและโปแทสเซียมในสารละลายปุ๋ยที่วิเคราะห์ได้ จากเครื่องวิเคราะห์สเปกโตรสโคปี และอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสซึ่งคำนวณ โดยใช้แผนที่ยอดประกอบหลักและการวิเคราะห์เวกเตอร์.....	89

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 แนวคิดอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส .....	4
2.2 (ก) Taste Sensing System ของบริษัท Intelligent Sensor Technology, Inc. ประเทศญี่ปุ่น (ข) ASTREE Electronic Tongue ของบริษัท Alpha MOS ประเทศ ฝรั่งเศส .....	5
2.3 เทคนิคการวิเคราะห์หลักๆ ในอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่ได้รับการตีพิมพ์ ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1996-2009 .....	5
2.4 การจัดเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบ (ก) 2 ขั้ว และ (ข) 3 ขั้ว .....	10
2.5 วงจรโพเทนซีโอสแตตแบบปลายเดี่ยว .....	10
2.6 วงจรโพเทนซีโอสแตตแบบผลต่างเต็ม .....	11
2.7 ไชคลิกโวลแทมโมแกรม (ก) กราฟสัญญาณศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าเทียบกับเวลาของ ไชคลิกโวลแทมโมแกรมและ (ข) ส่วนต่างๆ ของไชคลิกโวลแทมโมแกรม .....	14
2.8 (ก) รอยต่อระหว่างของเหลวและของแข็ง (ข) ศักย์ไฟฟ้ากับระยะห่างจากผิวของขั้วไฟฟ้า .....	15
2.9 ขั้วไฟฟ้า (ก) ชนิดโพลาริไรซ์อูดมคติ และ (ข) ชนิดนอนโพลาริไรซ์อูดมคติ .....	16
2.10 การจัดการข้อมูลเบื้องต้น .....	19
2.11 ผลของการประมวลผลเบื้องต้นในแถวหรือสัญญาณต่างๆ เพื่อกำจัดผลของ baseline shift, baseline drift และความเข้มรวม .....	21
2.12 ขั้นตอนการสร้างเมตริกซ์ข้อมูลกลางด้วยวิธี means centering และ auto scaling .....	22
2.13 ขั้นตอนการคำนวณพีซีเอ .....	25
2.14 แสดงเมตริกซ์ของ PCA .....	25
2.15 รูปแบบการวิเคราะห์ที่จัดกลุ่มแบบขั้นตอนประเภทต่างๆ .....	27
2.16 การถดถอยเชิงเส้นอย่างง่ายสำหรับข้อมูล mean-centered: $y = bx$ .....	29
2.17 การถดถอยเชิงเส้นพหุ: $y = Xb$ .....	30
2.18 การถดถอยเชิงเส้นหลายตัวแปร : $Y = XB$ .....	31
2.19 การถดถอยองค์ประกอบหลัก .....	31
2.20 แผนผังสรุปขั้นตอนการคำนวณการถดถอยแบบองค์ประกอบหลัก .....	32
2.21 แสดงวิธีการถดถอย PLS1 เพื่อทำนายตัวแปร $y$ จากตัวแปร $x_1, \dots, x_m$ โดยใช้ สัมประสิทธิ์การถดถอย $b_1, \dots, b_m$ . จากชุดสอบเทียบ โดยสมการที่สร้างขึ้นสามารถใช้ได้ ทั้งชุดสอบเทียบ (calibration set) และชุดทดสอบ (test set) .....	33
2.22 แผนภาพแสดงการทำงานของ PLS2 ด้วยเมตริกซ์ $X$ และ $Y$ ใน 3 มิติ $t$ และ $u$ เป็นตัว แฝงเชิงเส้นที่มีค่าความแปรปรวนร่วมสูงสุดของค่าสกอาร์ $p$ และ $q$ เป็นโหนดตั้งเวกเตอร์ .....	34
2.23 แสดงเมตริกซ์ใน PLS .....	35
2.24 การพิสูจน์ความถูกต้องแบบ Hand-out .....	36

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.25 การพิสูจน์ความถูกต้องไขว้แบบสุ่ม.....	36
2.26 การพิสูจน์ความถูกต้องแบบ K-fold .....	37
2.27 การพิสูจน์ความถูกต้องไขว้แบบ Leave-One-Out.....	37
3.1 ภาพแสดงระบบของอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสที่สร้างขึ้น.....	40
3.2 แผนภาพแสดงการเชื่อมโยงส่วนประกอบต่างๆ ของอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัส รับรส .....	41
3.3 ภาพกล่องใส่สารตัวอย่างและวงจรต่างๆ ของอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส .....	41
3.4 โพรบวัดสำหรับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส .....	42
3.5 โฟเทนซิโอสเตตสำหรับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส .....	44
3.6 ภาพแสดงอุปกรณ์ประมวลผลและเชื่อมโยงสัญญาณ NI-USB6009 ของบริษัท National Instruments .....	45
3.7 หน้าจอหลักของโปรแกรม Electronic Tongue .....	46
3.8 ผังงานรวมและขั้นตอนของการใช้โปรแกรม Electronic Tongue.....	47
3.9 แผนผังการทำงานหลักของโปรแกรม Electronic Tongue.....	48
3.10 ผังงานการโปรแกรมฟังก์ชัน Set Device .....	49
3.11 ผังงานการโปรแกรมฟังก์ชัน Load Config และ Save Config .....	50
3.12 ผังงานการโปรแกรมฟังก์ชัน CLEAN SENSOR.....	51
3.13 ผังงานการโปรแกรมฟังก์ชัน COLLECT DATA.....	52
3.14 ผังงานการโปรแกรมฟังก์ชัน CALC. PCA .....	53
3.15 ผังงานการโปรแกรมของฟังก์ชัน VIEW PATTERN .....	54
3.16 ผังงานการโปรแกรมของฟังก์ชัน VIEW PCA MAP .....	54
3.17 ผังงานการโปรแกรมของฟังก์ชัน LOAD TRAINING SET .....	55
3.18 ผังงานการโปรแกรมของฟังก์ชัน LOAD TEST SET .....	56
3.19 หน้าจอของโปรแกรมสำหรับฟังก์ชัน HANDLE PCA DATA .....	56
3.20 ผังงานการโปรแกรมของฟังก์ชัน HANDLE PCA DATA.....	57
4.1 ขั้วเคมีไฟฟ้าต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบ.....	59
4.2 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายโปแทสเซียมเพอร์โรโซยานด์ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายบัฟเฟอร์ฟอสเฟต ที่มีค่า pH7 กับขั้วไฟฟ้าทองและขั้วไฟฟ้า กลาสซีคาร์บอน โดยจัดระบบวัดเคมีไฟฟ้า 3 แบบ ที่อัตราสแกน 25, 50, 100, 150 และ 200 มิลลิโวลต์ต่อวินาที.....	61

## สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.3	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายโปแทสเซียมเพอร์โรไฮยาไนต์ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโปแทสเซียมเปอร์มังกานेटกับขั้วไฟฟ้าทองและขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน โดยจัดระบบวัดเคมีไฟฟ้า 3 แบบ ที่อัตราสแกน 25, 50, 100, 150 และ 200 มิลลิโวลต์ต่อวินาที.....62
4.4	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายปุ๋ยไดแอมโมเนียม ไฮโดรเจนฟอสเฟตความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตรกับขั้วไฟฟ้าทองและขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน โดยจัดระบบวัดเคมีไฟฟ้า 3 แบบ ที่อัตราสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที .....63
4.5	ส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าและขั้วไฟฟ้าที่ประกอบเสร็จ .....66
4.6	ภาพแสดงการประกอบขวดใส่สารตัวอย่างและการติดตั้งโพรวัด .....67
4.7	แสดงผลการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบหลักของน้ำแหล่งต่างๆ.....68
4.8	แสดงผลการวิเคราะห์การจับกลุ่มของน้ำต่างๆ.....69
4.9	ผลการทดสอบการจดจำรูปแบบของข้อมูลของน้ำตัวอย่างในการทดลองที่ 4.2.1.1 เป็นกลุ่มสอน (●) และใช้ข้อมูลรูปแบบของตัวอย่างน้ำปลอดประจุ น้ำประปา น้ำกลั่น น้ำดื่มสตาร์ น้ำดื่มคริสตัลและน้ำดื่มออร่าชุดที่ 2 เป็นกลุ่มทดสอบ (★).....70
4.10	ผลการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบหลักสารละลายผงชูรสที่ความเข้มข้นต่างๆ เทียบกับน้ำปลอดประจุ .....71
5.1	แผนผังการทดสอบอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสในการวิเคราะห์สารละลายปุ๋ย.....74
5.2	การตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าของน้ำปลอดประจุและสารละลายปุ๋ยชนิดต่างๆ จากขั้วไฟฟ้าทอง (รูป ก-ค) และกราสซีคาร์บอน (รูป ง-ฉ) ที่ได้จากการจัดระบบวัดแบบ 3EAg (รูป ก และ ค), 2EAg (ข และ ง) และ 2EPt (ค และ ฉ) ที่อัตราสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที.....77
5.3	ผลการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบหลักและเดนโตรแกรมของ urea, DAP, MOP, MF และน้ำปลอดประจุ (DI water) ที่ได้จากระบบวัด 3EAg (ก และ ง), 2EAg (ข และ จ) และ2EPt (ค และ ฉ).....78
5.4	การตอบสนองไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายปุ๋ยผสมที่ความเข้มข้นต่างๆ กับขั้วไฟฟ้าทอง (รูป ก - ค) และกลาสซีคาร์บอน (รูป ง - ฉ) จากระบบวัดแบบ 2EPt ที่อัตราสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที .....80
5.5	แผนภาพพีซีเอของตัวอย่างปุ๋ย จากข้อมูลไซคลิกโวลแทมเมตรีของปุ๋ย MOP ที่มีโปแทสเซียมความเข้มข้น 50, 100, 150 และ 200 มิลลิกรัมต่อลิตรและปุ๋ย DAP ที่มีฟอสฟอรัสความเข้มข้น 50, 100, 150 และ 200 มิลลิกรัมต่อลิตรเป็นกลุ่มเรียนรู้และใช้ข้อมูลไซคลิกโวลแทมเมตรีจากปุ๋ยผสมที่มีอัตราส่วนผสมของโปแทสเซียมต่อฟอสฟอรัสต่างๆ กันเป็นกลุ่มทดสอบ.....81

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
5.6 การถดถอยเชิงเส้นบางส่วนโดยใช้การตรวจสอบแบบไขว้แบบหยิบออกทีละหนึ่ง (Leave-one-out cross validation) ของค่าที่วัดได้กับค่าทำนายของ (ก) ฟอสฟอรัสที่ผสมอยู่ในสารละลายปุ๋ย DAP (S10-S40) (ข) โปแทสเซียมที่ผสมอยู่ในสารละลายปุ๋ย MOP (S01-S04) (ค) ฟอสฟอรัสและ (ง) โปแทสเซียมที่ผสมอยู่ในสารละลายปุ๋ยผสม (S11-S44) โดยใช้ข้อมูลที่ได้จากการจัดระบบวัดแบบ 2EPt.....	82
5.7 แผนผังการวิเคราะห์สารละลายปุ๋ยด้วยเทคนิคต่างๆ.....	84
5.8 กระบวนการสร้างไมโครแชมเบอร์.....	84
5.9 แผนภาพแสดงการเตรียมตัวอย่างและการสุ่มตัวอย่างในการวัด.....	85
5.10 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายตัวอย่าง (Urea, DAP, MOP, และ MF) และน้ำปลอດประจุ (DI water) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทอง (ก) และคาร์บอนกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียมแพลทินัม (ข) และตัวอย่างไชคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าทองและคาร์บอนกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียมแพลทินัมกับสารละลายปุ๋ยผสม (MF) ที่เวลา 0, 72 และ 168 ชั่วโมง หลักการปลูกต้นฝั่กวนอิม (ค).....	86
5.11 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบหลักของสารละลายปุ๋ยโดยใช้ Urea, DAP, MOP, MF และน้ำ DI เป็นกลุ่มการเรียนรู้และใช้สารละลายปุ๋ยผสมที่เวลา 24, 72, 120, 168 ชั่วโมงหลังการปลูกเป็นกลุ่มทดสอบ (รูปเล็ก: ขยายภาพของกลุ่ม Urea และน้ำ DI).....	87
5.12 การหาปริมาณธาตุอาหารโปแทสเซียมและฟอสฟอรัสในสารละลายปุ๋ยผสมที่เวลาต่างๆ หลังการปลูกต้นฝั่กวนอิมด้วยวิธีการวิเคราะห์เวกเตอร์ร่วมกับการใช้แผนที่การวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก (ก) แผนภาพแสดงขั้นตอนการหาปริมาณธาตุอาหาร (ข) การนิยามเวกเตอร์และมุมต่างๆ ที่ใช้ในการหาปริมาณธาตุอาหาร.....	88
5.13 การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของฟอสฟอรัสและโปแทสเซียมที่เวลาต่างๆ หลังการปลูกต้นฝั่กวนอิมด้วยเครื่องวิเคราะห์แบบสเปกโตรโฟโตเมตริกกับการวิเคราะห์ด้วยอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสโดยอาศัยแผนที่องค์ประกอบหลักและการวิเคราะห์ด้วยเวกเตอร์.....	89

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

สองทศวรรษที่ผ่านมาแนวคิดเกี่ยวกับการพัฒนาเครื่องมือหรืออุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสของมนุษย์ รวมไปถึงการทำงานที่มีลักษณะพิเศษของอวัยวะต่างๆ ของสัตว์บางชนิด เช่น การดมกลิ่นของสุนัข การมองเห็นของค้างคาว หรือแม้แต่การชิมรสชาติอาหารของมนุษย์ซึ่งมีความซับซ้อนและหลากหลาย งานวิจัยทางด้านเครื่องมือหรืออุปกรณ์เหล่านี้เป็นงานวิจัยแบบบูรณาการจำเป็นต้องใช้องค์ความรู้ทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์หลายสาขามาประกอบกัน เพื่อให้เกิดเป็นนวัตกรรมที่มีความพิเศษ กล่าวคือเป็นเครื่องมือที่สามารถเรียนรู้สิ่งเร้าใหม่ที่มากระตุ้นได้ผ่านระบบตรวจวัดด้วยเซนเซอร์หลากหลายชนิดที่ทำหน้าที่เหมือนประสาทสัมผัส รวมทั้งสามารถวิเคราะห์และประมวลผลเพื่อจำแนกความแตกต่างของสิ่งเร้าที่มากระตุ้นนั้นๆ ได้ เช่นเดียวกับการทำงานของสมองมนุษย์จากการสอนที่เป็นรูปแบบ จากแนวคิดดังกล่าว ก่อให้เกิดการพัฒนาเครื่องมือเลียนแบบการทำงานอวัยวะต่างๆ ของมนุษย์มากมาย เช่น อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสการมองเห็นหรือตาอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic eyes) อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับกลิ่นหรือจมูกอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic nose) และอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสหรือลิ้นอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic tongue) รวมไปถึงการเลียนแบบประสาทสัมผัสการรับรู้ของมนุษย์อื่นๆ ที่พัฒนาไปสู่หุ่นยนต์มนุษย์ (Humanoid) จึงทำให้งานวิจัยกลุ่มนี้มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องในหลายประเทศ

อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์รสชาติอาหารเพื่อจำแนกรสชาติของอาหารที่มีความเหมือนหรือแตกต่างกัน โดยอาศัยการตรวจวัดสารเคมีที่มีความแตกต่างกันในสารละลายหรือของเหลวแต่ละชนิดที่มีอยู่ในอาหารแต่ละรสชาติด้วยเซนเซอร์หลายตัวแล้วนำข้อมูลมาประมวลผลทางสถิติเพื่อจำแนกความแตกต่างหรือความเข้มข้น ปัจจุบันอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสมีการประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางในวงการอุตสาหกรรมและการวิจัย แต่เครื่องมือหรืออุปกรณ์มีการใช้อย่างจำกัดภายในโรงงานอุตสาหกรรมและห้องปฏิบัติการ เนื่องจากมีขนาดใหญ่ ราคาแพง ใช้จำนวนเซนเซอร์มาก และเซนเซอร์ต้องได้รับการดูแลรักษาและใช้อย่างระมัดระวัง

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นพัฒนาเครื่องมือให้มีขนาดเล็ก ราคาถูก ใช้จำนวนขั้วไฟฟ้าหรือเซนเซอร์น้อย มีความทนทาน ไม่ต้องการการบำรุงรักษามาก รวมทั้งสามารถพัฒนาขึ้นใช้เองได้ในห้องปฏิบัติการ เหมาะสำหรับการใช้งานในอุตสาหกรรมและห้องปฏิบัติการขนาดกลางและเล็ก รวมถึงการเป็นเครื่องมือหลักที่จะนำไปสู่การวิจัยและพัฒนาด้านอื่นๆ อีกหลายด้าน เช่น การพัฒนาเซ็นเซอร์สำหรับการตรวจวัด การพัฒนาเทคนิคในการตรวจวัด การพัฒนาเทคนิคและการประยุกต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทางสถิติที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์สารแต่ละกลุ่มและงานวิจัยทางเคโมเมตริกซ์อื่นๆ อีกมากมาย

## 1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย

เพื่อสร้างอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าแบบโวลแทมเมตรีที่มีขนาดเล็กในการวิเคราะห์สารละลายแบบรวดเร็ว โดยอาศัยขั้วเคมีไฟฟ้าแบบไม่จำเพาะเจาะจงร่วมกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียมที่บำรุงรักษาง่ายและเหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้ทางด้านการเกษตร โดยเฉพาะการเพาะปลูกแบบไม่ใช้ดิน (soilless cultivations) รวมทั้งสารละลายตัวอย่างอื่นๆ ที่มีไอออนหลายชนิดปะปนกันอยู่

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ออกแบบและสร้างอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสขนาดเล็กโดยอาศัยหลักการวัดเคมีไฟฟ้าแบบไซคลิกโวลแทมเมตรี

1.3.2 ออกแบบและพัฒนาโปรแกรมควบคุมการวัดและบันทึกสัญญาณเคมีไฟฟ้าแบบไซคลิกโวลแทมเมตรีของสารตัวอย่างแบบอัตโนมัติ โดยสามารถตั้งค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของการวัดแบบไซคลิกโวลแทมเมตรี การแสดงผลการวัดแบบเรียลไทม์ การสลับขั้วไฟฟ้าใช้งานเพื่อทำการวัดแบบอัตโนมัติ การตั้งค่าพารามิเตอร์สำหรับการสุ่มข้อมูล (data sampling) และการประมวลผลการวัดเบื้องต้น เพื่อให้ได้รูปแบบข้อมูลที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ข้อมูลองค์ประกอบหลัก

1.3.3 ออกแบบและพัฒนาโปรแกรมสำหรับการวิเคราะห์องค์ประกอบหลักของสารตัวอย่างเพื่อนำไปสร้างฐานข้อมูลกลุ่มเรียนรู้ (training set) ของสารตัวอย่างชนิดต่างๆ ได้ และสามารถนำกลุ่มทดสอบ (test set) มาเปรียบเทียบผ่านการแสดงผลพีซีเอ สกอร์ (PCA score plot) ในรูปแบบกราฟ 2 มิติซึ่งสามารถเลือกแสดงผลได้จาก 4 องค์ประกอบหลัก

1.3.4 วิเคราะห์ข้อมูลเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณสารตัวอย่าง

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่พัฒนาขึ้นนี้จะเป็นเครื่องมืออันหนึ่งที่ใช้สำหรับการวัดสารละลายอย่างรวดเร็ว ลดต้นทุนและเวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์จากห้องปฏิบัติการเคมีวิเคราะห์จากขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างหรือเตรียมสารมาตรฐาน รวมถึงมลภาวะที่เกิดจากของเสียจากการเตรียมตัวอย่างต่างๆ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ อย่างมากมายดังที่กล่าวไปแล้ว รวมถึงประโยชน์ทางอ้อมอื่นๆ เช่น การลดมลภาวะทางน้ำจากการใช้น้ำอย่างมีประสิทธิภาพทางการเกษตรโดยการนำน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมเกษตรที่เพาะปลูกแบบไม่ใช้ดินกลับมาใช้อย่างมีประสิทธิภาพหลังจากการประเมินธาตุอาหารในน้ำทิ้งเหล่านั้น แล้วนำมาบำบัดและเติมธาตุอาหารที่จำเป็นอย่างเหมาะสมแล้วนำกลับไปใช้ใหม่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 1.5 สรุปรายละเอียดของรายงานวิจัย

รายงานวิจัยฉบับนี้ แบ่งออกเป็น 7 บท โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

บทที่ 1 บทนำ ประกอบด้วยที่มาและแนวคิดสำคัญของอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส การนำไปประยุกต์ใช้งาน รวมทั้งนำเสนอตัวอย่างอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่มีการพัฒนาเป็นเครื่องมือทางการค้า วัตถุประสงค์ ขอบเขตของการวิจัย รวมถึงประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ จากงานวิจัยนี้

บทที่ 2 กล่าวถึงทฤษฎีและหลักการโดยทั่วไปของการวัดทางเคมีไฟฟ้า โดยเน้นเทคนิคการวัดแบบไซคลิกโวลแทมเมตรี เครื่องมือ ส่วนประกอบของเครื่องมือและวงจรที่ใช้ในการวัด เคมีโวลแทมเมตริกหรือระเบียบวิธีทางเคมีวิเคราะห์หลายตัวแปร การวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก การวิเคราะห์จัดกลุ่ม การถดถอยแบบต่างๆ และการพิสูจน์ความถูกต้อง

บทที่ 3 ภาพรวมการออกแบบอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสขนาดเล็ก ส่วนประกอบ และวงจรต่างๆ การพัฒนาโปรแกรมเพื่อการวัดและบันทึกข้อมูล การสุ่ม การจัดการข้อมูลเบื้องต้นเพื่อการวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก

บทที่ 4 กล่าวถึงการทดสอบทางเคมีไฟฟ้าของระบบอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัส ประกอบด้วย การทดสอบและเปรียบเทียบผลการวัดด้วยเคมีไฟฟ้าแบบ 2 ชั่วโมง และ 3 ชั่วโมงกับสารละลายระบบรีดอกซ์หนึ่งอิเล็กตรอนและระบบรีดอกซ์แบบหลายอิเล็กตรอน ผลของอัตราสแกนกับการตอบสนองทางเคมีไฟฟ้า การทดสอบแห่งกราฟที่เสริมแรงด้วยคาร์บอนเพื่อนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน การทดสอบอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่สร้างขึ้นในการจำแนกชนิดและความเข้มข้นของสารละลาย การทดสอบการจัดจำรูปแบบของตัวอย่างสารละลาย

บทที่ 5 แบ่งออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ๆ ส่วนแรกเป็นการทดสอบการใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียมแพลทินัมแทนการใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ร่วมกับขั้วไฟฟ้าใช้งานทองและกลาสซีคาร์บอนในการจำแนกชนิดของปุ๋ยด้วยการจัดระบบวัดเคมีไฟฟ้า 3 รูปแบบโดยใช้การวิเคราะห์องค์ประกอบหลักและการจัดกลุ่มแบบขั้นตอน รวมทั้งวิเคราะห์หาปริมาณธาตุอาหารโปแทสเซียมและฟอสฟอรัสที่อยู่ในปุ๋ยผสมระหว่างปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตและปุ๋ยโปแทสเซียมโดยใช้การวิเคราะห์กำลังสองน้อยสุดบางส่วนร่วมกับการพิสูจน์ขั้วแบบหีบออกทีละหนึ่ง ส่วนที่สองเป็นการประยุกต์ใช้อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่ใช้สารตัวอย่างระดับไมโครลิตร เพื่อติดตามการดูดกลืนธาตุอาหารของพืช โดยการจำแนกชนิดของปุ๋ยด้วยวิธีการวิเคราะห์องค์ประกอบหลักและการหาปริมาณธาตุอาหารโดยใช้การวิเคราะห์เวกเตอร์ร่วมกับการวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก

บทที่ 6 สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

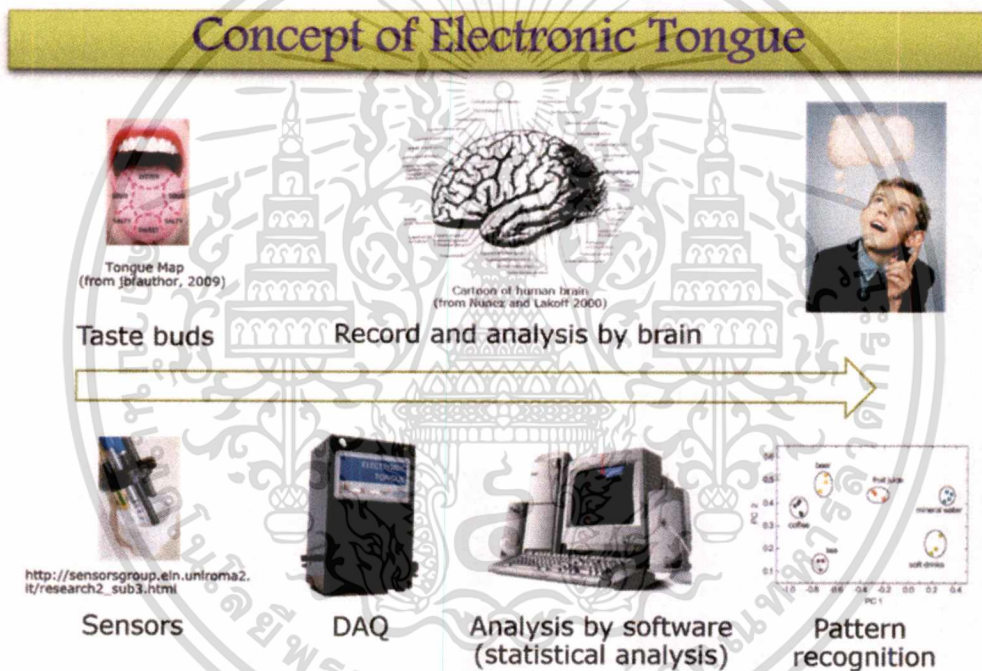
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและหลักการ

#### 2.1 แนวคิดอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส

อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส (electronic tongue) อาศัยแนวคิดการใช้เซ็นเซอร์หลายชนิดที่มีการตอบสนองต่อรสชาติที่แตกต่างกันคล้ายกับการสัมผัสรับรสจากเซลล์รับรสของมนุษย์ และทำการบันทึกและจดจำรสชาติของอาหารแต่ละชนิด จากนั้นทำการประมวลผลรสชาตินั้นๆ ออกมา แนวคิดเชิงเปรียบเทียบนี้แสดงดังรูป 2.1

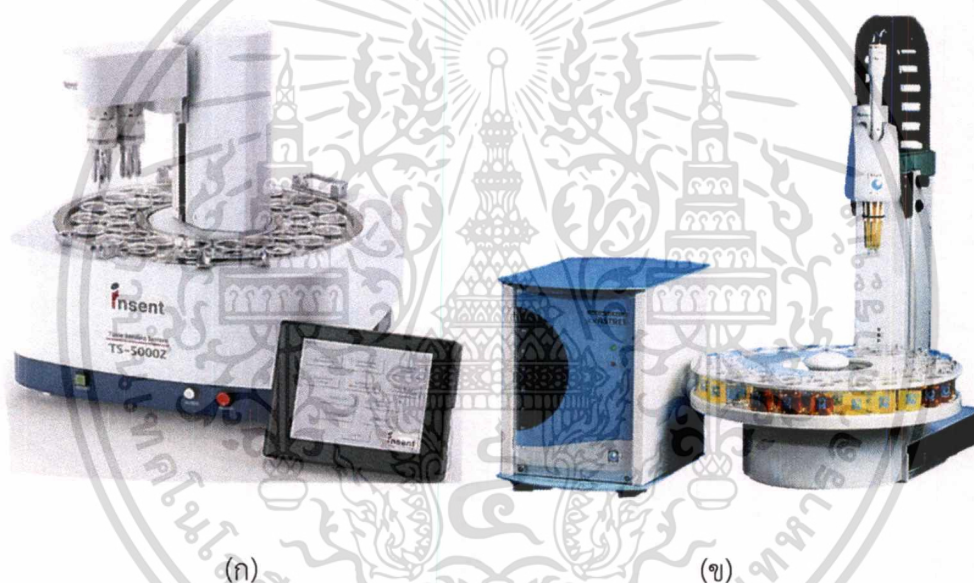


รูปที่ 2.1 แนวคิดอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส

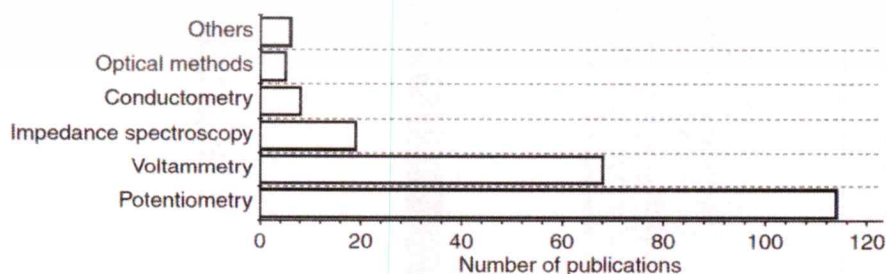
แนวคิดอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสนี้ ได้รับการพัฒนามาอย่างต่อเนื่องทั้งชนิดของเซ็นเซอร์ การสร้างเซ็นเซอร์ หลักการและเทคนิคในการวัด รวมถึงการประยุกต์ใช้ที่หลากหลายมากขึ้นไม่ว่าจะเป็นทางด้านสิ่งแวดล้อม เกษษกรรมยา ทางคลินิกหรือแม้แต่ทางเกษตร ดังนั้นนิยามของคำว่า อุปกรณ์วัดรสชาติ จึงไม่ได้เฉพาะเจาะจงในเรื่องรสชาติอีกต่อไป แต่ยังมีความหมายถึงเครื่องวิเคราะห์ทางเคมีอีกด้วย ปัจจุบันระบบวัดรสชาติที่ได้รับการยอมรับและผลิตเชิงการค้าของบริษัท Intelligent Sensor Technology ดังรูป 2.2 (ก) และอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่ได้รับการพัฒนาจนเป็นเครื่องมือที่มีการใช้งานกันมากอีกเครื่องหนึ่ง ผลิตโดยบริษัท Alpha MOS ประเทศฝรั่งเศส ดังรูปที่ 2.2 (ข) โดยเครื่องของบริษัท Alpha MOS นี้จะไม่เน้นการวิเคราะห์ทางด้านเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รสชาติเหมือนกับเครื่องของบริษัท Intelligent Sensor Technology ซึ่งปัจจุบันสามารถความแตกต่างของรสชาติได้ถึง 11 รสชาติ แม้แนวคิดในการพัฒนาเครื่องจะมีความคล้ายกัน แต่เซ็นเซอร์และเทคนิคในการวัดแตกต่างกัน

ในอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่พัฒนาขึ้นทั้งเครื่องมือทางการค้าและงานวิจัยส่วนใหญ่จะเลือกใช้เทคนิคโพเทนซิโอเมตรีซึ่งจำเป็นต้องใช้เซ็นเซอร์ที่จำเพาะเจาะจงจำนวนมากชนิดเพื่อให้ได้ข้อมูลที่มากพอสำหรับการนำมาวิเคราะห์ ซึ่งในปัจจุบันมีการพัฒนาเทคนิคการตรวจวัดให้เพื่อให้ได้ข้อมูลที่มีความเฉพาะของสารมากขึ้นแต่ใช้ขั้วไฟฟ้าหรือเซ็นเซอร์ลดลง เช่น เทคนิคโวลแทมเมตรี เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปี เทคนิคทางแสง และเทคนิคอื่นๆ ดังรูปที่ 2.3 มาใช้ในอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส โดยแต่ละเทคนิคที่กล่าวมานี้มีข้อดีข้อเสียแตกต่างกัน ดังตารางที่ 2.1



รูปที่ 2.2 (ก) Taste Sensing System ของบริษัท Intelligent Sensor Technology, Inc. ประเทศญี่ปุ่น [1] (ข) ASTREE Electronic Tongue ของบริษัท Alpha MOS ประเทศฝรั่งเศส [2]



รูปที่ 2.3 เทคนิคการวิเคราะห์หลักๆ ในอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่ได้รับการตีพิมพ์ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1996-2009 [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบเทคนิคการวัดที่ใช้ในอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส

เทคนิค	ข้อดี	ข้อเสีย
โพเทนซิโอเมตรี	- ศักย์ไฟฟ้าที่ได้สัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารที่ตอบสนองต่อขั้วไฟฟ้าเจาะจงแต่ละชนิด	- ใช้จำนวนขั้วไฟฟ้ามากเพื่อให้ได้ข้อมูลมากเพียงพอ - เวลาในการวิเคราะห์นาน
โวลแทมเมตรี	- จำนวนขั้วไฟฟ้าน้อยแต่ให้ข้อมูลเฉพาะของตัวอย่างมาก - ขั้วไฟฟ้ามีขนาดเล็ก - ใช้ปริมาณสารน้อย - เวลาในการวิเคราะห์น้อย - ปรับเปลี่ยนโหมดในการวัดได้หลากหลาย - สามารถจำแนกความแตกต่างของสารได้ดี	- ไวต่อการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของไอออนแต่ละชนิดในสารละลาย - ต้องเลือกโหมดการวัดให้เหมาะสมกับข้อมูลที่ต้องการ
อิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปี	- ความไวในการวัดสูง - สามารถจำแนกความแตกต่างของสารได้ดีในสารที่มีส่วนประกอบของสารใกล้เคียงกัน	- เครื่องมือมีความซับซ้อนและราคาแพง - เวลาในการวัดนาน - ข้อมูลที่ได้มีความซับซ้อน

## 2.2 เทคนิคการวิเคราะห์เคมีไฟฟ้า

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์รสชาติหรืออุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสเพื่อวิเคราะห์ส่วนผสมของอาหารหรือลักษณะเฉพาะของอาหารมีหลายชนิด ซึ่งสามารถให้ข้อมูลที่สัมพันธ์กับการรับรู้รสชาติของลิ้นมนุษย์ หรือบอกลักษณะที่สำคัญของรสชาติ อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสบางชนิดอาศัยเทคนิคการวัดแสงหรือการวัดมวล แต่วิธีการวิเคราะห์ที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลายมากที่สุดเป็นการวัดที่อาศัยหลักการทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemistry)

เซลล์เคมีไฟฟ้า แบ่งได้ 2 ชนิด ดังนี้

1. เซลล์กัลวานิกหรือโวลตาอิก เป็นเซลล์ที่ทำหน้าที่ให้พลังงานไฟฟ้าซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นเองที่ขั้วไฟฟ้าอย่างสม่ำเสมอและต่อเนื่องทำให้เกิดการไหลของอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าแอโนดไปยังขั้วไฟฟ้าแคโทด โดยผ่านตัวนำไฟฟ้าภายนอก เช่น เซลล์เชื้อเพลิงหรือเซลล์แบตเตอรี่ ในเชิงการวิเคราะห์สามารถนำมาศึกษาการดำเนินไปของปฏิกิริยาเคมีของสารอิเล็กโทรไลต์เพื่อคำนวณหาค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. เซลล์อิเล็กโทรไลต์ เป็นเซลล์ที่ต้องอาศัยพลังงานไฟฟ้าจากภายนอกเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีของสารอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาเคมีนี้มีลักษณะไม่สม่ำเสมอและไม่ต่อเนื่องขึ้นกับพลังงานไฟฟ้าหรือศักย์ไฟฟ้าที่เซลล์ได้รับ ซึ่งนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายรูปแบบ เช่น การสังเคราะห์โลหะ การเคลือบโลหะ เป็นต้น ในด้านการวิเคราะห์เซลล์ประเภทนี้มีการนำไปประยุกต์ใช้เพื่อหาความเข้มข้นของการ การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาของสาร ด้วยเทคนิคที่แตกต่างกัน เช่น โวลแทมเมตรี แอมแปโรเมตรี เป็นต้น

การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า เป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปฏิกิริยาทางเคมีกับการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าโดยอาศัยเซลล์เคมีไฟฟ้า (electrochemical cell) ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เคมีไฟฟ้าโดยมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากสปีชีส์หนึ่งไปยังอีกสปีชีส์หนึ่ง เรียกว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ (ออกซิเดชัน-รีดักชัน) สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้ โดยการวัดการเปลี่ยนแปลงปริมาณทางไฟฟ้า ได้แก่ กระแสไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้า และความต้านทานไฟฟ้า ซึ่งเป็นผลมาจากความเข้มข้นของสารและปฏิกิริยารีดอกซ์ภายในเซลล์เคมีไฟฟ้า จากการนำเซลล์เคมีไฟฟ้ามาวัดค่าปริมาณทางไฟฟ้าที่แตกต่างกัน จึงทำให้เกิดเทคนิคต่างๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์หลายวิธี และมีชื่อเรียกตามเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ เช่น โฟเทนซิโอเมตรี โวลแทมเมตรี แอมแปโรเมตรี อิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปี เป็นต้น สำหรับการนำมาประยุกต์ใช้ทางอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสนั้น เทคนิคการวัดแบบโฟเทนซิโอเมตรีและโวลแทมเมตรีเป็นวิธีที่นิยมใช้มากที่สุด รองลงมาคืออิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปี

### 2.2.1 โฟเทนซิโอเมตรี

โฟเทนซิโอเมตรีเป็นเทคนิคแบบดั้งเดิมเทคนิคหนึ่งที่ใช้วัดเพื่อหาปริมาณไอออนในของเหลว เป็นวิธีการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าแบบสถิต (static electroanalytical method) กล่าวคือเมื่อไม่กระแสไฟฟ้าไหลภายในเซลล์เคมีไฟฟ้า ( $i=0$ ) เซลล์เคมีไฟฟ้าชนิดนี้ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าสองขั้วจุ่มอยู่ในสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ แล้วใช้โวลท์มิเตอร์วัดความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วทั้งสอง ซึ่งความต่างศักย์ไฟฟ้านี้เป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นของสาร อธิบายได้โดยสมการของเนิร์นสต์

$$E_{cell} = E_{cell}^0 - \frac{RT}{nF} \log Q \quad \dots 2.1$$

เมื่อ  $E_{cell}$  และ  $E_{cell}^0$  แทนศักย์ไฟฟ้าของเซลล์และศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มาตรฐาน  $R$  คือคงที่ของกาซ  $F$  ค่าคงที่ฟาราเดย์  $n$  จำนวนอิเล็กตรอนที่มีการส่งผ่านในปฏิกิริยา  $Q$  เป็นอัตราส่วนความเข้มข้นของไอออนที่รีดักชันต่อความเข้มข้นของไอออนที่ออกซิเดชัน  $T$  อุณหภูมิใดๆ สำหรับภายใต้การทดลองที่อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน สามารถคำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้จากสมการ

$$E = E^0 - \frac{0.0592V}{n} \log Q \quad \dots 2.2$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการวิเคราะห์โดยทั่วไป ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าสองขั้ว ขั้วหนึ่งเป็นขั้วที่มีศักย์ไฟฟ้าที่รู้ค่า และมีความเป็นอิสระต่อลักษณะเฉพาะของสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ เรียกว่าขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดที่ใช้กันมากที่สุดคือขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ซึ่งประกอบด้วยลวดเงินที่เคลือบด้วยเกลือคลอไรด์เงินจมอยู่ในสารละลายอิ่มตัวของไอออนคลอไรด์ โดยมีจุกอุดที่มีความพรุน (porous plug) ทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมต่อกับสารละลายภายนอก

ขั้วไฟฟ้าอีกขั้วหนึ่งเรียกว่าขั้วไฟฟ้าบ่งชี้ (indicator electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องโดยตรงกับอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นของไอออนที่ต้องการวิเคราะห์และโดยทั่วไปจะเป็นขั้วไฟฟ้าที่เลือกวัดเฉพาะกลุ่มของสาร หรือที่เรียกว่า ขั้วไฟฟ้าเลือก (selective electrode) สำหรับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่ใช้เทคนิคนี้จะใช้ขั้วไฟฟ้าเลือกหลายชนิดทำงานร่วมกัน เรียกว่า เซนเซอร์อะเรย์ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อให้ครอบคลุมลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่าง (global characterization) ที่คล้ายคลึงกับการรับรสชาติจากประสาทรับรสของมนุษย์ ซึ่งแนวคิดพัฒนาขึ้นโดย โทโกและคณะ

### 2.2.2 อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี

อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปีเป็นการปรับใช้เครื่องมือทางเคมีไฟฟ้าเพื่อใช้ในการวัดลักษณะสมบัติอินทรินซิกไดโพลีเมตริกของวัสดุต่างๆ โดยอาศัยการวัดความต้านทานเชิงซ้อนของระบบ โดยวัดการตอบสนองของสัญญาณกระตุ้นแต่ละช่วงความถี่หนึ่งๆ ที่ความถี่ค่าต่างๆ

อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปีให้ข้อมูลเชิงปริมาณที่เกี่ยวข้องกับค่าความนำไฟฟ้า สัมประสิทธิ์ไดโพลีเมตริก สมบัติเชิงสถิติของระบบที่รอยต่อต่าง และการเปลี่ยนแปลงแบบไดนามิกเนื่องจากการซึมซับหรือพฤติกรรมการส่งผ่านประจุไฟฟ้า โดยการจ่ายกระแสไฟฟ้าสลับที่มีแอมพลิจูดต่ำที่สังเกตได้จากตัวอย่างว่าแอมพลิจูดนั้นไม่มีผลหรือมีผลน้อยมากต่อสถานะเคมีไฟฟ้า

### 2.2.3 โวลแทมเมตรี

โวลแทมเมตรีเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่มีการใช้มากเป็นอันดับที่สองสำหรับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส ซึ่งเป็นวิธีการวัดทางเคมีไฟฟ้าแบบไดนามิก (dynamic electrochemical analysis) นั่นคือจะต้องมีการไหลของกระแสไฟฟ้าผ่านเซลล์เคมีไฟฟ้า ( $i \neq 0$ ) โดยการป้อนศักย์ไฟฟ้าและวัดค่ากระแสไฟฟ้าจากเซลล์เคมีไฟฟ้า การป้อนศักย์ไฟฟ้าทำให้เกิดโพลาริเซชันที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้ในช่วงระยะเวลาหนึ่งเป็นเสมือนสัญญาณกระตุ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี และเกิดการไหลของกระแส โดยสัญญาณกระตุ้นที่แตกต่างกันไป ย่อมทำให้เกิดการตอบสนองของกระแสที่ต่างกัน โวลแทมเมตรีประกอบด้วยกรวัดกระแสที่ศักย์ไฟฟ้าควบคุม ซึ่งอาจเป็นศักย์ไฟฟ้าคงที่ หรือศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงก็ได้ รูปแบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดนี้โดยทั่วไปนิยมจัดเป็นระบบสามขั้วไฟฟ้า โดยกระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้วไฟฟ้าสองขั้วที่เรียกว่า ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working หรือ sensing electrode) และขั้วไฟฟ้าช่วย (counter หรือ auxiliary electrode) ขณะที่ศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าที่สามที่เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงถูกควบคุมด้วยศักย์ไฟฟ้าที่เป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น มิใช่ผู้ให้เนื้อหาโดยอิสระเพื่อการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ศักย์ไฟฟ้ากระตุ้น ซึ่งมีหลายรูปแบบ เช่น การป้อนศักย์ไฟฟ้าที่มีการเปลี่ยนแปลงเชิงเส้นตามเวลา เรียกว่า ลิเนียร์สวิต (linear sweep) และพีคของกระแสที่ตอบสนองสอดคล้องกับการออกซิเดชันหรือรีดักชันของสาร โดยค่าศักย์ไฟฟ้าที่พีคหนึ่งๆ เป็นลักษณะเฉพาะของการออกซิเดชันหรือรีดักชันของไอออนสารหนึ่งๆ และความสูงของพีคสามารถบ่งชี้เชิงปริมาณของสาร หรือการป้อนศักย์ไฟฟ้าในโหมดลิเนียร์สวิตอีกแบบหนึ่งซึ่งเรียกว่า ไชคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry) เป็นการจับคู่เชิงลำดับ (sequential combination) ของการกวาดศักย์ไฟฟ้าแบบลิเนียร์สวิตในทิศทางตรงข้ามกัน สองครั้งหรือมากกว่า เพื่อให้ได้ข้อมูลการตอบสนองของกระแสไฟฟ้ากับศักย์ที่เป็นผลมาจากความสามารถในการผันกลับได้ (reversibility) ของปฏิกิริยารีดอกซ์

โดยทั่วไป ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่วัดได้นิยมนำมาสร้างกราฟโดยให้แนวแกนนอนเป็นแกนของศักย์ไฟฟ้าและแกนตั้งเป็นแกนของกระแส เรียกว่า โวลแทมโมแกรม (voltammogram)

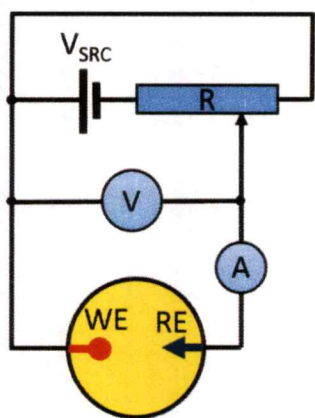
## 2.3 เครื่องมือสำหรับเทคนิคโวลแทมเมตรี

### 2.3.1 เครื่องมือหรือเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ใช้สำหรับเทคนิคโวลแทมเมตรี

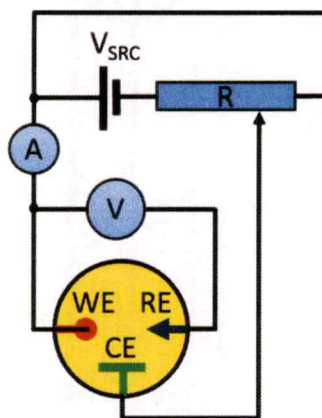
เครื่องมือหรือเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ใช้สำหรับเทคนิคโวลแทมเมตรี มี 2 แบบ ดังนี้

ก. เครื่องโวลแทมโมกราฟ เป็นเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบ 2 ขั้ว ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซึ่งมีสมบัติเป็นขั้วโพลาร์ไรซ์และขั้วนอนโพลาร์ไรซ์ตามลำดับ (ดังรูป 2.4 ก) และมีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา (inert electrolyte) เพื่อช่วยนำไฟฟ้าหรือช่วยลดความต้านทานของเซลล์ โดยมีการต่อวงจรดังรูป 2.4 ก. เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าให้แก่ขั้วไฟฟ้าใช้งานจนถึงค่าที่เหมาะสมจะทำให้สารเกิดปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าใช้งานได้ ขั้วไฟฟ้าใช้งานมีสมบัติเป็นได้ทั้งตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดซ์ขึ้นอยู่กับศักย์ไฟฟ้าได้รับกับสารที่สัมผัสซึ่งจะมีการรับและให้อิเล็กตรอนกับขั้วไฟฟ้าข้อเสียของเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบ 2 ขั้ว คือ กระแสไฟฟ้าที่วัดได้จะมีการไหลผ่านขั้วไฟฟ้าอ้างอิงด้วย จึงทำให้เกิดปฏิกิริยากับขั้วอ้างอิงและมีผลทำให้อายุการใช้งานของขั้วอ้างอิงสั้นลง

ข. เครื่องควบคุมศักย์ไฟฟ้าหรือโพเทนชิโอสเตท เป็นเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าใช้งาน และขั้วไฟฟ้าช่วย ดังรูป 2.4 ข ขั้วไฟฟ้าช่วยมีสมบัติเป็นขั้วโพลาร์ไรซ์เช่นเดียวกับขั้วไฟฟ้าใช้งาน ความต่างศักย์ไฟฟ้าภายนอกที่ป้อนให้กับเซลล์จึงมีผลทำให้ขั้วไฟฟ้าทั้งสองมีศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนไป แต่ในการวัดความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ชนิดนี้จะวัดศักย์ไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าใช้งานเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน



(ก)



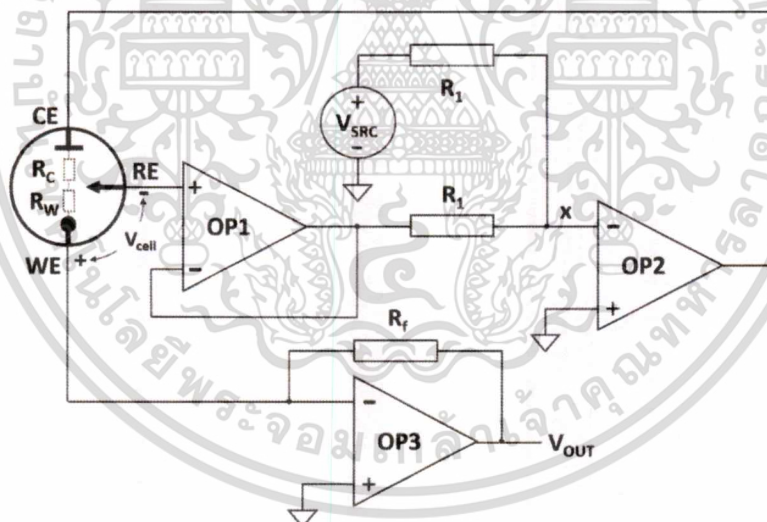
(ข)

รูปที่ 2.4 การจัดเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบ (ก) 2 ขั้ว และ (ข) 3 ขั้ว

### 2.3.2 โพลเทนซิโอสเตต

โพลเทนซิโอสเตต มี 2 รูปแบบ ดังนี้

ก. วงจรโพลเทนซิโอสเตตแบบปลายเดี่ยว (single-ended potentiostat)



รูปที่ 2.5 วงจรโพลเทนซิโอสเตตแบบปลายเดี่ยว [4]

โพลเทนซิโอสเตตมาตรฐานโดยทั่วไป เป็นวงจรโพลเทนซิโอสเตตแบบปลายเดี่ยว ดังรูป 2.5 หน้าที่หลักของโพลเทนซิโอสเตตก็คือ ทำให้  $V_{cell}$  มีค่าเดียวกับศักย์ไฟฟ้าภายนอก  $V_{SRC}$  ที่จ่ายให้เซลล์เคมีไฟฟ้าภายใต้การเปลี่ยนแปลงภาระกระแส (current-loading) กระแสลบบย้อนกลับรอบออปแอมป์ 3 (OP<sub>3</sub>) สร้างกราวด์เสมือนที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ค่าออฟเซ็ทของออปแอมป์จึงน้อยมาก ดังนั้น

$$V_{cell} = -V_{RE} \quad \dots 2.3$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ศักย์ของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงถูกบัฟเฟอร์โดยออปแอมป์ 1 (OP<sub>1</sub>) เพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีกระแสไหลผ่านขั้วอ้างอิง กระแสลย้อนกลับของออปแอมป์ 2 (OP<sub>2</sub>) ซึ่งเชื่อมต่อกับเซลล์แอมแปโรเมตริก ขั้วโนด x ลกราวนด์ ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่โนด x เป็น ½ ของผลบวกของศักย์ที่แหล่งจ่ายภายนอกกับศักย์ของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ศักย์ไฟฟ้าที่โนด x จะมีค่าเป็นศูนย์เมื่อ  $V_{SRC} = -V_{RE}$  หรือ  $V_{cell} = -V_{RE}$  ดังนั้นการป้อนกลับแบบลบของโพเทนชิโอสเตตทำให้  $V_{cell}$  มีค่าตาม  $V_{SRC}$

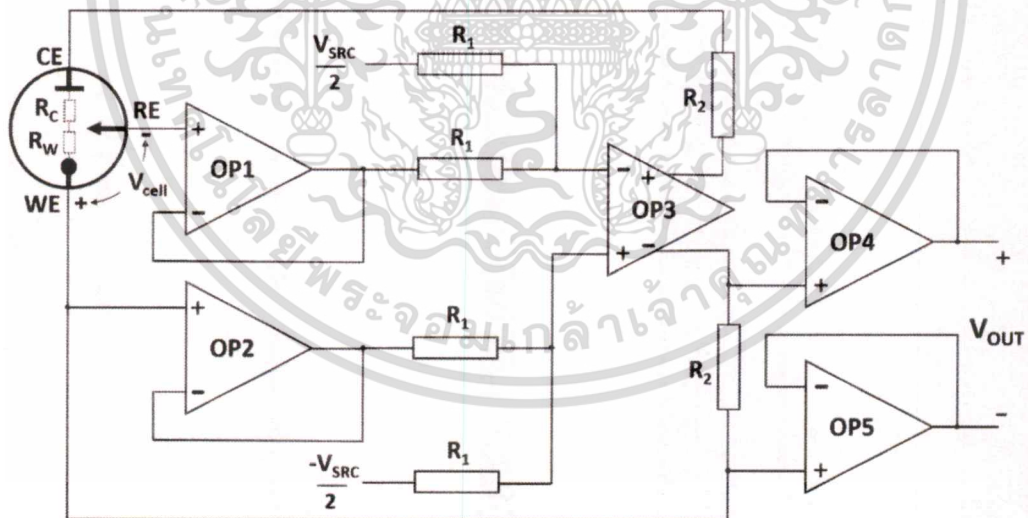
เมื่อขั้วไฟฟ้าใช้งานมีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่เทียบกับกราวนด์เสมือน ค่า  $V_{cell}$  สามารถเปลี่ยนแปลงได้ด้วยการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าช่วยเพียงอย่างเดียว การเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ไฟฟ้าของโพเทนชิโอสเตตแบบปลายเดียว (SSD) หาได้จากสมการ

$$S_{SD} = |V_{dd} - V_{ss}| \frac{R_W}{R_W + R_A} \quad \dots 2.4$$

เมื่อ  $V_{dd}$  แทนแรงดันไฟเลี้ยงบวก  $V_{ss}$  แทนแรงดันไฟเลี้ยงลบ สำหรับค่าแรงดันเอาต์พุต ( $V_{out}$ ) หาได้จากสมการ โดยออปแอมป์ 3 (OP<sub>3</sub>) ของโพเทนชิโอสเตตจะทำหน้าที่ขยายสัญญาณกระแสฟาราดีกที่ไหลผ่าน  $R_f$  และทำหน้าที่แปลงกระแสเป็นแรงดัน (current-to-voltage)

$$V_{out} = -I_f R_f \quad \dots 2.5$$

ข. วงจรโพเทนชิโอสเตตแบบผลต่างเต็ม (fully differential potentiostat)



รูปที่ 2.6 วงจรโพเทนชิโอสเตตแบบผลต่างเต็ม [4]

โพเทนชิโอสเตตแบบผลต่างเต็มเป็นการออกแบบวงจรโพเทนชิโอสเตตแบบใหม่สามารถควบคุมแรงดันแบบไดนามิกบนขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าช่วย ดังรูป 2.6 โพเทนชิโอสเตตแบบผลต่างเต็มนี้สามารถใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็นสองเท่าของแบบปลายเดียว ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟ้าใช้งานจะถูกบัฟเฟอร์ด้วยออปแอมป์ 1 (OP<sub>1</sub>) และออปแอมป์ 2 (OP<sub>2</sub>) และต่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รวมกับผลต่างศักย์ไฟฟ้าจากแหล่งจ่ายไฟฟ้าภายนอกด้วยออปแอมป์ 3 (OP<sub>3</sub>) ซึ่งเป็นออปแอมป์ผลต่างเต็ม (fully differential op-amp) ด้วยการต่อป้อนกลับแบบลบ ผลต่างความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ขาอินพุทในอุดมคติจะมีค่าเป็นศูนย์ ดังสมการ

$$\frac{V_{SRC} + V_{RE}}{2} - \frac{-V_{SRC} + V_{WE}}{2} = 0 \quad \dots 2.6$$

จัดสมการใหม่ได้เป็น

$$V_{SRC} = V_{WE} - V_{RE} \quad \dots 2.7$$

โดยความต่างศักย์ของเซลล์  $V_{cell}$  มีค่าเปลี่ยนแปลงตาม  $V_{SRC}$  ถ้า OP<sub>3</sub> ให้เอาท์พุทแบบเต็ม ช่วง การเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ไฟฟ้าของโพเทนชิโอสแตตแบบความต่างศักย์เต็ม ( $S_{FD}$ ) หาได้จากสมการ

$$S_{FD} = 2|V_{dd} - V_{ss}| \frac{-R_W}{R_W + 2R_2 + R_A} \quad \dots 2.8$$

ความต่างศักย์ไฟฟ้าตกคร่อมความต้านทาน  $R_2$  ต่อด้วยออปแอมป์ 4 (OP<sub>4</sub>) และ (OP<sub>5</sub>) เพื่อเป็นบัฟเฟอร์ และแรงดันเอาท์พุทของโพเทนชิโอสแตตแบบผลต่างเต็ม ( $V_{out}$ ) หาได้จากสมการที่

$$V_{out} = -I_f R_2 \quad \dots 2.9$$

การเพิ่มค่า  $R_2$  เป็นการเพิ่มอัตราขยายของวงจรแต่ก็เป็นการลดค่า  $S_{FD}$

## 2.4 หลักการวัดสำหรับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสแบบโวลแทมเมตริก

ในการวัดแบบโวลแทมเมตริกเมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าให้ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ผลของกระแสที่เกิดขึ้นเนื่องจากการรีดักชันและออกซิเดชันของสารวิเคราะห์จะสอดคล้องกับความเข้มข้นของสารที่วัด ปฏิกริยาเคมีที่ผิวของขั้วไฟฟ้า เขียนได้เป็น



เมื่อ  $Ox$  คือสารที่ให้อิเล็กตรอนหรือตัวออกซิไดซ์ และ  $Red$  คือสารที่ทำการวิเคราะห์ที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนหรือตัวรีดิวซ์ ที่สภาวะเงื่อนไขมาตรฐาน (standard condition) ปฏิกริยารีดอกซ์จะมีศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ( $E_0$ ) ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่สภาวะสมดุล ( $E_{electrode}$ ) สามารถใช้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของตัวออกซิไดซ์ ( $C_o$ ) และตัวรีดิวซ์ ( $C_r$ ) ตามสมการของเนิร์นส

$$E_{electrode} = E_0 + \frac{RT}{nF \ln(C_o/C_r)} \quad \dots 2.11$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระแสรีดอกซ์ ( $i_r$ ) จากพฤติกรรมเคมีไฟฟ้าที่เกิดเมื่อสารประกอบอยู่ใกล้กับผิวของขั้วไฟฟ้าจากการรีดอกซ์หรือออกซิไดซ์และลดลงตามเวลา ( $t$ ) สำหรับอิเล็กโทรดแบบระนาบกระแสรีดอกซ์นี้หาได้จากสมการของคอตเทรล (Cottrell equation)

$$i_r = \frac{nFADC}{(\pi Dt)^{1/2}} \quad \dots 2.12$$

เมื่อ  $A$  พื้นที่ผิวของอิเล็กโทรด  $D$  ค่าคงที่การแพร่  $C$  ความเข้มข้นของสารประกอบชนิดหนึ่งกรณีความเข้มข้นของสารคงที่จะได้ว่า

$$i_r = k(1/t)^{1/2} \quad \dots 2.16$$

เมื่อ  $k$  เป็นค่าคงที่

การใช้เซนเซอร์แบบโวลแทมเมตรีเพื่อใช้จำแนกชนิดของสาร เป็นตรวจสอบเชิงคุณภาพของของผสมที่เป็นสารที่สามารถเกิดการออกซิไดซ์ได้ ซึ่งแตกต่างจากกรณีที่ใช้เซนเซอร์แบบโพเทนชิโอเมตริกคือสัญญาณที่ได้จากโวลแทมเมตรีมีความเป็นเชิงเส้นถึงแม้ว่ามีมิติของสัญญาณมากกว่า หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่าการเกิดออกซิไดซ์ของสารประกอบในสารตัวอย่างนั้นๆ มีสัดส่วนที่แน่นอนกับสัญญาณกระแสถึงแม้ว่าเวกเตอร์ของสัญญาณกระแสไฟฟ้าจะเกิดขึ้นในแต่ละอิเล็กโทรดจะอยู่ในรูปของอะเรย์ดังสมการที่ 2.1

$$i_k(V) = i_0 + k_1 \cdot C_1 + k_2 \cdot C_2 + k_3 \cdot C_3 + \dots \quad \dots 2.17$$

เมื่อ  $i_k(V)$  เป็นเวกเตอร์กระแสไฟฟ้าของอิเล็กโทรด  $k$  และความเข้มข้นของสารประกอบแต่ละชนิดที่เกิดออกซิไดซ์ได้แทนด้วย  $C_1, C_2, C_3, \dots$

ข้อเท็จจริงที่สำคัญประการหนึ่งเกี่ยวกับลิ้นอิเล็กโทรนิกส์ที่อาศัยหลักการโวลแทมเมตริกก็คือลักษณะสมบัติของข้อมูลมีมิติมากกว่า กระบวนการจัดการข้อมูลมีความยุ่งยากซับซ้อนมากกว่าโดยปกติข้อมูลจากโวลแทมโมแกรมที่อยู่ในรูปความเข้มของกระแสไฟฟ้าอาจมีหลายร้อยค่า

### ไซคลิกโวลแทมเมตรี

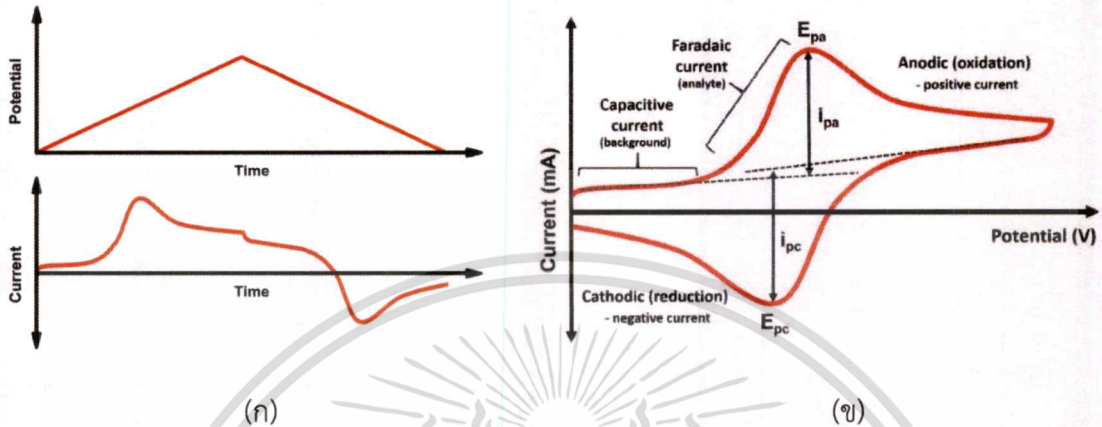
ไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry, CV) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าวิธีหนึ่งที่มีการนำไปใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า อัตราการเกิดปฏิกิริยาและการเกิดปฏิกิริยาของสารในช่วงศักย์ไฟฟ้าต่างๆ ของสารประกอบทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ รวมทั้งสารชีวภาพต่างๆ นอกจากนั้นเทคนิคนี้ยังเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการศึกษาผลทางเคมีไฟฟ้าเพื่อพัฒนาขั้วไฟฟ้าใหม่ๆ รวมถึงการนำมาประยุกต์ใช้ในงานลิ้นอิเล็กโทรนิกส์

เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีอาศัยการสแกนศักย์ไฟฟ้ากระแสตรงเชิงเส้น (linear scan) ไปข้างหน้า (forward scan) และย้อนกลับ (reverse scan) เป็นรูปสามเหลี่ยม ดังรูป 2.7 (ก) ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งานที่มีพื้นที่ผิวคงที่และจุ่มในสารละลายที่นิ่ง แล้ววัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น โดยการสแกนศักย์ไฟฟ้าไปข้างหน้าและย้อนกลับมักใช้อัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้า (scan rate) ที่เท่ากัน ปกติจะอยู่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในช่วง 20-5000 มิลลิโวลต์ต่อวินาที กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าและค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้ในการสแกนศักย์ไฟฟ้าไปข้างหน้าและย้อนกลับ เรียกว่า ไชคลิกโวลแทมโมแกรม ไชคลิกโวลแทมโมแกรมจะแสดงลักษณะของพีค ซึ่งพีคต่างๆ ที่เกิดขึ้นสามารถทำนายกลไกการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ได้ โดยอาศัยความเข้มข้นของตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์ที่ผิวของขั้วไฟฟ้าตามสมการเนินส์ท์



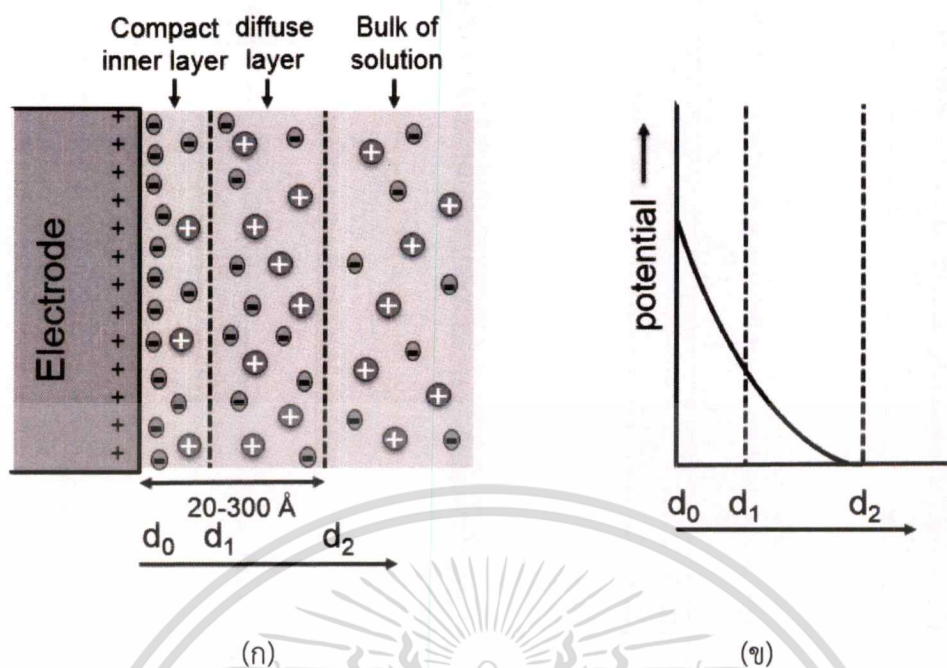
รูปที่ 2.7 ไชคลิกโวลแทมโมแกรม (ก) กราฟสัญญาณศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าเทียบกับเวลาของ ไชคลิกโวลแทมโมแกรมและ (ข) ส่วนต่างๆ ของไชคลิกโวลแทมโมแกรม

ศักย์ไฟฟ้าจากการสแกนศักย์ไฟฟ้าไปทางด้านลบและให้กระแสฟัด เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าฟัดแคโทด (cathodic peak potential,  $E_{pc}$ ) และเรียกระแสฟัดนั้นว่า กระแสฟัดแคโทด (cathodic peak current,  $I_{pc}$ ) ส่วนศักย์ไฟฟ้าจากการสแกนศักย์ไฟฟ้าไปทางด้านลบและให้กระแสฟัด เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าฟัดแอโนด (anodic peak potential,  $E_{pa}$ ) และเรียกระแสฟัดนั้นว่า กระแสฟัดแอโนด (anodic peak current,  $I_{pa}$ ) โดยกระแสฟัดแอโนดและแคโทด หาได้จากผลต่างของค่ากระแสฟัดและกระแสภูมิหลัง (background current หรือ capacitive current) ดังรูปที่ 2.7 (ข) กระแสฟัด ( $i_p$ ) ในไชคลิกโวลแทมโมแกรมที่มาจากสารวิเคราะห์หนึ่งสปีซี สามารถหาค่าได้จากสมการ

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C \quad \dots 2.18$$

ที่อุณหภูมิ 25°C เมื่อ  $n$  คือจำนวนอิเล็กตรอนที่มีการส่งผ่าน  $A$  คือพื้นที่หน้าตัดของขั้วไฟฟ้า  $D$  คือสัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร  $v$  คืออัตราการสแกน และ  $C$  คือความเข้มข้นของสาร

ในปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ (electrochemically reversible) การถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างสารกับขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นเร็ว ศักย์  $E_{pa}$  และ  $E_{pc}$  จะสัมพันธ์กับค่าศักย์ไฟฟ้าฟอร์มอลรีดักชัน (formal reduction potential,  $E^0$ ) ของปฏิกิริยา ดังสมการที่ 2.19 และสามารถคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา ( $n$ ) ได้จากความต่างของศักย์ไฟฟ้าทั้งสอง ดังสมการที่ 2.20 นอกจากนั้นอัตราส่วนของกระแสฟัดทั้งสอง ( $i_{pa}/i_{pc}$ ) ยังบ่งบอกถึงความผันกลับได้ของปฏิกิริยา กรณีที่อัตราส่วนนี้มีค่าเท่ากับ 1 แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้อย่างสมบูรณ์ ส่วนกรณีที่อัตราส่วนของกระแสฟัดมีค่าต่างจาก 1 มากขึ้นหรือค่า  $\Delta E_p$  มากขึ้นแสดงว่าปฏิกิริยานั้นเกิดช้าหรือกรณีที่ฟัดเพียงด้านเดียวแสดงว่าเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้



รูปที่ 2.8 (ก) รอยต่อระหว่างของเหลวและของแข็ง (ข) ศักย์ไฟฟ้ากับระยะห่างจากผิวของขั้วไฟฟ้า

$$E^{0'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad \dots 2.19$$

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong \frac{0.059}{n} \quad \dots 2.20$$

กระแสภูมิหลังหรือกระแสแคปาซิทีฟ คือกระแสที่ไหลผ่านเซลล์เคมีไฟฟ้าหนึ่ง หรือการจุประจุและคายประจุของความจุไฟฟ้าดับเบิลเลเยอร์ (double layer capacitance) (จากรูปที่ 2.7 double layer ประกอบด้วย compact inner layer และ diffuse layer) กระแสนี้ไม่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีใดๆ กล่าวคือไม่มีการถ่ายเทประจุไฟฟ้านั่นเอง แต่กระแสนี้จะเกิดจากการสะสมหรือเคลื่อนออกของประจุไฟฟ้าบนขั้วไฟฟ้าและสารละลายอิเล็กโทรไลต์บริเวณใกล้ๆ ขั้วไฟฟ้าเท่านั้น โดยปกติการไหลของกระแสแคปาซิทีฟจะเกิดขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงและกระแสแคปาซิทีฟจะมีค่าเป็นศูนย์เมื่อศักย์ไฟฟ้าคงที่ ซึ่งบางครั้งจะเรียกระแสนี้ว่า กระแสนอนฟาราเดอิก (non-faradaic) หรือดับเบิลเลเยอร์ ซึ่งตรงกันข้ามกับกระแสฟาราเดอิก (faradaic current) อย่างไรก็ตาม กระแสนี้สามารถไหลที่ศักย์ไฟฟ้าคงที่ได้ ถ้าความจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงด้วยสาเหตุบางประการ เช่น การเปลี่ยนแปลงพื้นที่ขั้วไฟฟ้าหรืออุณหภูมิ

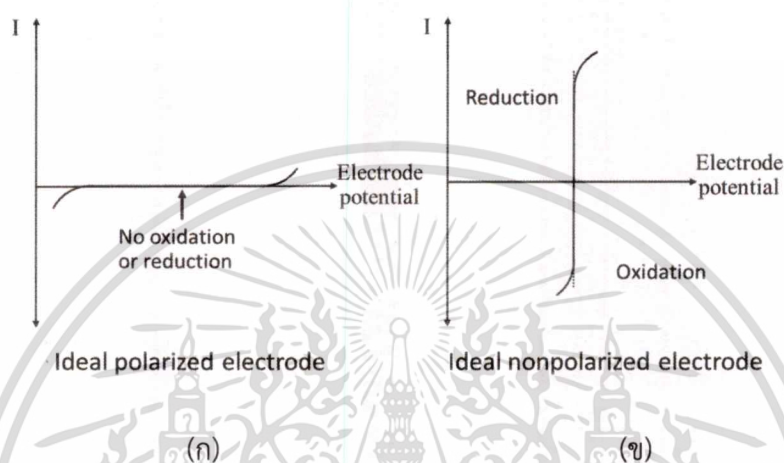
## 2.5 ขั้วไฟฟ้า

ขั้วไฟฟ้ามี 2 ชนิดคือ ขั้วไฟฟ้าชนิดโพลาร์ไรซ์กับชนิดนอนโพลาร์ไรซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ก. ขั้วไฟฟ้าชนิดโพลาร์ไรซ์ (polarized electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่เมื่อมีการจ่ายศักย์ไฟฟ้าภายนอกแก่ขั้วไฟฟ้า แล้วขั้วไฟฟ้านั้นมีศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนไปตามศักย์ไฟฟ้าภายนอก โดยไม่เกิดกระแสไหลผ่านขั้วไฟฟ้านั้น (รูปที่ 2.9 ก) ซึ่งขั้วไฟฟ้าส่วนใหญ่จะมีสมบัติเป็นขั้วโพลาร์ไรซ์บางช่วงศักย์ไฟฟ้า

ข. ขั้วไฟฟ้าชนิดนอนโพลาร์ไรซ์ (non-polarized electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ทำให้กระแสไฟฟ้าสูงมากเพื่อดำเนินการเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้า เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าจากภายนอก (รูปที่ 2.9 ข)



รูปที่ 2.9 ขั้วไฟฟ้า (ก) ชนิดโพลาร์ไรซ์อุดมคติ และ (ข) ชนิดนอนโพลาร์ไรซ์อุดมคติ

ขั้วไฟฟ้าเป็นส่วนประกอบสำคัญของแต่ละครึ่งเซลล์เคมีไฟฟ้า ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าต่อเชื่อมระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์และอุปกรณ์วัดสัญญาณไฟฟ้า ในการจัดการระบบวิเคราะห์หนึ่งๆ จำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้ว คือ ขั้วแอโนดและแคโทดเพื่อให้ครบวงจร ขั้วไฟฟ้าที่ต่อทางด้านแอโนด เรียกว่า ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) ขั้วไฟฟ้าอีกขั้วที่ต่อทางด้านแคโทด เรียกว่า ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) หรือ ขั้วไฟฟ้าชี้บอก (indicating electrode) ลักษณะเฉพาะที่สำคัญของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้ามีค่าเฉพาะและไม่เปลี่ยนแปลงตามการไหลของกระแสในวงจร จัดเป็นขั้วไฟฟ้าแบบนอนโพลาร์ไรซ์ในอุดมคติ ผลของการเปลี่ยนแปลงใดๆ ในสารละลายเนื่องจากปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างจะไปมีผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode)

ในบางเทคนิควิเคราะห์จำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าต่อเข้ากับวงจร 3 ขั้ว เช่น ในเทคนิคการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี จะเรียกขั้วไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นมานี้ว่า ขั้วไฟฟ้าช่วย (auxillary electrode) หรือ ขั้วไฟฟ้าร่วม (counter electrode) โดยขั้วไฟฟ้าช่วย มีหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าที่ช่วยในการส่งผ่านอิเล็กตรอนหรือกระแสไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งาน ทำให้เกิดการไหลของกระแสที่สม่ำเสมอ โดยขั้วไฟฟ้าช่วยที่ดีจะต้องมีพื้นที่ที่กว้าง สำหรับใช้ในการรับอิเล็กตรอนและส่งผ่านไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าใช้งานแบ่งออกได้เป็นหลายประเภทขึ้นอยู่กับลักษณะการใช้งาน

### 2.5.1 ประเภทของขั้วไฟฟ้าใช้งาน

ก. ขั้วโลหะเฉื่อย (Inert metal electrodes) ขั้วประเภทนี้ใช้ในงานวัดปฏิกิริยา รีดอกซ์ในเลือดและพลาสมาเป็นส่วนใหญ่

ข. ขั้วโลหะ (Metal electrode) ทำจากลวดโลหะชนิดต่างๆ มาจุ่มไว้ในสารละลายที่เหมาะสม เพื่อให้สามารถนำไปใช้วัดเฉพาะไอออนของสารที่ต้องการหรือต้องการให้ขั้วสัมผัสกับสารละลายตัวอย่าง

ค. ขั้วเฉพาะเจาะจงไอออน (Ion-Selective Membrane electrode) เป็นขั้วที่ประกอบขึ้นด้วยการนำเอาเยื่อเลือกผ่านที่เหมาะสม มาใช้เป็นตัวกำหนดปฏิกิริยาที่เจาะจงเฉพาะสำหรับไอออนตัวใดตัวหนึ่งที่ต้องการจะทำการวิเคราะห์เท่านั้น ตัวอย่างเช่น เครื่อง pH meter ที่ใช้ในงานวัดวิเคราะห์ความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของสารละลาย

### 2.5.2 ประเภทของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

ลักษณะเฉพาะที่สำคัญของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง คือ มีค่าศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอนไม่เปลี่ยนแปลงหรือขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของค่ากระแสในวงจร (เป็นขั้วไฟฟ้าแบบนอนโพลาริไซในอุดมคติ) ไม่ขึ้นกับส่วนประกอบของสารตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ดีต้องมีสภาวะคงตัว ไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและเก็บรักษาง่าย โดยปกติค่าศักย์ไฟฟ้าของวงจรที่อ่านได้จากอุปกรณ์วัดสัญญาณไฟฟ้าเป็นค่าที่เกิดจากผลต่างของศักย์ไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟ้าใช้งาน และเรียกค่าศักย์ไฟฟ้าของวงจรที่วัดได้นี้ว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าสัมพัทธ์ (relative potentials) ดังนั้น ถ้าทราบค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจะสามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใช้งานได้ ทำให้วิเคราะห์หาปริมาณของสารตัวอย่างได้ ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่นิยมใช้ ได้แก่

ก. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) มีลักษณะเป็นหลอดแก้วที่มีลวดโลหะเงิน จุ่มอยู่ในสารละลายที่อิ่มตัวของโปแทสเซียมคลอไรด์ ส่วนปลายของหลอดแก้วเป็นแผ่นพรุนในสภาพชุ่มชื้นกับส่วนของโปแทสเซียมคลอไรด์กับสารละลายตัวอย่าง โดยศักย์ของขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ขึ้นกับความเข้มข้นของไอออนคลอไรด์ในขั้วไฟฟ้า ซึ่งปกติใช้ความเข้มข้นที่อิ่มตัวจึงทำให้ค่าศักย์ขั้วไฟฟ้านี้เป็นค่าคงที่ค่าเดียวและแปรตามอุณหภูมิไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ

ข. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมล เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ถูกใช้กันอย่างแพร่หลายมากที่สุด เพราะเตรียมง่าย ประกอบด้วยหลอดแก้วสวมกัน 2 ชั้น หลอดแก้วชั้นในมีหลอดตัวนำจุ่มอยู่ในส่วนผสมของโลหะปรอทและเมอร์คิวรีคลอไรด์ ( $Hg_2Cl_2$ ) หรือคาโลเมล หลอดแก้วชั้นนอกเป็นสารละลายโปแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) สารละลายจากหลอดแก้วทั้งสองชั้นเชื่อมต่อกันทางรูเล็ก ๆ ที่ก้นของหลอดแก้วตัวในกับหลอดแก้วตัวนอก ซึ่งเป็นส่วนของขั้วไฟฟ้าที่ใช้จุ่มในสารละลายตัวอย่างผ่านรูที่ส่วนปลายหลอด รูพรุนนี้ทำหน้าที่เป็นสะพานเกลือของขั้วไฟฟ้า

ค. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไฮโดรเจน (SHE) ประกอบด้วยแผ่นแพลทินัมที่สะอาดและฉาบไว้ด้วยผงแพลทินัมอยู่ในหลอดแก้วที่บรรจุก๊าซไฮโดรเจนที่สามารถควบคุมความดันได้ โดยขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ การใช้งานเพื่อการศึกษาก็ได้ แต่ไม่อนุญาตให้เผยแพร่หรือจำหน่าย

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นมาตรฐานต้องอ้อมตัวด้วยก๊าซไฮโดรเจน ภายใต้ความดัน 1 บรรยากาศ โดยขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน จะมีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.00 โวลต์

## 2.6 เคมีโม่เมตริกซ์

เคมีโม่เมตริก (chemometrics) เป็นระเบียบวิธีทางเคมีวิเคราะห์เชิงปริมาณสิ่งที่น่าสนใจซึ่งเป็นผลจากปัจจัยหรือตัวแปรหลายตัว โดยอาศัยระเบียบวิธีทางสถิติ คณิตศาสตร์และตรรกศาสตร์ เพื่อใช้ในการออกแบบหรือเลือกขั้นตอนวัดและการทดลองที่เหมาะสม หรือเพื่อให้ได้ข้อมูลทางเคมีที่สำคัญที่สุดด้วยการวิเคราะห์ข้อมูลทางเคมีและเพื่อองค์ความรู้ที่เกี่ยวข้องกับระบบทางเคมี (Massart et al 1997) หรืออีกความหมายหนึ่ง คือ ระเบียบวิธีทางเคมีที่พัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในการแปลผลและหาคำตอบของปัญหาที่มีหลายตัวแปรหรือปัจจัยในงานทางด้านเคมีวิเคราะห์ เคมีโม่เมตริกซ์การนำมาใช้ครั้งแรกในปี 1972 โดยโวลต์ Wold เพื่อระบุรูปแบบการสกัดข้อมูลของสารเคมีจากระบบการทดลองที่มีความซับซ้อน สำหรับในปัจจุบันเคมีโม่เมตริกซ์หมายรวมถึงวิธีการปรับเทียบข้อมูลแบบหลายตัวแปร (multivariate calibration) จากตัวแปรทั้งหมด ระเบียบวิธีเคมีโม่เมตริกซ์ [3] มีดังนี้

- การออกแบบการทดลองข้อมูลหลายตัวแปร (multivariate design of experiment)
- การจัดการข้อมูลเบื้องต้น (preprocessing)
- การวิเคราะห์ข้อมูลเบื้องต้น (exploration analysis)
- การแบ่งกลุ่มและโมเดลการแบ่งกลุ่ม (classification and class-modeling)
- การถดถอย (regression)
- การพิสูจน์ความถูกต้องและการปรับเทียบ (validation and calibration)

สำหรับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส นอกจากการใช้เคมีโม่เมตริกซ์เพื่อใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณแล้ว เคมีโม่เมตริกซ์ยังได้รับการนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพในรูปแบบของการเรียนรู้จัดจำรูปแบบ (pattern recognition) ด้วยเพื่อใช้ในการจำแนกประเภทหรือชนิดของสาร

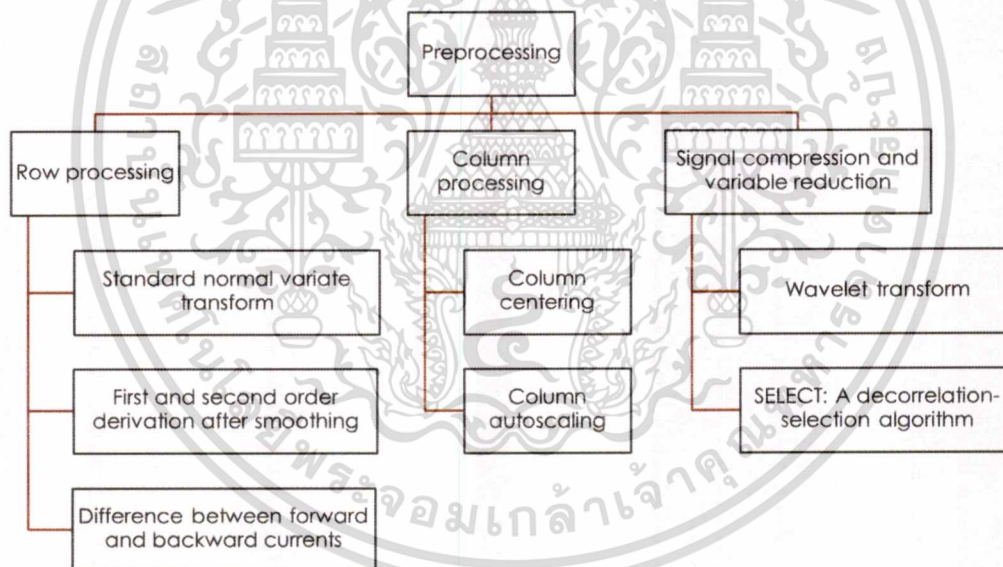
## 2.7 การออกแบบการทดลองข้อมูลหลายตัวแปร

การออกแบบการทดลองข้อมูลหลายตัวแปร เป็นเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดวิธีหนึ่งในการนำไปสู่ผลการวิเคราะห์ข้อมูล ได้แก่ การคัดกรองปัจจัยที่สำคัญของการทดลอง ความเหมาะสมของขั้นตอนการวิเคราะห์ ต้นทุนและมลภาวะน้อยที่สุด สำหรับการวิเคราะห์ที่มีผลจากปัจจัยไม่มากนัก (2-4 ปัจจัย) การออกแบบด้วยแฟกทอเรียลแบบเต็ม (Full factorial) เป็นวิธีที่นิยมกันมากที่สุด

## 2.8 การจัดการข้อมูลเบื้องต้น

ในการประมวลผลข้อมูลเบื้องต้น (preprocessing data) สำหรับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสซึ่งมีข้อมูลหรือสัญญาณการวิเคราะห์ที่มีความซับซ้อน อาจต้องใช้เครื่องมือเพื่อจัดการประมวลผลข้อมูลเบื้องต้น โดยมีเป้าหมายหลัก 3 ประการคือ เพื่อใช้ในการกำจัดหรือลดสัญญาณรบกวนแบบสุ่ม (random noise) ความแปรปรวนของระบบวัด (systematic variation) และเพื่อลดหรือบีบอัดข้อมูล

ความแปรปรวนที่ไม่ต้องการของระบบอาจเกิดขึ้นเนื่องจากการใช้เครื่องมือ เงื่อนไขการทดลองและหรือลักษณะทางกายภาพของตัวอย่าง ความแปรปรวนที่เกิดขึ้นนี้สามารถแก้ไขได้หลายวิธี เช่น การใช้เครื่องมือที่มีความสามารถสูงขึ้นหรือการจัดการด้วยวงจรอิเล็กทรอนิกส์ แต่การใช้ขบวนการทางคณิตศาสตร์ในการจัดการปัญหาต่างเหล่านี้มีค่าใช้จ่ายที่ต่ำกว่าและแก้ปัญหาได้รวดเร็วกว่า การประมวลผลสัญญาณหรือข้อมูลเบื้องต้นมีหลายวิธีการ ซึ่งอาจแบ่งได้เป็น 3 แบบหลักๆ ตามแผนภาพ ดังรูปที่ 2.10 อย่างไรก็ตาม ในการนำไปใช้จริงอาจใช้แบบใดแบบหนึ่งหรือมากกว่า 1 แบบก็ได้



รูปที่ 2.10 การจัดการข้อมูลเบื้องต้น [3]

### 2.8.1 การประมวลผลแถว

การประมวลผลแถว (row processing) เป็นการกระทำกับสัญญาณเดี่ยวของแต่ละสัญญาณ (single signal) ที่เป็นอิสระต่อกันหรือไม่เกี่ยวข้องกับสัญญาณตัวอื่นๆ ขึ้นอยู่กับความแตกต่างกันของระบบที่นำสัญญาณนั้นมาใช้ โดยสรุปวิธีการปรับแก้สัญญาณความแปรปรวนที่ไม่ต้องการโดยทั่วไป ได้แก่ การบวก (baseline shift) การคูณ (baseline drift) และผลของการปรับความเข้มรวม (global intensity variation effects) ดังรูป 2.11

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8.1.1 การปรับค่ากลางแถว (row centering) สัญญาณแต่ละสัญญาณ ( $y_i$ ) กำหนดเป็นตัวแปร  $V$  (ตัวอย่างเช่น ค่ากระแสในไซคลิกโวลแทมโมแกรม 1 รอบ) ปรับแก้โดยลบค่าเฉลี่ยของ ( $\bar{y}_i$ ) จากค่าเดี่ยวๆ แต่ละค่า ค่าเดี่ยวของการปรับแก้ด้วยการประมวลผลแถว (row-centered signal) ( $y_{i,v}$ ) หาได้จาก

$$y_{i,v}^* = y_{i,v} - \bar{y}_i \quad \dots 2.21$$

ผลของการปรับแก้ค่าด้วยวิธีนี้ ทำให้ค่ากลางของแต่ละสัญญาณมีค่าเป็น 0 ซึ่งทำให้เกิด baseline shift

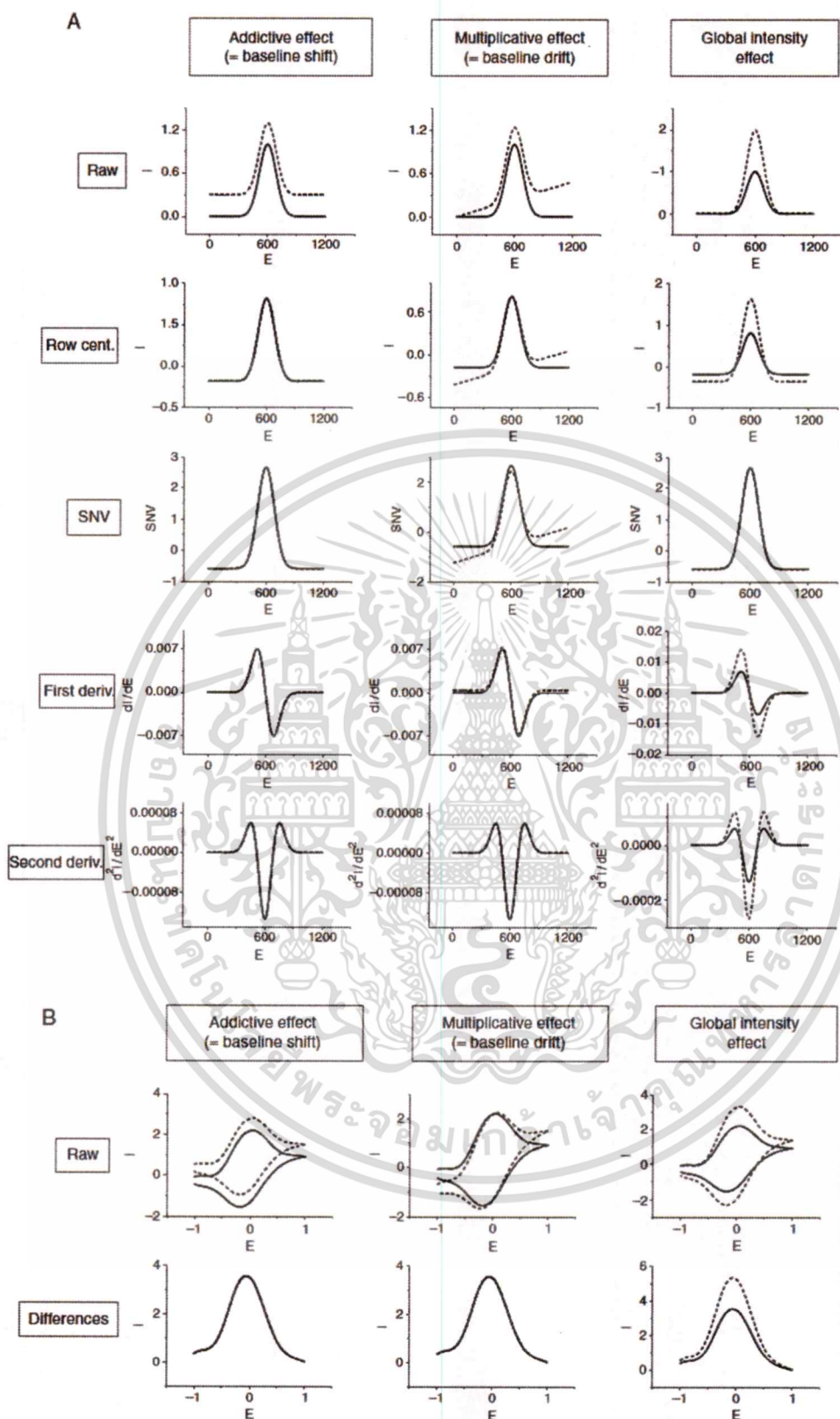
2.8.1.2 การแปลงตัวแปรแบบปกติ (Standard normal variate transform; SNV) หรือ row autoscaling เป็นการแปลงสัญญาณด้วยวิธีการทางคณิตศาสตร์เพื่อช่วยเอาความแปรปรวนของความชันออกและเป็นการปรับแก้เส้นหลักกลาง (baseline) และความแปรปรวนของความเข้มรวม (global intensity) (Barnes et al, 1989) โดยแต่ละสัญญาณ ( $y_i$ ) เป็นค่ากลางแถว (row-centered) และปรับสเกลด้วยการหารด้วยค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัญญาณ ( $\sigma_i$ ) ค่าของการแปลง SVN หาได้จาก

$$y_{i,v}^* = \frac{y_{i,v} - \bar{y}_i}{\sigma_i} \quad \dots 2.22$$

หลังจากการแปลง แต่ละสัญญาณแสดงค่ากลางเท่ากับ 0 และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 1

2.8.1.2 การหาอนุพันธ์อันดับที่ 1 และที่ 2 หลังการปรับสัญญาณให้เรียบ (First and second order derivation after smooth) การหาอนุพันธ์เชิงตัวเลขของสัญญาณตัวเลขที่มีการใช้กันมากในการประมวลผลสัญญาณของเครื่องมือวิเคราะห์ เพื่อทำการปรับแก้ความละเอียดของสัญญาณ เพิ่มความละเอียดเพื่อแยกสัญญาณที่ซ้อนทับกัน (overlap) การปรับแก้เส้นหลักกลางลอย (baseline drift) และเส้นหลักกลางเลื่อน (baseline shift) ขึ้นอยู่กับการใช้อันดับของอนุพันธ์ในการปรับแก้ ซึ่งวิธีนี้มีข้อดีหลายประการดังที่กล่าวมาแล้ว แต่มีข้อเสียประการหนึ่งคือการใช้อันดับในการปรับแก้นี้อาจทำให้สัญญาณรบกวนเพิ่มขึ้น เพื่อแก้ปัญหาสัญญาณรบกวนนี้ก่อนอื่นต้องทำการปรับสัญญาณให้เรียบก่อน (smoothing signal)

2.8.1.3 ความแตกต่างของกระแสระหว่างการสแกนไปข้างหน้าและย้อนกลับ (Difference between forward and backward currents) การคำนวณความแตกต่างระหว่างค่ากระแสที่ในทิศทางไปข้างหน้าและย้อนกลับแบบจุดต่อจุดที่ศักย์ไฟฟ้าค่าเดียวกัน ซึ่งเป็นวิธีการเฉพาะสำหรับไซคลิกโวลแทมโมแกรม (cyclic voltammograms) ที่สามารถกำจัด baseline shift, baseline drift และช่วยปรับปรุงข้อมูลที่จะนำมาใช้ทำให้ขนาดของเมตริกซ์ข้อมูลลดลงครึ่งหนึ่งของข้อมูลเริ่มต้น ดังรูป 2.11



รูปที่ 2.11 ผลของการประมวลผลเบื้องต้นในแถวหรือสัญญาณต่างๆ เพื่อกำจัดผลของ baseline shift, baseline drift และความเข้มรวม [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



หนึ่งที่พัฒนาขึ้นเพื่อศึกษาส่วนประกอบความถี่ของสัญญาณคล้ายกับการแปลงฟูรีเยร์ (Fourier transform) โดยมีเป้าหมายหลักคือการบีบอัดกลุ่มข้อมูล

## 2.9 การวิเคราะห์เชิงสำรวจ

การวิเคราะห์เชิงสำรวจ (Exploratory Analysis) มีจุดมุ่งหมายในการหารูปแบบของข้อมูลที่ไม่ได้มาจากการทำนายด้วยทฤษฎีหรือองค์ความรู้จากนักทดลอง กล่าวคือเป็นการสำรวจข้อมูลแบบที่ไม่ต้องรู้ข้อมูลตัวอย่าง (unsupervised) บางครั้งมีวัตถุประสงค์เพื่อแบ่งแยกกลุ่มตัวอย่างโดยอาศัยรูปแบบที่คล้ายกันหรือมีความสัมพันธ์ใกล้ชิดกัน บางครั้งนำไปใช้เพื่อแยกตัวอย่างที่มีลักษณะแตกต่าง (outlier) จากกลุ่มออกไป วิธีการวิเคราะห์ที่นิยมใช้ ได้แก่ การวิเคราะห์จัดกลุ่ม (cluster analysis) และการวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก (principal component analysis)

### 2.9.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก

การวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก (Principal Component Analysis: PCA) หรือพีซีเอเป็นวิธีการทางสถิติหนึ่งที่นิยมใช้มากที่สุดในการสำรวจข้อมูลเบื้องต้น (exploration) ด้วยวิธีการลดจำนวนข้อมูลหรือตัวแปร (variables reduction) ที่มีความสัมพันธ์กัน ซึ่งพบได้บ่อยในการวิเคราะห์ข้อมูลทางเคมี โดยไม่สูญเสียความแปรปรวนข้อมูล และเป็นวิธีการหลักที่สามารถนำข้อมูลที่วิเคราะห์ได้ไปใช้ในการวิเคราะห์ทางสถิติวิธีการอื่นๆ ได้อีก เมตริกซ์ข้อมูลที่จะนำไปใช้ในการคำนวณพีซีเอจำเป็นต้องทำการประมวลผลข้อมูลเบื้องต้น (preprocessing data) เพื่อให้ได้เมตริกซ์ข้อมูลกลาง (mean-centered matrix) ก่อน เมตริกซ์ข้อมูลกลาง (Y) ที่ใช้ในการคำนวณพีซีเอ มี 2 รูปแบบคือ เมตริกซ์ความแปรปรวนร่วม (covariance matrix) และเมตริกซ์สหสัมพันธ์ (correlation matrix)

การวิเคราะห์องค์ประกอบหลักโดยใช้เมตริกซ์ข้อมูลแปรปรวนร่วม นิยมใช้เฉพาะตัวแปรที่มีค่าความแปรปรวนร่วมมาก ตัวแปรทุกตัวต้องมีหน่วยเดียวกัน ค่ากลางไอเกน (mean eigenvalue) ต้องมีค่าไม่เท่ากับ 1

เมตริกซ์ความแปรปรวนร่วม (S) คำนวณได้จากสมการ ที่ 2.23

$$S = cov(Y) = \begin{bmatrix} cov(y_1, y_1) & cov(y_1, y_2) & \cdots & cov(y_1, y_n) \\ cov(y_2, y_1) & cov(y_2, y_2) & \cdots & cov(y_2, y_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ cov(y_n, y_1) & cov(y_n, y_2) & \cdots & cov(y_n, y_n) \end{bmatrix} \quad \dots 2.23$$

$$cov(y_i, y_j) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)(y_j - \bar{y}_j) \quad \dots 2.24$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การวิเคราะห์องค์ประกอบหลักโดยใช้เมตริกซ์ข้อมูลสหสัมพันธ์ นิยมใช้กับตัวแปรข้อมูลที่มีหน่วยต่างกันหรือมีค่าแตกต่างกันมาก และตัวแปรทุกตัวมีผลกับการวิเคราะห์เท่าๆ กัน ตัวแปรต่างๆ จะถูกทำการปรับสเกลใหม่ทำให้ค่ากลางเท่ากับ 0 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 1 และค่ากลางของไอเกน (mean eigenvalue) มีค่าเท่ากับ 1

เมตริกซ์สหสัมพันธ์ ( $S$ ) คำนวณได้จากสมการ ที่ 2.25

$$S = \text{corr}(Y) = \begin{bmatrix} \text{corr}(y_1, y_1) & \text{corr}(y_1, y_2) & \cdots & \text{corr}(y_1, y_n) \\ \text{corr}(y_2, y_1) & \text{corr}(y_2, y_2) & \cdots & \text{corr}(y_2, y_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{corr}(y_n, y_1) & \text{corr}(y_n, y_2) & \cdots & \text{corr}(y_n, y_n) \end{bmatrix} \quad \dots 2.25$$

$$\text{corr}(y_i, y_j) = \frac{\text{cov}(y_i, y_j)}{\sigma_{y_i} \sigma_{y_j}} \quad \dots 2.26$$

ขั้นตอนการคำนวณองค์ประกอบหลัก สามารถอธิบายได้ดังรูป 2.13 เริ่มจากการจัดข้อมูลให้อยู่ในรูปของเมตริกซ์ เรียกว่า เมตริกซ์ข้อมูล (data matrix) การสร้างเมตริกซ์ข้อมูล ( $X$ ) ทำได้โดยการเรียงข้อมูลหรือสัญญาณที่ได้จากเซนเซอร์หรือเครื่องมือวัดแต่ละชนิดของสารตัวอย่างให้อยู่ในคอลัมภ์ละ 1 ข้อมูล ดังนั้นข้อมูลในแถวของเมตริกซ์แต่ละแถวจึงเป็นข้อมูลของสัญญาณที่วัดทั้งหมดของสารแต่ละชนิดนั่นเอง จากนั้นนำเมตริกซ์ข้อมูล  $X$  ไปคำนวณหาเมตริกซ์กลางข้อมูล  $Y$  ดังที่กล่าวไปแล้วในหัวข้อที่ 2.8.2 คำนวณหาเมตริกซ์  $S$  ซึ่งจะเป็นเมตริกซ์ความแปรปรวนร่วมหรือเมตริกซ์สหสัมพันธ์ก็ได้ จากนั้นหาค่าไอเกนและเรียงลำดับค่าไอเกนจากมากไปน้อยแล้วหาค่าไอเกนเวเตอร์โดยอาศัยค่าไอเกนที่คำนวณได้ นำค่าไอเกนเวเตอร์ไปคำนวณค่าพีซีเอสกออร์

การหาค่าไอเกน  $\lambda$  ของเมตริกซ์  $S$  หาได้จาก

$$|S - \lambda I| = 0 \quad \dots 2.27$$

เมื่อ  $I$  เป็นเมตริกซ์เอกลักษณ์ (Identity matrix) จากนั้นเรียงค่าไอเกนจากค่าที่มากที่สุด ( $\lambda_1$ ) ไปค่าที่น้อยที่สุด ( $\lambda_n$ )

$$\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_n$$

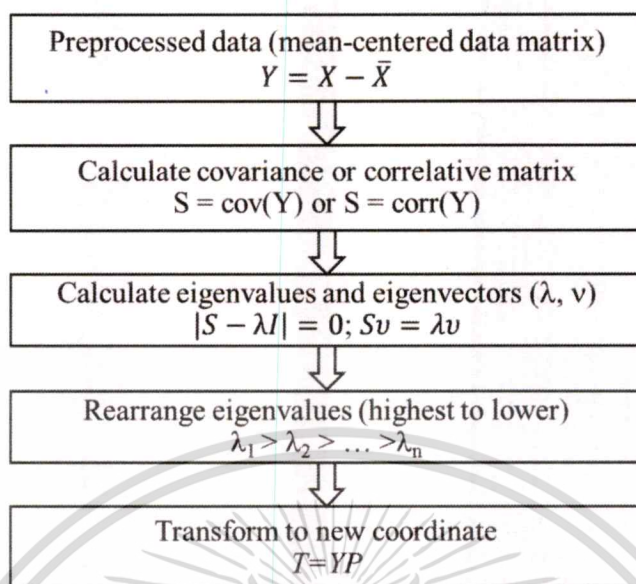
คำนวณหาไอเกนเวเตอร์ ( $v$ ) ของเมตริกซ์  $S$

$$Sv = \lambda v \quad \dots 2.28$$

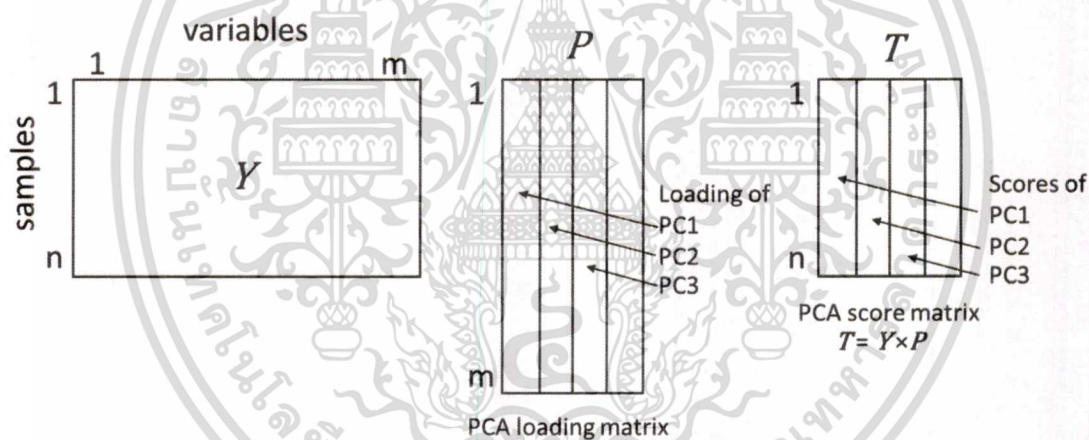
คำนวณค่าเมตริกซ์สกออร์ ( $T$ ) และเมตริกซ์โหลดดึง ( $P$ ) จากสมการ

$$T = YP \quad \dots 2.29$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.13 ขั้นตอนการคำนวณพีซีเอ



รูปที่ 2.14 แสดงเมตริกซ์ของ PCA [3]

### 2.9.2 การวิเคราะห์จัดกลุ่ม

การวิเคราะห์จัดกลุ่ม (Cluster Analysis; CA) เป็นการแสดงรูปการวิเคราะห์แบบหนึ่งที่ให้ข้อมูลเกี่ยวกับที่อยู่ของกลุ่มวัตถุหรือตัวแปร โดยใช้การวัดความคล้าย ความคล้าย (similarity) ของวัตถุสองชนิดเป็นฟังก์ชันผกผันกับระยะห่างระหว่างวัตถุ วัตถุที่มีระยะห่างมากจะมีความคล้ายน้อยลง ผลของการวิเคราะห์จัดกลุ่มแสดงในรูปของเดนโดแกรม (dendrogram) ซึ่งแกนหนึ่งจะบ่งชี้ค่าความคล้ายหรือระยะห่างระหว่างกลุ่มต่างๆ ส่วนอีกแกนหนึ่งแสดงชื่อกลุ่มหรือวัตถุ โดยระยะห่างระหว่างวัตถุสองชนิดสามารถหาได้หลายวิธี แต่วิธีที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือ ระยะห่างแบบยูคลิด (Euclidean distance)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$D_{i,j} = \sqrt{\sum_{v=1}^V (x_{i,v} - x_{j,v})^2} \quad \dots 2.30$$

ในทุกกรณี ค่าความคล้าย ( $S$ ) ระหว่างวัตถุ  $i$  และ  $j$  คำนวณได้จาก

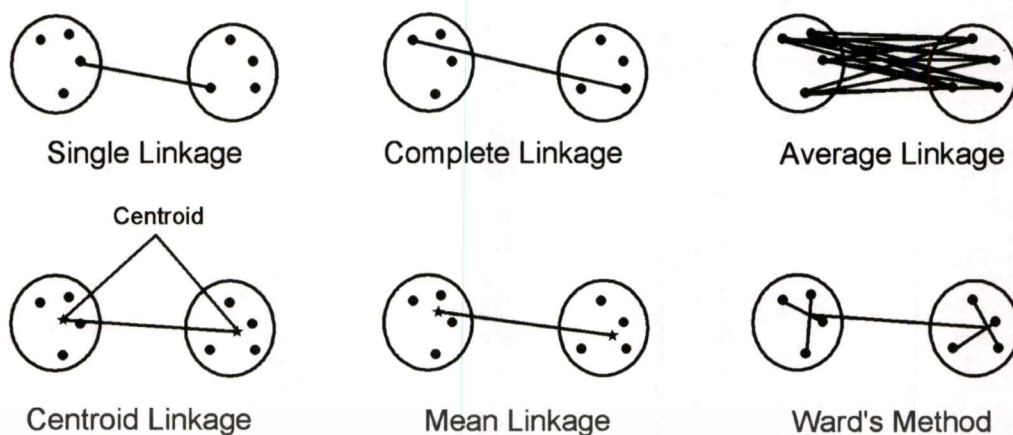
$$S = 1 - \frac{D_{i,j}}{D_{max}} \quad \dots 2.31$$

เมื่อ  $D_{max}$  คือระยะทางที่มากที่สุดระหว่างคู่ที่เป็นไปได้ของวัตถุทั้งหมดในชุดข้อมูล

การวิเคราะห์จัดกลุ่มแบบออกเป็น 2 ประเภท คือ การวิเคราะห์จัดกลุ่มแบบขั้นตอน (Hierarchical Cluster Analysis; HCA) และแบบไม่เป็นขั้นตอน (nonhierarchical Cluster Analysis) ซึ่งมีวิธีการที่แตกต่างกัน ดังนี้

2.9.2.1 การวิเคราะห์จัดกลุ่มแบบขั้นตอน เป็นการแบ่งกลุ่มแบบเป็นขั้นตอน โดยวัตถุหรือตัวอย่างหนึ่งถูกจัดอยู่ในกลุ่มใดกลุ่มหนึ่งแล้วจะไม่มีกรย้ายไปกลุ่มอื่นอีก โดยมีวิธีการรวมกลุ่มหลายวิธีดังนี้

- ก. แบบเดี่ยวหรือแบบใกล้สุด (*single linkage* หรือ *nearest neighbor*) เป็นการรวมกลุ่มสองกลุ่มโดยใช้ระยะทางที่สั้นที่สุดหรือมีความคล้ายมากที่สุดระหว่างวัตถุใดวัตถุหนึ่งของแต่ละกลุ่ม
- ข. แบบสมบูรณ์ (*complete linkage* หรือ *furthest neighbor*) เป็นการรวมกลุ่มสองกลุ่มโดยใช้ระยะทางที่ไกลที่สุดหรือมีความคล้ายน้อยที่สุดระหว่างวัตถุใดวัตถุหนึ่งของแต่ละกลุ่ม
- ค. แบบค่าเฉลี่ยระหว่างกลุ่ม (*average linkage*) เป็นการรวมกลุ่มสองกลุ่มโดยใช้ค่าเฉลี่ยระยะทางระหว่างคู่วัตถุทุกคู่ที่เป็นไปได้ทั้งหมดระหว่างกลุ่มสองกลุ่ม
- ง. แบบค่ากึ่งกลางของกลุ่ม (*centroid linkage*) เป็นการรวมกลุ่มสองกลุ่มโดยใช้ระยะทางระหว่างจุดกึ่งกลางของแต่ละกลุ่ม
- จ. แบบค่ามัธยฐานของกลุ่ม (*median linkage*) คล้ายกับแบบค่ากึ่งกลางของกลุ่มแต่ใช้เป็นค่ามัธยฐานของกลุ่มแทน
- ฉ. วิธีวอร์ดหรือความแปรปรวนต่ำสุด (*Ward's Method*) เป็นวิธีการรวมกลุ่มโดยพิจารณาระยะห่างระหว่างสมาชิกในกลุ่มทีละคู่แล้วนำมารวมกันโดยให้มีค่าผลรวมของระยะทางกำลังสองมีค่าน้อยที่สุด ดังนั้นระยะห่างระหว่างกลุ่ม 2 กลุ่มจึงเท่ากับผลรวมของระยะทางกำลังสองระหว่างกลุ่มจากทุกตัว



รูปที่ 2.15 รูปแบบการวิเคราะห์จัดกลุ่มแบบขั้นตอนประเภทต่างๆ

2.9.2.2 การวิเคราะห์จัดกลุ่มแบบไม่มีขั้นตอนหรือการจัดกลุ่มแบบ K-means เป็นการจัดกลุ่มแบบแบ่งส่วน (partitioning) โดยกำหนดจำนวนกลุ่มที่ต้องการไว้ก่อนและเลือกคำตอบที่ดีที่สุดไว้ โดยมีขั้นตอน ดังนี้

1. เลือกกลุ่มที่อยู่ศูนย์กลางของกลุ่มต่างๆ เป็นกลุ่มเริ่มต้น (initial cluster center)
2. กำหนดแต่ละวัตถุกับกลุ่มที่ใกล้ที่สุดโดยนิยามในเทอมของระยะทางเซนทรอยด์
3. หาเซนทรอยด์ของกลุ่มต่างๆ ที่ได้กำหนดขึ้น
4. คำนวณระยะทางจากแต่ละวัตถุกับแต่ละเซนทรอยด์ใหม่ โดยสังเกตแต่ละคู่ที่ไม่ได้อยู่ในกลุ่มที่ติดกันมากที่สุด
5. ทำต่อไปจนกว่าเซนทรอยด์ต่างๆ ที่เหลืออยู่จะมีความคงที่

การวิเคราะห์กลุ่มแบบไม่มีลำดับมีแนวโน้มที่จะนำมาใช้กับชุดข้อมูลขนาดใหญ่ที่มีส่วนเกี่ยวข้องกัน บางครั้งอาจจะดีกว่าเพราะวัตถุหนึ่งสามารถย้ายจากที่กลุ่มหนึ่งไปยังอีกกลุ่มได้ ซึ่งต่างจากการวิเคราะห์กลุ่มมีขั้นตอนที่วัตถุเมื่ออยู่กลุ่มใดแล้วไม่สามารถย้ายไปกลุ่มอื่นได้ ข้อเสียของการวิเคราะห์กลุ่มที่ไม่เป็นขั้นตอนคือ ยากที่จะตัดสินใจว่าต้องมีจำนวนกลุ่มเท่าไร ทำให้ต้องมีการทำซ้ำหลาย ๆ ครั้ง และการเลือกกลุ่มที่เป็นศูนย์กลางของกลุ่มมีความสำคัญมาก หรืออาจกล่าวได้ว่าการเลือกกลุ่มที่เป็นกลุ่มศูนย์กลางผิดอาจให้ผลที่แยกว่า กลยุทธ์หนึ่งที่เป็นไปได้ที่จะนำมาใช้เพื่อให้เกิดประสิทธิภาพคือการหาจำนวนกลุ่มที่มีอยู่ในข้อมูลชุดนั้นและใช้ศูนย์กลางของกลุ่มที่ได้รับจากวิธีจัดกลุ่มแบบขั้นตอนเป็นศูนย์กลางกลุ่มเริ่มต้นก่อน

## 2.10 การวิเคราะห์การถดถอย

การวิเคราะห์การถดถอย (Regression analysis) เป็นวิธีการที่ใช้หาความสัมพันธ์ของตัวแปรสองชนิดตั้งแต่สองตัวแปรขึ้นไปโดยการสร้างโมเดลหรือสมการความสัมพันธ์ขึ้นมาเพื่อทำนายผล ตัวแปรชนิดแรก เรียกว่าตัวแปรต้น (independent variable) หรือ ตัวแปรทำนาย (predictor

variable) และตัวแปรชนิดที่สองเรียกว่าตัวแปรตาม (dependent variable) หรือตัวแปรตอบสนอง (response variable)

### 2.10.1 การถดถอยเชิงเส้นอย่างง่าย

การถดถอยเชิงเส้นอย่างง่าย (Simple Ordinary Least Squares) เป็นการอธิบายความสัมพันธ์ของตัวแปรตอบสนอง ( $y$ ) หนึ่งตัวและตัวแปรทำนาย ( $x$ ) เพียงตัวเดียว ในรูปแบบความสัมพันธ์เชิงเส้น ดังสมการ (1)

$$y = b_0 + bx + e \quad \dots 2.32$$

เมื่อ เวกเตอร์  $x$  ที่ประกอบด้วยตัวแปรทำนาย  $n$  ค่า  $x_1, x_2, \dots, x_n$   
 เวกเตอร์  $y$  ประกอบด้วยตัวแปรตอบสนอง  $n$  ค่า  $y_1, y_2, \dots, y_n$   
 $b$  และ  $b_0$  เป็นสัมประสิทธิ์การถดถอย โดย  $b$  เป็นความชันและ  $b_0$  เป็นจุดตัดแกน  
 เวกเตอร์  $e$  ประกอบด้วยความคลาดเคลื่อน (residuals)  $e_1, e_2, \dots, e_n$   
 การประมาณค่าสัมประสิทธิ์การถดถอยเพื่อหาความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่า  $x$  และ  $y$  ซึ่งเป็นฟังก์ชันที่ทำให้ค่าความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุด

การทำนาย  $\hat{y}_i$  และความคลาดเคลื่อนจากการทำนาย  $e_i$  สำหรับตัวอย่างที่  $i$  หาได้จาก

$$\hat{y}_i = b_0 + bx_i \quad \dots 2.33$$

และ  $e_i = y_i - \hat{y}_i \quad \dots 2.34$

เมื่อ  $i = 1$  ถึง  $n$  และสามารถประมาณค่า  $b$  และ  $b_0$  ได้จาก

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \dots 2.35$$

$$b_0 = \bar{y} - b\bar{x} \quad \dots 2.36$$

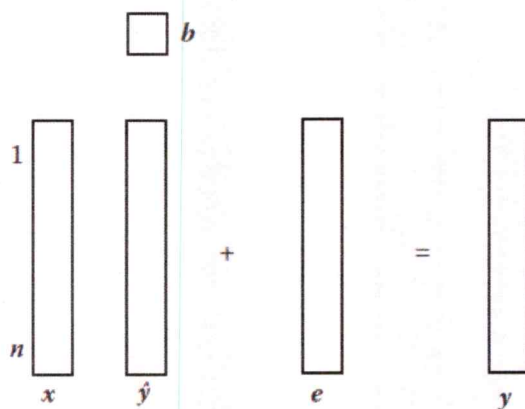
เมื่อ  $\bar{x}$  และ  $\bar{y}$  คือค่าเฉลี่ยเลขคณิตของทุก  $x_i$  และ  $y_i$  ตามลำดับ

จากข้อมูล mean-centered ( $\bar{x} = 0$  และ  $\bar{y} = 0$ ) และจุดตัดแกนในเทอมของ  $b_0 = 0$  และ

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2} = \frac{x^T y}{x^T x} \quad \dots 2.37$$

สำหรับค่า  $x$  ใหม่ จะสามารถหาค่า  $y$  (รูปที่ 2.15) ทำนายได้จาก

$$\hat{y} = b_0 + bx \quad \dots 2.38$$



รูปที่ 2.16 การถดถอยเชิงเส้นอย่างง่ายสำหรับข้อมูล mean-centered:  $\hat{y} = bx$  [5]

2.10.2 การถดถอยเชิงเส้นพหุ

การถดถอยเชิงเส้นพหุ (Multiple Linear Regression; MLR) เป็นการอธิบายความสัมพันธ์ของตัวแปรตอบสนอง ( $y$ ) หนึ่งตัวกับตัวแปรทำนาย ( $x$ ) หลายตัว ในรูปแบบความสัมพันธ์เชิงเส้น ดังสมการ (2.39)

$$y_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_mx_m + e_i \quad \dots 2.39$$

เมื่อ  $x_1, x_2, \dots, x_n$  แทนตัวแปรทำนายที่  $1, 2, \dots, n$

$b_0, b_1, b_2, \dots, b_m$  แทนสัมประสิทธิ์การถดถอยของตัวแปรทำนายที่  $0, 1, 2, \dots, n$   
 $e$  แทนค่าความคลาดเคลื่อน

รูปแบบสมการถดถอยเขียนได้เป็น

$$y = Xb + e \quad \dots 2.40$$

เมื่อเมตริกซ์  $X$  มีขนาด  $n \times (m + 1)$  ซึ่งค่าคอลัมน์แรกของ  $m$  มีค่าเป็น 1 และสัมประสิทธิ์การถดถอย  $b$  มีค่าเป็น  $(b_0, b_1, \dots, b_m)^T$  และหาค่าความคลาดเคลื่อนได้จาก

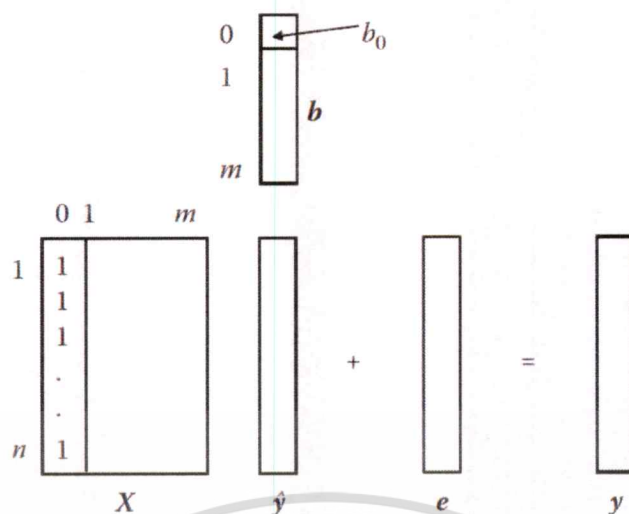
$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad \dots 2.41$$

เมื่อ  $\hat{y}_i$  คือค่าทำนายของ  $y$  และมีหลายวิธีเพื่อประมาณค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย วิธีหนึ่งของการประมาณค่า OLS คือผลบวกส่วนที่เหลือยกกำลังสอง  $e^T e$  จะทำให้หาค่าสัมประสิทธิ์การถดถอยจากสมการ

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y \quad \dots 2.42$$

และหาค่า  $\hat{y}_i$  (รูปที่ 2.16) ทำนายได้จาก

$$\hat{y} = Xb \quad \dots 2.43$$



รูปที่ 2.17 การถดถอยเชิงเส้นพหุ:  $\hat{y} = Xb$  [5]

### 2.10.3 การถดถอยเชิงเส้นหลายตัวแปร

การถดถอยเชิงเส้นหลายตัวแปร (Multivariate Ordinary Least Squares) เป็นการอธิบายความสัมพันธ์ของตัวแปรตอบสนอง ( $y$ ) หลายตัวกับตัวแปรทำนาย ( $x$ ) หลายตัว ดังนั้นสามารถกำหนดให้ตัวแปร  $y$  จำนวน  $q$  ค่าจากตัวอย่างหรือการสังเกต  $n$  ค่าได้และตัวแปร  $x$  จำนวน  $m$  ค่า ทำให้ผลของข้อมูลเมตริกซ์  $Y$  มีขนาด  $n \times q$  และข้อมูลเมตริกซ์  $X$  มีขนาด  $n \times (m + 1)$  สมการการถดถอยจึงเขียนได้เป็น

$$Y = XB + E \quad \dots 2.44$$

สัมประสิทธิ์การถดถอยของเมตริกซ์  $B$  และเมตริกซ์ความคลาดเคลื่อน  $E$  สมการนี้สามารถเขียนในเทอมของ  $y$  ตัวแปรเดียวได้ ถ้า  $y_j$ ,  $b_j$  และ  $e_j$  เป็นคอลัมน์ที่  $j$  ของเมตริกซ์  $Y$ ,  $B$  และ  $E$  ตามลำดับ

$$y_j = Xb_j + e_j \quad \dots 2.45$$

ค่าสัมประสิทธิ์การถดถอยของคอลัมน์ที่  $j$  หาได้จากสมการ

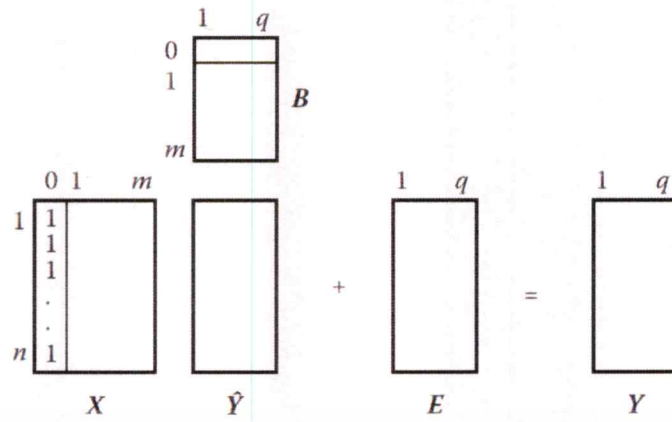
$$b_j = (X^T X)^{-1} X^T y_j \quad \dots 2.46$$

สำหรับ  $j = 1, \dots, q$  อาจเขียนสัมประสิทธิ์เชิงประมาณได้ในรูปของเมตริกซ์  $B$  ดังนี้

$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad \dots 2.47$$

และหาค่า  $\hat{y}$  (รูปที่ 2.17) ทำนายได้จาก

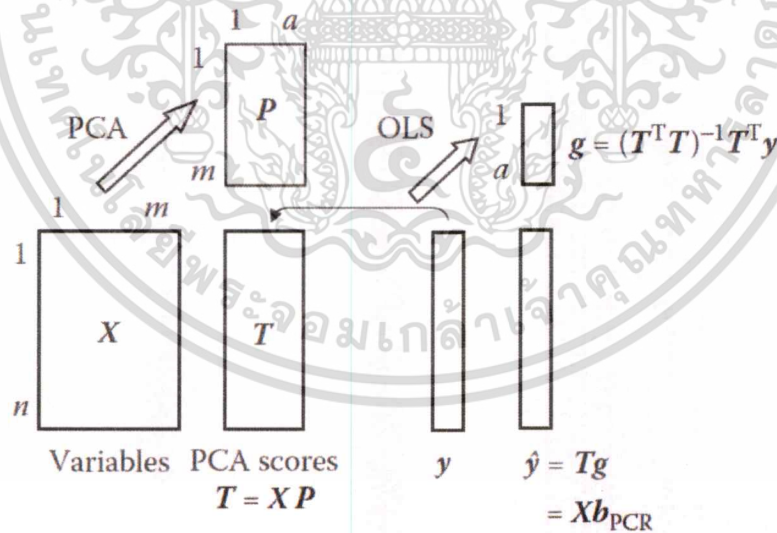
$$\hat{Y} = XB \quad \dots 2.48$$



รูปที่ 2.18 การถดถอยเชิงเส้นหลายตัวแปร :  $\hat{Y} = XB$  [5]

2.10.4 การถดถอยองค์ประกอบหลัก

การถดถอยองค์ประกอบหลัก (Principal Components Regression; PCR) มีเป้าหมายที่สำคัญคือต้องการลดจำนวนตัวแปรทำนายโดยใช้องค์ประกอบหลักเพียงไม่กี่ตัวมากกว่าการใช้ตัวแปรทั้งหมด วิธีการถดถอยองค์ประกอบหลัก (รูปที่ 2.18) เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์เมื่อตัวแปรทำนายมีค่าสหสัมพันธ์สูงมาก ซึ่งค่าสหสัมพันธ์นี้มีความซับซ้อนในการคำนวณทางคณิตศาสตร์มาก เมื่อใช้กับวิธีการถดถอยแบบเชิงเส้นพหุ (multiple linear regression; MLR) และผลของการทำนายไม่น่าเชื่อถือ



รูปที่ 2.19 การถดถอยองค์ประกอบหลัก [5]

ขั้นตอนการวิเคราะห์การถดถอยองค์ประกอบหลัก

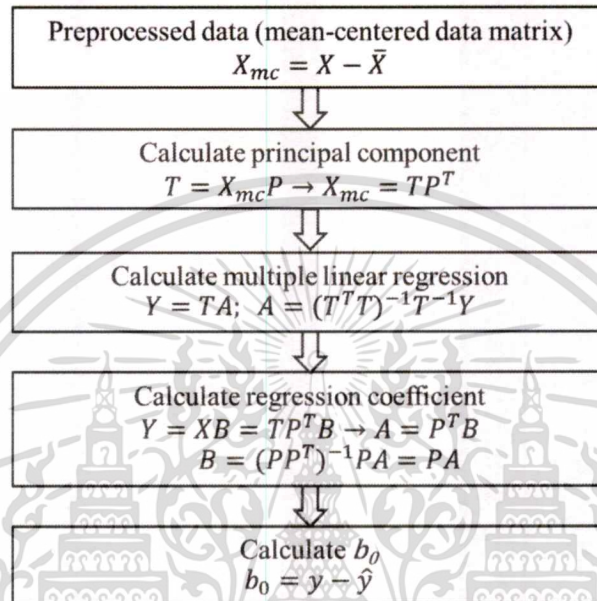
1. นำเมทริกซ์ข้อมูลกลางเฉลี่ย  $X_{mc}$  มาทำการวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก
2. นำค่าเมทริกซ์สกออร์ ( $T$ ) และตัวแปรตอบสนอง ( $Y$ ) หาค่าตัวแปรแฝง ( $A$ )
3. นำค่าเมทริกซ์โหลดติง ( $P$ ) หาค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย ( $B$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ใช้องค์ประกอบหลัก (PC Scores) ที่คำนวณได้เป็นตัวแปรทำนายและวิเคราะห์การถดถอยแบบพหุตัวแปร
5. คำนวณค่าสัมประสิทธิ์การถดถอยแล้วสร้างสมการ

$$\hat{y} = XB$$

ซึ่งสามารถสรุปเป็นแผนผังการคำนวณได้ดังรูป 2.19



รูปที่ 2.20 แผนผังสรุปขั้นตอนการคำนวณการถดถอยแบบองค์ประกอบหลัก

การถดถอยแบบองค์ประกอบหลักและการถดถอยน้อยสุดบางส่วนมีวิธีการและประสิทธิภาพคล้ายคลึงกันมาก แต่การถดถอยองค์ประกอบหลักมีวิธีการคำนวณที่มีความยืดหยุ่นน้อยกว่าการถดถอยน้อยสุดบางส่วน ขณะที่จำเป็นต้องใช้จำนวนองค์ประกอบในการคำนวณมากกว่าเพื่อให้มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน เพราะไม่มีการใช้ข้อมูลของตัวแปรตอบสนองในการคำนวณองค์ประกอบหลัก

### 2.10.5 การถดถอยกำลังสองน้อยสุดบางส่วน

การถดถอยกำลังสองน้อยสุดบางส่วน (Partial least squares regression; PLSR) เป็นวิธีการที่นิยมใช้กันมากที่สุดในเคมโอมเมตริกซ์ และมีวิธีการคล้ายกับการถดถอยองค์ประกอบหลัก แต่วิธีการเลือกตัวแปรที่นำมาใช้ต่างกัน ในการถดถอยองค์ประกอบหลักจะเลือกใช้ตัวแปรที่มีความแปรปรวนที่มีค่ามาก ๆ เป็นตัวทำนายโดยไม่คำนึงถึงความสัมพันธ์ของตัวแปรทำนายและตัวแปรตอบสนอง ส่วนการถดถอยกำลังสองน้อยสุดบางส่วนจะใช้ตัวแปรทำนายที่มีค่าสหสัมพันธ์สูงกับตัวแปรตอบสนองในการพิจารณา เพราะตัวแปรทำนายให้ประสิทธิภาพในการทำนายมากกว่า ซึ่งสมการเชิงเส้นของตัวแปรทำนายที่เลือกจากตัวแปรตอบสนองที่มีค่าสหสัมพันธ์สูงสามารถอธิบายความแปรปรวนของตัวแปรทำนายได้ดีกว่า

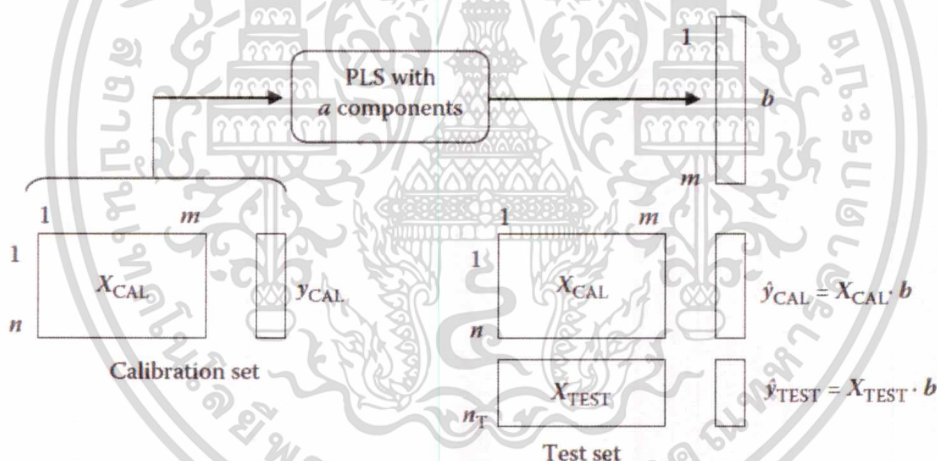
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รายละเอียดบางประการสำหรับแนวคิดการวิเคราะห์กำลังสองน้อยสุดบางส่วนที่แตกต่างจากวิธีอื่น คือ

- PLS เป็นวิธีการถดถอยเชิงเส้นที่สมรรถนะสูงวิธีหนึ่ง ไม่ไวต่อตัวแปรเชิงเส้นร่วม (collinear variables) และใช้ได้กับตัวแปรจำนวนมาก
- สมการทำนายสามารถทำนายตัวแปรตอบสนอง  $y$  ได้จากตัวแปรทำนายต้นฉบับ (original variables)  $x_1$  ถึง  $x_m$

การถดถอยกำลังสองน้อยสุดบางส่วนมี 2 แบบ ดังนี้

ก. การถดถอยกำลังสองน้อยสุดบางส่วนแบบ 1 (PLS1) ใช้สำหรับการทำนายตัวแปรตอบสนองเพียงตัวเดียว (รูปที่ 2.20) วิธีการคำนวณคล้ายกับการถดถอยองค์ประกอบหลัก เมตริกซ์  $X_{CAL}$  ข้อมูลสัญญาณ (ตัวแปรทำนาย) ที่นำมาสร้างสมการทำนาย  $y_{CAL}$  คือตัวแปรตอบสนอง  $a$  และ  $b$  แทนจำนวนองค์ประกอบที่ใช้ในการสร้างสมการและสัมประสิทธิ์การถดถอยกำลังสองน้อยสุดบางส่วน เมื่อได้สมการทำนายแล้วก็นำสมการนั้นไปทดสอบหาค่าการตอบสนองกับสัญญาณข้อมูลของกลุ่มทดสอบ  $X_{TEST}$



รูปที่ 2.21 แสดงวิธีการถดถอย PLS1 เพื่อทำนายตัวแปร  $y$  จากตัวแปร  $x_1, \dots, x_m$  โดยใช้สัมประสิทธิ์การถดถอย  $b_1, \dots, b_m$ . จากชุดสอบเทียบ โดยสมการที่สร้างขึ้นสามารถใช้ได้ทั้งชุดสอบเทียบ (calibration set) และชุดทดสอบ (test set) [5]

ข. การถดถอยกำลังสองน้อยสุดบางส่วนแบบ 2 (PLS2) ใช้สำหรับการทำนายตัวแปรตอบสนองหลายตัว วิธีการคำนวณในส่วนของตัวแปรทำนายหรือเมตริกซ์  $x$  ทำเช่นเดียวกับ PLS1 แต่ในส่วนของตัวแปรตอบสนอง เริ่มจากการสร้างเมตริกซ์  $y$  แล้วคำนวณเช่นเดียวกับเมตริกซ์  $x$  ค่าสกออร์ที่ได้จากเมตริกซ์  $x$  และ  $y$  คือ  $t$  และ  $u$  ตามลำดับ ดังรูป 2.21 และ 2.22 ค่าสหสัมพันธ์สูงสุดของตัวแปร  $x$  และ  $y$  ในตัวแปรแฝงที่มีความสัมพันธ์กันมีค่าองค์ประกอบเป็น  $t_1$  และ  $u_1$  ตามลำดับ

จากนั้นจึงนำค่าที่ได้ไปสร้างสมการทำนายของตัวแปรตอบสนองที่ 1 ( $y_1$ ) โดยอาศัยองค์ประกอบ  $t_1$  และ  $u_1$  สำหรับตัวแปรทำนายที่ 2 ( $y_2$ ) โดยองค์ประกอบ  $t_2$  และ  $u_2$  สมการทั่วไปของ PLS2 เขียนได้เป็น

$$X = TP^T + E \quad \dots 2.49$$

และ  $Y = TB + F \quad \dots 2.50$

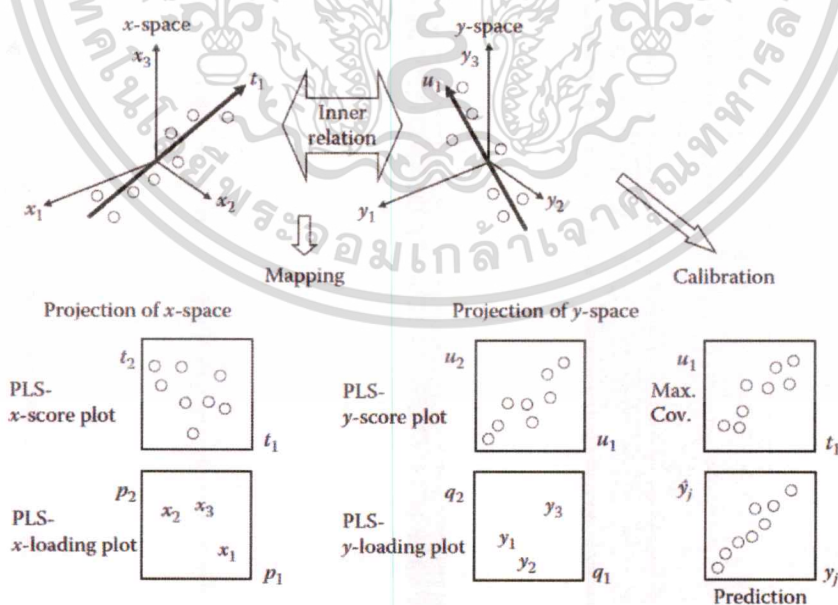
ดังนั้น  $y = Tq + e = Xb + e \quad \dots 2.51$

เมื่อ  $X$  เป็นเมตริกซ์ข้อมูล  $q$  เป็นเวกเตอร์ของสัมประสิทธิ์การถดถอยที่เกี่ยวข้องกับตัวแปรแฝง PLS ( $T$ ) และเมตริกซ์  $E$  เป็นความคลาดเคลื่อนระหว่างค่าสังเกตและค่าทำนายของ  $X$  และเวกเตอร์  $e$  เป็นความคลาดเคลื่อนระหว่างค่าสังเกตและค่าทำนายของ  $y$

$T$  เป็นเมตริกซ์สกออร์ของตัวแปร  $X$  และ  $y$ ,  $P$  เป็นเมตริกซ์โหลดติง สกออร์เป็นโปรเจกชันของตัวอย่างลงบนแกนตัวแปรแฝง โหลดติงเป็นโปรเจกชันของตัวแปรแฝงบนตัวแปรเริ่มต้น ซึ่งจะอธิบายว่าตัวแปรต่างๆ ในเมตริกซ์สกออร์  $T$  สัมพันธ์อย่างไรกับข้อมูลเริ่มต้น  $X$  เป็นเมตริกซ์ตัวแปรสำรวจและ  $b$  เป็นเวกเตอร์สัมประสิทธิ์การถดถอย ซึ่งคำนวณได้จาก

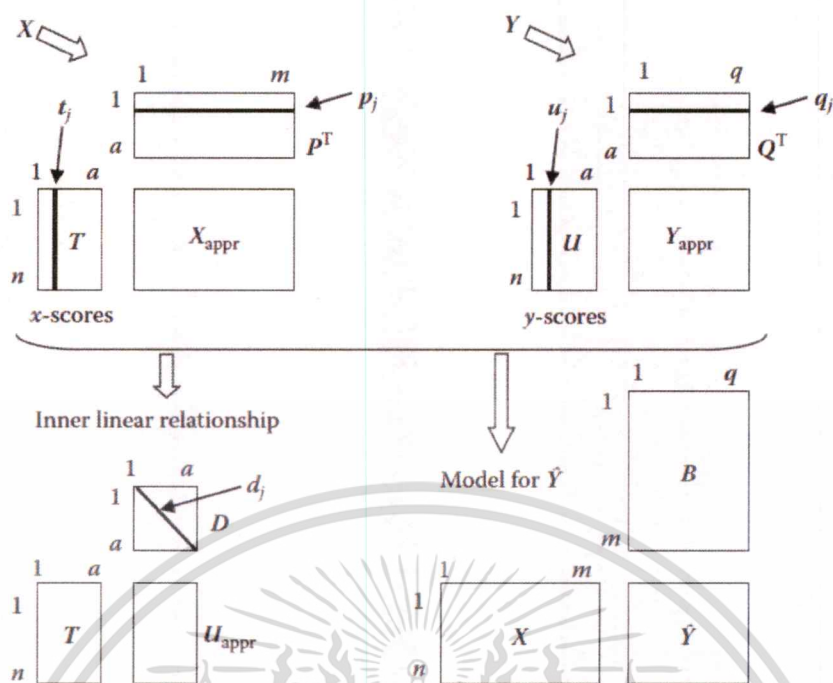
$$b = W(P^T W)^{-1} q \quad \dots 2.52$$

เมื่อ  $W$  เป็นเมตริกซ์โหลดติงที่มีความแปรปรวนสูงสุด  $P$  ผลลัพธ์ของโปรเจกชันของ  $X$  บนตัวแปรแฝง



รูปที่ 2.22 แผนภาพแสดงการทำงานของ PLS2 ด้วยเมตริกซ์  $X$  และ  $Y$  ใน 3 มิติ  $t$  และ  $u$  เป็นตัวแปรเชิงเส้นที่มีค่าความแปรปรวนร่วมสูงสุดของค่าสกออร์  $p$  และ  $q$  เป็นโหลดติงเวกเตอร์ [5]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.23 แสดงเมตริกซ์ใน PLS

## 2.11 การพิสูจน์ความถูกต้อง

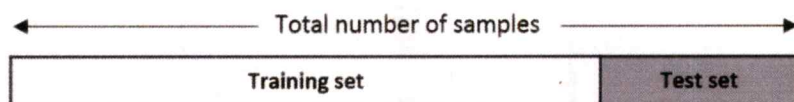
การพิสูจน์ความถูกต้องสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ การพิสูจน์ความถูกต้องภายใน (internal validation) หรือการพิสูจน์ความถูกต้องไขว้ (cross validation) และการพิสูจน์ความถูกต้องภายนอก (external validation)

### 2.11.1 การตรวจสอบภายนอก

การตรวจสอบภายนอก แบ่งออกเป็น 2 วิธี ดังนี้

ก. การตรวจสอบแบบใช้ชุดประเมินเดี่ยว (single evaluation set) หรือ (Handout validation) เป็นวิธีการที่ง่ายและเร็วที่สุด โดยแบ่งตัวอย่างออกเป็น 2 กลุ่ม กลุ่มเรียนรู้ (training set) และกลุ่มที่ใช้ในการตรวจสอบ (Test set) โดยปกติกลุ่มเรียนรู้จะมีจำนวน 50 ถึง 90 % ของตัวอย่างทั้งหมด การจัดกลุ่มประเมินอาจทำได้โดยการสุ่ม จัดกลุ่มด้วยวิธีใดก็ได้ที่มีลักษณะหรือรูปแบบเดียวกัน หรือวิธีการออกแบบรูปแบบเดียวกัน (way of a uniform design) เช่น อัลกอริธึมของเคนนาร์ดและสโตน (Kennard and Stone, 1969) และอัลกอริธึมดูเพล็กซ์ (duplex algorithm) (Snee, 1977) อย่างไรก็ตามการแบ่งกลุ่มทั้งสองนั้นต้องมีการกระจายอย่างสม่ำเสมอและเป็นตัวแทนของกลุ่มตัวอย่างทั้งหมด วิธีนี้เหมาะสมกับกรณีที่มีข้อมูลจำนวนมาก อย่างไรก็ตามวิธีนี้ความคลาดเคลื่อนอาจเกิดขึ้นจากการจัดกลุ่มที่มีการเลือกข้อมูลที่ไม่ครอบคลุมทุกกรณีของข้อมูลทั้งหมด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



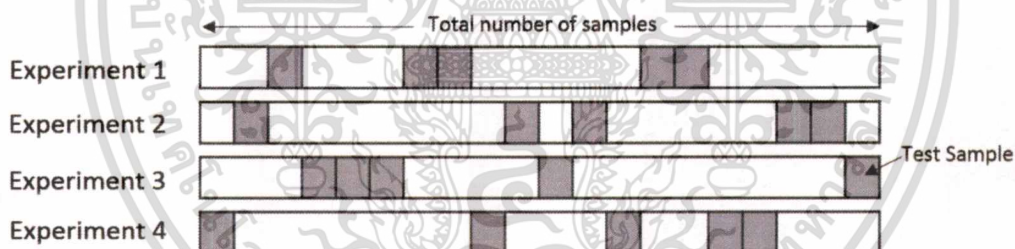
รูปที่ 2.24 การพิสูจน์ความถูกต้องแบบ Hand-out

ข. การตรวจสอบแบบการประเมินซ้ำ (repeated evaluation set) หรือเรียกอีกอย่างว่า การตรวจสอบแบบมอนติคาร์โล (Monte Carlo validation) เป็นการคำนวณด้วยหลายสมการ (ประมาณ 10,000-100,000) การประเมินแต่ละครั้งจะสร้างชุดประเมินที่ต่างกันหนึ่งชุด โดยไม่มีการกำหนดจำนวนตัวอย่างที่แน่นอนหรือด้วยวิธีการสุ่มตัวอย่างนั่นเอง ข้อเสียของการตรวจสอบด้วยวิธีนี้ก็คือใช้เวลาในการคำนวณมาก

### 2.11.2 การตรวจสอบแบบไขว้

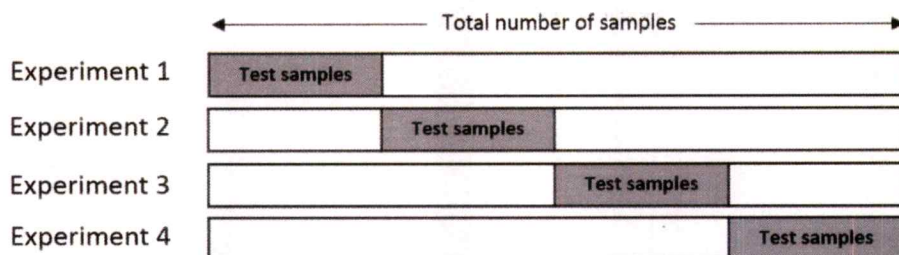
การตรวจสอบแบบไขว้ มี 2 รูปแบบ ดังนี้

ก. การพิสูจน์ความถูกต้องไขว้แบบสุ่ม (Random Subsampling Cross Validation) เป็นการสุ่มตัวอย่างทดสอบ (test sample) โดยใช้จำนวนตัวอย่างครั้งละเท่าๆ กัน และสุ่มโดยไม่ใช้ตัวอย่างซ้ำ ดังรูป 2.24 ตัวอย่างที่เหลือในแต่ละครั้งเป็นข้อมูลตัวอย่างที่ใช้ในการสอน (training data) โดยนำมาสร้างสมการการทำนายและหาค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ย



รูปที่ 2.25 การพิสูจน์ความถูกต้องไขว้แบบสุ่ม

ข. การพิสูจน์ความถูกต้องแบบ K-fold (K-fold cross validation) เป็นการพิสูจน์ความถูกต้องแบบนี้คล้ายกับแบบสุ่มข้อมูล Random resampling แต่จะแบ่งตัวอย่างออกเป็น k กลุ่ม กลุ่มละเท่าๆ กัน ดังรูป 2.25 แล้วหยิบตัวอย่างกลุ่มแรกออกไป จากนั้นนำตัวอย่างที่เหลือไปสร้างสมการและหาค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยน้อยที่สุด วิธีนี้เหมาะกับกรณีที่มีจำนวนข้อมูลน้อย



รูปที่ 2.26 การพิสูจน์ความถูกต้องแบบ K-fold

ค. การพิสูจน์ความถูกต้องไขว้แบบ Leave-One-Out (Leave-One-Out Cross Validation; LOOCA) การพิสูจน์ความถูกต้องไขว้แบบหยิบออกทีละหนึ่ง เป็นการนำตัวอย่างออกทีละ 1 ตัวอย่างจาก  $N$  ตัวอย่าง และนำตัวอย่างที่เหลือ ( $N-1$ ) ไปสร้างโมเดลหรือสมการเพื่อทดสอบ จากนั้นนำตัวอย่างที่นำออกไป ไปทดสอบกับสมการที่สร้างขึ้น ทำจนครบทุกตัวอย่าง ดังรูป 2.26 แล้วเลือกสมการที่ความคลาดเคลื่อนสะสมเฉลี่ยน้อยที่สุด ( $RMSECV$ )



รูปที่ 2.27 การพิสูจน์ความถูกต้องไขว้แบบ Leave-One-Out

สรุปขั้นตอนการทำการตรวจสอบแบบไขว้

1. นำข้อมูลของตัวอย่างที่เลือกไว้ (test samples) ออกจากชุดสอบเทียบ
2. สร้างแบบจำลอง (สมการ) ด้วยข้อมูลที่เหลืออยู่
3. นำตัวอย่างที่ดึงออกไปมาวิเคราะห์ด้วยแบบจำลองที่สร้างขึ้น และคำนวณค่าความคลาดเคลื่อนสำหรับตัวอย่างนั้นๆ ด้วยสมการ  $Y_{measured,1} - Y_{predicted,1}$
4. นำตัวอย่างที่ดึงออกไปกลับเข้าสู่ชุดทดสอบและเลือกตัวอย่างถัดไปออกจากกลุ่ม แล้วทำซ้ำขั้นตอนที่ 2 และ 3 จนครบทุกตัวอย่าง
5. คำนวณหาค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ย (Mean error of prediction,  $RMSECV$ ) จากสมการ

$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M (Y_{meas,i} - Y_{pred,i})^2} = \sqrt{\frac{1}{M} \cdot PRESS} \quad \dots 2.53$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.12 ทบทวนวรรณกรรม

แนวคิดอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสนี้ เริ่มต้นจากงานวิจัยของโตโกและทีมวิจัย [6] โดยได้ทำการพัฒนาเซ็นเซอร์ที่เลียนแบบโครงสร้างของเซลล์รับรส (taste cell) ที่มีโครงสร้างของไขมันเป็นส่วนประกอบหลัก เซ็นเซอร์ที่พัฒนาขึ้นจึงประกอบด้วยโพลีเมอร์และไขมันชนิดต่างๆ ที่มีความเฉพาะเจาะจงในการวัดสารซึ่งให้รสชาติที่มีความเฉพาะแตกต่างกัน โดยอาศัยการทดสอบกับสารที่ให้รสชาติพื้นฐาน 5 ชนิด คือ กรดไฮโดรคลอริก (เปรี้ยว) โซเดียมคลอไรด์ (เค็ม) ควินิน (ขม) ซูโครส (หวาน) และโมโนโซเดียม กลูตาเมต (อูมามิ) สารหนึ่งชนิดจะให้ศักย์ไฟฟ้ากับเซ็นเซอร์แต่ละชนิดแตกต่างกัน ซึ่งเรียกว่า รูปแบบของสาร รูปแบบของสารตัวอย่างที่วัดและบันทึกจะถูกนำไปวิเคราะห์รสชาติโดยอาศัยการวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก (principal component analysis) จากผลการทดลองบ่งชี้ว่าอุปกรณ์นี้สามารถจำแนกชนิดและรสชาติของตัวอย่างได้ เรียกอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์นี้ว่า อุปกรณ์วัดรสชาติ (Taste sensor)

ปัจจุบันคำว่า อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส ไม่ได้ใช้เรียกจำเพาะอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์รสชาติอาหารเท่านั้น แต่ยังหมายถึงอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์เพื่อจำแนกชนิดและความเข้มข้นของสารตัวอย่างต่างๆ ที่มีลักษณะเป็นของเหลวด้วย และด้วยแนวคิดที่โดดเด่นรวมถึงการประยุกต์ใช้งานที่มีความหลากหลายและกว้างขวางทำให้อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสเกิดการพัฒนาย่างต่อเนื่อง ไม่ว่าจะเป็นเทคนิคที่ใช้ในการตรวจวัดโพเทนซิโอเมตรี [8, 9] โวลแทมเมตรี [10-12] อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี [13] การวัดค่าความนำไฟฟ้า การวัดทางแสง [14] หรือการใช้หลายเทคนิครวมกันหรือที่เรียกว่า ไฮบริดจ์ [15, 16] การพัฒนาเซ็นเซอร์ [17, 18] หรือการลดจำนวนเซ็นเซอร์ให้เหมาะสมกับการตรวจวัด [19] รวมไปถึงการนำอุปกรณ์เลียนแบบสัมผัสรับรสไปประยุกต์ใช้ในหลายด้าน เช่น การวัดรสชาติความหวาน [20] ความขม [21] ของยาหรือการนำไปพัฒนาสุตรยา [20-22] การตรวจวัดทางเคมีคลินิก [23-24] การตรวจวัดเพื่อวิเคราะห์ปริมาณสารเคมีที่เป็นอันตรายในแหล่งน้ำต่างๆ [25-27] หรือน้ำเสียที่อยู่ในภาคการเกษตร [28-30] เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ การหาจุดจำเริญไอการเจริญเติบโตของพืช [31] การนำไปใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตอาหารและเครื่องดื่ม เพื่อหาอายุของอาหาร สิ่งเจือปน และแหล่งที่มาของวัตถุดิบในการผลิต รวมไปถึงการตรวจจับวัตถุระเบิด [32] ดังนั้นใน เทคนิคทางสถิติที่ใช้ในการประมวลผล [33] เครื่องมือวิเคราะห์สำเร็จรูปที่สามารถวัดและประมวลผลได้อย่างรวดเร็ว

อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสมีการใช้เทคนิคการวิเคราะห์หลายวิธี เทคนิคโพเทนซิโอเมตรีซึ่งเป็นเทคนิคที่นิยมใช้มากที่สุดและมีการนำไปประยุกต์ใช้อย่างมากมายและมีการพัฒนาเป็นเครื่องทางการค้า เช่น เครื่องทดสอบรสชาติ (Taste Sensing System) ของบริษัท Intelligent Sensor Technology, Inc. ประเทศญี่ปุ่นและอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส (ASTREE Electronic Tongue) ของบริษัท Alpha MOS ประเทศฝรั่งเศส เป็นต้น ซึ่งปัจจุบันบริษัททั้งสองมี

การพัฒนาทางด้านเซนเซอร์ให้มีความสามารถในการตรวจวัดความแตกต่างของรสชาติได้มากขึ้น แต่ก็ทำให้ต้องใช้จำนวนเซนเซอร์มากขึ้น

อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่ใช้เทคนิคโวลแทมเมตรีได้รับการยอมรับและมีงานวิจัยตีพิมพ์มากเป็นอันดับสอง โดยมีการนำไปใช้ประโยชน์ในหลายด้าน เช่น การหาปริมาณโพลีฟีนอลที่อยู่ในน้ำมันมะกอก [30] การเจือปนของน้ำมันมะกอกที่ไม่สกัดแบบปกติ [31] การหาอายุของน้ำมันพลาสเจอไรซ์ [32] การเฝ้าระวังการสุกขององุ่น [33] การจำแนกน้ำผึ้งที่มาจากเกสรดอกไม้พันธุ์เดียว [34] การรับรองไวน์ [35] การหาปริมาณแอมโมเนียมและฟอสเฟตในน้ำเสีย [27] การตรวจวัดคุณภาพน้ำในโรงงานบำบัดน้ำเสีย [28] อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสด้วยเทคนิคนี้มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องในห้องปฏิบัติการ เนื่องจากใช้จำนวนเซนเซอร์น้อยกว่าและสามารถปรับเปลี่ยนรูปสัญญาณไฟฟ้าในการกระตุ้นเพื่อให้ได้ข้อมูลที่หลากหลายกว่าและมีจำนวนข้อมูลที่นำมาประมวลผลมากกว่า รวมทั้งสามารถสร้างเครื่องมือที่มีขนาดเล็กกว่าและประหยัดกว่าได้

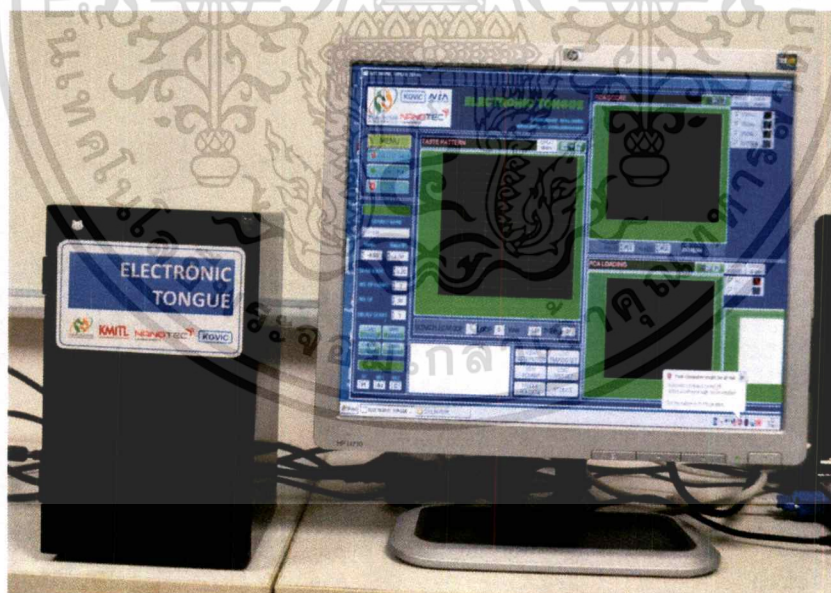
อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่ใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีเป็นเทคนิคในการวิเคราะห์เป็นเทคนิคใหม่ที่มีการนำมาใช้ แต่ยังเป็นเทคนิคที่ไม่ได้รับความนิยมมากนัก เนื่องจากการสร้างเครื่องมือที่ยากขึ้น หรือเป็นส่วนที่ต้องเสียค่าใช้จ่ายสำหรับอุปกรณ์เสริมที่มีราคาแพงมากขึ้น รวมถึงการนำข้อมูลจากกว่ามาใช้มีความยุ่งยากมากขึ้น แต่ให้ผลการวิเคราะห์ที่ไม่โดดเด่นมากนักเมื่อเทียบกับเทคนิคทั้งสองที่กล่าวมาแล้ว รวมทั้งสารละลายที่สามารถตรวจวัดได้ก็มีข้อจำกัดในเรื่องของค่าความนำไฟฟ้าที่ต้องมีค่าใกล้เคียงกัน แต่ก็มีงานวิจัยตีพิมพ์ออกมาหลายงานวิจัย เช่น การจำแนกแหล่งที่มาของน้ำผึ้งว่ามาจากพืชชนิดใด [35] หรือมาจากภูมิประเทศแบบใด [36] ชนิดดอกไม้หรือพืชที่ผึ้งนำมาผลิตเป็นน้ำผึ้ง

## บทที่ 3

### อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส

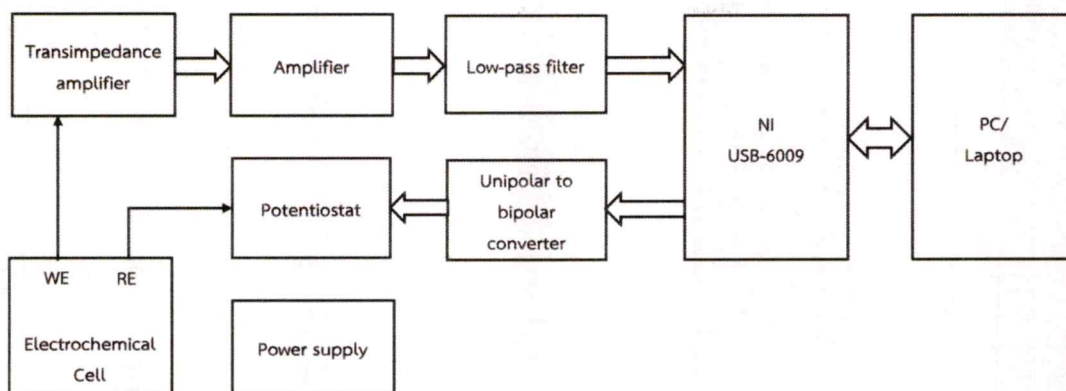
#### 3.1 การพัฒนาอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส

อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสต้นแบบเครื่องนี้ถูกออกแบบเพื่อใช้ในการวัดและวิเคราะห์สารละลายหรือตัวอย่างที่เป็นของเหลวแบบรวดเร็วด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยการตรวจวัดไอออนชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในสารละลายด้วยขั้วเคมีไฟฟ้าทำงานสองขั้วและขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเสมือนแพลทินัม ซึ่งมีความคงทน สะดวกในการดูแลรักษาและเหมาะกับการใช้กับสารละลายทั่วไปหรือสารละลายที่มีลักษณะพิเศษ เช่น ตัวอย่างอาหารไทยที่มีความมันและมีไอออนประกอบอยู่หลากหลายชนิด สำหรับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่พัฒนาขึ้นนี้ประกอบด้วย 3 ส่วนหลัก คือ ชุดเซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้า วงจรอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส และโปรแกรมควบคุมการวัดและประมวลผล ภาพของระบบอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่สร้างขึ้น แสดงดังรูปที่ 3.1 โดยแต่ละส่วนของระบบอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสจะทำงานร่วมกันและมีการเชื่อมโยงสัญญาณและการส่งผ่านข้อมูล ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.1 ภาพแสดงระบบของอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่สร้างขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



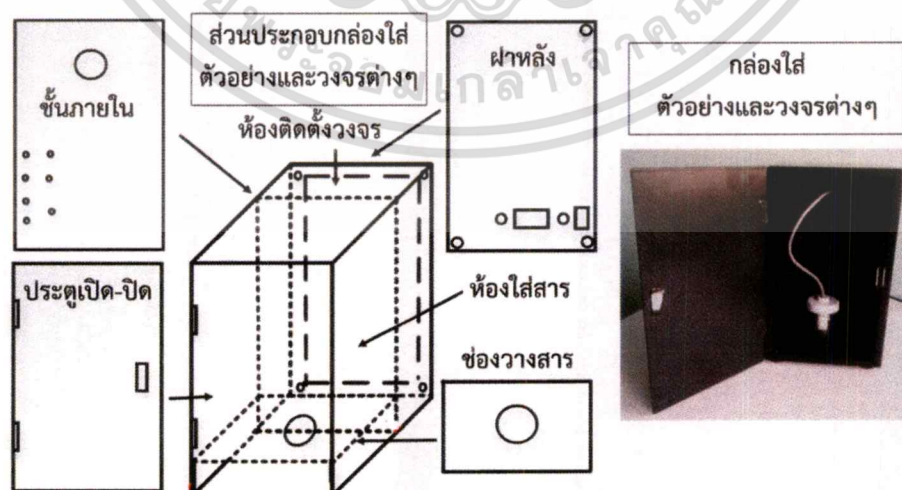
รูปที่ 3.2 แผนภาพแสดงการเชื่อมโยงส่วนประกอบต่างๆ ของอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส

### 3.2 ชุดเซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้าสำหรับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส

ชุดเซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้าสำหรับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่สร้างขึ้นประกอบด้วยชุดเซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้าและกล่องสำหรับใส่สารตัวอย่างเพื่อทำการวัด โดยมีรายละเอียดต่างๆ ดังนี้

#### 3.2.1 กล่องสำหรับใส่สารตัวอย่างเพื่อทำการวัด

กล่องสำหรับใส่สารตัวอย่างเพื่อทำการวัดทำจากโลหะเพื่อทำหน้าที่เป็นกล่องฟาราเดย์ (Faraday cage) ในการป้องกันสัญญาณรบกวนจากสนามไฟฟ้าและคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจากภายนอก และเพื่อแยกส่วนของสารละลายที่เป็นของเหลวกับวงจรไฟฟ้าและวงจรถออิเล็กทรอนิกส์ภายในกล่องจึงแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกเป็นห้องใส่ตัวอย่าง มีฝาเปิด-ปิดด้านหน้าเพื่อความสะดวกในการนำตัวอย่างเข้า-ออก สะดวกต่อการทำความสะอาดเซ็นเซอร์และเปลี่ยนชุดเซ็นเซอร์ ส่วนที่สองเป็นห้องติดตั้งวงจรต่างๆ อยู่ด้านหลังเป็นส่วนที่บรรจุวงจรไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ และมีสวิตช์เปิด-ปิดอยู่ด้านหลัง ดังรูปที่ 3.3

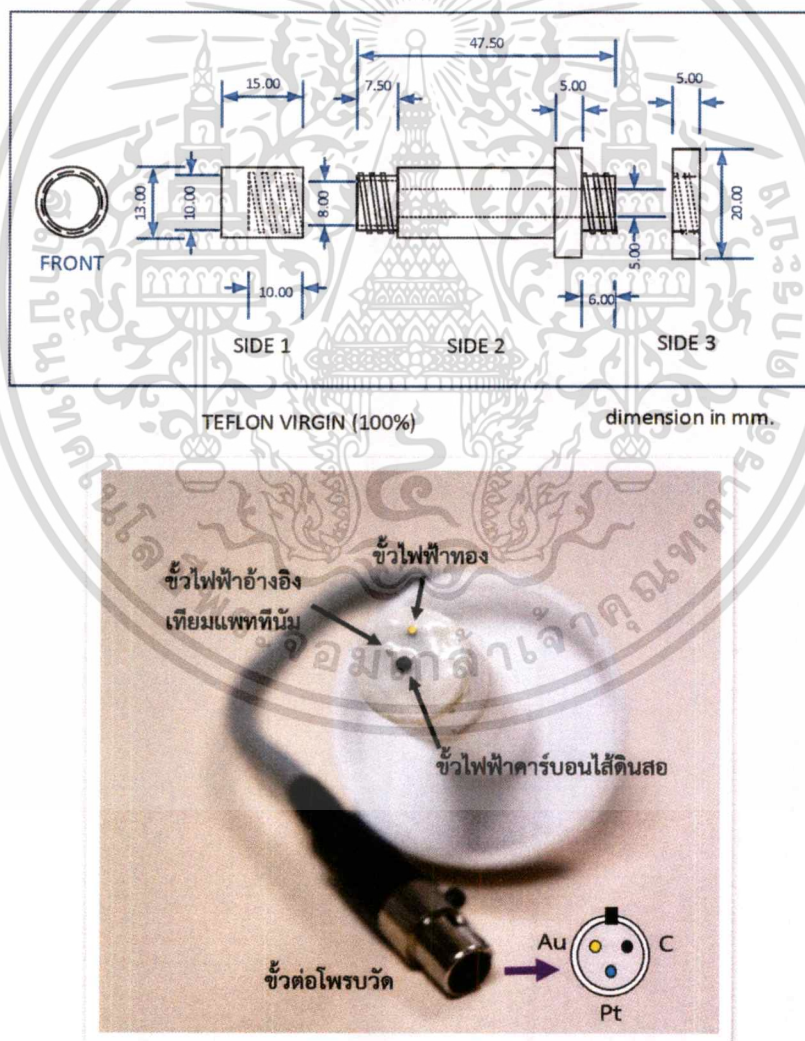


รูปที่ 3.3 ภาพกล่องใส่สารตัวอย่างและวงจรต่างๆ ของอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.2 ชุดเซนเซอร์เคมีไฟฟ้า

ชุดเซนเซอร์เคมีไฟฟ้าหรือโพรบวัด (รูปที่ 3.4) ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าใช้งาน 2 ชนิด คือ ขั้วทอง (Au) และขั้วคาร์บอน (C) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียมแพลทินัม (Pt quasi-reference electrode) ฝังติดอยู่ที่ปลายด้านหนึ่งของแท่งเทฟลอนทรงกระบอก เส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร ยาว 50 มิลลิเมตร ขั้วทองทำจากลวดทองเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตร ความยาวประมาณ 10 มิลลิเมตร ความบริสุทธิ์ 99.99% ขั้วคาร์บอน (C) ทำจากแท่งกราไฟท์เสริมแรงด้วยคาร์บอน STAEDTLER Mar ระดับความแข็ง 4H ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร ความยาวประมาณ 10 มิลลิเมตร ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียมแพลทินัมทำจากลวดแพลทินัมเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.45 มิลลิเมตร ความยาวประมาณ 10 มิลลิเมตร ความบริสุทธิ์ 99.99% ขั้วไฟฟ้าทั้งสามขั้วเชื่อมต่อกับสายไฟนำสัญญาณด้วยขั้วต่อโพรบวัด (connector)



รูปที่ 3.4 โพรบวัดสำหรับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3 วงจรโพเทนซีโอสเตทของอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส

โพเทนซีโอสเตทเป็นวงจรขยายสัญญาณที่ใช้ควบคุมความต่างศักย์ค่าหนึ่งระหว่างขั้วไฟฟ้าสองขั้ว คือขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเพื่อให้มีค่าคงที่ หลักการนี้มีการนำไปประยุกต์ใช้ในการวัดแบบต่างๆ สำหรับโพเทนซีโอสเตทที่พัฒนาขึ้นนี้ (รูปที่ 3.5) ประกอบด้วยวงจรต่างๆ ดังนี้

#### 3.3.1 วงจรแปลงกระแสเป็นแรงดัน

วงจรแปลงกระแสเป็นแรงดัน (I-to-V converter หรือ transimpedance amplifier) เป็นวงจรที่รับกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นบริเวณผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งานจากปฏิกิริยารีดอกซ์แล้วแปลงเป็นแรงดันไฟฟ้า โดยใช้โอปแอมป์เบอร์ LMP7721 ที่มีค่าอิมพีแดนซ์สูง สัญญาณรบกวนต่ำ (low noise) กินกระแสต่ำ

#### 3.3.2 วงจรขยายสัญญาณส่วนหลัง

วงจรขยายสัญญาณส่วนหลัง (post-amplifier) เป็นวงจรขยายสัญญาณแรงดันจากวงจรแปลงกระแสเป็นแรงดัน เนื่องจากวงจรแปลงกระแสเป็นแรงดันให้สัญญาณเอาต์พุตที่  $\pm 2.5V$  ขณะที่อินพุตของตัวแปลงสัญญาณอนาล็อกเป็นดิจิทัลสามารถรับแรงดันได้  $\pm 10$  โวลต์ ดังนั้นวงจรขยายสัญญาณส่วนหลังนี้จะทำหน้าที่ขยายสัญญาณให้มีค่าสูงขึ้น 4 เท่า เพื่อให้ครอบคลุมช่วงอินพุตของตัวแปลงสัญญาณ สำหรับตัวขยายสัญญาณแรงดันในที่นี้ใช้โอปแอมป์เบอร์ OPA211 ของบริษัท Texas Instruments

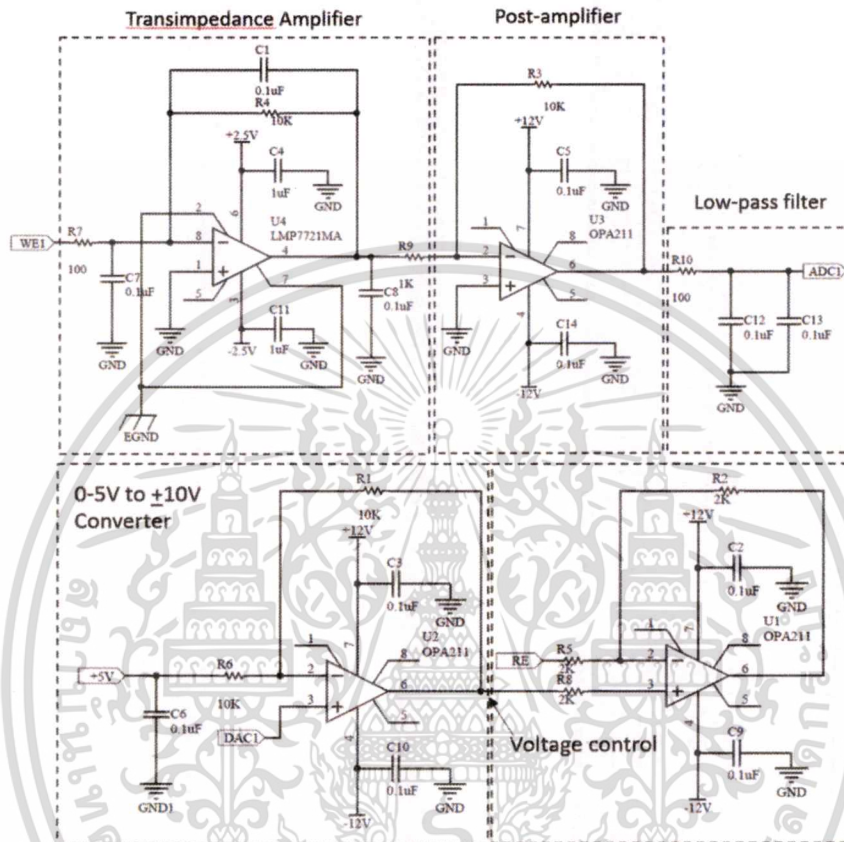
#### 3.3.3 วงจรแปลงแรงดันจาก 0-5 โวลต์เป็น $\pm 10$ โวลต์

วงจรแปลงแรงดันจาก 0-5 โวลต์เป็น  $\pm 10$  โวลต์ ทำหน้าที่แปลงสัญญาณแรงดันแบบยูนิโพลาร์ (unipolar) จาก 0 ถึง 5 โวลต์ เป็นแรงดันแบบไบโพลาร์ (bipolar)  $\pm 10$  โวลต์ เพื่อใช้ในการควบคุมศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟ้าใช้งานที่สามารถใช้งานได้กว้างขึ้น การใช้วงจรแปลงแรงดันลักษณะนี้มีข้อดี ทำให้เขียนโปรแกรมควบคุมแรงดันและรูปสัญญาณ (waveform) ได้ง่าย แต่ข้อเสียประการหนึ่งคือความละเอียด (resolution) ของแรงดันจะเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า ดังนั้นความละเอียดของแรงดันที่ได้จากตัวแปลงสัญญาณดิจิทัลเป็นแรงดันขนาด 12 บิตที่แรงดันปกติ 0-5 โวลต์ซึ่งเท่ากับ 1.2 มิลลิโวลต์ เมื่อใช้วงจรนี้จะเพิ่มเป็น 4.8 มิลลิโวลต์ อย่างไรก็ตามการเพิ่มแรงดันระดับนี้ไม่มีผลต่อการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวัดไซคลิกโวลแทมเมตรี ปกติงานทางด้านเคมีไฟฟ้าสนใจที่จะศึกษาปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารหรือไอออนตัวใดตัวหนึ่ง ดังนั้นช่วงการใช้งานจะอยู่ในช่วง  $\pm 1$  ถึง  $\pm 1.5V$  หรืออาจจะสูงกว่านี้ในงานเฉพาะ แต่สำหรับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่เป็นการวิเคราะห์สารที่มีไอออนหลายชนิดผสมกันอยู่ บางครั้งอาจจำเป็นต้องใช้ศักย์สูงเนื่องจากไอออนบางชนิดมีชนิดมีศักย์รีดักชันสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3.4 วงจรควบคุมความต่างศักย์ไฟฟ้า

วงจรควบคุมความต่างศักย์ไฟฟ้า เป็นวงจรควบคุมความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าสองขั้วโดยการควบคุมแรงดันที่ขา 3 ของ OP-Amp (U1) ดังรูป 3.5



รูปที่ 3.5 โฟเทนซิโอสเตทสำหรับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสสรีรศาสตร์

### 3.3.5 วงจรกรองความถี่ต่ำ

วงจรกรองความถี่ต่ำ (low-pass filter) ทำหน้าที่กรองสัญญาณรบกวนต่างๆ ที่มีความถี่สูงออกไป

### 3.3.6 ภาควัดจ่ายไฟฟ้า

ภาควัดจ่ายไฟฟ้า ประกอบด้วยวงจรกรองความถี่ต่ำจากไฟฟ้ากระแสสลับ (line filter) โมดูลแหล่งจ่ายไฟฟ้าแบบสวิทชิง 12V วงจรกรองความถี่พาย (Pi filter) โมดูลตัวกลับสัญญาณไฟฟ้า (PT78NR112) จาก +12 เป็น -12V วงจรรักษาระดับแรงดัน +2.5 V และวงจรปรับแรงดันเป็น -2.5V

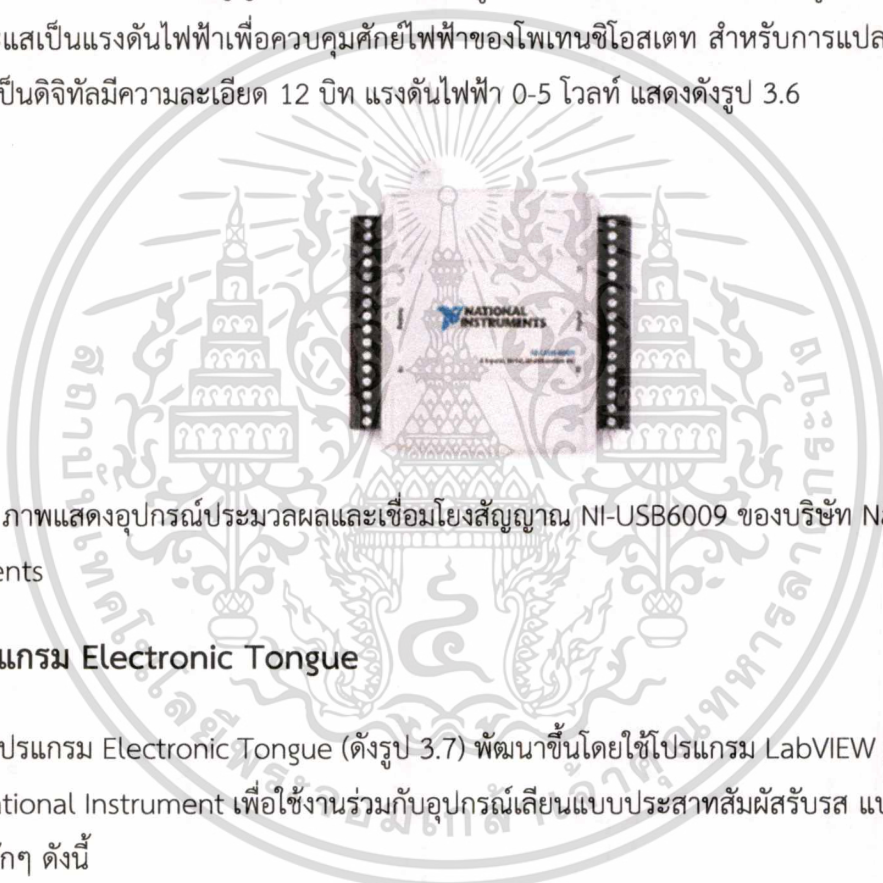
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3.7 ส่วนประมวลผลและเชื่อมโยงสัญญาณ

ส่วนประมวลผลและเชื่อมโยงสัญญาณ สำหรับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสนี้เลือกใช้ NI-USB6009 ของบริษัท National Instrument (ดังรูป 3.6) เพื่อทำหน้าที่ต่างๆ ดังนี้

3.3.7.1 แปลงสัญญาณอนาลอกจากวงจรแปลงกระแสเป็นแรงดันให้เป็นสัญญาณดิจิทัลและส่งข้อมูลไปยังคอมพิวเตอร์ผ่านพอร์ทยูเอสบีเพื่อใช้ในการคำนวณต่อไป สำหรับการแปลงสัญญาณอนาลอกเป็นดิจิทัลมีความละเอียด 13 บิตในโหมด single end และ 14 บิตในโหมด differential อัตราการแปลงสัญญาณ 48000 ตัวอย่างต่อวินาที (48 kS/s) แรงดันไฟฟ้าขาเข้า +/-10 โวลต์

3.3.7.2 แปลงสัญญาณดิจิทัลที่ได้รับข้อมูลจากคอมพิวเตอร์ผ่านพอร์ทยูเอสบีไปยังวงจรแปลงกระแสเป็นแรงดันไฟฟ้าเพื่อควบคุมศักย์ไฟฟ้าของโพเทนชิโอสเตท สำหรับการแปลงสัญญาณอนาลอกเป็นดิจิทัลมีความละเอียด 12 บิต แรงดันไฟฟ้า 0-5 โวลต์ แสดงดังรูป 3.6



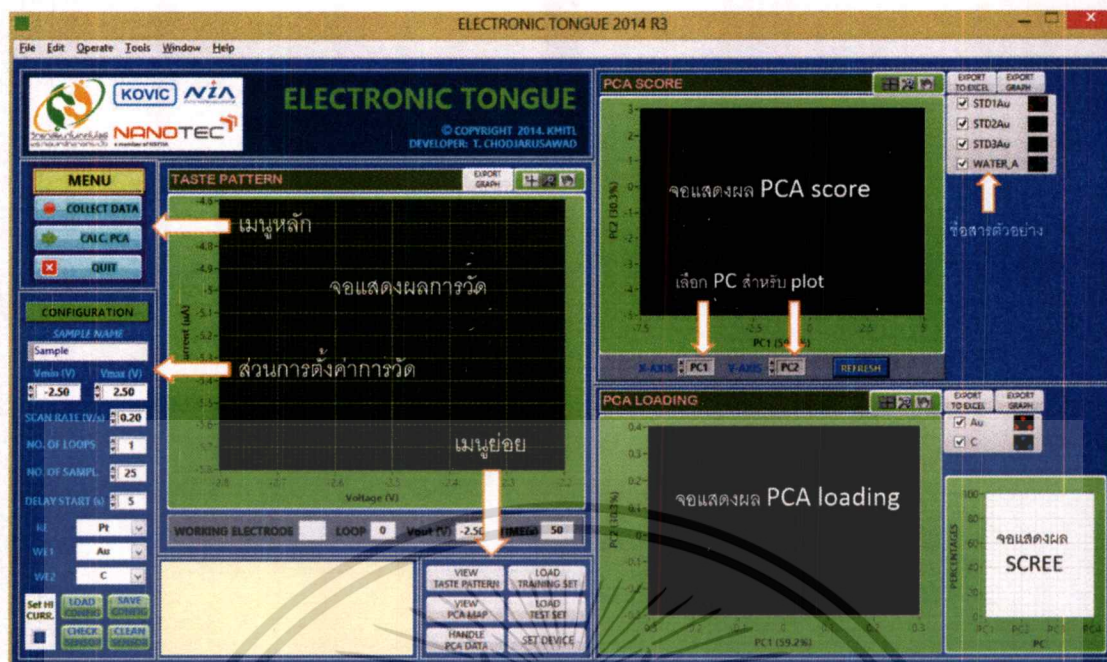
รูปที่ 3.6 ภาพแสดงอุปกรณ์ประมวลผลและเชื่อมโยงสัญญาณ NI-USB6009 ของบริษัท National Instruments

### 3.4 โปรแกรม Electronic Tongue

โปรแกรม Electronic Tongue (ดังรูป 3.7) พัฒนาขึ้นโดยใช้โปรแกรม LabVIEW 2011 ของบริษัท National Instrument เพื่อใช้งานร่วมกับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส แบ่งออกเป็น 2 ส่วนหลักๆ ดังนี้

1. ส่วนที่ใช้ในการตั้งค่าพารามิเตอร์การวัด เมนูหลัก เมนูย่อย จอแสดงผลการวัดและปุ่มฟังก์ชันต่างๆ เพื่อควบคุมการวัด บันทึกและสุ่มข้อมูลการวัด
2. ส่วนที่ใช้ในการคำนวณและแสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก ซึ่งประกอบด้วยจอแสดงผล PCA score plot, จอแสดงผล PCA loading plot และจอแสดงผล Scree plot

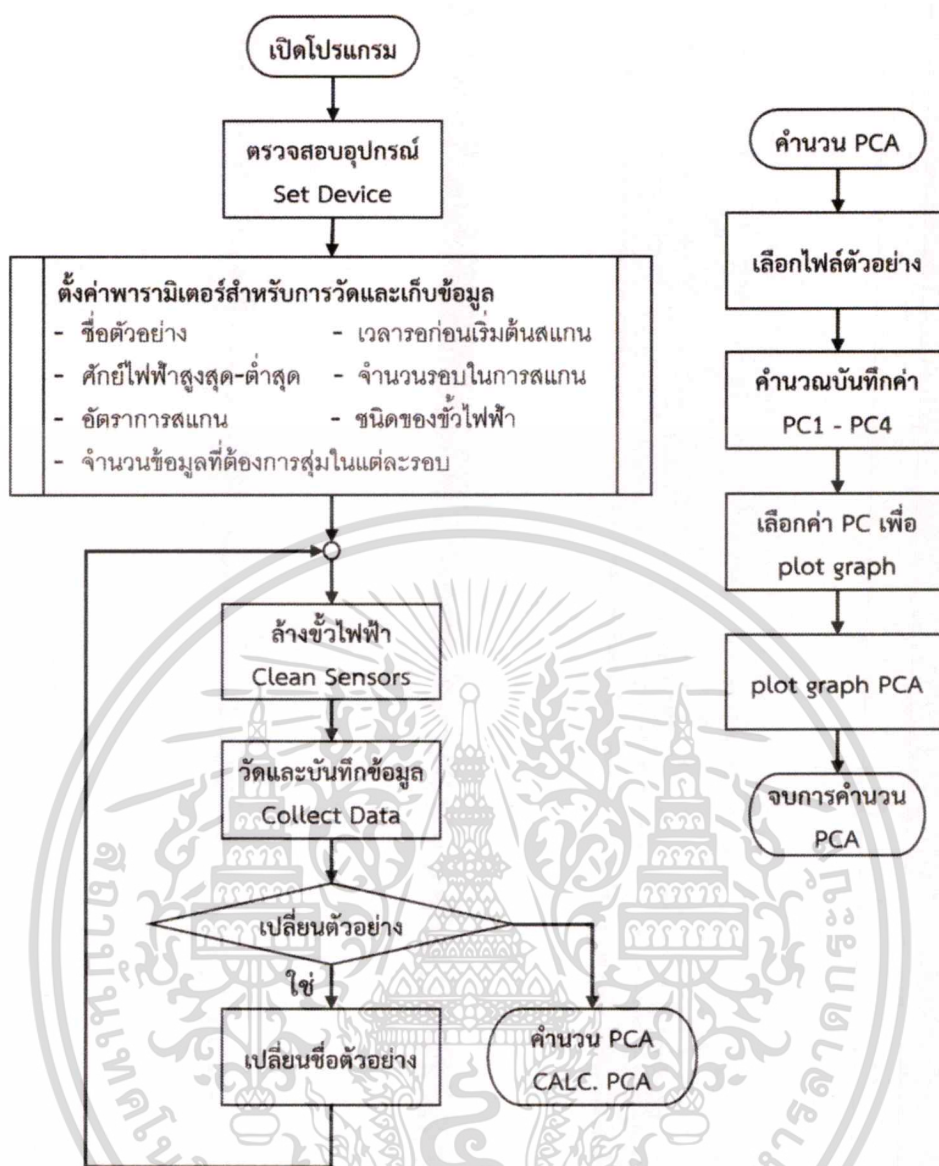
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.7 หน้าจอหลักของโปรแกรม Electronic Tongue

ผังงานรวมและขั้นตอนการใช้งานของโปรแกรม Electronic Tongue สรุปได้ดังรูปที่ 3.8 โดยการทำการวัดค่าสารละลาย โปรแกรมจะต้องถูกตรวจสอบการเชื่อมต่ออุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสก่อนเริ่มทำการวัดทุกครั้ง จากนั้นกำหนดค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของการวัด การสุ่มข้อมูลต่างๆ แล้วจึงทำความสะอาดขั้วไฟฟ้า วัดและบันทึกข้อมูลตัวอย่างนั้น หากต้องการเปลี่ยนตัวอย่างต่อไป สามารถทำได้โดยการเปลี่ยนชื่อตัวอย่าง ล้างขั้วไฟฟ้า แล้วจึงวัดและบันทึกข้อมูลตัวอย่างต่อไป ในส่วนของการคำนวณองค์ประกอบหลักทำได้โดยเลือกไฟล์ของตัวอย่างที่ต้องการทำการวิเคราะห์จากนั้นโปรแกรมจะทำการคำนวณค่าองค์ประกอบหลักที่ 1-4 (PC1-PC4) แล้วแสดงแผนที่พีซีเอครั้งละ 2 องค์ประกอบ โดยสามารถเลือกแสดงผลได้อย่างอิสระทั้ง 4 องค์ประกอบหลัก แต่โปรแกรมจะเลือกแสดงผล PC1 และ PC2 ก่อน

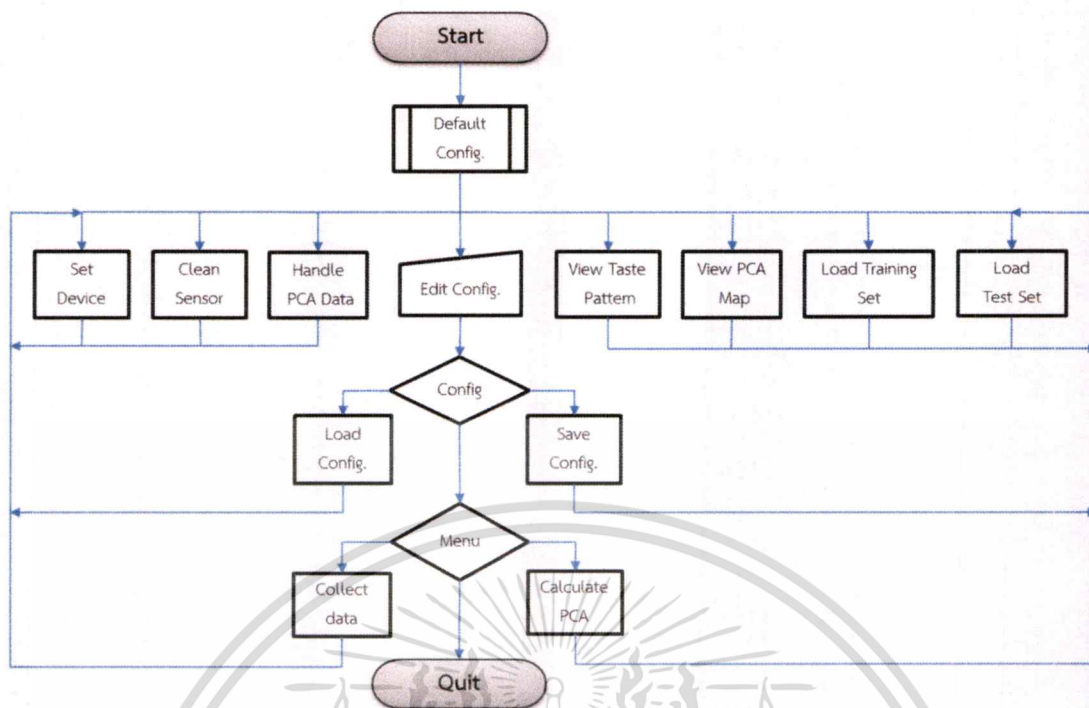
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.8 ผังงานรวมและขั้นตอนของการใช้โปรแกรม Electronic Tongue

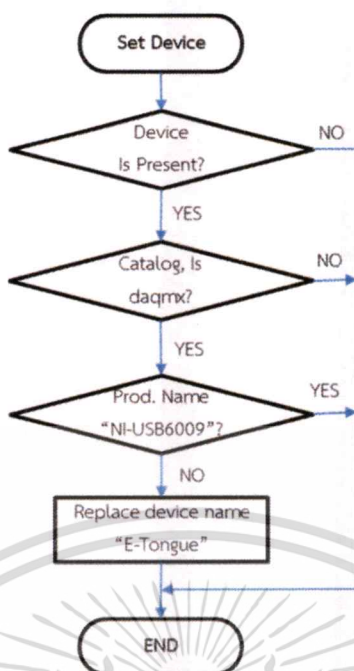
### 3.4.1 การออกแบบโปรแกรมส่วนต่างๆ

การออกแบบโปรแกรม Electronic Tongue เพื่อใช้ในการเชื่อมต่อและควบคุมส่วนเป็นอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรส แสดงโดยแผนผังการทำงานหลักของโปรแกรม ดังรูปที่ 3.8 โดยรายละเอียดส่วนต่างๆ ของโปรแกรมนี้นี้



รูปที่ 3.9 แผนผังการทำงานหลักของโปรแกรม Electronic Tongue

3.4.1.1 ฟังก์ชันการเชื่อมต่อกับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส (Set Device) ฟังก์ชันนี้ออกแบบเพื่อแก้ปัญหาการเชื่อมต่อกับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่ใช้ NI-USB6009 เป็นอุปกรณ์เชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์ผ่านทางพอร์ตยูเอสบี ที่มีประสบการณ์ปัญหาการเชื่อมต่อเมื่อมีการใช้ NI-USB6009 เป็นอุปกรณ์อื่นๆ หรือใช้อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสหลายตัว เมื่อทำการเชื่อมต่อกับอุปกรณ์ต่อคอมพิวเตอร์ผ่านทางพอร์ตยูเอสบีแล้วคลิกที่ปุ่ม Set Device โปรแกรมจะทำการตรวจหาอุปกรณ์ NI-USB6009 ที่เชื่อมต่ออยู่แล้วเปลี่ยนชื่ออุปกรณ์เปลี่ยน E-Tongue โดยมีผังงานของโปรแกรม ดังรูปที่ 3.9

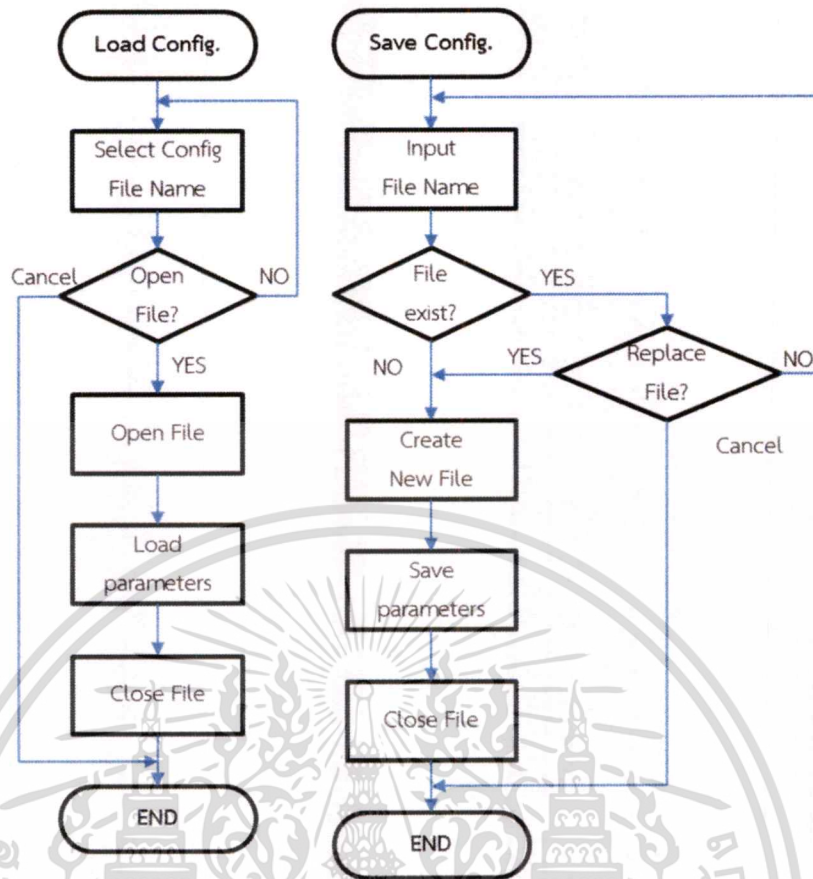


รูปที่ 3.10 ผังงานการโปรแกรมฟังก์ชัน Set Device

3.4.1.2 ส่วนการตั้งค่าการวัด เมื่อเปิดโปรแกรม ค่า default ต่างๆ จะถูกโหลด ขึ้นมาจากไฟล์ default.cfg อัตโนมัติเพื่อตั้งค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของการวัด จากแผนผังการทำงาน หลักของโปรแกรม (รูปที่ 3.8) ถ้าต้องการเปลี่ยนค่าพารามิเตอร์ใหม่สามารถทำได้โดยการแก้ค่าต่างๆ ในส่วน CONFIGURATION และสามารถตั้งค่าพารามิเตอร์ใหม่นี้เก็บเป็น default สามารถทำได้โดย กดปุ่ม save config ในชื่อ default.cfg หรือตั้งเป็นชื่ออื่นๆ เพื่อใช้ในการวัดและวิเคราะห์ของกลุ่ม ตัวอย่างที่ต้องการได้ เมื่อต้องการเรียกใช้ค่า config สามารถเรียกคืนหรือโหลดค่าโดยกดปุ่ม Load config การออกแบบโปรแกรมสำหรับการงานของฟังก์ชันทั้งสองนี้ แสดงดังรูปที่ 3.10 รายละเอียด และคำอธิบายของพารามิเตอร์ต่างๆ มีดังนี้

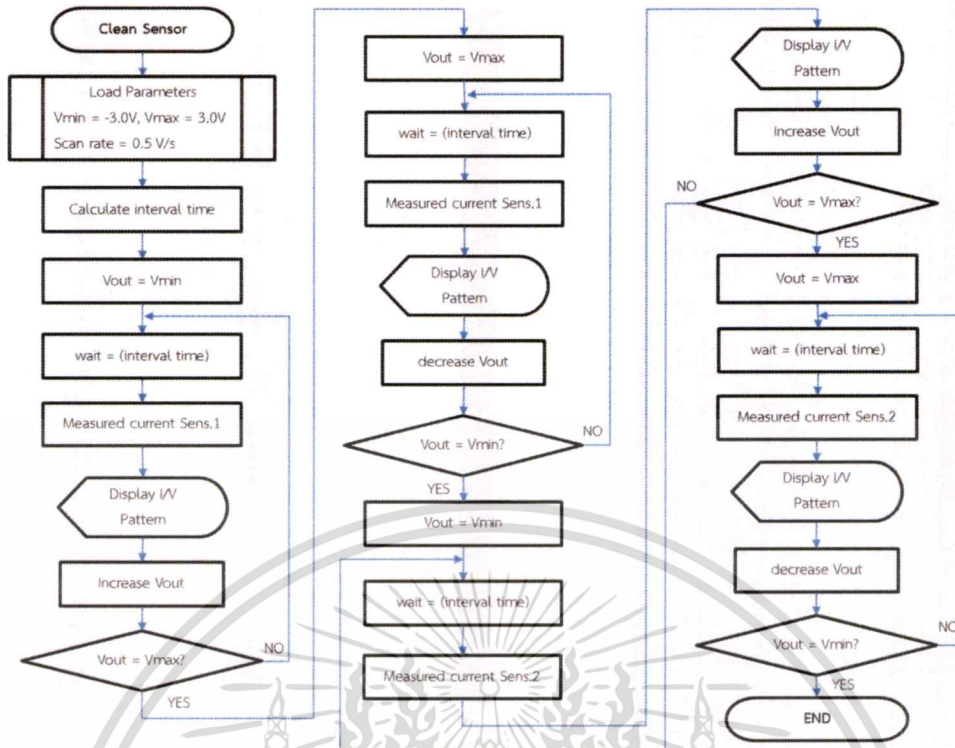
- **Sample Name:** ชื่อหรือรหัสของตัวอย่าง
- **Vmin(V):** ศักย์ไฟฟ้าต่ำสุดที่ต้องการสแกน ตั้งค่าได้ต่ำสุด -5V
- **Vmax(V):** ศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ต้องการสแกน ตั้งค่าได้สูงสุด 5V
- **Scan rate(V/s):** อัตราการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า
- **No. of Loop:** จำนวนรอบที่ต้องการสแกนหรือจำนวนการวัดตัวอย่างซ้ำ
- **Delay start(s):** เวลาหน่วงก่อนเริ่มสแกน
- **No. of Sampling:** จำนวนจุดข้อมูลของตัวอย่างแต่ละชั่วไฟฟ้าที่ต้องการนำไปคำนวณ จำนวนข้อมูลสูงสุดในแต่ละชั่วคำนวณได้จาก  $(V_{max}-V_{min})/0.01$
- **RE, WE1, WE2** เป็นการเลือกชั่วไฟฟ้าให้สอดคล้องกับชนิดของชั่วไฟฟ้าบนโพรบที่ ทำขึ้นใหม่ในอนาคต โดยการเลือกชั่วจะมีผลกับการตั้งไฟล์อัตโนมัติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.11 ผังงานการโปรแกรมฟังก์ชัน Load Config และ Save Config

- Set HI CURR. เป็นการเลือกเกณฑ์ขยายสัญญาณให้มีค่าเพิ่มขึ้น 10 เท่าของค่าเดิม ใช้กรณีที่ต้องการลดหรือเพิ่มค่ากระแสที่วัดได้
- Load Config: เรียกค่าเงื่อนไขต่างๆ ของการวัดที่เคยบันทึกไว้กลับมาใช้
- Save Config: บันทึกค่าเงื่อนไขต่างๆ ของการวัดที่ตั้งค่าไว้
- Clean Sensor: การล้างขั้วไฟฟ้า โดยการกระตุ้นขั้วไฟฟ้าด้วยการจ่ายศักย์ไฟฟ้าไปที่ขั้วไฟฟ้าอย่างรวดเร็ว 1 รอบ โดยใช้สารทำความสะอาดขั้วหรือ น้ำ โดยถูกโปรแกรมให้มีการทำงานตามผังงาน ดังรูป 3.11

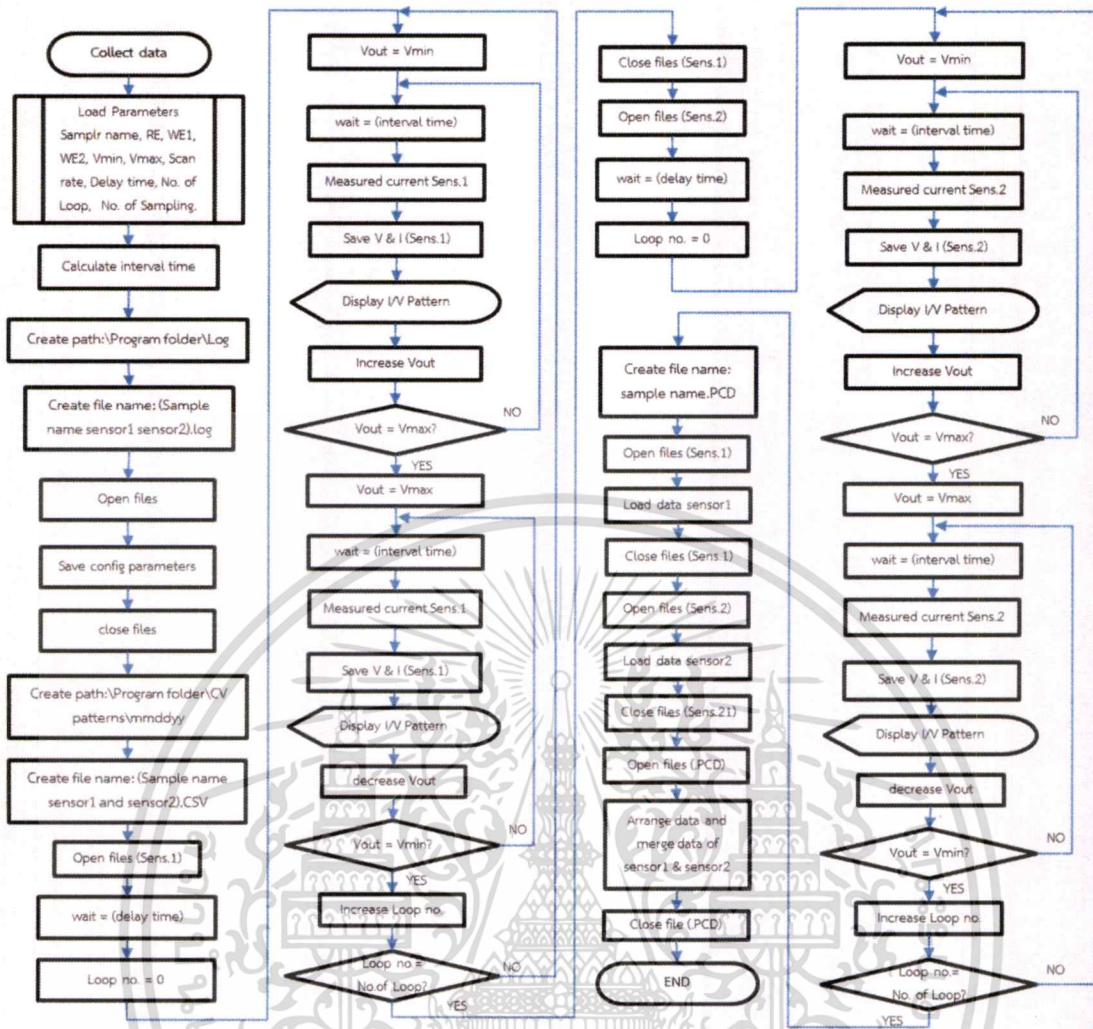


รูปที่ 3.12 ผังงานการโปรแกรมฟังก์ชัน CLEAN SENSOR

3.4.1.3 เมนูหลัก ประกอบด้วย 3 ส่วนหลักๆ คือ การวัดและบันทึกข้อมูล (COLLECT DATA) การวิเคราะห์ห้องค์ประกอบหลัก (CALC. PCA) และการปิดโปรแกรม (QUIT) โดยมีรายละเอียด ดังนี้

- COLLECT DATA** ฟังก์ชันเก็บข้อมูลรูปแบบของสารตัวอย่างตามเงื่อนไขที่กำหนดไว้ในส่วนของการตั้งค่าการวัด ได้แก่ ความต่างศักย์ต่ำสุด ( $V_{min}$ ) ความต่างศักย์สูงสุด ( $V_{max}$ ) อัตราการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า (scan rate) จำนวนรอบในการสแกน (No. of Loops) จำนวนข้อมูลที่ต้องการสุ่ม (No. of Sampling) เวลาหน่วงก่อนเริ่มสแกน (delay time) โดยโปรแกรมจะทำการป้อนแรงดันไฟฟ้าและวัดกระแสไฟฟ้าตามค่าพารามิเตอร์ที่ตั้งไว้ แต่จำนวนรอบในการสแกนจะเพิ่มขึ้นอีก 1 รอบ โดยรอบแรกจะไม่ถูกบันทึกลงในไฟล์ข้อมูลรูปแบบ เนื่องจากการป้อนศักย์ไฟฟ้าในรอบแรกจะมีผลของการกระชกของศักย์ไฟฟ้าทำให้ข้อมูลในรอบแรกมีค่าความผิดพลาดมาก โปรแกรมจะเริ่มวัดและบันทึกข้อมูลที่ได้จากชั่วไฟฟ้าใช้งานที่ 1 ก่อน เมื่อได้จำนวนรอบในการสแกนครบแล้ว โปรแกรมจะสลับการวัดและบันทึกข้อมูลที่ได้จากชั่วไฟฟ้าใช้งานที่ 2 เองโดยอัตโนมัติ โดยไฟล์ข้อมูลรูปแบบจะแยกบันทึกเป็น 2 ไฟล์ (นามสกุลไฟล์ CSV) เพื่อสามารถนำไปใช้ในภายหลังกรณีที่ต้องการเปลี่ยนแปลงวิธีวิเคราะห์หรือต้องการดูกราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรม โดยข้อมูลการสแกนและพารามิเตอร์ต่างๆ รวมถึงชื่อของสารตัวอย่างจะถูกบันทึกไว้เป็นไฟล์นามสกุล log เพื่อสะดวกในการตรวจสอบในภายหลัง นอกจากนี้ โปรแกรมจะทำการสุ่มข้อมูลและสร้างไฟล์ข้อมูลเพื่อนำไปใช้ในการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบหลักได้ทันที (นามสกุลไฟล์ PCD) การทำงานของฟังก์ชัน COLLECT DATA แสดงดังรูป 3.13

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

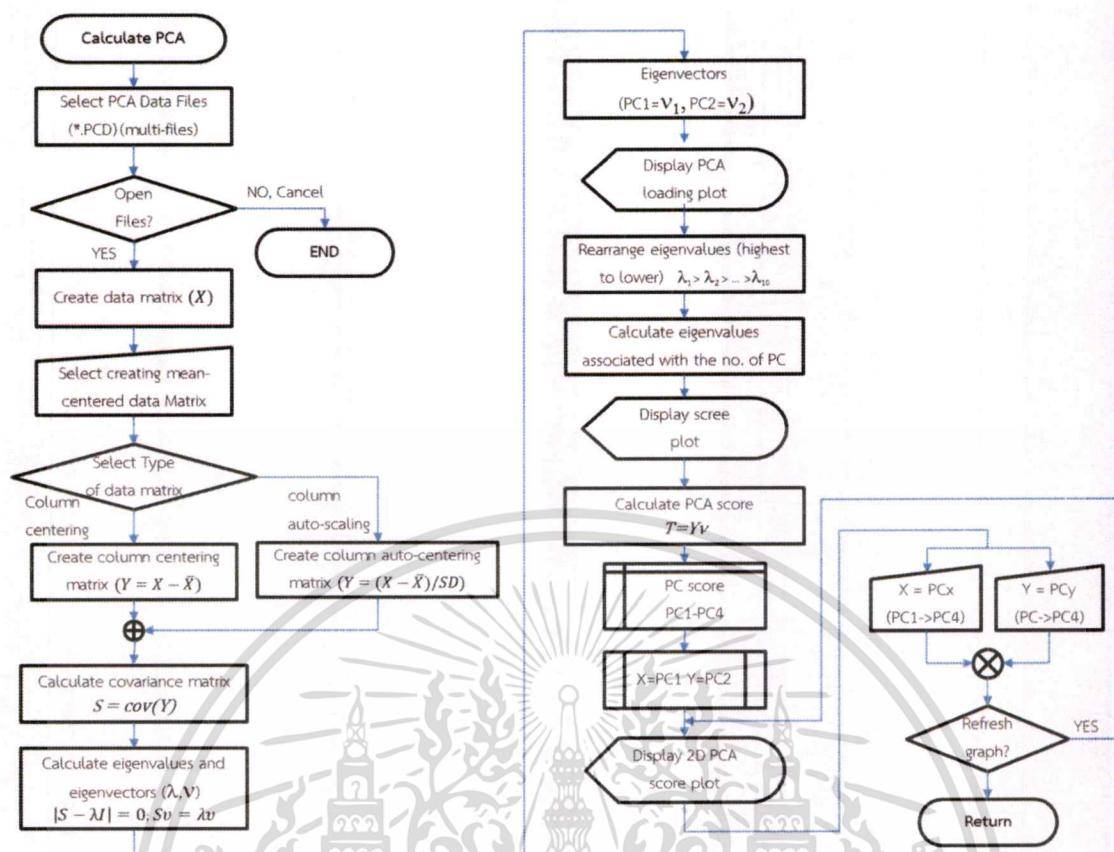


รูปที่ 3.13 ผังงานการโปรแกรมฟังก์ชัน COLLECT DATA

■ CALC. PCA เป็นฟังก์ชันที่ใช้ในการคำนวณและแสดงผล PCA โดยทำการเลือกไฟล์ข้อมูลที่มีนามสกุล PCD ที่ได้จากการสุ่มข้อมูลจากฟังก์ชัน COLLECT DATA ซึ่งสามารถเลือกได้พร้อมกันที่หลายไฟล์ ผลของการวิเคราะห์จะแสดงในส่วนแสดงผล PCA score plot, PCA loading plot และ Scree plot โดยในส่วนของ PCA score plot สามารถแสดงผลเป็น 2 มิติ และสามารถเลือกพล็อตเพื่อดูผลได้จาก 4 องค์ประกอบหลักแรก นอกจากนั้นผลของการวิเคราะห์ยังถูกจัดเก็บรายละเอียดต่างๆ ของการคำนวณเพื่อใช้เป็นฐานข้อมูลหรือ (training set) ได้แก่ ไฟล์ตัวอย่างข้อมูลที่นำมาใช้ทำการวิเคราะห์ ค่าเฉลี่ยคอลัมน์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ค่า PCA loading ค่า PCA score รวมทั้งรูปแบบการจัดเมตริกซ์กลางเฉลี่ย เพื่อนำไปใช้เป็นกลุ่มสอน (training set) ในกรณีที่ต้องการเปรียบเทียบกับกลุ่มตัวอย่างที่ต้องการทดสอบใหม่ (test set) ผังงานการโปรแกรมของฟังก์ชัน CALC. PCA แสดงดังรูปที่ 3.14

■ QUIT ปิดโปรแกรม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

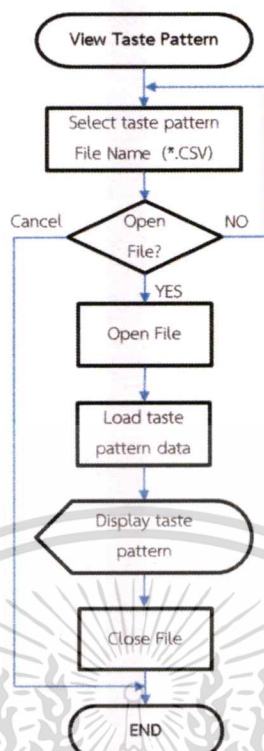


รูปที่ 3.14 ผังงานการโปรแกรมฟังก์ชัน CALC. PCA

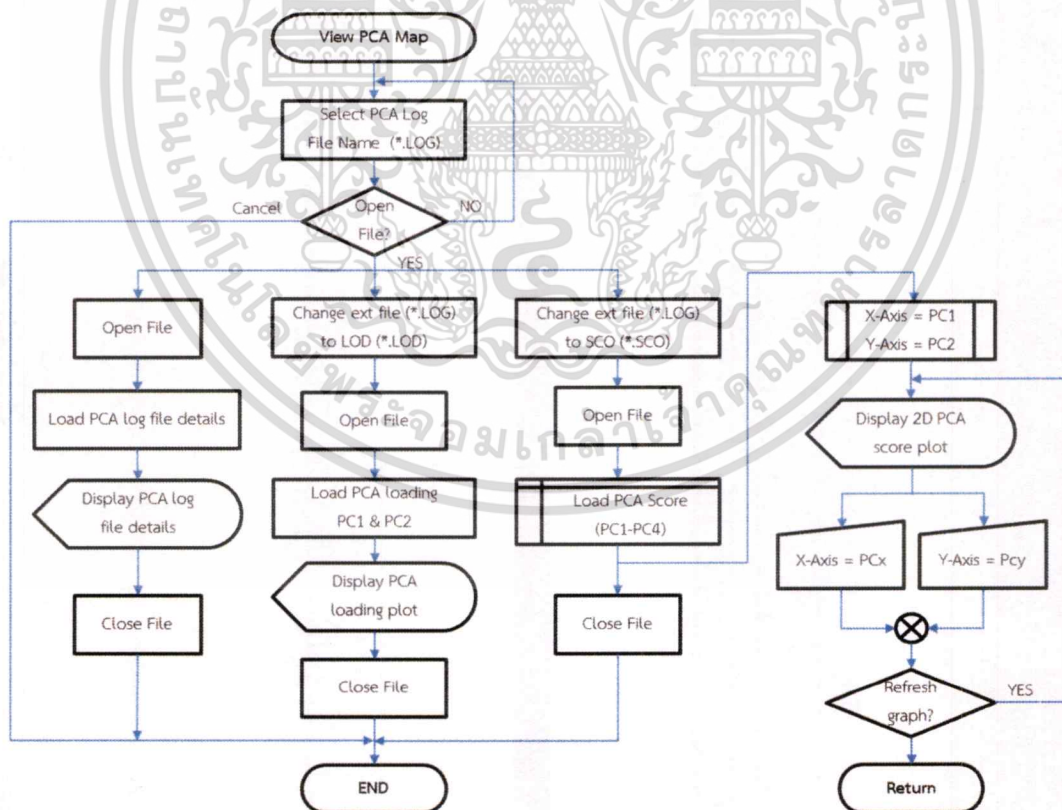
3.4.1.4 เมนูย่อย

- **VIEW TASTE PATTERN** ฟังก์ชันสำหรับเรียกดูไฮโคลิกโวลโมแกรมหรือรูปแบบของสารตัวอย่าง โดยมีการทำงานตามผังงานโปรแกรมของฟังก์ชัน ดังรูป 3.14
- **VIEW PCA MAP** ฟังก์ชันสำหรับเรียกดูผลของการวิเคราะห์ PCA ที่ได้ทำการวิเคราะห์และบันทึกข้อมูลแล้ว การเรียกดูข้อมูลผลการวิเคราะห์นี้ นอกจากการแสดงผล PCA score plot แล้ว สิ่งที่สำคัญคือรายละเอียดต่างๆ ของผลที่เป็นที่มาของผลการวิเคราะห์นี้จะถูกแสดงออกมาให้ทางหน้าต่างแสดงรายละเอียด เช่น ไฟล์ที่ใช้ในการทำการวิเคราะห์ทั้งหมด วันและเวลาที่ทำการวิเคราะห์ นอกจากนั้นยังสามารถเลือกดูผลของความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบต่างๆ จาก 4 องค์ประกอบหลักแรก เช่นเดียวกับผลการใช้ฟังก์ชัน CALC. PCA การโปรแกรมของฟังก์ชันนี้ แสดงได้ดังรูปที่ 3.15
- **LOAD TRAINING SET** คล้ายกับฟังก์ชัน VIEW PCA MAP แต่จะทำการโหลดค่า means และค่า PCA loading ที่ต้องการใช้เป็น training set มาเก็บไว้ในหน่วยความจำเพื่อนำมาคำนวณใน TEST set ดังนั้นฟังก์ชันนี้ต้องถูกเรียกใช้ก่อนฟังก์ชัน LOAD TEST SET ผังงานของโปรแกรมสำหรับฟังก์ชันนี้ แสดงดังรูปที่ 3.16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

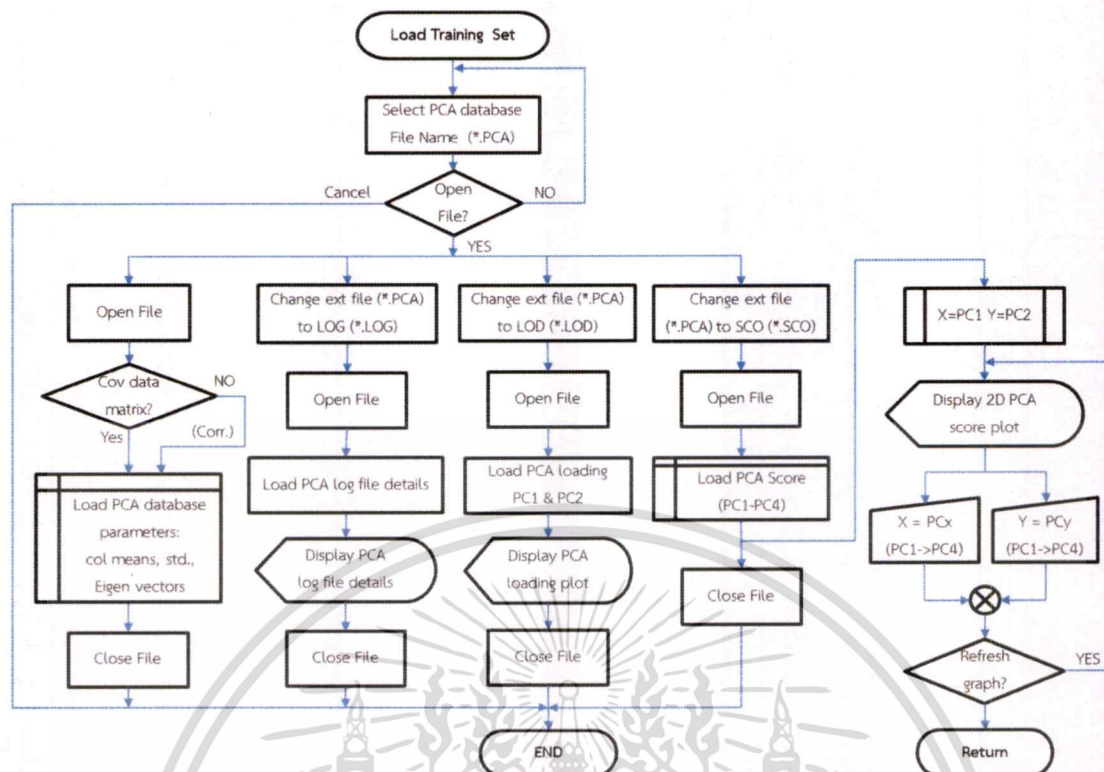


รูปที่ 3.15 ผังงานการโปรแกรมของฟังก์ชัน VIEW PATTERN



รูปที่ 3.16 ผังงานการโปรแกรมของฟังก์ชัน VIEW PCA MAP

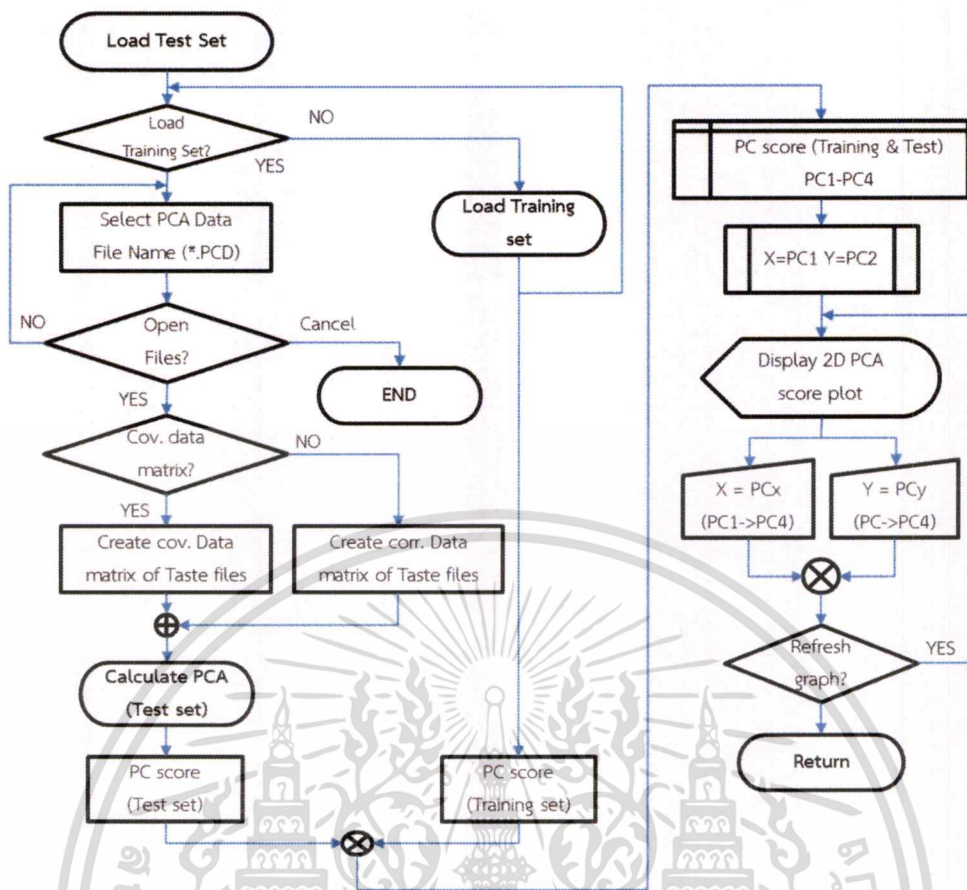
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



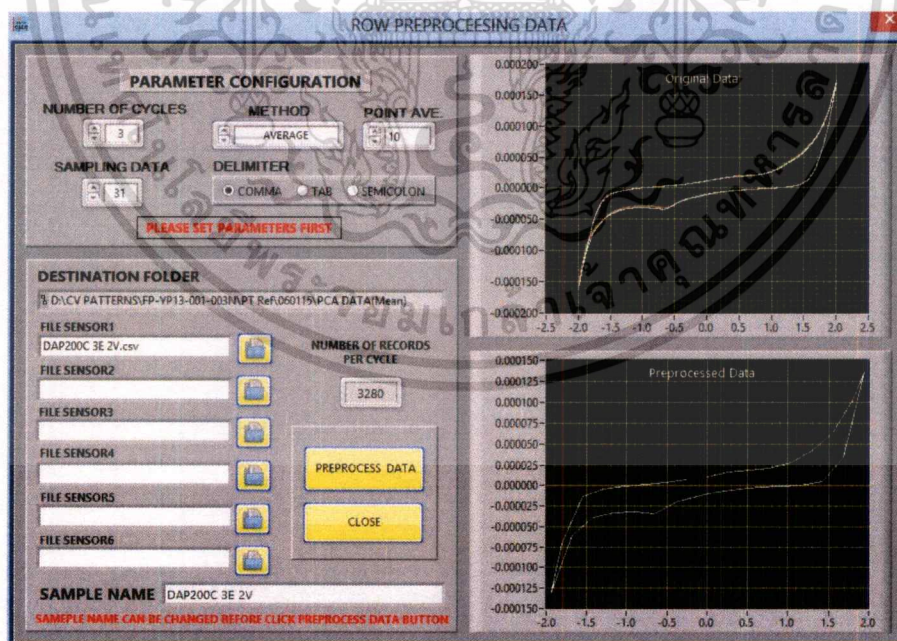
รูปที่ 3.17 ผังงานการโปรแกรมของฟังก์ชัน LOAD TRAINING SET

▪ **LOAD TEST SET** เป็นการเลือกไฟล์ข้อมูลของตัวอย่างที่ต้องการนำมาเปรียบเทียบกับ training set โดยมีผังงานของโปรแกรม ดังรูป 3.17

▪ **HANDLE PCA DATA** เป็นฟังก์ชันที่ใช้จัดการข้อมูลรูปแบบใหม่จากไฟล์รูปแบบที่มีอยู่ เมื่อเรียกฟังก์ชันนี้ขึ้นมาจะปรากฏหน้าต่างใหม่ขึ้นมาดังรูป 3.18 เมื่อเรียกฟังก์ชันนี้ต้องทำการตั้งค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ก่อน ดังนั้นควรต้องทราบค่าจำนวนรูป (NUMBER OF CYCLES) และตัวอักษรของไฟล์ที่ใช้คั่นระหว่างค่า (DELIMITER) ของไฟล์เดิมก่อนแล้วเลือกให้ตรงกับไฟล์เดิม แล้วตั้งค่าจำนวนข้อมูลที่ต้องการสุ่มในแต่ละรอบและจำนวนจุดข้อมูลที่ต้องการนำมาเฉลี่ย และวิธีการเฉลี่ย เมื่อคลิกที่ไอคอนไฟล์ของ FILE SENSOR1 โปรแกรมจะตั้งชื่อไฟล์ให้อัตโนมัติโดยสอดคล้องกับชื่อไฟล์เก่า โปรแกรมจะแสดงรูปแบบของไฟล์เก่าใน หน้าต่าง original data และ preprocessed data ถ้าต้องการปรับแก้พารามิเตอร์ใหม่สามารถกลับไปแก้ไขแล้วโหลดไฟล์เดิมอีกครั้ง จากนั้นให้คลิกไอคอนเปิดไฟล์ข้อมูลเซ็นเซอร์ตัวต่อๆ ไปจนครบชนิดของเซ็นเซอร์ที่ทำการวัดสารตัวอย่างนั้นๆ แล้วคลิกไอคอน PREPROCESS DATA การทำงานของโปรแกรมแสดงดังรูป 3.19

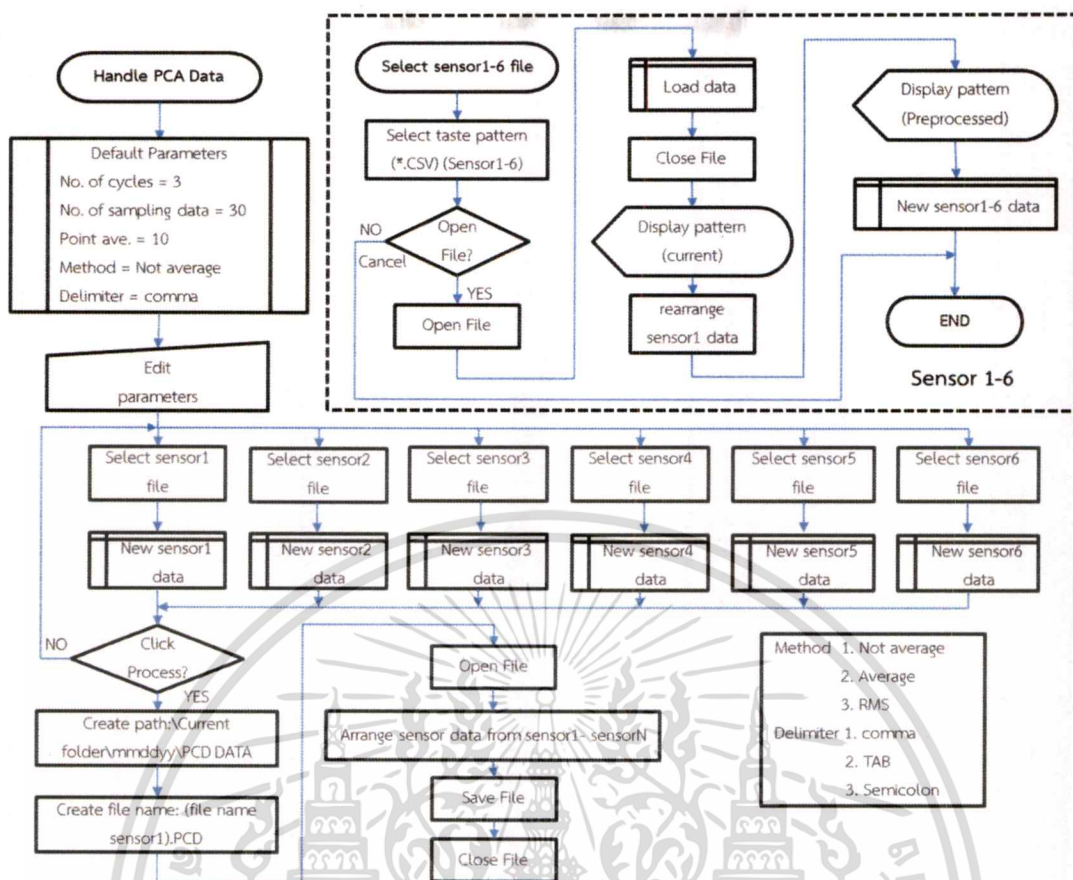


รูปที่ 3.18 ผังงานการโปรแกรมของฟังก์ชัน LOAD TEST SET



รูปที่ 3.19 หน้าจอของโปรแกรมสำหรับฟังก์ชัน HANDLE PCA DATA

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.20 ผังงานการโปรแกรมของฟังก์ชัน HANDLE PCA DATA

#### รายละเอียดการใช้ฟังก์ชัน HANDLE PCA DATA

- กำหนดจำนวนรอบของข้อมูล (loop) ในการเก็บ จำนวนข้อมูลที่ต้องการสุ่ม วิธีการสุ่มข้อมูล (not average, average) และจำนวนข้อมูลที่ต้องการเฉลี่ย 10 จุด หมายถึง  $\pm 5$  จุดของตำแหน่งที่ต้องการแต่ละตำแหน่ง จำนวนที่ต้องการสุ่มและจำนวนจุดที่ใช้เฉลี่ยข้อมูล ควรพิจารณาให้เหมาะสมด้วย โดยดูจากจำนวนข้อมูลที่บันทึกต่อรอบ เช่น จำนวนข้อมูลต่อรอบ 600 จุด สุ่ม 30 จุด แสดงว่าข้อมูลระหว่างจุดห่างกัน 20 ตำแหน่ง จำนวนจุดที่ใช้เฉลี่ยสามารถใช้ได้ไม่เกิน 20 จุด ( $\pm 10$ )
- ก่อนโหลดไฟล์ ให้เลือกสัญลักษณ์ที่แบ่งข้อมูลว่าเป็น TAB, COLON หรือ SEMICOLON
- เมื่อกำหนดค่าต่างๆ แล้ว ให้โหลดไฟล์ของ sensor ที่ละตัว จาก File sensor 1 ก่อน โปรแกรมจะนำชื่อไฟล์ที่โหลดมาเป็นชื่อของตัวอย่างอัตโนมัติ ถ้าต้องการเปลี่ยนชื่อ ให้ทำก่อนคลิกที่ PROCESS DATA
- ไฟล์ของ sensor แต่ละตัวสามารถโหลดทับใหม่ได้ตลอด และสามารถแก้ไขค่า config ต่างๆ ได้ตลอด (ก่อนคลิกที่ PROCESS DATA)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### การทดสอบโปรแกรมและส่วนประกอบอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส

#### 4.1 การเปรียบเทียบการตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าของสารละลายจากระบบวัดเคมีไฟฟ้าที่ต่างกัน

การเปรียบเทียบผลการตอบสนองของสารละลายตัวอย่างกับขั้วไฟฟ้าทองและขั้วไฟฟ้ากราสซีคาร์บอน โดยการจัดระบบวัดที่แตกต่างกัน 3 แบบ ดังนี้

1. การจัดระบบวัดเคมีไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว (3EAg) ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl, 4M KCl) ขั้วไฟฟ้าช่วยแพลทินัมแบบแผ่น และขั้วไฟฟ้าใช้งานทอง/ขั้วไฟฟ้ากราสซีคาร์บอน
2. การจัดระบบวัดเคมีไฟฟ้าแบบ 2 ขั้ว (2EAg) ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl, 4M KCl) และขั้วไฟฟ้าใช้งานทอง/ขั้วไฟฟ้ากราสซีคาร์บอน
3. การจัดระบบวัดเคมีไฟฟ้าแบบ 2 ขั้ว (2EPt) ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเสมือนแพลทินัม และขั้วไฟฟ้าใช้งานทอง/ขั้วไฟฟ้ากราสซีคาร์บอน

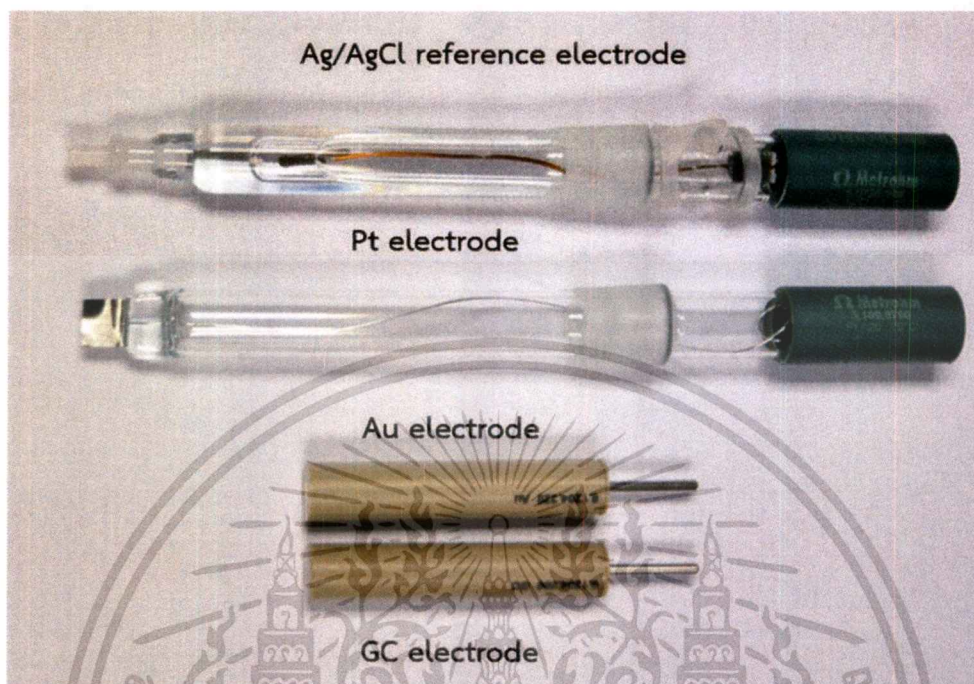
การทดสอบการตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าของสารละลายระบบรีดอกซ์หนึ่งอิเล็กตรอน (one electron redox system) และสารละลายระบบรีดอกซ์หลายอิเล็กตรอน (multi-electron redox system) กับขั้วไฟฟ้าใช้งานทองและกราสซีคาร์บอน โดยการจัดระบบวัดเคมีไฟฟ้าทั้งสามแบบ งานวิจัยนี้ได้เลือกใช้สารละลายโปแทสเซียมเพอร์โรซายาไนต์เป็นสารละลายระบบรีดอกซ์หนึ่งอิเล็กตรอน และสารละลายปุ๋ยแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตเป็นสารละลายระบบรีดอกซ์หลายอิเล็กตรอนในการทดสอบ และได้ทำการศึกษาผลการตอบสนองเคมีไฟฟ้าของสารละลายระบบรีดอกซ์หนึ่งอิเล็กตรอนที่อยู่ในสารละลายบัฟเฟอร์ 2 ชนิด คือ สารละลายบัฟเฟอร์ฟอสเฟตและสารละลายโปแทสเซียมเปอร์มังกานेट และผลของอัตราการสแกนที่ต่างกัน

#### เครื่องมือและสารเคมี

1. เครื่องโพเทนชิโอสเตท รุ่น PGSTAT302N ของบริษัท Eco Chemie Autolab (Metrohm Autolab B.V.)
2. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ขั้วไฟฟ้าช่วยแพลทินัมแบบแผ่นขนาด 8 มิลลิเมตร × 8 มิลลิเมตร ขั้วไฟฟ้าทองและขั้วไฟฟ้ากราสซีคาร์บอนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร ของบริษัท Eco Chemie Autolab (Metrohm Autolab B.V.)
3. สารละลายบัฟเฟอร์ฟอสเฟต (PBS) pH 7 ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์
4. สารละลายโปแทสเซียมเปอร์มังกานेट ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์
5. โปแทสเซียมเพอร์โรซายาไนต์ ( $K_4(Fe(CN)_6)$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. บั้วไตแอมโมเนียม ไฮโดรเจนฟอสเฟต (18-46-0)
7. น้ำปอดประจุ



รูปที่ 4.1 ขั้วเคมีไฟฟ้าต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบ

#### การเตรียมสารละลาย

1. เตรียมสารละลายโปแทสเซียมเพอร์โรซายาไนต์ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายบัฟเฟอร์ฟอสเฟตความเข้มข้น 0.01 โมลาร์
2. เตรียมสารละลายโปแทสเซียมเพอร์โรซายาไนต์ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโปแทสเซียมเปอร์มังกาเนตความเข้มข้น 0.1 โมลาร์
3. เตรียมสารละลายบั้วไตแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตจากเม็ดบั้วและน้ำปอดประจุที่ความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร

#### 4.1.1 ผลการตอบสนองเคมีไฟฟ้าของสารละลายระบบรีดอกซ์หนึ่งอิเล็กตรอน

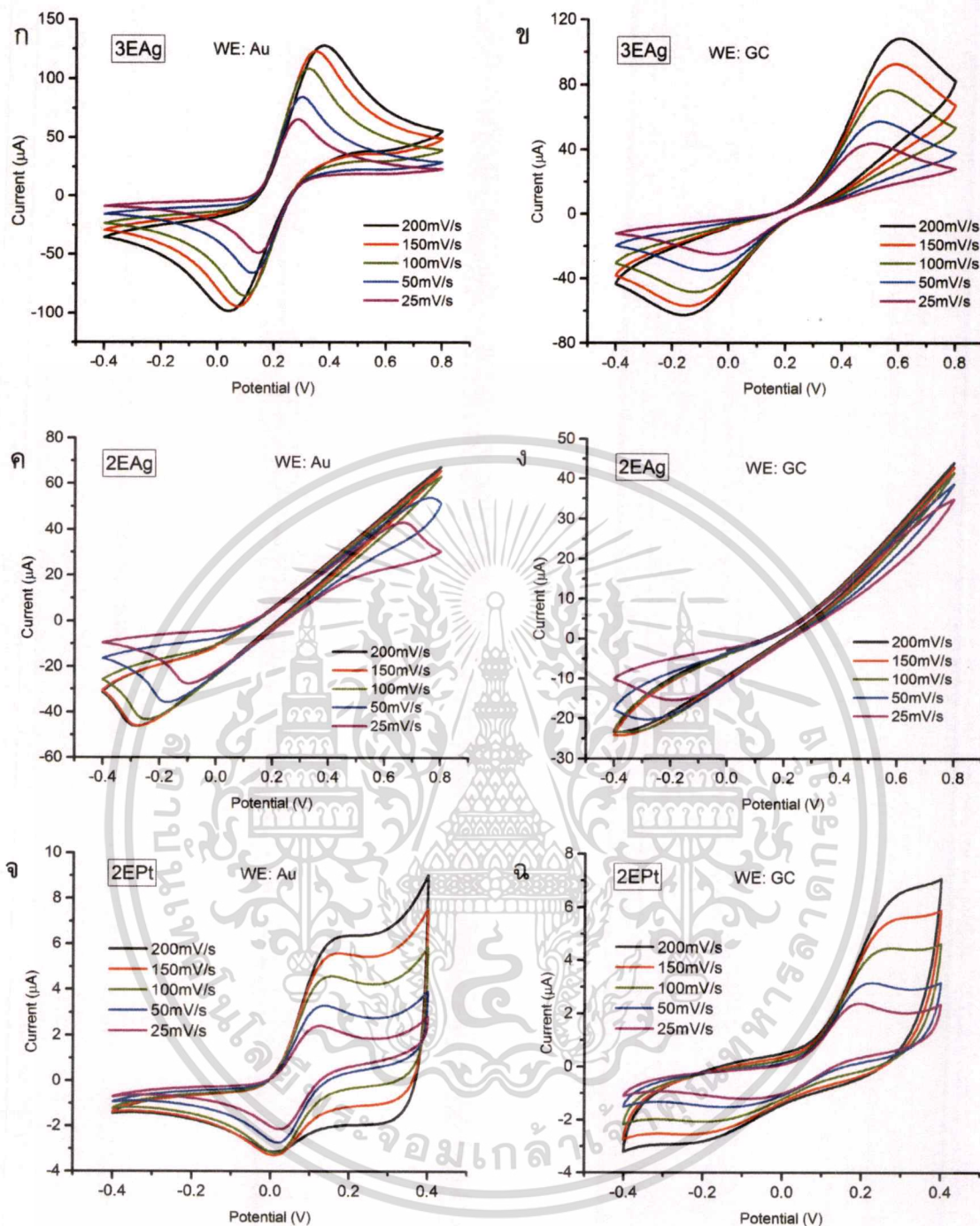
ผลการทดสอบการเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทองและขั้วไฟฟ้ากราไฟต์คาร์บอนกับสารละลายโปแทสเซียมเพอร์โรซายาไนต์ 10 มิลลิโมลาร์ในสารละลายบัฟเฟอร์ฟอสเฟต และสารละลายโปแทสเซียมเพอร์โรซายาไนต์ 10 มิลลิโมลาร์ในสารละลายโปแทสเซียมเปอร์มังกาเนต ที่อัตราสแกน 25, 50, 100, 150 และ 200 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยระบบวัดทั้ง 3 แบบ แสดงดังรูป 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ

จากผลการตอบสนองดังรูปที่ 4.2 และรูปที่ 4.3 ให้ผลการตอบสนองของสารละลายกับขั้วไฟฟ้าทองและกราไฟต์คาร์บอนจากการจัดระบบวัดแต่ละแบบที่มีรูปร่างคล้ายกันและการตอบสนอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเฉพาะเท่านั้น ขอสงวนสิทธิ์ในชื่อและชื่อของเอกสารนี้  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

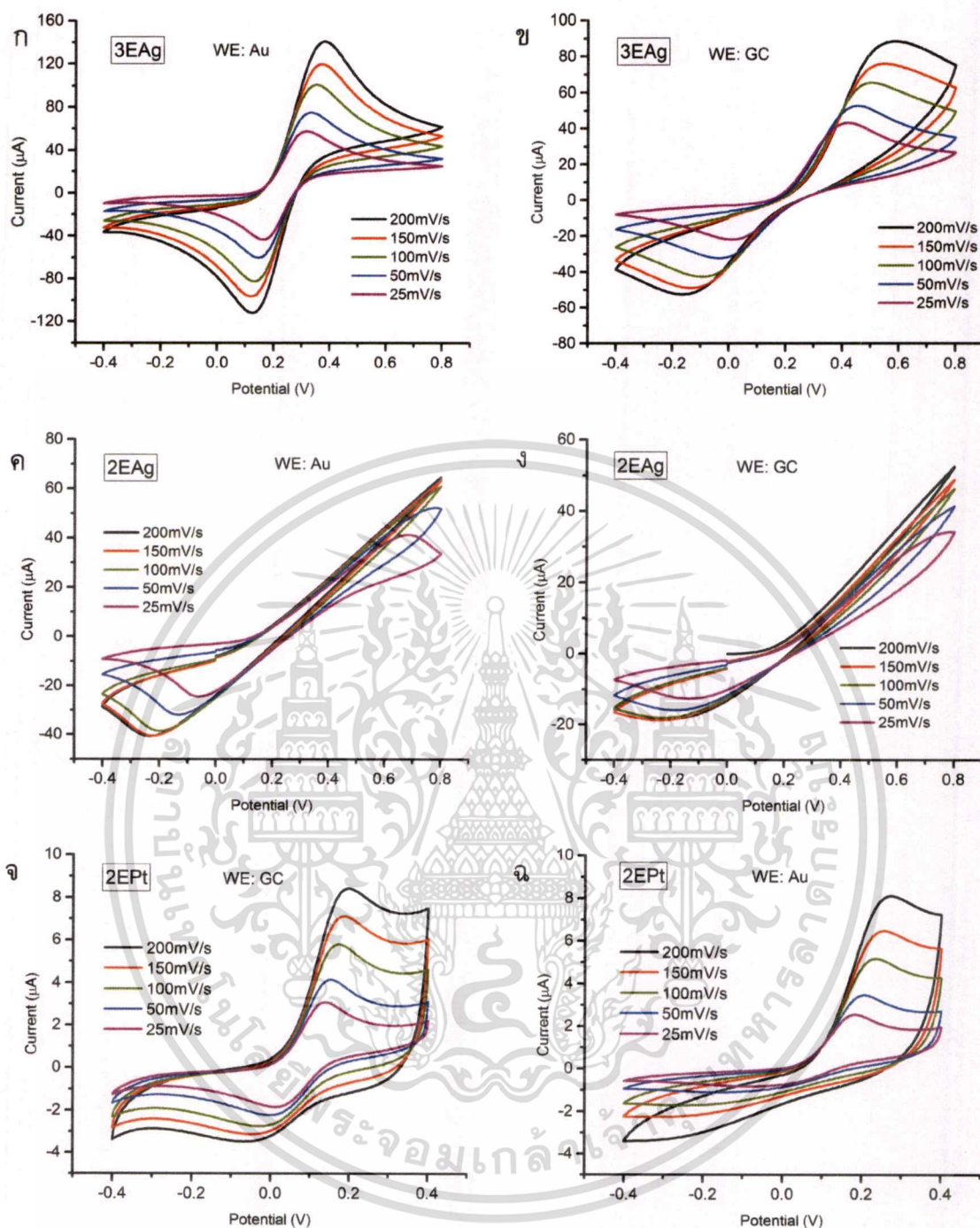
ของกระแสใกล้เคียงกัน แสดงว่าสารละลายบัฟเฟอร์ทั้งสองชนิดมีคล้ายคลึงกันทั้งรูปร่างของไซคลิกโวลแทมโมกราฟ การตอบสนองของกระแสแปรผันตรงกับอัตราการสแกนแต่ความชัดเจนของพีคแอนโอดิกและแคโทดิกจะน้อยลงเมื่ออัตราการสแกนสูงขึ้น จากผลการสนองเคมีไฟฟ้าทั้ง 3 แบบ บ่งชี้ว่าการจัดระบบวัตต์แบบสามขั้ว (3EAg) ให้ผลการสนองทางเคมีไฟฟ้าของขั้วทองและกราฟซีคาร์บอนดีที่สุดทั้งการเกิดออกซิเดชันและรีดักชัน รวมทั้งการตอบสนองทางเคมีไฟฟ้า แต่เมื่อจัดระบบวัตต์แบบสองขั้วพบว่าการใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงแพลทินัมให้การตอบสนองเคมีไฟฟ้าในการเกิดออกซิเดชันและรีดักชันชัดเจนว่า การใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ แม้ว่าค่าการตอบสนองของกระแสจะต่ำกว่าประมาณ 10 เท่า

จากรูปที่ 4.4 เป็นผลการเปรียบเทียบการตอบสนองเคมีไฟฟ้ากับสารละลายจากระบบวัตต์ทั้งสามแบบที่อัตราการสแกน 25 มิลลิโวลต์ต่อวินาที พบว่าการตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทองและกลาสซีคาร์บอนจากการจัดระบบวัตต์แบบ 3EAg และ 2EPt แสดงให้เห็นแอนโอดิกพีคและแคโทดิกพีคที่ชัดเจนและค่า  $\Delta E_p$  ของขั้วไฟฟ้าทองจากการจัดระบบวัตต์ทั้งสองแบบใกล้เคียงกัน ขณะที่ค่า  $\Delta E_p$  ของขั้วไฟฟ้างลาสซีคาร์บอนจากการจัดระบบวัตต์แบบ 2EPt มีค่าน้อยกว่าแบบ 3EAg แสดงว่าการจัดระบบวัตต์แบบ 2EPt สำหรับขั้วไฟฟ้างลาสซีคาร์บอนสามารถตอบสนองกับปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารละลายตัวอย่างได้เร็วกว่าการจัดระบบวัตต์แบบ 3EAg ทั้งนี้เป็นเพราะการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียมแพลทินัมเกิดได้เร็วกว่าขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ นอกจากนี้จะเห็นความแตกต่างของความเร็วในการตอบสนองนี้ได้ชัดเจนจากการจัดระบบวัตต์แบบ 2EAg อย่างไรก็ตามค่าการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าของการจัดระบบวัตต์แบบ 3EAg สูงกว่าการจัดระบบวัตต์แบบอื่นอย่างชัดเจน ดังนั้นจากผลการทดลองนี้จึงกล่าวได้ว่า โดยรวมแล้วการจัดระบบวัตต์แบบ 3EAg ให้การตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าดีที่สุด สำหรับการจัดระบบวัตต์แบบ 2 ขั้วซึ่งใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียมแพลทินัมสามารถนำมาวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าได้กว่าการใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์



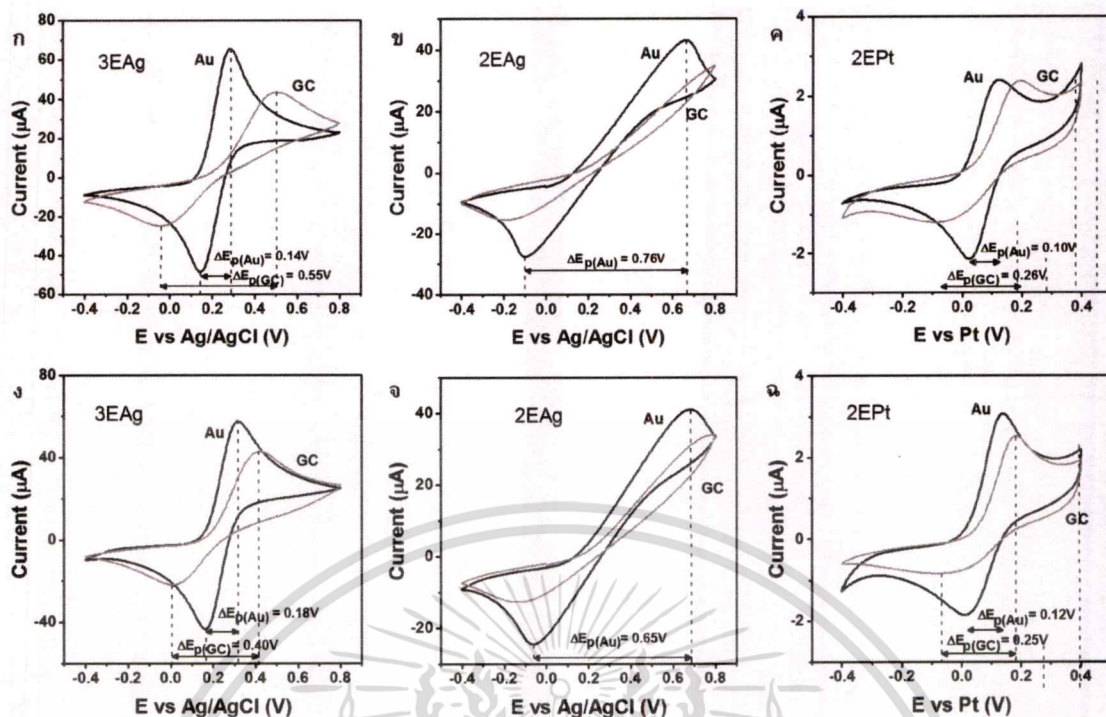
รูปที่ 4.2 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายโปแทสเซียมเพอร์โรซายาไนต์ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายบัฟเฟอร์ฟอสเฟต ที่มีค่า pH7 กับขั้วไฟฟ้าทองและขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน โดยจัดระบบวัดเคมีไฟฟ้า 3 แบบ ที่อัตราสแกน 25, 50, 100, 150 และ 200 มิลลิโวลท์ต่อวินาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายโปแทสเซียมเฟอร์โรไซยาไนด์ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโปแทสเซียมเปอร์มังกานेटกับขั้วไฟฟ้าทองและขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน โดยจัดระบบวัดเคมีไฟฟ้า 3 แบบ ที่อัตราสแกน 25, 50, 100, 150 และ 200 มิลลิโวลท์ต่อวินาที

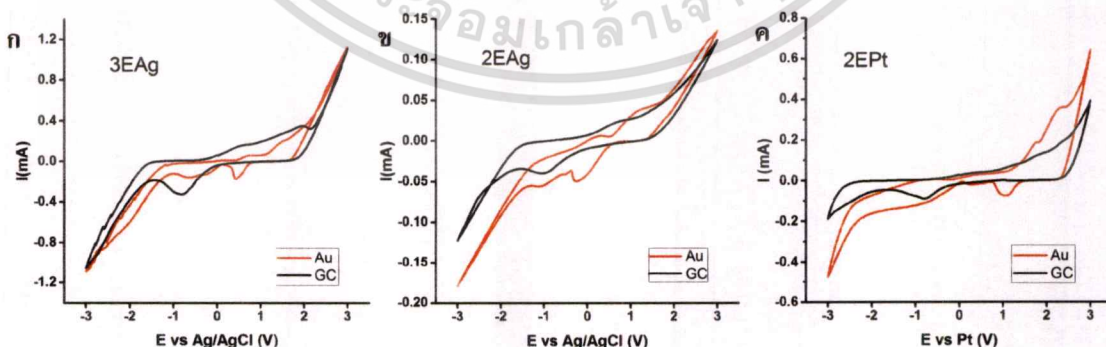
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 การเปรียบเทียบการตอบสนองไซคลิกโวลแทมเมตรีของสารละลายรีดอกซ์  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  จากสารละลายโปแทสเซียมเพอร์โรซายาไนต์ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ในสารละลายบัฟเฟอร์ฟอสเฟตความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลาร์กับขั้วไฟฟ้าทองและกราไฟต์คาร์บอนที่อัตราสแกน 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยการจัดระบบวัดเคมีไฟฟ้า 3 แบบ (a) 3EAg (b) 2EAg และ (c) 2EPt

#### 4.1.2 ผลการตอบสนองเคมีไฟฟ้าของสารละลายระบบรีดอกซ์หลายอิเล็กตรอน

จากรูปที่ 4.5 บ่งชี้ว่าการจัดระบบวัดที่ต่างกันให้ผลการตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทองและกราไฟต์คาร์บอนกับสารละลายปุ๋ยตัวอย่างที่ได้แตกต่างกันทั้งรูปร่างของไซคลิกโวลแทมโมแกรมและค่าการตอบสนองของกระแสโดยการจัดระบบแบบ 3EAg ให้ค่าสูงสุด



รูปที่ 4.5 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายปุ๋ยไดแอมโมเนียม ไฮโดรเจนฟอสเฟตความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตรกับขั้วไฟฟ้าทองและขั้วไฟฟ้ากราไฟต์คาร์บอน โดยจัดระบบวัดเคมีไฟฟ้า 3 แบบที่อัตราสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.1.3 สรุปและอภิปรายผลการทดลอง

4.1.3.1 ในการทดสอบการวัดสารละลายระบบรีดอกซ์หนึ่งอิเล็กตรอนที่ใช้สารละลายบัฟเฟอร์ทั้งสองชนิดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานทองและกลาสซีคาร์บอน บ่งชี้ว่าระบบวัดเคมีไฟฟ้าแบบสามขั้วแสดงกระแสฟิสิกส์ที่ออกซิเดชันและรีดักชันชัดเจนที่สุด รองลงมาคือระบบวัดเคมีไฟฟ้าแบบสองขั้วที่ใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียบ และระบบวัดเคมีไฟฟ้าแบบสองขั้วที่ใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ตามลำดับ ทั้งนี้เพราะระบบวัดเคมีไฟฟ้าแบบสามขั้วมีขั้วไฟฟ้าช่วยทำหน้าที่ช่วยรับหรือให้อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นทำให้มีการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้เร็วกว่า

4.1.3.2 ระบบวัดเคมีไฟฟ้าแบบสองขั้วที่ใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ มีการตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าหรือมีปฏิกิริยาทางเคมีช้ากว่าระบบวัดเคมีไฟฟ้าแบบอื่น สังเกตได้จากความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้า ( $\Delta E_p$ ) ที่ตำแหน่งของพีคออกซิเดชันและรีดักชันมีค่ามากกว่า

4.1.3.3 ระบบวัดเคมีไฟฟ้าแบบสองขั้วที่ใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานชนิดเดียวกัน แต่ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต่างกันทำให้ผลการวิเคราะห์ต่างกัน แสดงว่าขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมีผลต่อการตอบสนองที่ต่างกัน ทั้งนี้เพราะการวัดแบบสองขั้วอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะไหลผ่านขั้วไฟฟ้าทั้งสองเพื่อให้ครบวงจร จากผลการทดลองบ่งชี้ว่าขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียบแพลทินัมตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าได้ดีกว่าขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ซึ่งเป็นผลจากโครงสร้างและพื้นที่ผิวสัมผัสของขั้วที่แตกต่างกัน

4.1.3.4 ขั้วไฟฟ้าใช้งานทองมีการตอบสนองกับสารละลายดีกว่าขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนทั้งรูปของกระแสไฟฟ้าและการผันกลับได้ของปฏิกิริยา

4.1.3.5 สารละลายบัฟเฟอร์มีผลน้อยมากกับการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลอง

4.1.3.6 อัตราการสแกนต่ำแสดงให้เห็นกระแสฟิสิกส์ของออกซิเดชันและรีดักชันชัดเจนกว่าอัตราการสแกนสูงกว่า แต่ความสูงของกระแสจะลดลงตามอัตราการสแกนที่ลดลง

4.1.3.7 จากการทดสอบการวัดสารละลายระบบรีดอกซ์หลายอิเล็กตรอนกับเพื่อหาความเป็นไปได้ในการใช้ระบบวัดโวลแทมเมตรีแบบสองขั้วที่ใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงแพลทินัมในการจำแนกชนิดของปุ๋ย โดยการเปรียบเทียบการวัดระบบวัดแบบสองขั้วและสามขั้ว และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์กับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเสมือนแพลทินัมในการจำแนกชนิดของปุ๋ยร่วมกับการวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก การวิเคราะห์คลัสเตอร์และใช้การวิเคราะห์กำลังสองน้อยสุดบางส่วนเพื่อหาปริมาณฟอสฟอรัสและโปแทสเซียมในปุ๋ยผสม

## 4.2 การทดสอบกราฟิ์เสริมแรงด้วยคาร์บอนในการใช้เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน

การนำกราฟิ์เสริมแรงด้วยคาร์บอนไปใช้ในงานทางด้านวิทยาศาสตร์หลายด้าน เช่น การหาค่าความเป็นกรดของน้ำส้มสายชู การหาปริมาณไอโซน โดพามีน คาเฟอีน เตรพิบิวโทน กรดยูริก

ไนเตรท เซโรโทนิน การใช้เป็นฐานรองรับ (substrate) สำหรับปรอท และฟิล์มบิสมีสในการแกะรอยหาโลหะ ในลิควิด โครมาโตกราฟีเพื่อหาค่าฟีนอล

ในอุปกรณ์เลียนแบบระบบเลียนแบบประสาทสัมผัสสร้างโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ขั้วไฟฟ้าใช้งานหรือเซนเซอร์เป็นสิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึง ขั้วไฟฟ้ากราไฟต์คาร์บอนเป็นตัวเลือกพื้นฐานที่นิยมใช้โดยทั่วไป สำหรับงานวิจัยนี้ต้องการใช้ขั้วไฟฟ้าที่สามารถหาได้ง่ายและประหยัด กราไฟท์เสริมแรงคาร์บอนเป็นวัสดุที่หาง่ายและการนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานตามที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ดังนั้นการทดลองนี้เป็นการทดสอบการตอบสนองเพื่อหาระดับความแข็งของกราฟท์เสริมแรงด้วยคาร์บอนที่เหมาะสมสำหรับการนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนมีหลายลักษณะ เช่น ขั้วไฟฟ้ากราไฟต์คาร์บอน (glassy carbon) ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนแบบปาด (carbon paste) ไพโรไลติกคาร์บอน (pyrolytic carbon) เส้นใยคาร์บอน (carbon fiber) และสารประกอบคาร์บอนต่างๆ ถูกนำมาใช้งานในหลายด้านสำหรับการวัดแบบโวลแทมเมตรีมากขึ้น วัสดุชนิดหนึ่งที่มีราคาถูกและสามารถนำมาใช้ทำขั้วไฟฟ้าอย่างง่ายได้ คือ คาร์บอนเสริมแรงด้วยกราฟท์ (graphite reinforcement carbon, GRC) ที่มีการนำมาใช้ในการทำไส้ดินสอกด แท่งกราฟท์เสริมแรงด้วยคาร์บอนเหล่านี้ทำจากการผสมกราฟท์ธรรมชาติกับส่วนผสมของตัวยึดเกาะอินทรีย์ (organic binder) และน้ำมันหล่อลื่นที่มีความหนืดต่ำ แล้วผ่านขบวนการทางความร้อน แท่งกราฟท์เสริมแรงด้วยคาร์บอนมีความเปราะน้อยกว่ากราฟท์คาร์บอนที่นิยมนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทางการค้า แต่มีความเปราะมากกว่าคาร์บอนชนิดปาดและไพโรไลติกคาร์บอน กราฟท์เสริมแรงด้วยคาร์บอนสามารถปรับเปลี่ยนความแข็ง (hardness, H) และความดำ (blackness, B) ได้โดยอาศัยอุณหภูมิของคลิน (kiln) และสัดส่วนของกราฟท์และดินเหนียว (clay) กราฟท์เสริมแรงด้วยคาร์บอนที่มีปริมาณกราฟท์มากกว่าจะมีความนุ่มและความหนามากกว่า ความแข็งและความดำของกราฟท์เสริมแรงด้วยคาร์บอนสามารถแยกออกเป็น 19 ระดับจาก 9H (ความแข็งมากที่สุดแต่ความดำน้อยที่สุด) จนถึง 8B (ความแข็งน้อยที่สุดแต่ความดำมากที่สุด)

#### 4.2.1 การสร้างขั้วไฟฟ้าใช้งานคาร์บอน

ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนที่เตรียมจากแท่งกราฟท์เสริมแรงด้วยคาร์บอน ดังรูป 4.6 สร้างขึ้นโดยใช้วัสดุหุ้มภายนอกเป็นท่อเทฟลอนยาวประมาณ 5 เซนติเมตร และใช้แท่งกราฟท์ยาวประมาณ 2 เซนติเมตรยึดติดที่ปลายด้านหนึ่งของท่อเทฟลอนด้วยกาวอีพ็อกซี่ Duro 24 ซึ่งมีคุณสมบัติกันน้ำได้ดี ปลายอีกด้านของแท่งกราฟท์ต่ออยู่กับไส้คอนเนกเตอร์ชนิดมีสปริงแล้วนำปลอกของขั้วต่อ banana jack ทากาวด้านในโดยปลายของขั้วติดกับไส้คอนเนกเตอร์มีสปริง ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมงเพื่อให้กาวแห้ง แล้วจึงขัดผิวของแท่งกราฟท์ให้เรียบเสมอกับผิวที่ปลายท่อเทฟลอนด้วยกระดาษทรายละเอียดและกระดาษถ้ายเอกสารเนื้อละเอียดตามลำดับ โดยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนที่สร้างขึ้นมีความแข็ง 7 ระดับ คือ 4H 2H H HB B 2B และ 4B แล้วนำขั้วไฟฟ้าแต่ละขั้วไปทดสอบการนำไฟฟ้าโดยใช้โอมมิเตอร์เพื่อตรวจสอบการนำไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 ส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าและขั้วไฟฟ้าที่ประกอบเสร็จ

#### 4.2.2 ผลการทดสอบขั้วไฟฟ้ากราไฟท์เสริมแรงด้วยคาร์บอน

ผลการทดสอบขั้วไฟฟ้าจากการจัดระบบวัดแบบ 3EAg กับสารละลายโปแทสเซียมเฟอร์โรไซยาไนด์ในสารละลายโปแทสเซียมคลอไรด์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนที่มีความแข็งระดับต่างๆ โดยตั้งโหมดการวัดแบบไซคลิกโวลแทมเมตรีและตั้งค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ดังนี้ ช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.4 ถึง 0.8 โวลต์ ใช้อัตราการสแกน 50 มิลลิโวลต์/วินาที จำนวน 4 รอบ แล้วคำนวณค่ากระแสพีคแอนอดิกเฉลี่ย ค่ากระแสพีคแคโทดิกเฉลี่ยและค่าอัตราส่วนกระแสแอนอดิกและค่าโอดิกได้ค่า ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ผลการทดสอบขั้วไฟฟ้าคาร์บอนจากกราไฟท์เสริมแรงด้วยคาร์บอนที่สร้างขึ้น

ระดับความแข็งของแท่งกราไฟท์เสริมแรงด้วยคาร์บอน	กระแสพีคแอนอดิกเฉลี่ย ( $I_{pa}$ ) ( $\mu A$ )	กระแสพีคแคโทดิกเฉลี่ย ( $I_{pc}$ ) ( $\mu A$ )	อัตราส่วน $I_{pa}/I_{pc}$
4H	32.5	31.9	1.02
2H	31.2	32.5	0.96
H	30.5	32.1	0.95
HB	30.8	29.1	1.06
B	29.5	31.7	0.93
2B	28.7	30.2	0.95
4B	26.5	25.5	1.04

#### 4.2.3 สรุปและอภิปรายผลการทดลอง

จากการทดลองผลการทดลองพบว่า ระดับความแข็งของแท่งกราไฟท์เสริมแรงด้วยคาร์บอนในการนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานจะให้อัตราส่วนของ  $I_{pa}/I_{pc}$  ไม่ต่างกันมากนัก แต่ระดับความแข็ง 4H เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

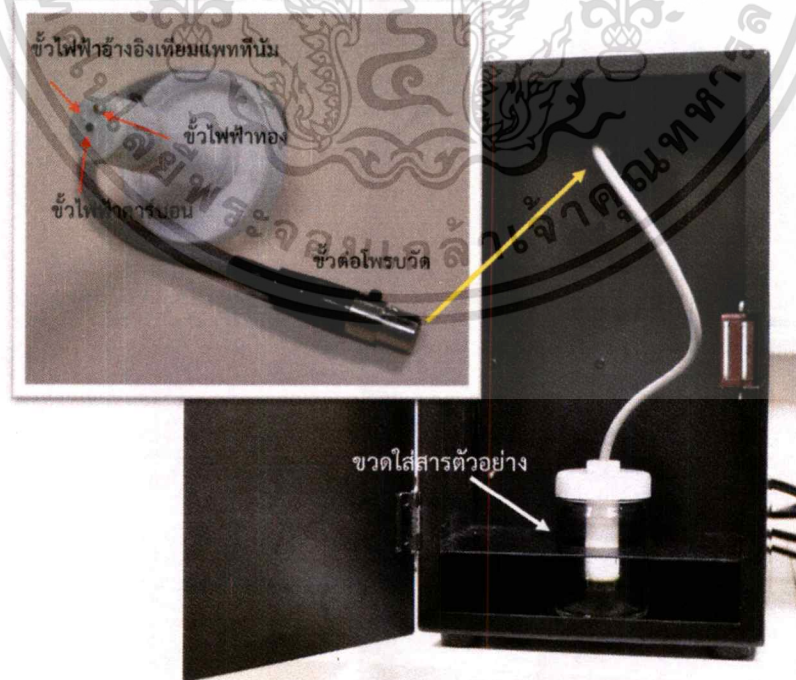
ให้ค่าใกล้เคียง 1.00 มากที่สุดซึ่งแสดงว่าขั้วไฟฟ้านี้สามารถตอบสนองต่อการปฏิกริยารีดอกซ์ได้ดีกว่าขั้วไฟฟ้าชนิดอื่น นอกจากนี้ยังให้ค่ากระแสพีคอาโนดและแคโทดสูงกว่าระดับความเข้มข้น HB, B, 2B และ 4B อย่างชัดเจน

#### 4.3 การทดสอบอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสในการจำแนกชนิดของสารตัวอย่าง

การทดสอบประสิทธิภาพของอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่สร้างขึ้นโดยการจัดระบบวัดเคมีไฟฟ้าแบบสองขั้ว และใช้ขั้วแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเสมือน ขั้วทองและคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ร่วมกับการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบหลักในการจำแนกชนิดสารละลายของเหลว โดยใช้ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ดังนี้ ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสแกนตั้งแต่ -1.5 ถึง +1.5 โวลต์ อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จำนวนรอบในการสแกน 4 รอบ ตั้งค่าการสุ่มข้อมูล 30 จุดต่อรอบ โดยใช้ตัวอย่าง 2 กลุ่ม ดังนี้

กลุ่มที่ 1 เป็นกลุ่มของน้ำ โดยน้ำที่ใช้ในการทดสอบ ได้แก่ น้ำประปา (TW) น้ำปลอดประจุ (DI) น้ำกลั่น (DW) น้ำอาร์โอ (RO + UV) น้ำดื่มตราสิงห์ (Singha) น้ำดื่มคริสตัล (Crystal) น้ำดื่ม น้ำทิพย์ (Namthip) น้ำดื่มสตาร์ (Star) น้ำแร่อร่า (Aura) น้ำแร่มินาเร่ (Minere) และน้ำแร่เซเว่น ซีเล็ค (Seven)

กลุ่มที่ 2 สารละลายโมโนโซเดียมกลูตาเมตความเข้มข้น 125, 250, 500, และ 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ในน้ำปลอดประจุ



รูปที่ 4.7 ภาพแสดงการประกอบการติดตั้งโพรบวัดและตัวเครื่อง

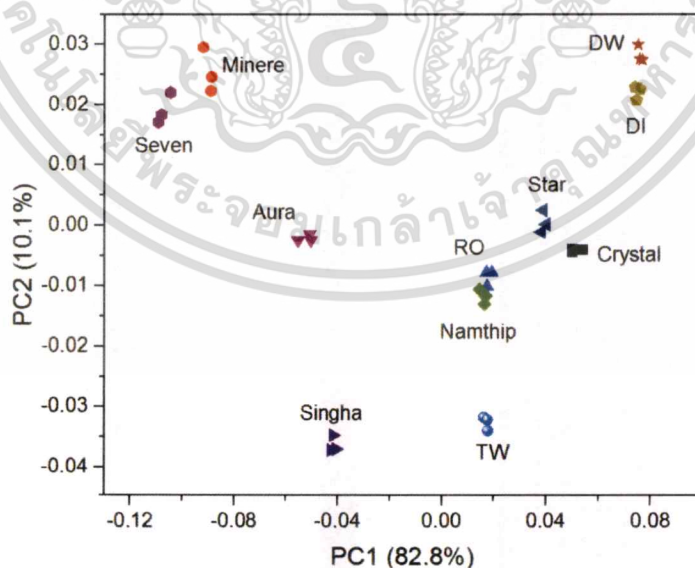
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.3.1 ผลการจำแนกชนิดของน้ำด้วยวิธีวิเคราะห์องค์ประกอบหลักและการวิเคราะห์จัดกลุ่ม

ผลการจำแนกชนิดของน้ำต่างๆ ด้วยวิธีวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก (รูปที่ 4.8) โดยใช้ผลการวิเคราะห์จาก 2 องค์ประกอบหลักแรก ซึ่งสามารถอธิบายความแปรปรวนของตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์ได้ 93.9% แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า ในน้ำตัวอย่างที่เป็นกลุ่มที่เป็นน้ำแร่ประกอบด้วยมีเนเร่ เซเวนซีเล็ค และออราจะอยู่ในกลุ่มใกล้กัน โดยเฉพาะมีเนเร่และเซเวนซีเล็คจะอยู่ใกล้กันมากกว่า ซึ่งอธิบายได้ว่าน้ำทั้งสองยี่ห้อนี้มีแร่ธาตุที่ให้ผลตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าใกล้เคียงกันและมีสัดส่วนของแร่ธาตุต่างๆ ใกล้เคียงกัน หรือน้ำทั้งสองนี้อาจจะผลิตโดยใช้แหล่งน้ำและกรรมวิธีการผลิตเดียวกัน อย่างไรก็ตามจากผลการวิเคราะห์การจัดกลุ่มแบบขั้นตอนโดยการหาระยะทางยูคลิดและการจัดกลุ่มแบบเฉลี่ยพบว่าน้ำแร่ออรามีความคล้ายกันมากกว่ากลุ่มของน้ำแร่มีเนเร่และเซเวนซีเล็ค ซึ่งอาจสรุปได้ว่าน้ำแร่ออราที่มีแร่ธาตุต่างๆ ที่ให้ผลตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าสอดคล้องกับแร่ธาตุที่อยู่ในน้ำดื่มตราสิงห์มากกว่าน้ำแร่มีเนเร่และเซเวนซีเล็ค

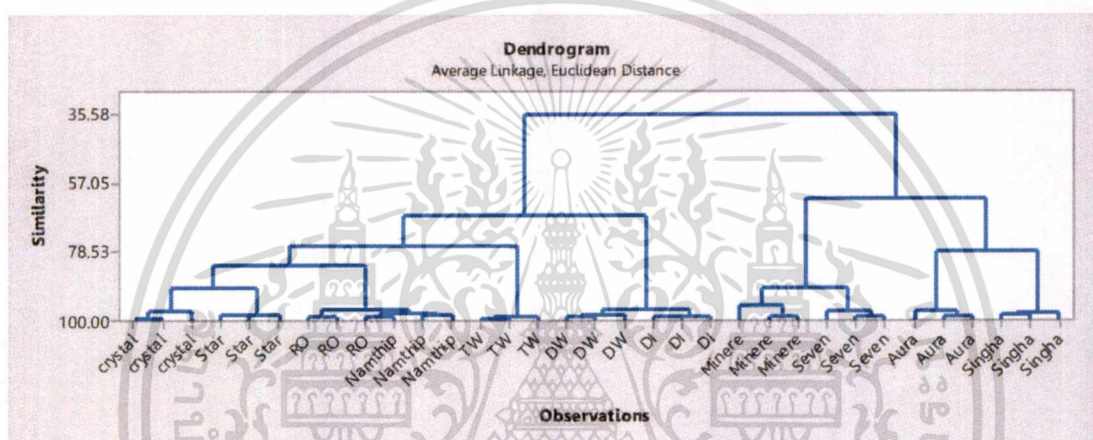
กลุ่มที่สองเป็นกลุ่มของน้ำดื่มคือ สตาร์ คริสตัล น้ำทิพย์และน้ำอาร์โอ-ยูวี จากผลการวิเคราะห์ทั้งองค์ประกอบหลักและการวิเคราะห์จัดกลุ่มบ่งชี้ว่าน้ำทิพย์และน้ำอาร์โอ-ยูวีเป็นน้ำชนิดเดียวกันหรือผลิตจากแหล่งน้ำและกรรมวิธีเดียวกัน ขณะที่น้ำดื่มคริสตัลและน้ำดื่มสตาร์อยู่ใกล้กันมากกว่ากลุ่มของน้ำทิพย์และน้ำอาร์โอ-ยูวี นอกจากนั้นยังอธิบายได้ว่าน้ำดื่มคริสตัลและสตาร์มีไอออนที่ตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าน้อยกว่าน้ำทิพย์และอาร์โอ และอยู่ใกล้กับกลุ่มของน้ำที่มีประจุน้อยมาก

กลุ่มที่สามเป็นกลุ่มของน้ำที่มีประจุหรือไอออนของสารในปริมาณที่น้อยมาก คือน้ำปลอดประจุและน้ำกลั่น และกลุ่มสุดท้ายคือน้ำประปาที่แยกกลุ่มออกมา



รูปที่ 4.8 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบหลักของน้ำแหล่งต่างๆ

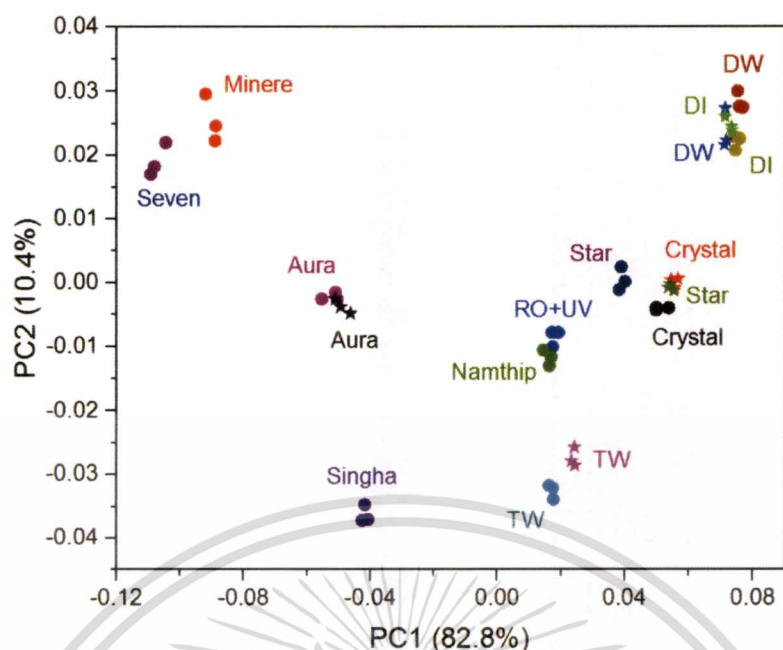
ผลการวิเคราะห์การจัดกลุ่มโดยการนำค่าองค์ประกอบหลักที่ 1 และ 2 (PC1 และ PC2) ของน้ำต่างๆ จากผลที่การวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก มาทำการวิเคราะห์การจัดกลุ่ม โดยใช้โปรแกรม Minitab 17 คำนวณระยะทางยูคลิดและใช้ average linkage ได้ผลการทดลอง ดังรูป 4.9 จากแผนภูมิเดนโดแกรม (dendrogram) อธิบายได้ว่าความคล้ายคลึงกันของตัวอย่างต่างๆ ซึ่งแบ่งได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ คือ กลุ่มที่เป็นน้ำแร่และกลุ่มที่เป็นน้ำอื่นๆ กลุ่มที่เป็นน้ำแร่มีน้ำแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มย่อย คือ น้ำแร่มีนาแร่และเซเว่นซีเล็ก กับน้ำแร่ออราและน้ำดื่มตราสิงห์ ส่วนกลุ่มน้ำอื่นๆ จะมีความคล้ายคลึงกันเป็นชั้นๆ เริ่มจากกลุ่มน้ำดื่มคริสตัลและสตาร์ ซึ่งคล้ายคลึงกับกลุ่มน้ำอาร์โอและน้ำดื่มน้ำทิพย์ ซึ่งสองกลุ่มนี้จะมีความคล้ายคลึงกับน้ำประปา และคล้ายคลึงกันน้ำกลั่นและน้ำปลอดประจุ



รูปที่ 4.9 แสดงผลการวิเคราะห์การจัดกลุ่มของน้ำต่างๆ

#### 4.3.2 ผลการทดสอบการจดจำรูปแบบ

การทดสอบการจดจำรูปแบบของสารนี้ได้แบ่งตัวอย่างออกเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มสอน (training set) และกลุ่มที่สองเป็นกลุ่มทดสอบ (test set) จากข้อมูลรูปแบบของตัวอย่างน้ำ มาทดสอบให้เห็นประสิทธิภาพการจดจำรูปแบบของตัวอย่างน้ำโดยใช้อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่สร้างขึ้นโดยเลือกตัวอย่างน้ำ โดยการโหลฐานข้อมูลการวิเคราะห์องค์ประกอบหลักของตัวอย่างน้ำที่ใช้เป็นกลุ่มสอนจากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้น โปรแกรมจะแสดงแผนภาพพีซีเอของชุดข้อมูลเป็นวงกลมทึบ จากนั้นเลือกไฟล์รูปแบบข้อมูลของน้ำกลุ่มทดสอบเพื่อทำการคำนวณ โปรแกรมจะแสดงแผนภาพพีซีเอของกลุ่มทดสอบเป็นเครื่องหมายรูปดาว ดังรูปที่ 4.10

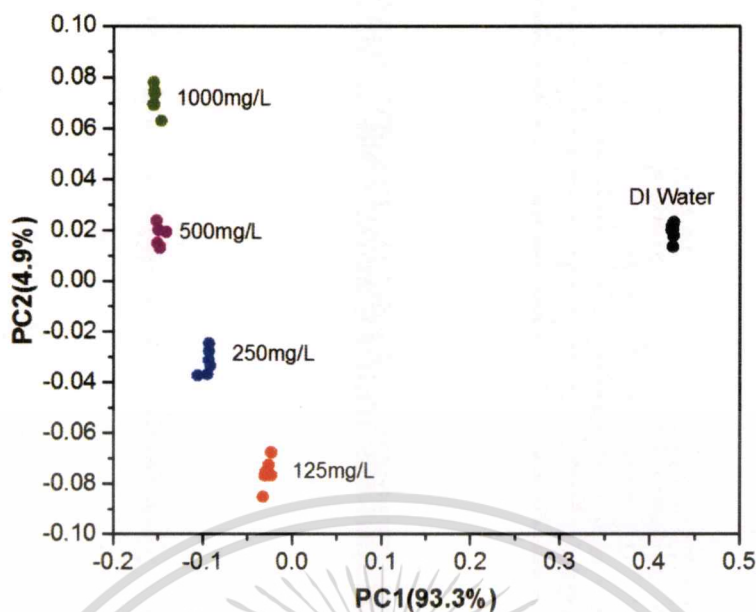


รูปที่ 4.10 ผลการทดสอบการจดจำรูปแบบของข้อมูลของน้ำตัวอย่างในรูปที่ 4.8 เป็นกลุ่มสอน (●) และใช้ข้อมูลรูปแบบของตัวอย่างน้ำปลอดประจุ น้ำประปา น้ำกลั่น น้ำดื่มสตาร์ น้ำดื่มคริสตัลและน้ำแร่อร่าชุดที่ 2 เป็นกลุ่มทดสอบ (★)

จากรูปที่ 4.10 แสดงให้เห็นว่าการใช้ฐานข้อมูลตัวอย่างน้ำที่สร้างขึ้นมาทำการวิเคราะห์เปรียบเทียบกับตัวอย่างน้ำกลุ่มทดสอบ ได้แก่ น้ำประปา น้ำกลั่น น้ำปลอดประจุ น้ำดื่มคริสตัล น้ำดื่มสตาร์และน้ำแร่อร่าให้ผลการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบหลักที่สอดคล้องกันและบ่งบอกได้ว่าเป็นน้ำชนิดใด

#### 4.3.3 ผลการจำแนกความเข้มข้นของโมโนโซเดียมคลอไรด์

ผลการทดสอบการจำแนกความเข้มข้นสารละลายโมโนโซเดียมคลอไรด์หรือผงชูรสยี่ห้ออายิโนโมไตะ ตราถ้วยแดง 4 ความเข้มข้น คือ 125, 250, 500, และ 1000 มิลลิกรัมต่อลิตรโดยใช้น้ำปลอดประจุเป็นตัวทำละลาย เทียบกับน้ำปลอดประจุซึ่งเป็นสารละลายอ้างอิงได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.11 ซึ่งแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า PC1 ของน้ำปลอดประจุมีค่าเป็นบวก ขณะที่ PC1 ของสารละลายผงชูรสทุกความเข้มข้นมีค่าเป็นลบ และสารละลายผงชูรสที่ความเข้มข้นมีความสัมพันธ์กับค่า PC2 โดยผงชูรสที่มีความเข้มข้นต่ำที่สุดจะมีค่า PC2 น้อยที่สุดและที่ความเข้มข้นสูงที่สุดมีค่า PC2 สูงที่สุด



รูปที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบหลักสารละลายผงฟูรสถี่ความเข้มข้นต่างๆ เทียบกับน้ำปลดอดประจุ

#### 4.3.4 สรุปและอภิปรายผลการทดลอง

4.3.4.1 ผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบหลักและการวิเคราะห์จัดกลุ่ม สามารถแบ่งตัวอย่างน้ำได้เป็นสองกลุ่มดังที่กล่าวไปแล้วสำหรับการวิเคราะห์จัดกลุ่ม ในส่วนของแผนภาพพีซีเอ พิจารณาองค์ประกอบหลักที่ 1 ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่สำคัญที่สุดสามารถแบ่งกลุ่มน้ำจากกลุ่มที่มีค่า PC1 เป็นบวกและลบ ซึ่งกลุ่มที่มี PC1 เป็นบวกมีแหล่งวัตถุดิบคือน้ำประปาแล้วไปผ่านขบวนการผลิตน้ำที่ต่างกันและแสดงแนวโน้มของความมีอยู่ของไอออนที่ประกอบอยู่ในน้ำอย่างชัดเจน ส่วนกลุ่มที่มีค่า PC1 เป็นลบมีแหล่งวัตถุดิบมาแหล่งน้ำตามธรรมชาติ (ตามคำโฆษณาของผู้ผลิต) ซึ่งจะเห็นเป็นสามกลุ่มอย่างชัดเจน ซึ่งอธิบายได้ว่าอาจเป็นผลของไอออนของแร่ธาตุที่อยู่ในน้ำนั้นๆ แตกต่างกัน

4.3.4.2 จากผลการทดสอบบ่งชี้ว่าอุปกรณ์ที่สร้างขึ้นนี้สามารถทำการวัดและวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่างที่วัดซ้ำกันได้ ค่อนข้างแม่นยำเกือบทุกตัวอย่าง ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่สำคัญของอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส

4.3.4.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบหลักเพื่อจำแนกความเข้มข้นของสารละลายผงฟูรสถี่ความเข้มข้นต่างๆ โดยใช้ข้อมูลรูปแบบที่ได้จากอุปกรณ์เลียนแบบสัมผัสรับรสที่ใช้ไฟฟ้าใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้าทองและขั้วไฟฟ้าคาร์บอนจากแท่งกราไฟท์เสริมแรงด้วยคาร์บอนและจัดระบบวัดสองขั้วโดยใช้ไฟฟ้าอ้างอิงเทียบแพลทินัม สามารถจำแนกความเข้มข้นของผงฟูรสถี่ได้อย่างชัดเจน เมื่อเทียบกับน้ำปลดอดประจุซึ่งเป็นตัวทำละลายของผงฟูรสถี่

4.3.4.4 จากแผนภาพพีซีเอที่ได้จากการทดลองแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าน้ำปลดอดประจุจะมีค่า PC1 เป็นบวก และสารละลายผงฟูรสถี่ทุกความเข้มข้นมีค่า PC1 เป็นลบ ซึ่งสามารถบ่งบอกชนิดของสารได้อย่างชัดเจน ส่วนค่า PC2 แสดงความแตกต่างของความเข้มข้นสารละลายผงฟูรสถี่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### การวิเคราะห์สารละลายปุ๋ยด้วยอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส

#### 5.1 บทนำ

บทนี้เป็นการศึกษาทดสอบเพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการจำแนกสารละลายอย่างรวดเร็วของอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่มีการจัดระบบวัดเคมีไฟฟ้าที่ต่างกัน การใช้ข้าวไฟฟ้าอ้างอิงเทียบแพลทินัมกับข้าวไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ในอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส ร่วมกับข้าวไฟฟ้าใช้งาน 2 ชนิด คือข้าวไฟฟ้าทองและคาร์บอน โดยจัดระบบวัดที่แตกต่างกัน เพื่อจำแนกชนิดของสารละลายปุ๋ยชนิดต่างๆ โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก การวิเคราะห์การจัดกลุ่มและการใช้ Student's t-test จากนั้นทำการวิเคราะห์ความเข้มข้นของธาตุอาหารโปแตสเซียมและฟอสฟอรัสในสารละลายปุ๋ยผสมแบบโบนารีโดยการจัดระบบวัดเคมีไฟฟ้าแบบ 2 ขั้วและใช้ข้าวไฟฟ้าอ้างอิงเทียบแพลทินัมเป็นข้าวไฟฟ้าอ้างอิง

อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสอาศัยการจำแนกรูปแบบและจดจำลักษณะเฉพาะทางเคมีไฟฟ้าของสารตัวอย่าง มีข้อดีคือวิเคราะห์ตัวอย่างของเหลวที่ง่ายและรวดเร็วกับการใช้งานที่หลากหลาย ตัวอย่างเช่น ผลิตภัณฑ์ที่บริโภคกันประจำวัน เครื่องดื่ม การใช้งานทางชีวการแพทย์และสูตรยาเภสัชกรรม และทางสิ่งแวดล้อม รวมถึงอุตสาหกรรมเกษตร ลักษณะการตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าที่ได้อาจมีหลายเทคนิคที่แตกต่างกัน เช่น โพเทนซิโอเมตรี โวลแทมเมตรี อิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปี และวิธีทางแสง โวลแทมเมตรีเป็นหนึ่งในวิธีที่นิยมใช้กันมากที่สุดสำหรับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสเนื่องจากจำนวนข้อมูลลักษณะเฉพาะที่ได้รับจากกระแสไฟฟ้าที่ความศักย์ต่างๆ มีมาก เซลเคมีไฟฟ้าแบบโวลแทมเมตรีโดยทั่วไปประกอบด้วยข้าวไฟฟ้า 3 ขั้ว คือ ข้าวไฟฟ้าอ้างอิง ข้าวไฟฟ้าใช้งานและข้าวไฟฟ้าช่วย โดยเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบนี้เกือบทั้งหมดจะใช้ซิลเวอร์ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นข้าวไฟฟ้าอ้างอิง ในอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสมีการใช้งานและทดสอบในหลายประเภทตัวอย่าง [29, 30] เพื่อที่จะข้อจำกัดของข้าวไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ข้าวไฟฟ้าอ้างอิงเทียบแพลทินัมได้ทดสอบกับระบบเลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสเพื่อติดตามการดูดกลืนปุ๋ยของพืชโดยใช้การวิเคราะห์หลายตัวแปร

#### การคำนวณปริมาณฟอสฟอรัสและโปแตสเซียมในปุ๋ย

ในทางการค้า ปุ๋ยเคมีที่มีความจำเป็นต่อพืชและนิยมใช้กันโดยทั่วไปจะถูกบ่งชี้ร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุอาหารหลัก (major nutrients) 3 ชนิด ได้แก่ ไนโตรเจน (N) ฟอสเฟต ( $P_2O_5$ ) และโพแทส ( $K_2O$ ) โดยย่อเป็น N-P-K ซึ่งปุ๋ยแต่ละชนิดหรือแต่ละสูตรจะแสดงสัดส่วนของธาตุอาหารหลักแตกต่างกันไป เช่น ปุ๋ยยูเรีย (Urea) สูตร 46-0-0 ปุ๋ยไดแอมโมเนียมฟอสเฟตหรือปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (DAP: Diammonium Phosphate) สูตร 18-46-0 และปุ๋ยโปแตสเซียมคลอไรด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หรือปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์ (MOP: Muriate of Potash) สูตร 0-0-60 เป็นต้น เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่ขาดหายไปเป็นธาตุอาหารรองและสิ่งเจือปนอื่นๆ ได้แก่ แคลเซียม แมกนีเซียม แมงกานีส สังกะสีและอื่นๆ ดังนั้นการคำนวณปริมาณธาตุอาหารที่มีผสมอยู่ในปุ๋ยแต่ละชนิดต้องคำนวณจากสัดส่วนหรือเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของปุ๋ย ตัวอย่างเช่น ปุ๋ยยูเรีย (46-0-0) 100 เปอร์เซ็นต์ ประกอบด้วยธาตุอาหารไนโตรเจน 46 เปอร์เซ็นต์ ส่วนที่เหลืออีก 54 เปอร์เซ็นต์เป็นธาตุอาหารและสิ่งเจือปนอื่นๆ ที่ไม่มีธาตุอาหารฟอสเฟตและโปแทสเซียมอยู่

ปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (18-46-0) ประกอบด้วยธาตุอาหารไนโตรเจน 18 เปอร์เซ็นต์ ฟอสเฟต 46 เปอร์เซ็นต์ และธาตุอาหารอื่นๆ ที่ไม่ใช่โปแทสเซียมอีก 38 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นปริมาณฟอสฟอรัส (P) ที่มีอยู่ในปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตคำนวณจากสัดส่วนของฟอสฟอรัส (มวลอะตอมรวม  $2 \times 30.97$  เท่ากับ 61.94) ที่มีอยู่ในฟอสเฟต ( $P_2O_5$ , มวลโมเลกุล 141.94) ในปุ๋ย ดังนั้นสัดส่วนฟอสฟอรัสในปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตมีค่าเท่ากับ  $0.46 \times 61.94 / 141.94$  เท่ากับ 0.201 หรือ 20.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของปุ๋ย

ปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์ (0-0-60) ประกอบด้วยธาตุอาหารโปแทสเซียม 60 เปอร์เซ็นต์และธาตุอาหารอื่นๆ อีก 40 เปอร์เซ็นต์ ที่ไม่มีปริมาณธาตุอาหารไนโตรเจนและฟอสเฟตผสมอยู่ ดังนั้นการหาปริมาณโปแทสเซียม (K) ที่มีอยู่ในปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์คำนวณจากสัดส่วนของโปแทสเซียม (มวลอะตอมรวม  $2 \times 39.10$  เท่ากับ 78.20) ที่มีอยู่ในโปแทสเซียม ( $K_2O$ , มวลโมเลกุล 94.20) ในปุ๋ย ดังนั้นสัดส่วนโปแทสเซียมในปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์มีค่าเท่ากับ  $0.60 \times 78.2 / 94.2$  เท่ากับ 0.498 หรือ 49.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของปุ๋ย

#### เครื่องมือและอุปกรณ์

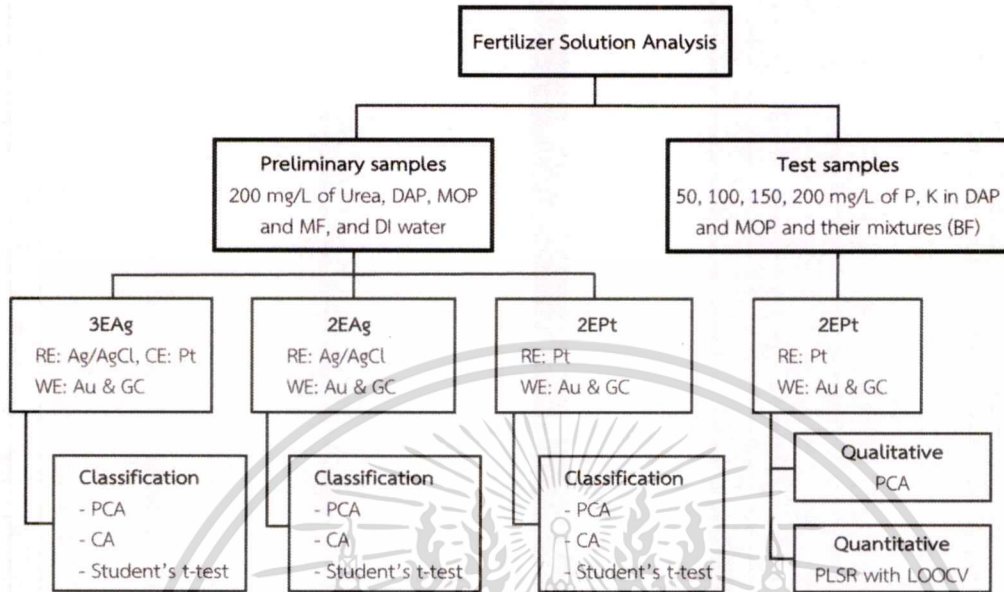
1. เครื่องโพเทนชิโอสเตท รุ่น PGSTAT302N ของบริษัท Eco Chemie Autolab (Metrohm Autolab B.V.)
2. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ของบริษัท Eco Chemie Autolab (Metrohm Autolab B.V.)
3. ขั้วไฟฟ้าช่วยแพลทินัมแบบแผ่นขนาด 8 มิลลิเมตร  $\times$  8 มิลลิเมตร ของบริษัท Eco Chemie Autolab (Metrohm Autolab B.V.)
4. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียมแพลทินัมแบบแผ่นขนาด 2 มิลลิเมตร  $\times$  10 มิลลิเมตร
5. ขั้วไฟฟ้าทองขนาด 3 มิลลิเมตร
6. ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนขนาด 3 มิลลิเมตร

#### สารเคมี

1. ปุ๋ยยูเรีย
2. ปุ๋ยไดแอมโมเนียมฟอสเฟต
3. ปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์
4. น้ำปัสสาวะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 5.2 การทดสอบอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสในการวิเคราะห์ปุ๋ย



รูปที่ 5.1 แผนผังการทดสอบอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสในการวิเคราะห์สารละลายปุ๋ย

การเตรียมสารละลายปุ๋ยเพื่อใช้ในการทดสอบการจืดระบบวัดแบบต่างๆ ในการจำแนกชนิดของปุ๋ย

1. เตรียมสารละลายปุ๋ยยูเรีย ปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต และปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตรโดยใช้น้ำปลอดประจุเป็นตัวทำละลาย
2. เตรียมสารละลายปุ๋ยผสม (MF) โดยการผสมปุ๋ยยูเรีย ปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตและปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์ในอัตราส่วน 1:1:1 ที่ความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร

การเตรียมสารละลายปุ๋ยเพื่อหาปริมาณโปแทสเซียมและฟอสฟอรัสในปุ๋ย

การเตรียมสารละลายสต็อก (stock solution) ปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตที่มีความเข้มข้นของฟอสฟอรัส 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 200 มิลลิลิตรจากปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต สกัดส่วนโดยน้ำหนักของฟอสฟอรัสในปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต 0.201 ดังนั้นความเข้มข้นฟอสฟอรัส 400 มิลลิกรัมต่อลิตรต้องเตรียมจากสารละลายปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตความเข้มข้น 1990 มิลลิกรัมต่อลิตร (คำนวณจากสัดส่วน 400/0.201 เท่ากับ 1990) ถ้าต้องการสารละลาย 200 มิลลิลิตรที่ความเข้มข้นนี้ต้องเตรียมจากปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต 398 มิลลิกรัมละลายในน้ำปลอดประจุ 200 มิลลิลิตร

การเตรียมสารละลายสต็อกปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นโปแทสเซียม 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 200 มิลลิลิตรจากปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์ สกัดส่วนโดยน้ำหนักของโปแทสเซียมในปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต 0.498 ดังนั้นความเข้มข้นโปแทสเซียม 400 มิลลิกรัมต่อลิตรต้องเตรียมจากสารละลายปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์ความเข้มข้น 803 มิลลิกรัมต่อลิตร (คำนวณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสัดส่วน 400/0.498 เท่ากับ 803) ถ้าต้องการสารละลาย 200 มิลลิลิตรที่ความเข้มข้นนี้ต้องเตรียมจากปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต 161 มิลลิกรัมละลายในน้ำปลอดประจุ 200 มิลลิลิตร

การเตรียมสารละลายปุ๋ยผสมที่มีสัดส่วนความเข้มข้นฟอสฟอรัสต่อโปแทสเซียมที่ค่าต่างๆ จากสารละลายตอกปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตและปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์ความเข้มข้น 400 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ปริมาตร 20 มิลลิลิตร เพื่อทดสอบความสามารถในการจำแนกสารด้วยอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส โดยกำหนดสัดส่วนความเข้มข้นฟอสฟอรัสต่อโปแทสเซียมและปริมาณของสารละลายตอกปุ๋ยที่ใช้ในการเตรียมสาร ดังตารางที่ 5.1 และการกำหนดรหัสสารตัวอย่างปุ๋ยผสมที่ความเข้มข้นต่างๆ ดังตารางที่ 5.2

ตารางที่ 5.1 สัดส่วนความเข้มข้นฟอสฟอรัสต่อโปแทสเซียมและปริมาณของสารละลายตอกปุ๋ย

อัตราส่วนโดยน้ำหนัก ฟอสฟอรัสต่อโปแทสเซียม (มิลลิกรัม:มิลลิกรัม)	ปริมาตรที่ใช้จากตอกปุ๋ย ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจน ฟอสเฟต (มิลลิลิตร)	ปริมาตรที่ใช้จากตอกปุ๋ย โปแทสเซียมคลอไรด์ (มิลลิลิตร)	ปริมาตร น้ำปลอดประจุ (มิลลิลิตร)
50 : 0	2.50	0	17.5
50 : 50	2.50	2.50	15.0
50 : 100	2.50	5.00	12.5
50 : 150	2.50	7.50	10.0
50 : 200	2.50	10.0	7.50
100 : 0	5.00	0	15.0
100 : 50	5.00	2.50	12.5
100 : 100	5.00	5.00	10.0
100 : 150	5.00	7.50	7.50
100 : 200	5.00	10.0	5.00
150 : 0	7.50	0	12.5
150 : 50	7.50	2.50	10.0
150 : 100	7.50	5.00	7.50
150 : 150	7.50	7.50	5.00
150 : 200	7.50	10.0	2.50
200 : 0	10.0	0	10.0
200 : 50	10.0	2.50	7.50
200 : 100	10.0	5.00	5.00
200 : 150	10.0	7.50	2.50
200 : 200	10.0	10.0	0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

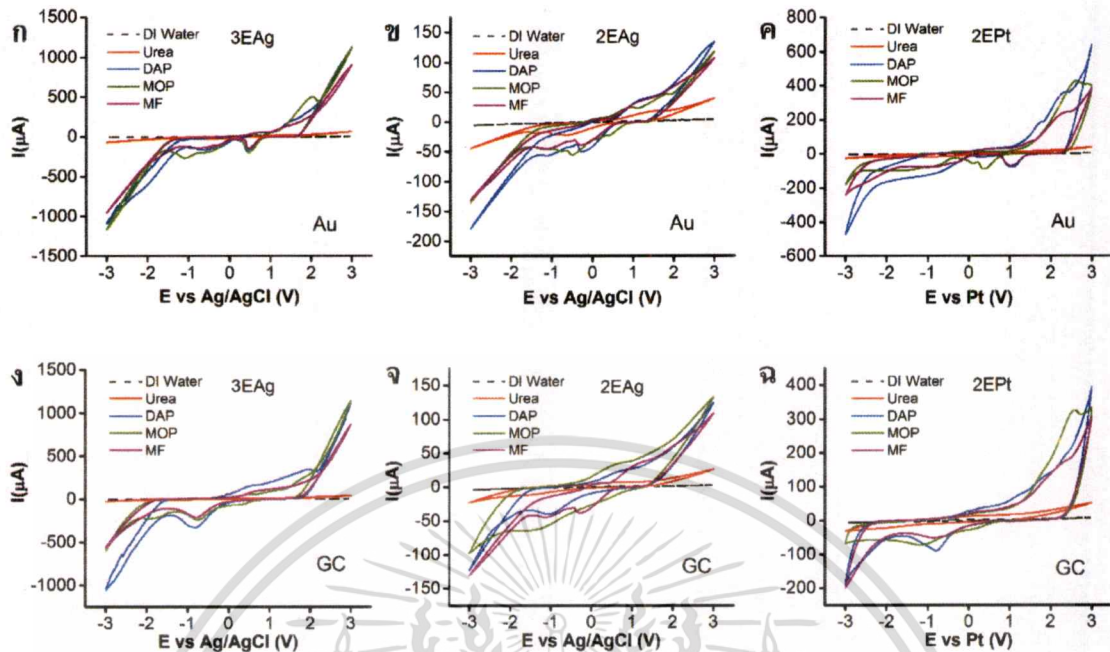
ตารางที่ 5.2 รหัสสารตัวอย่างและสัดส่วนความเข้มข้นของโปแทสเซียมและฟอสฟอรัสที่มีอยู่ตัวอย่าง

ชนิดของ ปุ๋ย	รหัสสาร ตัวอย่าง	ความเข้มข้นของฟอสฟอรัส (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ความเข้มข้นของโปแทสเซียม (มิลลิกรัมต่อลิตร)
DAP	S10	50	0
	S20	100	0
	S30	150	0
	S40	200	0
MOP	S01	0	50
	S02	0	100
	S03	0	150
	S04	0	200
BF	S11	50	50
	S12	50	100
	S13	50	150
	S14	50	200
	S21	100	50
	S22	100	100
	S23	100	150
	S24	100	200
	S31	150	50
	S32	150	100
	S33	150	150
	S34	150	200
	S41	200	50
	S42	200	100
	S43	200	150
	S44	200	200

### 5.2.1 ผลการตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าของปุ๋ยด้วยการจัดรูปแบบเคมีไฟฟ้าที่ต่างกัน

การทดสอบทางเคมีไฟฟ้าของน้ำปอดประจุ (DI water) สารละลายปุ๋ยยูเรีย (urea) ปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (DAP) ปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์ (MOP) และปุ๋ยผสม (MF) กับขั้วไฟฟ้าทองและกลาสซีคาร์บอนจากการจัดระบบวัดทั้ง 3 แบบ อัตราสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ได้ผลการทดลอง ดังรูป 5.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.2 การตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าของน้ำปลอดประจุและสารละลายปุ๋ยชนิดต่างๆ จากขั้วไฟฟ้าทอง (รูป ก-ค) และกราไฟต์คาร์บอน (รูป ง-ฉ) ที่ได้จากการจัดระบบวัตต์แบบ 3EAg (รูป ก และ ค), 2EAg (ข และ ง) และ 2EPt (ค และ ฉ) ที่อัตราสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

จากรูปที่ 5.2 การตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าของระบบวัตต์ทั้ง 3 แบบ แสดงให้เห็นว่าการตอบสนองเคมีไฟฟ้าของสารแต่ละชนิดในการจัดระบบวัตต์แต่ละแบบมีความแตกต่างกันทั้งรูปร่างและกระแส โดยทั่วไปค่ากระแสจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออน ดังนั้นค่ากระแสที่วัดได้จากปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ปุ๋ยโบแทสเซียมคลอไรด์ และปุ๋ยผสมจึงสูงกว่าปุ๋ยยูเรียและน้ำปลอดประจุอย่างเห็นได้ชัดทั้งสองขั้วไฟฟ้า การตอบสนองกระแสไฟฟ้าของปุ๋ยยูเรียที่มีค่าต่ำใกล้เคียงกับน้ำปลอดประจุเป็นผลมาจากการย่อยสลายของยูเรีย [31, 32] ซึ่งโดยปกติยูเรียจะถูกย่อยสลายเป็นแอมโมเนียและคาร์บอนไดออกไซด์ต้องอาศัยกระบวนการไฮโดรไลซิสและแบคทีเรียในดินเพื่อเร่งปฏิกิริยาก่อนที่จะเปลี่ยนเป็นแอมโมเนียมไอออน

### 5.2.2 ผลการเปรียบเทียบการจำแนกชนิดของปุ๋ยจากการจัดระบบวัตต์เคมีไฟฟ้าแบบต่างๆ

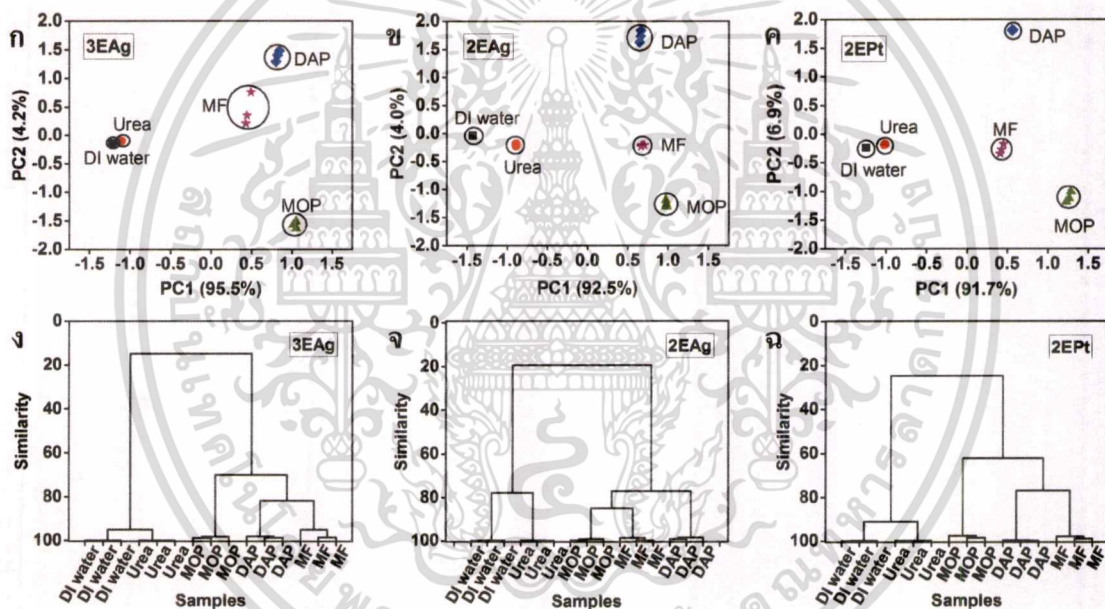
จากข้อมูลการตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าของสารละลายปุ๋ยตัวอย่างกับขั้วไฟฟ้าทองและกราไฟต์คาร์บอนที่ได้จากการจัดระบบวัตต์ที่ต่างกัน เมื่อนำมาวิเคราะห์โดยใช้การวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก ผลการจำแนกน้ำปลอดประจุกับปุ๋ยชนิดต่างๆ แล้วนำค่าองค์ประกอบหลักที่ 1 (PC1) และ 2 (PC2) มาสร้างกราฟพีซีเอ ดังรูปที่ 5.3 พบว่า ข้อมูลจากการจัดระบบวัตต์เคมีไฟฟ้าทั้งสามแบบสามารถจำแนกชนิดของน้ำปลอดประจุและปุ๋ยชนิดต่างๆ ได้อย่างชัดเจน ตำแหน่งของปุ๋ยยูเรียจะอยู่ใกล้กับน้ำปลอดประจุบนแผนที่พีซีเอ ซึ่งโดยทั่วไปแล้วน้ำปลอดประจุจะเป็นสารละลายอ้างอิง ค่า PC1 ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ค่าความนำไฟฟ้าของสารตัวอย่าง ดังนั้นกลุ่มของน้ำปลอดประจุกับปุ๋ยยูเรียควรจะมีค่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารทรัพย์สินทางปัญญาของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี อนุญาตให้เผยแพร่ได้เฉพาะในขอบเขตของงานวิจัยเท่านั้น

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เข้มข้นของไอออนต่ำกว่าปุ๋ยชนิดอื่นๆ ปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์ และปุ๋ยผสมจะมีตำแหน่งที่ใกล้เคียงกันบนแกน PC1 แต่แยกกันได้ดีบนแกน PC2 และตำแหน่งของปุ๋ยผสมก็อยู่ระหว่างตำแหน่งของปุ๋ยทั้งสอง

การเปรียบเทียบความสามารถของการจัดระบบวัดทั้งสามแบบในการจำแนกความแตกต่างของปุ๋ยโดยใช้การวิเคราะห์การจัดกลุ่มแบบค่าเฉลี่ยระหว่างกลุ่มอาจจะให้ผลการจัดกลุ่มชัดเจนขึ้น ผลของความคล้ายของปุ๋ยตัวอย่างชนิดต่างๆ จากการจัดระบบวัดแบบ 3EAg, 2EAg และ 2EPt แสดงผ่านแผนภาพเดนโดรแกรม ดังรูปที่ 5.3 ง, จ, และ ฉ ตามลำดับ ผลของการจัดกลุ่มแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มหลัก ตามกลุ่มไอออนที่ประกอบอยู่ในสารละลายนั้น กลุ่มแรกเป็นน้ำปลอดประจุและปุ๋ยยูเรีย อีกกลุ่มหนึ่งเป็นปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์ และปุ๋ยผสม ระดับความคล้ายของน้ำปลอดประจุและปุ๋ยยูเรียอยู่ที่ 95% สำหรับระบบวัดแบบ 3EAg และ 91% สำหรับระบบวัดแบบ 2EPt



รูปที่ 5.3 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบหลักและเดนโดรแกรมของ urea, DAP, MOP, MF และน้ำปลอดประจุ (DI water) ที่ได้จากระบบวัด 3EAg (ก และ ง), 2EAg (ข และ จ) และ 2EPt (ค และ ฉ)

การเปรียบเทียบการจัดระบบวัดทั้ง 3 แบบชัดเจนเพิ่มขึ้นเมื่อนำข้อมูลแต่ละกลุ่มมาคำนวณค่า p-value โดยใช้ Student's t-test สำหรับแต่ละองค์ประกอบหลัก ตามตารางที่ 5.3 ค่า p-value ของแต่ละคู่มีค่าต่ำกว่า 0.05 มากสำหรับทุกการจัดระบบวัด ซึ่งค่านี้นับว่าตัวอย่างปุ๋ยแต่ละชนิด รวมทั้งน้ำปลอดประจุ มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญจากอีกตัวอย่างหนึ่ง โดยรวมแล้วระบบวัดแบบ 3EAg ให้ความแตกต่างได้ชัดเจนที่สุด ตัวอย่างเช่น ค่า p-value ของน้ำปลอดประจุและปุ๋ยยูเรียทั้งสององค์ประกอบหลักของระบบวัดแบบ 3EAg มีค่าน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับระบบวัดแบบอื่น ทั้งที่ระยะห่างยุคคิดในระบบวัดแบบ 2EAg มีค่ามากกว่า ทั้งนี้เป็นเพราะระบบกระแ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยรวมจากระบบวัดแบบ 3EAg ในแต่ละสารตัวอย่างให้อัตราส่วนสัญญาณต่อสัญญาณรบกวนดีกว่า และมีความแปรปรวนต่ำกว่า ความแตกต่างของกลุ่มปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์ และปุ๋ยผสมสำหรับระบบวัดแบบ 2EAg มีค่า p-value สูงกว่าเมื่อเทียบกับค่า p-value จากระบบวัดแบบ 3EAg และ 2EPt ซึ่งให้ค่าคล้ายกัน

ตารางที่ 5.2 การวิเคราะห์ทางสถิติของ PC1 และ PC2 ด้วยการวิเคราะห์ความแปรปรวนและการใช้ Student's t-test โดยใช้ค่านัยสำคัญ  $p < 0.05$

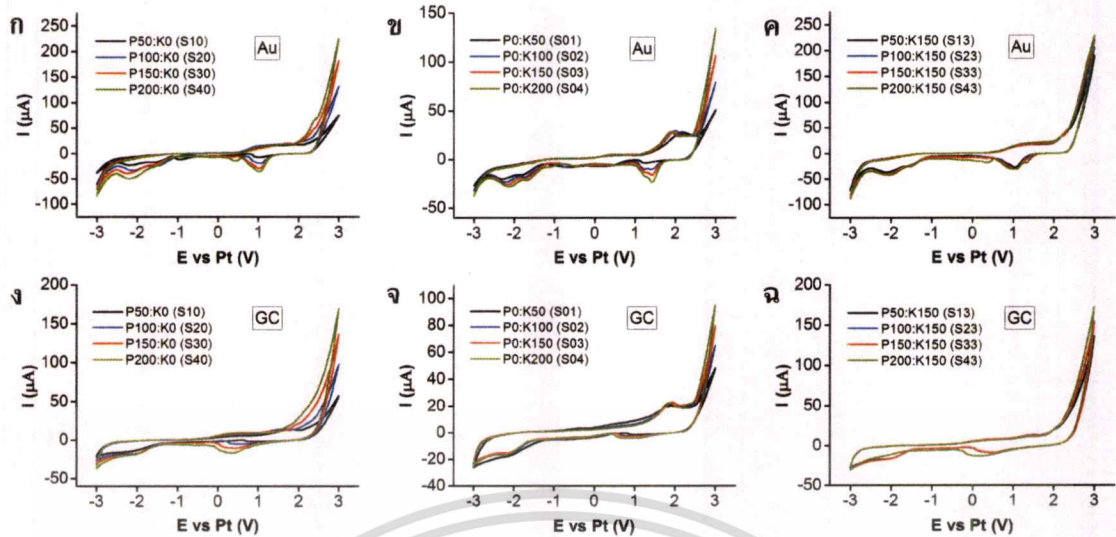
Cell configuration	p-value (PC1)				p-value (PC2)			
	DI-urea	MOP-DAP	MOP-MF	DAP-MF	DI-urea	MOP-DAP	MOP-MF	DAP-MF
3EAg	<0.000001	0.000218	0.000055	0.0004	0.000001	0.00057	0.00005	0.0049
2EAg	0.000003	0.000007	0.000692	0.1789	0.00218	0.00002	0.00042	0.0007
2EPt	0.000002	0.000137	0.000005	0.0003	0.00396	0.00032	0.00034	0.0005

### 5.3 การวิเคราะห์ปุ๋ยผสมจากจัดระบบวัดแบบ 2EPt

#### 5.3.1 ผลการตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าของปุ๋ยผสม

การตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าของปุ๋ยผสมระหว่างปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตและปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์ที่อัตราส่วนต่างๆ กับขั้วไฟฟ้าทองและกลาสซีคาร์บอนจากการจัดระบบวัดแบบ 2EPt โดยใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียมแพลทินัมขนาด 2 มิลลิเมตร  $\times$  8 มิลลิเมตร ที่อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที แสดงดังรูปที่ 5.4

การตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าแบบไซคลิกโวลแทมเมตรีของสารละลายปุ๋ยชนิดเดียวกันจะมีรูปร่างคล้ายกันแต่ค่าของกระแสจะแปรผันตามความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ศักย์ไฟฟ้าค่าเดียวกัน การตอบสนองของขั้วไฟฟ้าทั้งสองกับสารละลายปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์ (S01-S04) แสดงให้เห็นกระแสฟิทแอนดิกอย่างชัดเจนที่ศักย์ไฟฟ้า 1.8 โวลต์ ดังรูปที่ 5.4 (ข) และ (จ) โดยรวมรูปร่างการตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าของสารละลายปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (S10-S40) ดังรูปที่ 5.4 (ก และ ง) กับสารละลายปุ๋ยผสมแบบโบนารี (S13-S43) ดังรูปที่ 6.4 (ค และ ฉ) มีลักษณะคล้ายกันมากกว่ารูปร่างการตอบสนองของปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์ถึงแม้ว่าจะมีสัดส่วนความเข้มข้นของโปแทสเซียมสูงกว่าฟอสฟอรัส รวมทั้งค่าการตอบสนองของกระแสของสารละลายปุ๋ยทั้งสองชนิดสูงกว่าการตอบสนองของปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์ จึงกล่าวได้ว่าปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์มีการตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าน้อยกว่าปุ๋ยไดแอมโมเนียมฟอสเฟตอย่างชัดเจน

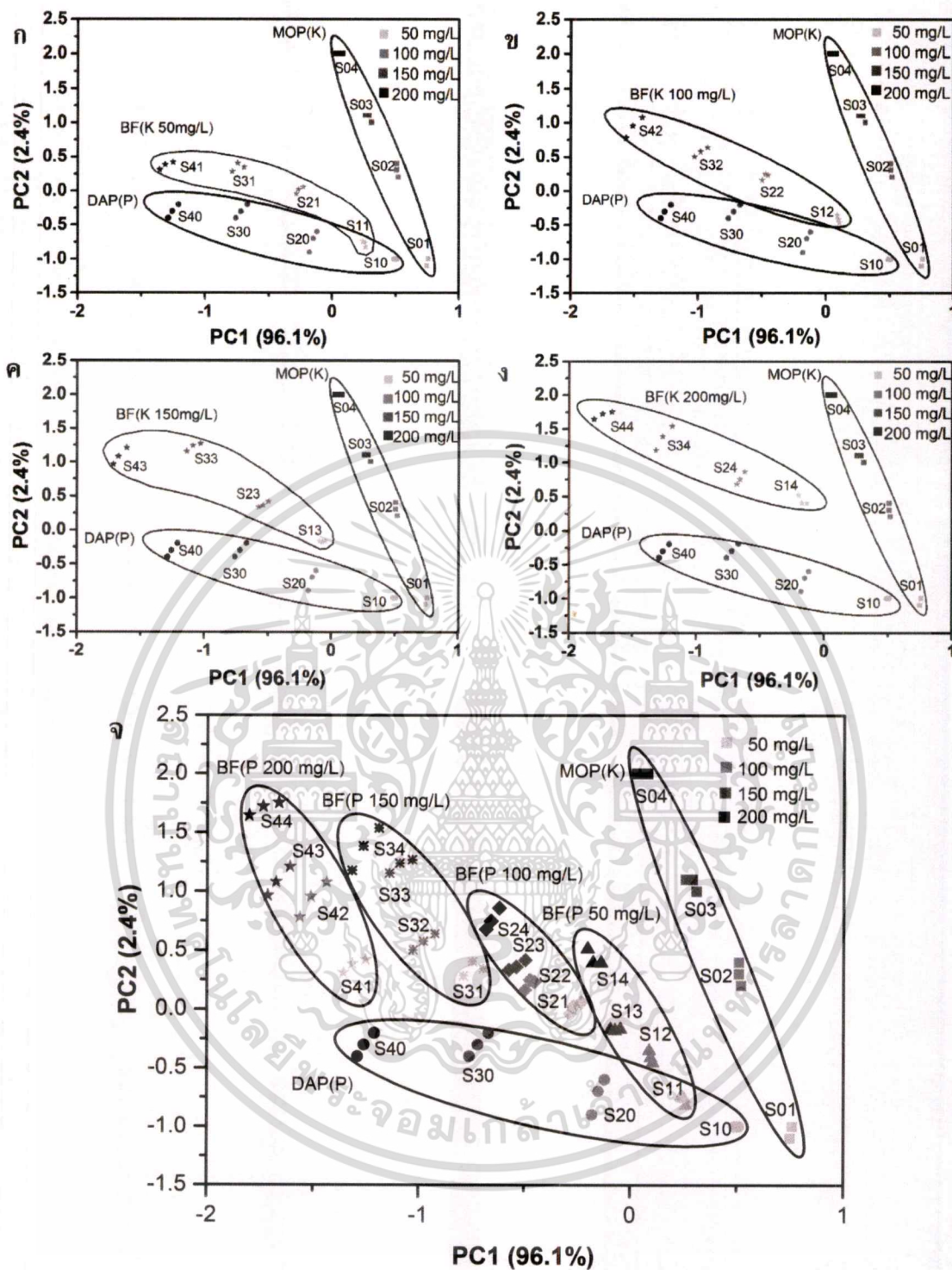


รูปที่ 5.4 การตอบสนองไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายปุ๋ยผสมที่ความเข้มข้นต่างๆ กับ ขั้วไฟฟ้าทอง (รูป ก - ค) และกลาสซีคาร์บอน (รูป ง - ฉ) จากระบบวัดแบบ 2EPt ที่อัตราสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

### 5.3.2 ผลการจำแนกความเข้มข้นของโปแทสเซียมและฟอสฟอรัสในปุ๋ยผสม

การจำแนกความเข้มข้นของโปแทสเซียมและฟอสฟอรัสในปุ๋ยจากการจัดระบบวัดแบบ 2EPt ด้วยวิธีการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบหลัก โดยใช้ปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นของโปแทสเซียม 50, 100, 150 และ 200 มิลลิกรัมต่อลิตร และปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตที่มีความเข้มข้นของฟอสฟอรัส 50, 100, 150 และ 200 มิลลิกรัมต่อลิตรเป็นกลุ่มสอน และใช้ปุ๋ยผสมแบบโบนารี (BF) ที่มีสัดส่วนความเข้มข้นของโปแทสเซียมและฟอสฟอรัสต่างกันเป็นกลุ่มทดสอบ ได้ผลการวิเคราะห์ดังรูปที่ 5.5

สารละลายปุ๋ยผสมที่มีความเข้มข้นของโปแทสเซียมคงที่กับความเข้มข้นของฟอสฟอรัสต่างกัน โดยค่าความเข้มข้นของโปแทสเซียมที่ 50, 100, 150 และ 200 มิลลิกรัม/ลิตร แสดงดังรูป 5.5 (ก) - (ง) ตามลำดับ แปรผันอย่างมีนัยสำคัญตามองค์ประกอบหลักที่ 1 ขณะที่สารละลายปุ๋ยผสมที่มีความเข้มข้นของฟอสฟอรัสคงที่กับความเข้มข้นของโปแทสเซียมต่างกัน แสดงดังรูป 6.5 (จ)

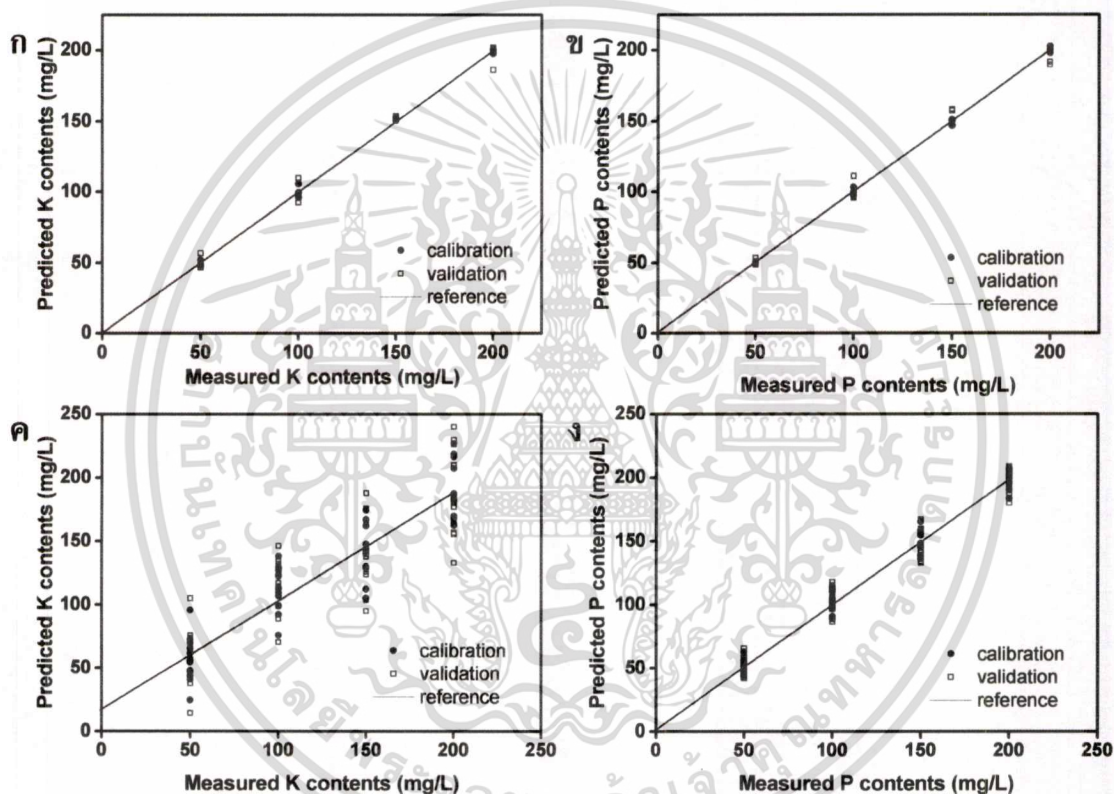


รูปที่ 5.5 แผนภาพพีซีเอของตัวอย่างปุ๋ย จากข้อมูลไซคลิกโวลแทมเมตรีของปุ๋ย MOP ที่มีโปแทสเซียมความเข้มข้น 50, 100, 150 และ 200 มิลลิกรัมต่อลิตรและปุ๋ย DAP ที่มีฟอสฟอรัสความเข้มข้น 50, 100, 150 และ 200 มิลลิกรัมต่อลิตรเป็นกลุ่มเรียนรู้ และใช้ข้อมูลไซคลิกโวลแทมเมตรีจากปุ๋ยผสมที่มีอัตราส่วนผสมของโปแทสเซียมต่อฟอสฟอรัสต่างๆ กันเป็นกลุ่มทดสอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 5.3.3 ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของโปแทสเซียมและฟอสฟอรัสในปุ๋ยผสม

การวิเคราะห์ปริมาณฟอสฟอรัสและโปแทสเซียมที่มีอยู่ในปุ๋ยด้วยวิธีการถดถอยน้อยสุดกำลังสองบางส่วนร่วม (PLSR) กับการพิสูจน์ความถูกต้องแบบไขว้แบบหยิบออกทีละหนึ่ง (LOOCV) โดยใช้ข้อมูลไซคลิกโวลแทมเมตรีของปุ๋ยชนิดต่างๆ ปริมาณฟอสเฟตคำนวณโดยใช้ข้อมูลไซคลิกโวลแทมเมตรีของปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (S10-S40) ได้ผลการวิเคราะห์ดังรูป 5.6 (ก) ปริมาณโปแทสเซียมคำนวณโดยใช้ข้อมูลปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์ (S01-04) ได้ผลการวิเคราะห์ดังรูป 5.6 (ข) ปริมาณโปแทสเซียมและฟอสเฟตในปุ๋ยผสมแบบโบนารี (S11-S44) ได้ผลการวิเคราะห์ดังรูป 5.6 (ค) และรูป 5.6 (ง) ตามลำดับ



รูปที่ 5.6 การถดถอยเชิงเส้นบางส่วนโดยใช้การตรวจสอบแบบไขว้แบบหยิบออกทีละหนึ่ง (Leave-one-out cross validation) ของค่าที่วัดได้กับค่าทำนายของ (ก) ฟอสฟอรัสที่ผสมอยู่ในสารละลายปุ๋ย DAP (S10-S40) (ข) โปแทสเซียมที่ผสมอยู่ในสารละลายปุ๋ย MOP (S01-S04) (ค) ฟอสฟอรัส และ (ง) โปแทสเซียมที่ผสมอยู่ในสารละลายปุ๋ยผสม (S11-S44) โดยใช้ข้อมูลที่ได้จากการจัดระบบวัดแบบ 2EPt

จากรูปที่ 5.6 และพารามิเตอร์การถดถอยกำลังสองน้อยสุดบางส่วน ในตารางที่ 5.4 บ่งชี้อย่างชัดเจนว่าการวิเคราะห์ปริมาณของโปแทสเซียมและฟอสฟอรัสจากปุ๋ยที่มีธาตุอาหารโปแทสเซียมหรือฟอสฟอรัสเป็นส่วนผสมหลักชนิดเดียวจะให้ผลการทำนายดีกว่าในปุ๋ยผสมสองชนิด

โดยค่าความชันของค่าที่วัดได้กับค่าที่คำนวณมีค่าเข้าใกล้ 1 และค่าสหสัมพันธ์ของการทำนายมีค่าสูง (เข้าใกล้หนึ่ง)

ตารางที่ 5.3 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารละลายปุ๋ย DAP (S10-S40) ปุ๋ย MOP (S01-S04) และ ปุ๋ยผสม BF (S11-S44) โดยใช้สมการถดถอยเชิงเส้นบางส่วนกับการพิสูจน์ไขว้แบบหยาบออกทีละหนึ่ง โดยใช้ข้อมูลเคมีไฟฟ้าที่จัดระบบวัดแบบ 2EPt ในการสอบเทียบและการพิสูจน์ความถูกต้อง

Sample	Criteria	Calibration				Cross-validation Prediction			
		Slope	Offset	R <sup>2</sup>	RMSEC	Slope	Offset	R <sup>2</sup>	RMSEP
DAP (S10-S40)	P	0.9984	0.197	0.998	2.53	0.9737	3.34	0.990	6.03
MOP (S01-S04)	K	0.9989	0.132	0.999	1.82	0.9660	4.54	0.987	6.37
BF (S11-S44)	P	0.8542	18.23	0.854	21.35	0.8255	21.75	0.754	26.71
	K	0.9831	2.115	0.983	7.27	0.9666	23.67	0.972	14.71

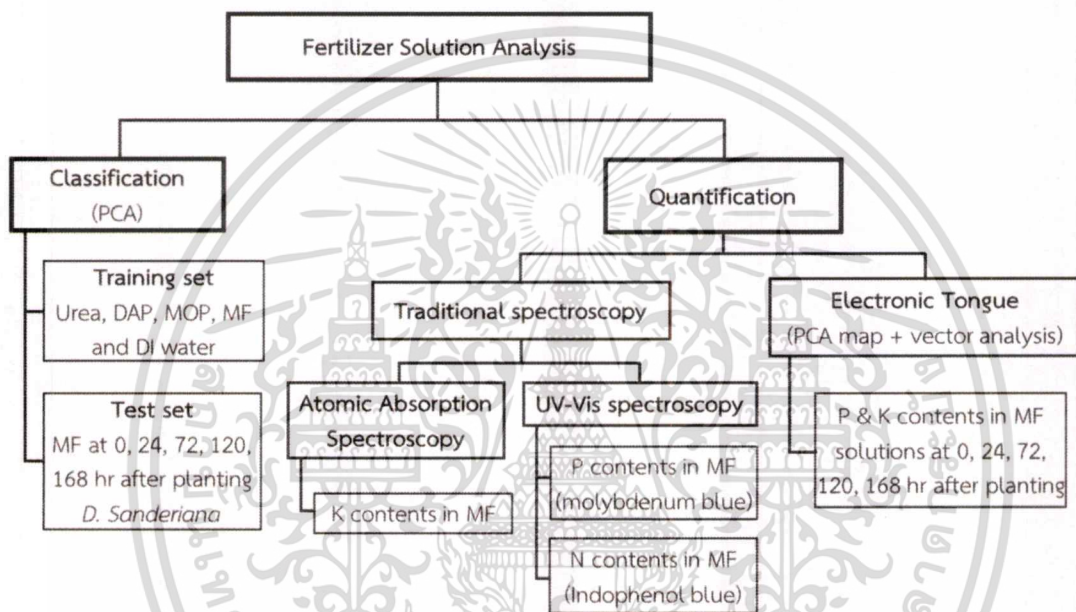
#### 5.4 การใช้อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสสำหรับรสเพื่อศึกษาการดูดกลืนธาตุอาหารของ ต้นไม้กวานอิม

จากการทดสอบการจำแนกชนิดของสารละลายปุ๋ยและความเข้มข้นของธาตุอาหารในปุ๋ยด้วย อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรสที่ใช้เทคนิคโวลแทมเมตรีโดยจัดระบบวัดแบบสองขั้ว โดยมี ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียบแพลทินัมและขั้วไฟฟ้าทำงานทองและคาร์บอนในการทดลองหัวข้อที่ 5.1-5.3 ทำ ให้งานวิจัยนี้ได้ทดลองสร้างอุปกรณ์ที่อ่านค่าของไหลจุลภาค ดังหัวข้อที่ 5.4.1 เพื่อทำการทดสอบ อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรสที่ใช้สารตัวอย่างระดับไมโครลิตรโดยการสร้างภาชนะบรรจุ สารระดับไมโครลิตร (microchamber) ด้วยโพลีไดเมทิลไซโลแซน และตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าใช้งาน ทองและคาร์บอนกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียบที่ทำจากสวดแพลทินัม เพื่อทดสอบ ติดตามและตรวจสอบ ปริมาณการดูดกลืนธาตุอาหารหลัก (primary nutrient) ของต้นไม้กวานอิมจากสารละลายปุ๋ยผสม สามชนิดในช่วงเวลา 1 สัปดาห์ โดยใช้การวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก เพื่อสร้างแผนที่องค์ประกอบ หลัก (PCA map) ของตัวอย่างปุ๋ยที่เวลาต่างๆ ร่วมกับการวิเคราะห์เวกเตอร์เพื่อหาปริมาณธาตุ อาหารที่ถูกดูดกลืนโดยต้นไม้กวานอิม และเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคอะตอม มิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโคปีและเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโคปี โดยมีแผนผังการวิเคราะห์ด้วย เทคนิคต่างๆ ดังรูปที่ 5.7

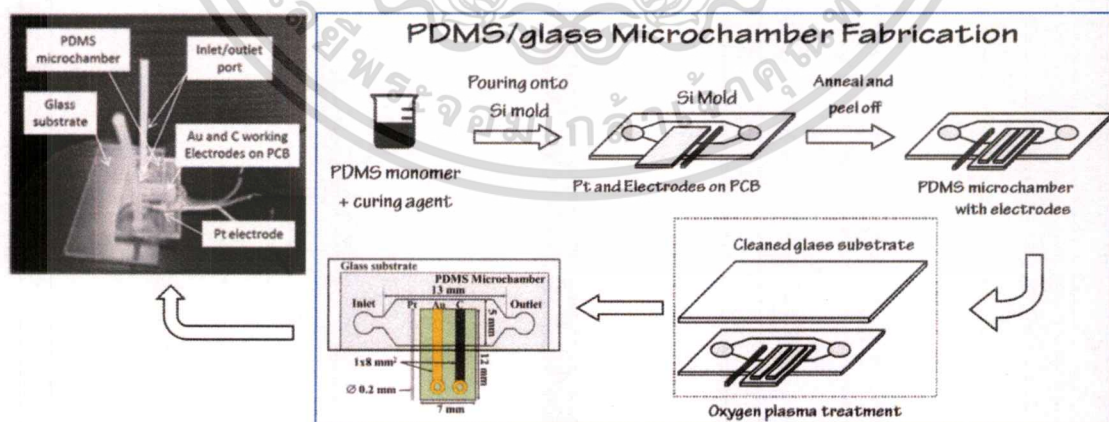
##### 5.4.1 การสร้างไมโครแชมเบอร์

กระบวนการสร้างไมโครแชมเบอร์ขนาด 5 × 13 × 0.2 ลูกบาศก์มิลลิเมตร ดังรูป 5.8 เริ่มจาก การผสมโมโนเมอร์ของโพลีไดเมทิลไซโลแซน (Polydimethylsiloxane; PDMS) กับสารทำให้คงรูป (curing agent) ในอัตราส่วน 10: 1 โดยน้ำหนัก กวนให้ผสมกันจนเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วเทลงแม่แบบ ซิลิกอน (silicon mold) ที่วางแผ่นอีพ็อกซีขนาด 7 × 12 ตารางมิลลิเมตรซึ่งมีลายทองแดง 2 เส้น เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขนาด 1×8 ตารางมิลลิเมตรเส้นหนึ่งเคลือบด้วยฟิล์มทองทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าทอง อีกเส้นหนึ่งติดด้วยเทปคาร์บอนนำไฟฟ้าทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าคาร์บอน และใช้ลวดแพลทินัมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.2 มิลลิเมตรเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียม นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นลอกชิ้นงานออกจากแม่แบบแล้วเจาะรูทั้งสองข้างสำหรับต่อท่อของเหลว นำแม่แบบและแผ่นกระจกสไลด์ที่ทำความสะอาดแล้วเข้าเครื่องอาร์เอฟพลาสมาเพื่อให้แม่แบบและแผ่นกระจกสไลด์ประกบติดกันเป็นชิ้นเดียว จากนั้นจึงนำท่อของเหลวมาต่อเชื่อมกับไมโครแชมเบอร์ด้วยโพลีไดเมทิลไซโลแซนที่เหมาะสมแล้ว นำไปอบอีกครั้งเพื่อให้โพลีไดเมทิลไซโลแซนแข็งตัว



รูปที่ 5.7 แผนผังการวิเคราะห์สารละลายปุ๋ยด้วยเทคนิคต่างๆ

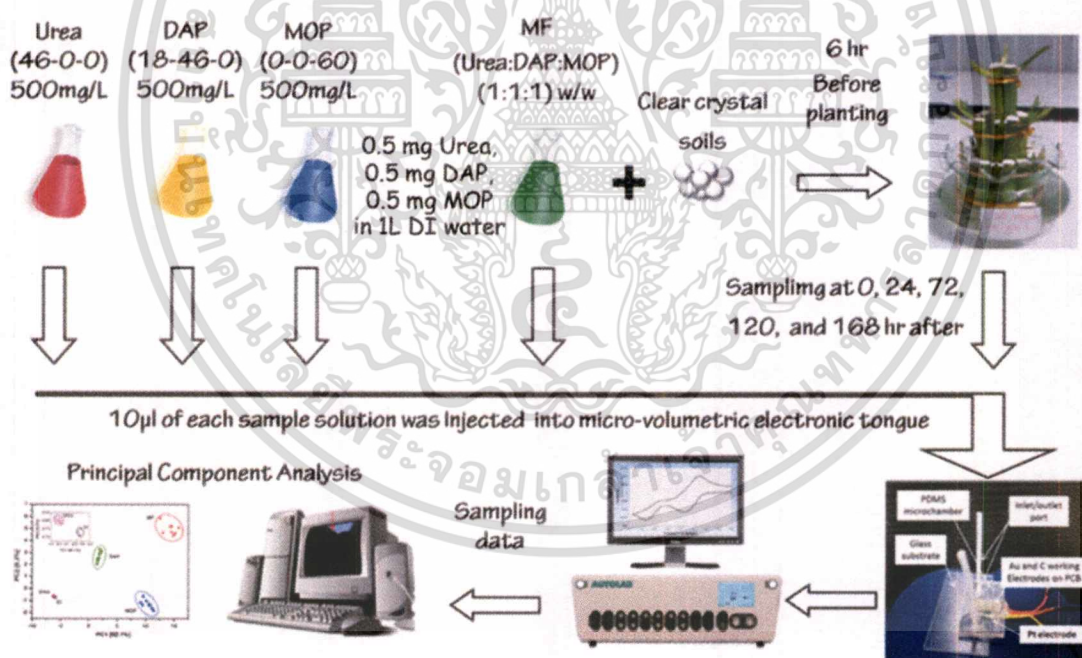


รูปที่ 5.8 กระบวนการสร้างไมโครแชมเบอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 5.4.2 การศึกษาการดูดกลืนธาตุอาหารของต้นไม้วอนิม

เตรียมสารละลายปุ๋ยยูเรีย ปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตและปุ๋ยโปแทสที่ความเข้มข้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร และปุ๋ยผสม (MF) จากปุ๋ยทั้งสามชนิด ในอัตราส่วน 1:1:1 โดยน้ำหนัก โดยใช้ปุ๋ยชนิดละ 500 มิลลิกรัมละลายในน้ำปลอดประจุ นำปุ๋ยวิทยาศาสตร์ขาวใสแห้ง (clear crystal soils) ใส่ในแจกันที่บรรจุสารละลายปุ๋ยผสมเป็นเวลา 6 ชั่วโมงก่อนการปลูกกอไม้วอนิมซึ่งมีความยาวประมาณ 10 – 20 เซนติเมตร ที่มีใบและรากอ่อน ดังรูป 5.9 นำต้นไม้วอนิม มาล้างรากและลำต้นให้สะอาดแล้วใส่ในแจกันที่เตรียมไว้ จากนั้นนำแจกันวางใกล้หน้าต่างเพื่อให้ต้นไม้วอนิมได้รับแสงอาทิตย์ตลอดการทดลอง เก็บสารตัวอย่างจากปุ๋ยยูเรีย ปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ปุ๋ยโปแทส และปุ๋ยผสมจากแจกันที่เวลาต่างๆ ตั้งแต่ 0, 24, 72, 68, 120 ชั่วโมงหลังการปลูก นำสารละลายตัวอย่างแต่ละตัวฉีดเข้าไปในไมโครแชมเบอร์ที่สร้างขึ้น แล้วนำไปวัดไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้เครื่องโพเทนชิโอสเตทในช่วงสแกน -3 โวลต์ถึง +3 โวลต์ ที่อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที สแกนตัวอย่างละ 3 รอบ ก่อนการวัดสารแต่ละครั้งจะทำความสะอาดและวัดค่าอ้างอิงด้วยน้ำปลอดประจุ สารตัวอย่างที่เหลือจากการเก็บตัวอย่างแต่ละตัวไปวิเคราะห์ด้วยวิธีสเปกโตรสโคปี เพื่อหาปริมาณการดูดกลืนธาตุอาหาร



รูปที่ 5.9 แผนภาพแสดงการเตรียมตัวอย่างและการสุ่มตัวอย่างในการวัด

### 5.4.3 การวัดธาตุอาหารด้วยเทคนิคทางสเปกโตรเมตรี

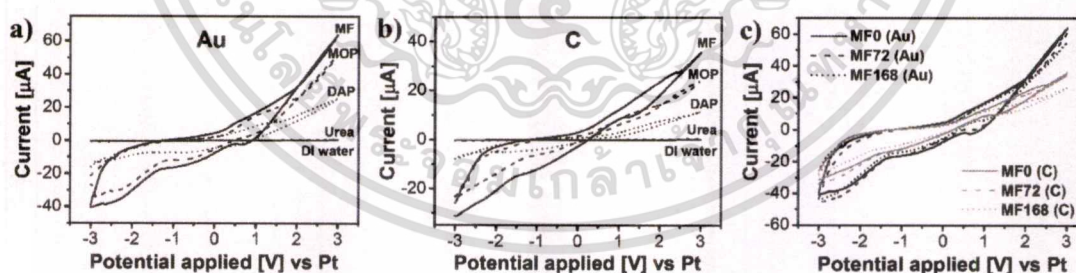
เตรียมสารละลายมาตรฐานแอมโมเนีย ฟอสเฟต และโปแทสเซียมเพื่อใช้ในการปรับเทียบด้วยแอมโมเนียมซัลเฟต โปแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต และโปแทสเซียมคลอไรด์ตามลำดับที่ความเข้มข้นต่างๆ 16 ค่า ตั้งแต่ความเข้มข้น 0.025 ถึง 5.0 มิลลิกรัมต่อลิตรด้วยน้ำปลอดประจุ หากเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริมาณไนโตรเจนในรูปของแอมโมเนียด้วยวิธีอินโดฟีนอลบลู (indophenol blue) และปริมาณฟอสเฟตในน้ำด้วยวิธีโมลิบดีนัมบลู (molybdenum)

ตัวอย่างสารละลายปุ๋ยที่เวลาต่างๆ จะแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ส่วนที่ 1 จะนำไปวิเคราะห์ด้วยอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส และส่วนที่ 2 และ 3 นำไปผสมกับสารทดสอบแอมโมเนียและฟอสเฟตตามลำดับ แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี (T90 PG Instrument) โดยวัดการดูดกลืนแสงที่ความถี่ 640 นาโนเมตรสำหรับการหาปริมาณไนโตรเจน และที่ความถี่ 880 นาโนเมตรสำหรับการหาปริมาณฟอสฟอรัส ส่วนที่ 4 จะถูกเจือจางด้วยน้ำปลอดประจุในอัตราส่วน 1:1000 โดยปริมาตรก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรมิเตอร์ (Perkin-Elmer Analyst 800) เพื่อหาปริมาณโปแทสเซียม ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุอาหารต่างๆ แสดงในตารางที่ 5.5

#### 5.4.4 ผลไซคลิกโวลแทมโแกรมของสารละลายปุ๋ยตัวอย่าง

ผลการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าทองและคาร์บอนกับสารละลายปุ๋ยต่างๆ เปรียบเทียบกับน้ำแสดง ดังรูป 5.3 (ก) และ (ข) รูปแบบการตอบสนองไซคลิกโวลแทมโแกรมตรีของปุ๋ยสามชนิดมีลักษณะที่แตกต่างกันและระดับการตอบสนองของกระแสแตกต่างกันที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากัน ผลการตอบสนองของกระแสของสารละลายปุ๋ยผสม (MF) ในแจกันที่ปลูกต้นไผ่กวนอิมที่เวลาต่างๆ ในรูปที่ 5.3 (ค) แสดงให้เห็นการลดลงอย่างช้าๆ เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลเนื่องจากการลดลงของความเข้มข้นของธาตุอาหารต่างๆ จากการดูดกลืนปุ๋ยของต้นไผ่กวนอิม อย่างไรก็ตามธาตุอาหารต่างๆ มีอัตราการดูดกลืนที่แตกต่างกัน ในรูปที่ 5.3 (ค) เห็นได้อย่างชัดเจนว่ารูปร่างลูปของสารละลายปุ๋ยมีการเปลี่ยนแปลงที่แตกต่างกันที่เวลาต่างกัน

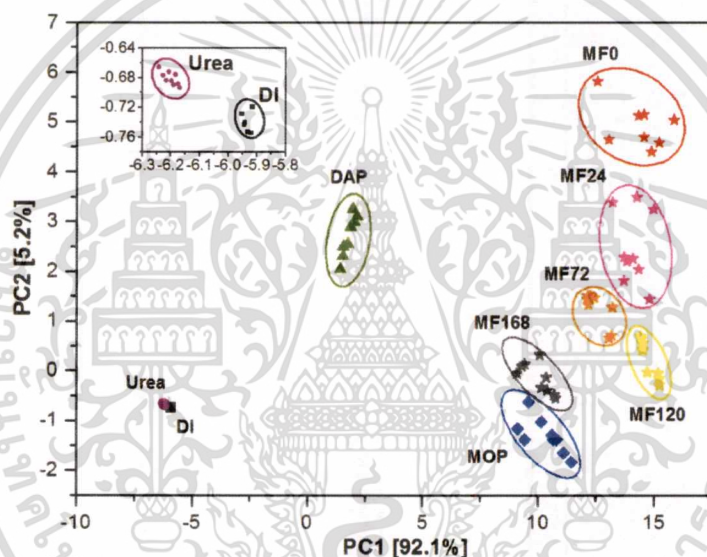


รูปที่ 5.10 ไซคลิกโวลแทมโแกรมของสารละลายตัวอย่าง (Urea, DAP, MOP, และ MF) และน้ำปลอดประจุ (DI water) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทอง (ก) และคาร์บอนกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียมแพลทินัม (ข) และตัวอย่างไซคลิกโวลแทมโแกรมของขั้วไฟฟ้าทองและคาร์บอนกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียมแพลทินัมกับสารละลายปุ๋ยผสม (MF) ที่เวลา 0, 72 และ 168 ชั่วโมงหลักการปลูกต้นไผ่กวนอิม (ค)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 5.4.5 การวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก

การจำแนกรูปแบบของสารละลายปุ๋ยโดยใช้กลุ่มการเรียนรู้ (training set) ได้แก่ ปุ๋ยยูเรีย ปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตและปุ๋ยโปแทสเซียม ปุ๋ยผสมและน้ำปลอดประจุ โดยใช้กระบวนการจัดการข้อมูลแต่ละลูปของไซคลิกโวลแทมเมตรีด้วยการหาค่าเฉลี่ยของกระแสที่มีช่วงห่างศักย์ไฟฟ้า 0.5 โวลต์ จาก -3 โวลต์ ถึง +3 โวลต์ ทั้งการสแกนไปข้างหน้าและย้อนกลับ ดังนั้นในหนึ่งลูปของตัวอย่างที่ใช้ในการทดลองของชีวไฟฟ้าแต่ละลูปจะได้ข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก 25 ค่า เมตริกซ์ข้อมูลกลางความแปรปรวนร่วมถูกนำไปใช้ในการคำนวณองค์ประกอบหลักเพื่อให้ได้ข้อมูลสกอ์พล็อต (การจำแนกชนิดข้อมูลตัวอย่าง) เพื่อใช้เป็นกลุ่มการเรียนรู้ แล้วนำผลที่ได้ไปใช้ในการวิเคราะห์กับสารละลายกลุ่มทดสอบ ผลการวิเคราะห์แสดงในรูปที่ 5.11

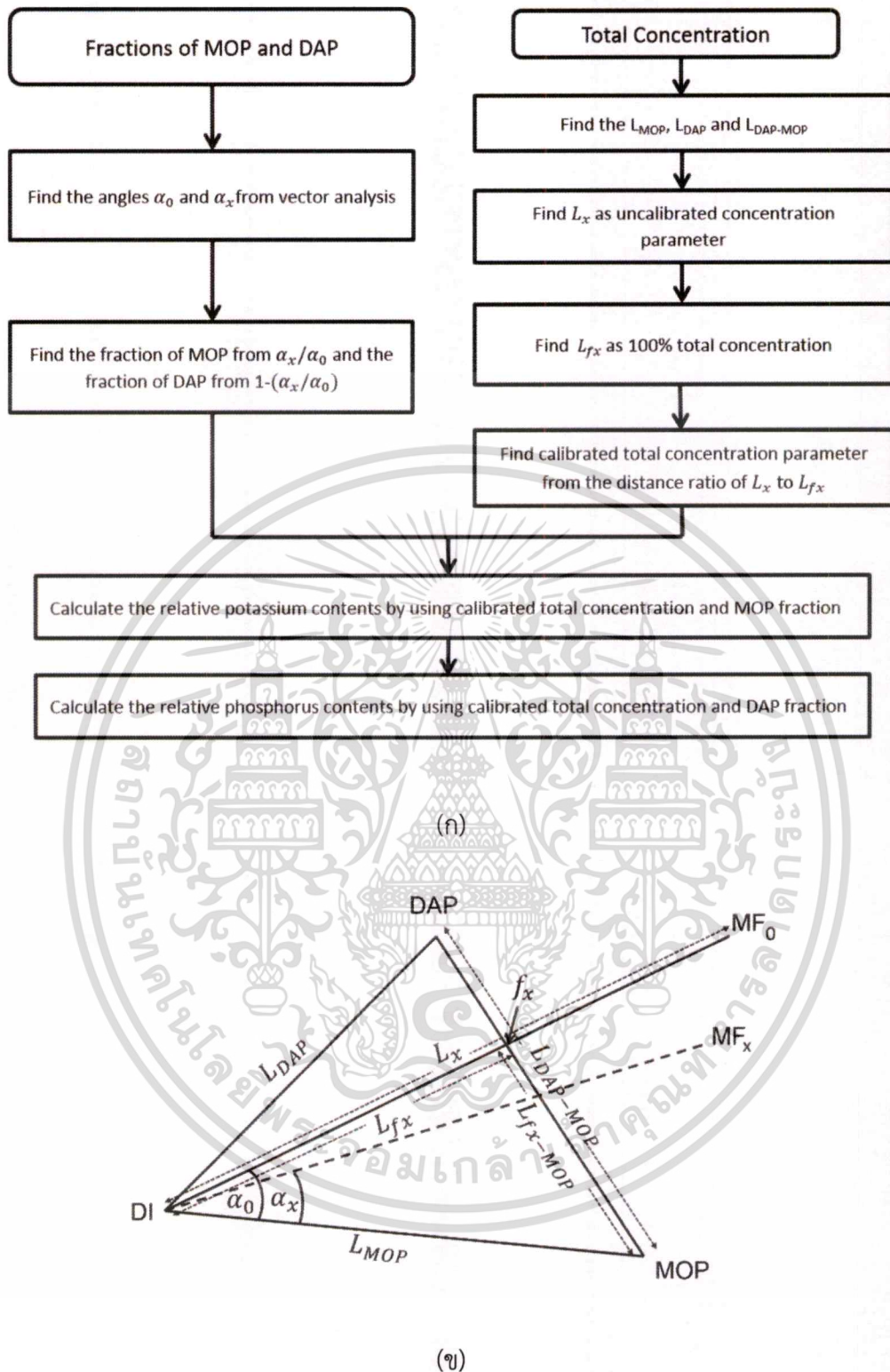


รูปที่ 5.11 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบหลักของสารละลายปุ๋ยโดยใช้ Urea, DAP, MOP, MF และน้ำ DI เป็นกลุ่มการเรียนรู้และใช้สารละลายปุ๋ยผสมที่เวลา 24, 72, 120, 168 ชั่วโมงหลังการปลูก เป็นกลุ่มทดสอบ (รูปเล็ก: ขยายภาพของกลุ่ม Urea และน้ำ DI)

### 5.4.6 การวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยการวิเคราะห์เวกเตอร์

การวิเคราะห์เวกเตอร์ใช้ข้อมูลองค์ประกอบหลักของน้ำปลอดประจุเป็นจุดเริ่มต้น (origin) ปริมาณสัมพัทธ์ของสารละลายปุ๋ยไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตและปุ๋ยโปแทสเซียมคลอไรด์ ประมาณได้จากมุมสัมพัทธ์ระหว่างเส้นเวกเตอร์ของปุ๋ยทั้งสอง (รูปที่ 5.12 ข) สัดส่วนของปุ๋ย DAP และ MOP ในสารละลายปุ๋ยผสมที่เวลาใดๆ นิยามเป็น  $1/(1+(\alpha/\alpha_0))$  และ  $1 -$  สัดส่วนของ MOP ตามลำดับ ระยะห่างยูคลิดของสารละลายปุ๋ยผสมที่เวลาใดๆ แทนความเข้มข้นรวมของปุ๋ยผสมและใช้เพื่อคำนวณหาปริมาณของโปแทสเซียมและฟอสฟอรัส ผลการคำนวณการดูกลินปุ๋ยด้วยการวิเคราะห์เวกเตอร์และแผนที่ย่อยองค์ประกอบหลักแสดงในตารางที่ 5.5 และรูปที่ 5.13

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

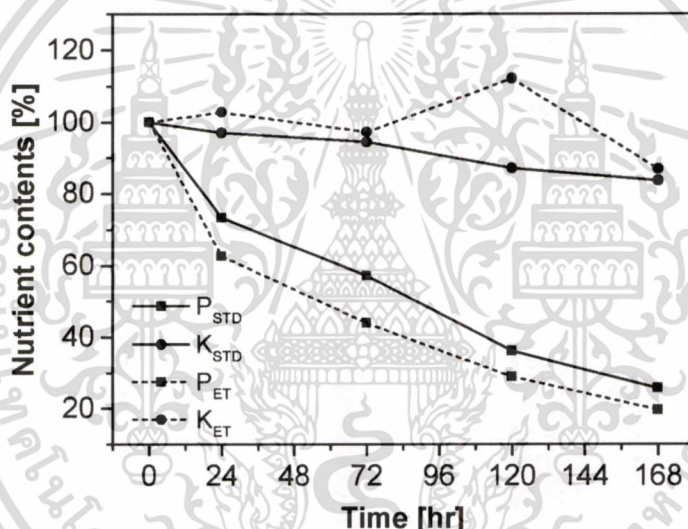


รูปที่ 5.12 การหาปริมาณธาตุอาหารโปแทสเซียมและฟอสฟอรัสในสารละลายปุ๋ยผสมที่เวลาต่างๆ หลังการปลูกต้นไผ่กวนอิมด้วยวิธีการวิเคราะห์เวกเตอร์ร่วมกับการใช้แผนที่การวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก (ก) แผนภาพแสดงขั้นตอนการหาปริมาณธาตุอาหาร (ข) การนิยามเวกเตอร์และมุมต่างๆ ที่ใช้ในการหาปริมาณธาตุอาหาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 5.4 ความเข้มข้นของไนโตรเจน ฟอสฟอรัสและโปแทสเซียมในสารละลายปุ๋ยที่วิเคราะห์ได้จากเครื่องวิเคราะห์สเปกโตรสโคปี และอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสซึ่งคำนวณโดยใช้แผนที่องค์ประกอบหลักและการวิเคราะห์เวกเตอร์

Sample	Conventional spectroscopic measurement									PCA map and vector analysis			
	Nutrient concentrations (mg/L)			Nutrient uptake (mg/L)			Nutrients (%)			fractions in MF		Nutrients (%)	
	N	P	K	N	P	K	N	P	K	DAP	MOP	P	K
Urea	61	3	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DAP	6	83	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MOP	5	0	246	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MF0	78	105	268	0	0	0	100	100	100	0.50	0.50	100	100
MF24	60	77	260	18	28	8	77.2	73.3	97.0	0.38	0.62	63	103
MF72	48	60	253	30	45	15	61.4	57.1	94.4	0.31	0.69	44	97
MF120	35	38	233	43	67	35	44.8	36.2	87.1	0.21	0.79	29	112
MF168	20	27	224	58	78	44	25.7	25.7	83.6	0.18	0.82	19	87



รูปที่ 5.13 การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของฟอสฟอรัสและโปแทสเซียมที่เวลาต่างๆ หลังการปลูกต้นไม้กวนอิมด้วยเครื่องวิเคราะห์แบบสเปกโตรโฟโตเมตริกกับการวิเคราะห์ด้วยอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสซึ่งคำนวณโดยองค์ประกอบหลักและการวิเคราะห์ด้วยเวกเตอร์

## 5.5 สรุปผลการทดลอง

การทดสอบการใช้ชีวไฟฟ้าอ้างอิงเทียบแพลทินัมกับชีวไฟฟ้าทำงานทองและคาร์บอน ในอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสด้วยเทคนิคโวลแทมเมตริกแบบ 2 ขั้วทั้งแบบที่ใช้ปริมาณสารระดับมิลลิลิตรเหมือนการวิเคราะห์สารโดยทั่วไป และแบบไมโครลิตรโดยอาศัยไมโครแชมเบอร์เป็นภาชนะบรรจุสาร สามารถให้ข้อมูลเคมีไฟฟ้าของสารละลายปุ๋ยแต่ละชนิดแตกต่างกัน ซึ่งข้อมูลที่ได้สามารถนำไปวิเคราะห์เพื่อจำแนกชนิดของปุ๋ยแต่ละชนิดได้โดยใช้วิธีวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก รวมทั้งสามารถนำไปหาปริมาณของธาตุอาหารที่มีอยู่ในปุ๋ยผสมได้โดยใช้วิธีการถดถอยน้อยสุดกำลัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ดูแลเห็นใบเขียวประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สองบางส่วนร่วมกับการพิสูจน์ความถูกต้องแบบไขว้แบบหยิบออกทีละหนึ่งโดยให้ผลการวิเคราะห์ สอดคล้องกับความเข้มข้นของสารตัวอย่าง อย่างไรก็ตามผลที่ได้จากการวิเคราะห์ยังมีความแปรปรวน สูง ทั้งนี้เนื่องจากจำนวนข้อมูลตัวอย่างน้อยและสิ่งรบกวนภายในสารตัวอย่างหรือสิ่งเจือปนอื่นๆ ใน ตัวอย่างปุ๋ย รวมทั้งไม่มีผลการวิเคราะห์จากเครื่องมือชนิดอื่นที่ให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องและ แม่นยำกว่าในการเปรียบเทียบ ผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบหลักร่วมกับการวิเคราะห์เวกเตอร์เทียบกับการวิเคราะห์ทางสเปกโตรสโคปีในการวิเคราะห์เพื่อติดตามการดูดกลืนธาตุอาหารของต้นไผ่กวนอิม ให้ผลการหาปริมาณโปแทสเซียมและฟอสฟอรัสในสารละลายปุ๋ยผสมสอดคล้องกัน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 6

### สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 6.1 สรุปผลงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสขนาดเล็กเพื่อใช้ในการวิเคราะห์สารละลายอย่างรวดเร็วด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรีโดยการจัดระบบวัดเคมีไฟฟ้าแบบสองขั้ว ประกอบด้วยขั้วแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียบและขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยขั้วไฟฟ้าทำงานที่ใช้ในการวิเคราะห์รูปแบบของสารละลายตัวอย่างแต่ละชนิดมีเพียง 2 ขั้วคือขั้วไฟฟ้าทองและคาร์บอน จากรายงานวิจัยทางด้านอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสที่ใช้เทคนิคโวลแทมเมตรี พบว่าการจัดระบบวัดเคมีไฟฟ้าเพื่อใช้ในการวิเคราะห์รูปแบบตัวอย่างสารละลายเกือบทั้งหมด ไม่ว่าจะใช้รูปแบบสัญญาณศักย์ไฟฟ้าแบบโคจรจัดระบบวัดเคมีไฟฟ้าแบบสามขั้ว ซึ่งประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าช่วยและขั้วไฟฟ้าทำงาน เนื่องจากการจัดระบบวัดแบบสามขั้ว มีข้อดีหลายประการคือให้การตอบสนองของกระแสไฟฟ้าสูง ค่ากระแสไฟฟ้าแปรผันตามความเข้มข้นไอออนในสารละลายแต่ละชนิด และความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าที่ฟิโคออกซิเดชันและรีดักชันต่ำส่งผลให้สามารถแยกชนิดของไอออนต่างๆ ได้ดี ทำให้ได้ข้อมูลการวิเคราะห์ที่ไอออนของสารที่ชัดเจนกว่าแบบสองขั้ว และงานวิจัยส่วนใหญ่จะเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเป็นขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เนื่องจากเป็นขั้วไฟฟ้าที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอนและไม่เกิดมลพิษ อย่างไรก็ตาม ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่มีใช้ในห้องปฏิบัติการเคมีไฟฟ้าทั่วไปต้องการการดูแลรักษาและใช้งานอย่างระมัดระวัง เนื่องจากส่วนประกอบหลักเป็นหลอดแก้วซึ่งแตกหักง่าย ต้องหมั่นเติมสารละลาย ไม่เหมาะกับการวิเคราะห์สารละลายที่มีส่วนผสมของเกลือที่มีความเข้มข้นสูงและมีส่วนผสมของไขมันสูง รวมทั้งมีราคาแพง

งานวิจัยนี้พบว่าการใช้ขั้วแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียบซึ่งมีความคงทน แข็งแรง ทนต่อการกัดกร่อนของสารเคมี ไม่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนทำให้ไม่เกิดสนิม ดูแลรักษางานและใช้กับตัวอย่างที่มีความเข้มข้นของเกลือสูง ร่วมกับขั้วไฟฟ้าทำงานทองและคาร์บอนโดยการจัดระบบวัดแบบสองขั้ว ซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักในการวิเคราะห์สัญญาณเคมีไฟฟ้าของอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส ให้ผลการตอบสนองเคมีไฟฟ้าของสารละลายรีดอกซ์ได้ดีกว่าการใช้ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง โดยค่าความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าที่ฟิโคออกซิเดชันและรีดักชันทั้งจากขั้วไฟฟ้าทำงานทองและคาร์บอนมีค่าน้อยกว่าทำให้แสดงฟิโคออกซิเดชันและรีดักชันชัดเจนกว่า และมีรูปร่างของไซคลิกโวลแทมโมแกรมใกล้เคียงกับการจัดระบบวัดแบบสามขั้วที่ใช้ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ซึ่งผลการทดสอบดังกล่าวช่วยสนับสนุนว่า การจัดระบบวัดเคมีไฟฟ้าแบบสองขั้วโดยใช้ขั้วแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียบเหมาะสมกว่าการจัดระบบวัดแบบสองขั้วที่ใช้ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

การทดสอบอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรสกับสารละลายที่มีไอออนหลายชนิดปะปนกันอยู่ในปริมาณที่ไม่เท่ากัน เช่น ปุ๋ยชนิดต่างๆ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ร่วมกับการคำนวณค่าการตอบสนองของอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสรับรส ซึ่งขึ้นอยู่กับค่าการนำไฟฟ้าและการนำไฟฟ้าที่ไม่การณใด ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชีวไฟฟ้าทองและคาร์บอน พบว่าเทคนิคการวิเคราะห์นี้สามารถจำแนกชนิดของปุ๋ยชนิดต่างๆ ได้อย่างชัดเจนและรวดเร็ว โดยไม่ต้องนำสารตัวอย่างผ่านขบวนการทางเคมีใดๆ แม้สารตัวอย่างจะมีปริมาณน้อยในระดับไมโครลิตรด้วยวิธีการวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก การวิเคราะห์จัดกลุ่ม รวมทั้งสามารถวิเคราะห์ความเข้มข้นของธาตุอาหารที่มีในตัวอย่างปุ๋ยด้วยวิธีการวิเคราะห์แผนภาพพีซีเอร่วมกับการวิเคราะห์เวกเตอร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพเมื่อเทียบกับเครื่องมือวิเคราะห์อื่น หรือสามารถนำข้อมูลสัญญาณไปวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยวิธีการถดถอยกำลังสองน้อยสุดบางส่วนร่วมกับการพิสูจน์ไขว้แบบหยิบออกทีละหนึ่ง

การใช้อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสสร้างขึ้นทดสอบการจำแนกชนิดและความเข้มข้นของสารตัวอย่าง การจำแนกชนิดของสารตัวอย่างได้ทดสอบกับตัวอย่างที่มีองค์ประกอบทางเคมีของสารใกล้เคียงกันหรือมีปริมาณไอออนต่างที่ผสมอยู่ในปริมาณต่ำ การจำแนกประเภทของน้ำ เช่น น้ำประปา น้ำแร่ น้ำดื่ม น้ำกลั่นและน้ำปลอดประจุ จากการทดสอบแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสสร้าง สามารถแบ่งประเภทของน้ำที่มีส่วนประกอบทางเคมีใกล้เคียงกันได้อย่างชัดเจน และจากการนำชุดข้อมูลของน้ำในกลุ่มเรียนรู้มาทดสอบกับน้ำในกลุ่มทดสอบสามารถให้ผลการจัดกลุ่มสอดคล้องกัน ส่วนการทดสอบเพื่อจำแนกความเข้มข้นของสารโดยใช้สารละลายโมโนโซเดียมคลอไรด์หรือผงชูรสในน้ำปลอดประจุที่ความเข้มข้น 125, 250, 500 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งเป็นปริมาณที่น้อยมากเมื่อเทียบกับการใส่ในอาหารโดยทั่วไป (1 ช้อนชา ประมาณ 5 กรัม) พบว่าอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสสร้างที่สร้างขึ้นสามารถจำแนกความแตกต่างได้อย่างชัดเจน

งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่า อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสสร้างด้วยการใช้ชีวไฟฟ้าพลทินัมเป็นชีวไฟฟ้าอ้างอิงและชีวไฟฟ้าทำงานทองและคาร์บอน ด้วยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรีร่วมกับการวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก วิธีการวิเคราะห์จัดกลุ่มและการถดถอยกำลังสองน้อยสุดบางส่วนมีประสิทธิภาพเพียงพอในการวิเคราะห์สารตัวอย่างได้หลายประเภททั้งที่มีไอออนชนิดเดียวกันหรือไอออนหลายชนิดผสมกันอยู่ทั้งในเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ โดยใช้เวลาในการวิเคราะห์น้อยกว่าเมื่อเทียบกับการใช้เทคนิคโพเทนชิโอเมตรีซึ่งจำเป็นต้องมีชีวไฟฟ้าชี้บอกหลายชนิดเพื่อให้ได้ข้อมูลเพียงพอสำหรับการนำมาวิเคราะห์ นอกจากนี้ อุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสที่สร้างขึ้นนี้มีขนาดเล็กและใช้ชีวไฟฟ้าที่ดูแลรักษาและทำความสะอาดง่าย เหมาะสำหรับการนำไปใช้งานนอกห้องปฏิบัติการวิจัย

## 6.2 ข้อเสนอแนะ

ในส่วนของโพรบวัดสำหรับอุปกรณ์เลียนแบบประสาทสัมผัสสร้างที่สร้างขึ้นนี้มีส่วนต้องปรับปรุง ดังนี้

6.2.1 ส่วนของโครงสร้างของโพรบวัดที่ประกอบด้วยชีวไฟฟ้าอ้างอิงและชีวไฟฟ้าทำงาน ซึ่งในส่วนของโพรบวัดที่สร้างขึ้นเพื่อใช้ในงานวิจัยนี้เป็นการสร้างด้วยเครื่องมือง่าย ๆ โดยชีวไฟฟ้าแต่ละขั้วอยู่ในท่อเทปลอนทรงกระบอกชิ้นเดียวกันและยึดชีวไฟฟ้าแต่ละขั้วกับโพรบวัดด้วยกาวกันน้ำ เมื่อมีการใช้งานในระยะเวลายาวนานและต่อเนื่อง ประกอบการทำความสะอาดขั้วซึ่งจำเป็นต้องซับหรือการล้าง

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เซ็ดของเหลวก่อนทำการวัดตัวอย่างใหม่ ทำให้กาวที่ยึดเกาะขั้วเกิดการรั่วซึมได้ ส่งผลให้สารตัวอย่างที่มีลักษณะของเหลวและมีความเป็นไอออนซึมเข้าไปในโพรบวัดซึ่งมีขั้วไฟฟ้าใกล้กันเกิดการลัดวงจร ทำให้สัญญาณที่วัดได้มีสัญญาณที่ผิดเพี้ยนไป ดังนั้นควรออกแบบโพรบให้ขั้วไฟฟ้าแต่ละขั้วมีลักษณะเป็นช่องแยกออกจากกันและหลีกเลี่ยงการยึดติดขั้วไฟฟ้ากับโพรบวัดด้วยกาว

6.2.2 ขั้วไฟฟ้าทำงานคาร์บอนควรมีขนาดเล็กลงเพื่อให้การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์รวดเร็วยิ่งขึ้น หรืออาจเปลี่ยนเป็นคาร์บอนที่มีโครงสร้างอื่น เนื่องจากขั้วไฟฟ้าคาร์บอนที่ทำจากกราฟิ์เสริมแรงด้วยคาร์บอนเมื่อมีขนาดเล็กลงจะทำให้การประกอบขั้วมีความยุ่งยากขึ้น เพราะมีโอกาสเสียหายง่ายขึ้นและโอกาสสึกหรอจากการทำความสะอาดมากขึ้น

6.2.3 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเทียมแพลทินัมควรมีขนาดใหญ่ขึ้น เพื่อให้ศักย์ไฟฟ้ามีค่าคงที่มากขึ้น รวมทั้งกระแสไฟฟ้าจากการตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าสูงขึ้น

6.2.4 วงจรโพเทนชิโอสเตตและโปรแกรมควบคุมการวัดควรพัฒนาต่อให้สามารถเลือกช่วงกระแสสูงสุดที่เหมาะสมได้ เพื่อให้ได้คุณภาพของสัญญาณดีขึ้น



## เอกสารอ้างอิง

- [1] Intelligent Sensor Technology, [http://www.insent.co.jp/en/products/ts5000z\\_index.html](http://www.insent.co.jp/en/products/ts5000z_index.html). 2015 May, 1 2008.
- [2] Alpha-MOS, <http://www.alpha-mos.com/analytical-instruments/astree-electronic-tongue.php>, 2015.
- [3] Paolo Oliveri, M. Chiara Casolino, and Michele Forina. *Chemometric Brains for Artificial Tongues*. Adv Food Nutr Res. 2010, 61, 57-117.
- [4] Steven M. Martin, F.H.G., Timothy D. Strong, and R.B. Brown, *A Fully Differential Potentiostat*, Sens. J., IEEE, vol. 9, no. 2, 2009, pp. 135-142
- [5] Kurt Varmuza and Peter Filzmoser, *Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics*. CRC Press (Taylor & Francis), 2009.
- [6] Toko, K., *Taste sensor with global selectivity*. Materials Science and Engineering: C, 1996. 4(2): p. 69-82.
- [7] Toko, K., *Taste sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000. 64(1-3): p. 205-215.
- [8] Ciosek, P. and W. Wroblewski, *Potentiometric electronic tongues for foodstuff and biosample recognition--an overview*. Sensors (Basel), 2011. 11(5): p. 4688-701.
- [9] Wilson, D., et al., *Potentiometric electronic tongue to resolve mixtures of sulfide and perchlorate anions*. Sensors (Basel), 2011. 11(3): p. 3214-26.
- [10] Novakowski, W. , M. Bertotti, and T.R.L.C. Paixão, *Use of copper and gold electrodes as sensitive elements for fabrication of an electronic tongue: Discrimination of wines and whiskies*. Microchemical Journal, 2011. 99(1): p. 145-151.
- [11] Winquist, F. , P. Wide, and I. Lundström, *An electronic tongue based on voltammetry*. Analytica Chimica Acta, 1997. 357(1-2): p. 21-31.
- [12] Winquist, F. , J. Olsson, and M. Eriksson, *Multicomponent analysis of drinking water by a voltammetric electronic tongue*. Anal Chim Acta, 2011. 683(2): p. 192-7.
- [13] Bhonekar, A.P., et al., *A novel iTongue for Indian black tea discrimination*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010. 148(2): p. 601-609.
- [14] Kanai, Y., et al., *Integrated taste sensor using surface photo voltage technique*. Sensors and Actuators B, 1994. 20: p. 175-179.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [15] Gutiérrez, J.M., et al., *Hybrid electronic tongue based on multisensor data fusion for discrimination of beers*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013. 177: p. 989-996.
- [16] Kutyla-Olesiuk, A., et al., *Monitoring of beer fermentation based on hybrid electronic tongue*. *Bioelectrochemistry*, 2012. 87: p. 104-13.
- [17] Ciosek, P. and W. Wróblewski, *Sensor arrays for liquid sensing - Electronic tongue systems*. *Analyst*, 2007. 132(10): p. 963-978.
- [18] Kobayashi, Y., et al., *Advanced taste sensors based on artificial lipids with global selectivity to basic taste qualities and high correlation to sensory scores*. *Sensors*, 2010. 10(4): p. 3411-3443.
- [19] Holmin, S., et al., *Investigation of Electrode Materials as Sensors in a Voltammetric Electronic Tongue*. *Electroanalysis*, 2002. 14(12): p. 839.
- [20] Choi, D. H., et al., *Evaluation of taste-masking effects of pharmaceutical sweeteners with an electronic tongue system*. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 2014. 40(3): p. 308-317.
- [21] Ikezaki, H., *Development of Taste Sensor for Bitterness Evaluation of Drugs*. *Yakugaku Zasshi-Journal of the Pharmaceutical Society of Japan*, 2014. 134(3): p. 313-316.
- [22] Guhmann, M., et al., *Development of oral taste masked diclofenac formulations using a taste sensing system*. *International Journal of Pharmaceutics*, 2012. 438(1-2): p. 81-90.
- [23] Woertz, K., et al., *Taste sensing systems (electronic tongues) for pharmaceutical applications*. *International Journal of Pharmaceutics*, 2011. 417(1-2): p. 256-271.
- [24] Di Natale, C., et al., *Electronic nose and electronic tongue integration for improved classification of clinical and food samples*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000. 64(1-3): p. 15-21.
- [25] Campos, I., et al., *Use of a Voltammetric Electronic Tongue for Detection and Classification of Nerve Agent Mimics*. *Electroanalysis*, 2010. 22(14): p. 1643-1649.
- [26] Mimendia, A., et al., *A review of the use of the potentiometric electronic tongue in the monitoring of environmental systems*. *Environmental Modelling & Software*, 2010. 25(9): p. 1023-1030.
- [27] Campos, I., et al., *Ammonium and Phosphate Quantification in Wastewater by Using a Voltammetric Electronic Tongue*. *Electroanalysis*, 2014. 26(3): p. 588-595.
- [28] Campos, I., et al., *A voltammetric electronic tongue as tool for water quality monitoring in wastewater treatment plants*. *Water Research*, 2012. 46(8): p. 2605-2614.

- [29] Wei, Z.B. and J. Wang, *Tracing floral and geographical origins of honeys by potentiometric and voltammetric electronic tongue*. Computers and Electronics in Agriculture, 2014. **108**: p. 112-122.
- [30] Ciosek, P., et al., *The Recognition of Growth Conditions and Metabolic Type of Plants by a Potentiometric Electronic Tongue*. Electroanalysis, 2006. **18**(13-14): p. 1266-1272.
- [31] Garcia-Breijo, E., et al., *Low-cost electronic tongue system and its application to explosive detection*. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2013. **62**(2): p. 424-431.
- [32] Kovacs, Z., D.B. Kantor, and A. Fekete. *Comparison of quantitative determination techniques with electronic tongue measurements*. 2008. Providence, RI.
- [33]. Apetrei, I.M. and C. Apetrei, *Voltammetric e-tongue for the quantification of total polyphenol content in olive oils*. Food Research International, 2013. **54**(2): p. 2075-2082.
- [34] Apetrei, I.M. and C. Apetrei, *Detection of virgin olive oil adulteration using a voltammetric e-tongue*. Computers and Electronics in Agriculture, 2014. **108**: p. 148-154.
- [35] Bougrini, M., et al., *Aging time and brand determination of pasteurized milk using a multisensor e-nose combined with a voltammetric e-tongue*. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 2014. **45**: p. 348-358.
- [36] Campos, J., et al., *Monitoring grape ripeness using a voltammetric electronic tongue*. Food Research International, 2013. **54**(2): p. 1369-1375.
- [37] Tiwari, K., et al., *Identification of monofloral honey using voltammetric electronic tongue*. Journal of Food Engineering, 2013. **117**(2): p. 205-210.
- [38] Ceto, X., et al., *Cava Wine Authentication Employing a Voltammetric Electronic Tongue*. Electroanalysis, 2014. **26**(7): p. 1504-1512.
- [39] Ulloa, P.A., et al., *Determination of the botanical origin of honey by sensor fusion of impedance e-tongue and optical spectroscopy*. Computers and Electronics in Agriculture, 2013. **94**: p. 1-11.
- [40] Gutiérrez, M., et al., *Application of a potentiometric electronic tongue to fertigation strategy in greenhouse cultivation*. Computers and Electronics in Agriculture, 2007. **57**(1): p. 12-22.

## ประวัติผู้เขียน

- ชื่อ-นามสกุล (ภาษาไทย) นายฐานวีร์ โชติจารุสวัสดิ์
- ชื่อ-นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) THANAWEE CHODJARUSAWAD
- ที่อยู่ 457/7 ถนนวังหลัง แขวงบ้านช่างหล่อ เขตบางกอกน้อย กรุงเทพมหานคร 10700
- ประวัติการศึกษา
- วิทยาศาสตร์บัณฑิต (ฟิสิกส์อุตสาหกรรม เกียรตินิยมอันดับ 2) สาขาฟิสิกส์อุตสาหกรรมและอุปกรณ์การแพทย์ คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
  - วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (นิวเคลียร์เทคโนโลยี) สาขานิวเคลียร์เทคโนโลยี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
  - ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี) สาขานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

### ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

1. Thanawee Chodjarusawad, Kanjana Saeteaw, Darinee Phromyothin, Supanit Porntheeraphat, Rungroj Maolanon, Gamolwan Tumcharern, Thanakorn Jiemsakul, Woraphan Chaisriratanakul, Wisaroot Sripumkhai, Jiti Nukeaw, and Sirapat Pratontep, *Classification of Fertilizer Solutions by Micro-Volume Voltammetric Electronic Tongue with Two Sensing Electrodes*, Advanced Materials Research Vol. 1131 (2016) pp 131-134.
2. Kittipong Tantisatisom, Kanpitcha Jiamitmonkon, Thanakorn Jiemsakul, Thanawee Chodjarusawad, and Udom Asawapirom, *Ultraviolet Sensor Based on Organic/Inorganic Hetrojunction between PEDOT:PSS and ZnO Nanoparticles Thin Films*, Advanced Materials Research Vol. 1131 (2016) pp 157-162
3. P. Thanakit, T. Chodjarusawad, P. Chittratan, S. Pratontap and D. Phromyothin, *A Study of Fluorescent Chemosensor for Fe (II) Based On Cyanoacrylic Derivatives*, Advanced Materials Research Vol. 802 (2013) pp 94-98.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารระดับชาติ

1. K. Saeteaw, T. **Chodjarusawad**, R. Maolanon, P. Duangkaew, W. Chairiratanakul, W. Sripumkhai, G. Tumcharern, S. Porntheeraphat, J. Nukeaw, S. Pratontep, *Microchamber Electronic Tongue System for Metal Ion Determination in Water*, Proceedings of the 6<sup>th</sup> Annual Conference of the Thai Physics Society SPC 2011, March 23-26, 2011, Pattaya, Chonburi, Thailand.
2. C. Kahattha, P. Woointranont, T. **Chodjarusawad** and W. Pecharapa, *A Study of Acid-Treated Multiwall Carbon Nanotubes by Electron Microscopy and Raman Spectroscopy* 24 (2), 133-135 (2010).

### ผลงานที่ได้รับการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการ

1. A. Phatthara-aneksin, V. Yuwaphan, T. **Chodjarusawad**, K. Lopetcharat, F. Kulapichitr, I. Suppavorasatit, C. Borompichaichartkul, S. Pratontep *Classification of arabica by electronic tongue*, Siam Physics Congress 2015 (SPC2015), 2015, Krabi, Thailand.
2. V. Yuwaphan, A. Phatthara-aneksin, T. **Chodjarusawad**, A. Seeda, R. Maolanon, C. Barompichaichartkul, S. Pratontep, *Electronic Tongue as an Alternative Tool for Classifying Oil-Based Products*, Siam Physics Congress 2015 (SPC2015), 2015, Krabi, Thailand.
3. **Thanawee Chodjarusawad**, Kanjana Saeteaw, Darinee Phromyothin, Supanit Porntheeraphat, Rungroj Maolanon, Gamolwan Tumcharern, Thanakorn Jiemsakul, Woraphan Chairiratanakul, Wisaroot Sripumkhai, Jiti Nukeaw, and Sirapat Pratontep, *Classification of Fertilizer Solutions by Micro-Volume Voltammetric Electronic Tongue with Two Sensing Electrodes*, the 4<sup>th</sup> Thailand International Nanotechnology Conference 2014 (NanoThailand 2014), 2014, Patumtani, Thailand.
4. Wantana Koetniyom, Supanat Sasipongpana, Pichet Wongsanarathip, **Thanawee Chodjarusawad**, Nongluck Hounkamhang, Sirapat Pratontep, *PMMA Coated*

*Ion-Sensitive Field Effect Transistors as Urea Sensors*, Siam Physics Congress 2014 (SPC2014), March 26-29, 2014, Nakhon Ratchasima, Thailand.

5. T. Chodjarusawad and S. Pratontep, *Development of a Programmable Dual-Channel High Voltage Power Supply for Portable Microchip Electrophoresis*, Siam Physics Congress 2012 (SPC2012), 9-12 May 2012, Ayuttaya, Thailand.

6. P. Woontranont, T. Chodjarusawad, A. Soottitantawat, and W. Wongwiryapan, *Mesoporous Silica-coated Single-walled Carbon Nanotubes for Stable Vapor Detection*, Siam Physics Congress 2011 (SPC2011), 2011, Chonburi, Thailand.

7. K. Saeteaw, T. Chodjarusawad, R. Maolanon, P. Duangkaew, W. Chairiratanakul, W. Sripumkhai, G. Tumcharern, S. Porntheeraphat, J. Nukeaw, and S. Pratontep, *Microchamber Electronic Tongue System for Metal Ion Determination in Water*, Siam Physics Congress 2011 (SPC2011), 2011, Chonburi, Thailand.

8. K. Saeteaw, T. Chodjarusawad, P. Piyakulawat, U. Asawapirom, S. Porntheeraphat, P. Duangkaew, R. Maolanon, R. Piyananjaratsri, J. Nukeaw, and S. Pratontep, *Heavy Metal Detection by Electrochemical Electronic Tongue with Poly(thiophene)-Metal Oxide Nanoparticle Composite Electrodes*, Proceedings of the International Conference on IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference (IEEE NMDC 2011), October 18-21, 2011, Jeju Island, Korea.

9. T. Chodjarusawad, W. Pecharapa, *The Investigation of Carbon Nanotubes Before and After  $UVO_3$  Treatments and Gamma-ray Irradiation Using Transmission Electron Microscopy*, the 27th Annual Conference of Microscopy Society of Thailand (MST27) 2010, 20-22 January 2010, Samui, Suratthani, Thailand.

10. T. Chodjarusawad, C. Kahattha, P. Potirak, W. Jareonboon, W. Pecharapa, *Flexible Conducting Electrodes from Carbon Nanotube-based Composites*, the 7th Eco-Energy and Materials Science and Engineering, EMSES2009, Chiangmai, Thailand in November 19-22, 2009.

## Classification of Fertilizer Solutions by Micro-Volume Voltammetric Electronic Tongue with Two Sensing Electrodes

Thanawee Chodjarusawad<sup>1, a</sup>, Kanjana Saeteaw<sup>1</sup>, Darinee Phromyothin<sup>1, b</sup>,  
Supanit Porntheeraphat<sup>2, c</sup>, Rungroj Maolanon<sup>3, d</sup>, Gamolwan Tumcharern<sup>3, e</sup>,  
Thanakorn Jiemsakul<sup>3, f</sup>, Woraphan Chaisriratanakul<sup>4</sup>, Wisaroot Sripumkhai<sup>4, g</sup>,  
Jiti Nukeaw<sup>1, 5, h</sup>, and Sirapat Pratontep<sup>1, 5, i\*</sup>

<sup>1</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup>National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC), NSTDA, Thailand Science Park, Patumtani 12120, Thailand

<sup>3</sup>National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Thailand Science Park, Patumtani 12120, Thailand

<sup>4</sup>Thai Microelectronics Center (TMEC), NECTEC, NSTDA, Chachoengsao 24000, Thailand

<sup>5</sup>Thailand Center of Excellence in Physics, CHE, Ministry of Education, Bangkok 10400, Thailand

<sup>a</sup>thanawee07@hotmail.com, <sup>b</sup>ksdarine@kmitl.ac.th, <sup>c</sup>supanit.porntheeraphat@nectec.or.th,

<sup>d</sup>rungroj@nanotec.or.th, <sup>e</sup>gamolwan@nanotec.or.th, <sup>f</sup>thanakorn.jie@nanotec.or.th,

<sup>g</sup>wisaroot.sripukhai@nectec.or.th, <sup>h</sup>knjiti@kmitl.ac.th, <sup>i</sup>kpsirapa@kmitl.ac.th

\*Corresponding author

**Keywords:** electronic tongue, cyclic voltammetry, fertilizers, principal component analysis

**Abstract.** A micro-volume electronic tongue based on cyclic voltammetry with two sensing electrodes (gold and carbon) and a platinum pseudo-reference electrode is proposed to classify fertilizers and monitor fertilizer uptakes. The electronic tongue has been employed to classify three different types of commercial fertilizers and their mixture. The nutrient uptake of *Dracaena Sanderiana* (*D. Sanderiana*) planted in crystal soil with the mixture fertilizer was monitored by sampling the fertilizer solutions with the electronic tongue over a period of one week. The contents of macronutrients in the solutions were also analyzed by the standard spectroscopic techniques for comparison. A good agreement is obtained between the relative uptakes of phosphate and potassium from the electronic tongue analysis and those from the standard analytical techniques.

### Introduction

An electronic tongue is an alternative analytical method to distinguish liquid samples without requirement of direct chemical identification. This rapid and low-cost device mimic the human sensory perception of flavors by classifying the "patterns" obtained from an array of taste sensors. With the simplicity of such techniques, their applications are demonstrated in various fields such as food, beverages and diagnostics [1, 2].

Here we have fabricated a micro-volume electronic tongue comprising only two sensing electrodes with a platinum wire as pseudo-reference electrode. We aim to demonstrate that exploiting electrochemical responses from standard solutions as a training set is able to provide a meaningful analysis, despite the lack of stringent electrochemical test conditions, such as buffer solutions and the Ag/AgCl reference electrodes. The fabricated device has been applied to monitor and quantify the primary nutrient uptake of *D. Sanderiana* from a blend of three fertilizer solutions during one week period using a combination of cyclic voltammetry and principal component analysis (PCA), in comparison to techniques. A procedure to obtain quantitative information of the nutrient composition from the PCA mapping is proposed.

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Experimental Section

**Preparation of fertilizer sample solutions.** Three primary synthetic fertilizers named as Urea, Diammonium Hydrogen Phosphate (DAP) and Muriate of Potash (MOP) were purchased from Terragro Fertilizer (the nominal N-P-K ratios of (46-0-0), (18-46-0) and (0-0-60), respectively). The concentration of each fertilizer in de-ionized (DI) water was 0.5 g/L, while that of the mixed fertilizer solution (MF) was 1.5 g/L with equal amounts of the fertilizers by weight.

**Nutrient uptake of *D. Sanderiana*.** Pure dried crystal soils were added to a jar containing the MF solution 6 hr prior to planting a grove of *D. Sanderiana* stems (10 to 20 cm) with some new leaves and roots. The plant was placed near a window with moderate sunlight during the entire period of experiments. The fertilizer solutions were sampled from the jar at approximately 0, 24, 72, 120 and 168 hr to determine the amounts of fertilizer uptake after planting.

**Nutrient measurements by conventional spectroscopic techniques.** The standard solutions for the calibration of ammonia, phosphate and potassium were prepared from the reagent-grade of ammonium sulfate, potassium dihydrogen phosphate and potassium chloride, respectively, in DI water at 16 different concentrations ranging from 0.025 to 5.0 mg/L. The determination of the nitrogen content in the form of ammonia and the total phosphate in water followed the indophenol blue method [3] and the molybdenum blue method [4], respectively.

For the quantitative analyses as listed in Table 1, all fertilizer solutions were diluted with ratio of 1:1000 v/v with DI water. The optical absorbance was measured by the PG Instrument T90 UV-Visible spectrometer at 640 nm for nitrogen and 880 nm for phosphorus. The potassium content was measured by the Perkin-Elmer Analyst 800 flame atomic absorption spectrometer.

**Fabrication of micro-volume electronic tongue.** The micro-chamber with dimensions of about 5mm×13mm×0.2mm was fabricated from Polydimethylsiloxane (PDMS) monomers with the curing agent and was bonded onto a cleaned glass substrate (Fig. 1). A platinum wire with the diameter of 0.2 mm was used as a pseudo-reference electrode (Pt). Two thin copper strips (1mm×8mm) were fabricated and plated by gold thin films on a 7mm×10mm printed-circuit board. One of the gold strips was used as the gold electrode (Au). The other was covered with a conductive carbon tape to make the carbon electrode (C).

**Electrochemical Measurements.** All cyclic voltammetric (CV) measurements were conducted using the Autolab PGSTAT302 potentiostat with the miniature electrochemical cell. A 10- $\mu$ l volume of each sample solution was injected into the micro-chamber. The CV measurements of DI water were also taken as a reference for the pattern classification. All CV scans were obtained with three scan loops at a scan rate of 100 mV/s and with the bias voltage ranging from -3.0V to 3.0V.

## Results and Discussion

**Cyclic voltammograms.** The CV responses of the Au and the C working electrodes different fertilizer solutions, in comparison to DI water, are shown in Fig. 2 (a) and (b). The CV patterns of the three fertilizers clearly differ in the current level and in the shape of the CV loop. The results of the current responses from the MF solutions obtained from the *D. Sanderiana* jar at various times in Fig. 2(c) exhibit a slow decrease in the inclination over time. This should reflect some reduction in the concentration, as the nutrients were consumed by the plant over time. However, since the different nutrients should be absorbed at different rates, Fig. 2(c) clearly illustrate that this leads to some changes in the shape of the CV loops of the fertilizer solutions taken at different times.

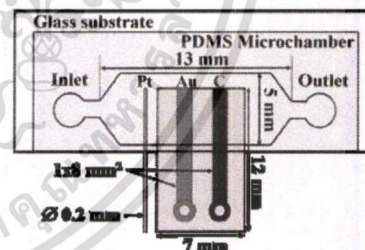
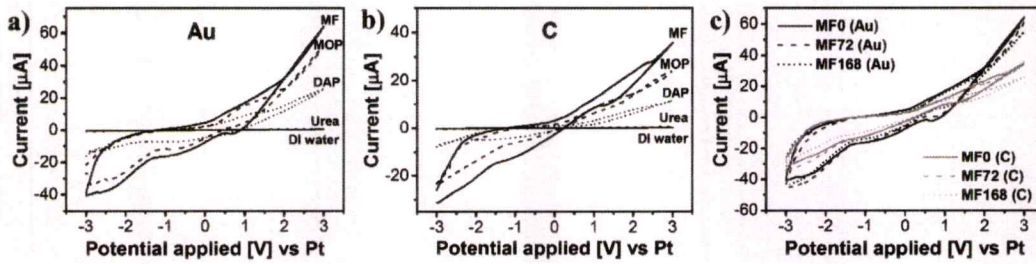
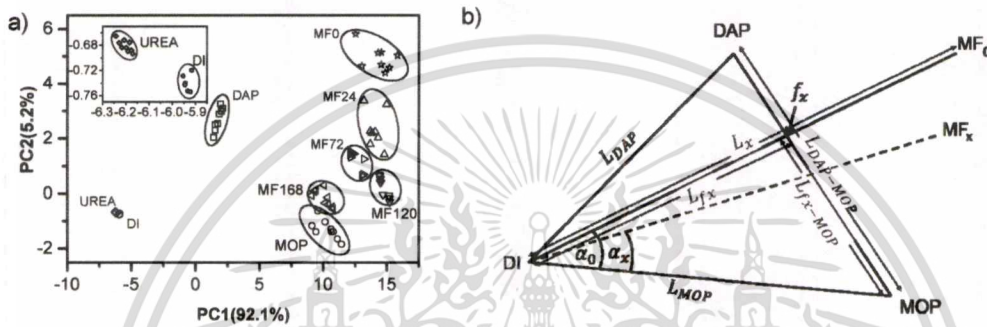


Fig. 1. PDMS/glass micro-volume electrochemical cell.

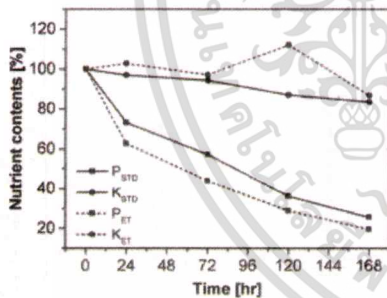
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**Fig. 2.** The CV loop of sample solutions (Urea, DAP, MOP, and MF) and DI water, using (a) Au/Pt electrodes and (b) C/Pt electrodes. Example of CV loop of MF solutions at 0, 72 and 168 h after planting *D. Sanderiana* by using Au/Pt and C/Pt electrodes (c).



**Fig. 3.** (a) PCA plots of all fertilizer solutions with Urea, DAP, MOP and MF0 and DI water as the training data set and the MF solutions at 24, 72, 120 and 168 hr after planting *D. Sanderiana* as the test data set (Inset: a close-up for Urea and DI water). (b) Definition of distances and angles for vector analysis on PCA map.



**Fig. 4.** P and K concentrations at various times after planting *D. Sanderiana* obtained by conventional spectroscopic measurements in comparison to the calculated values from the PCA map using vector analysis in Table 1.

**Principal Component Analysis.** The three fertilizer solutions (Urea, DAP, MOP), the mixed fertilizer (MF) and DI water were employed as a training set for the pattern classification. The CV data for each loop were pre-processed by extracting averaged current values at a 0.5 V interval in both the forward and reverse scans. A zero-centered covariance matrix was constructed as an input for the PCA calculations to obtain the score plot (sample classification) for the training data set. A conversion matrix was constructed from this training data set and was applied to map the test fertilizer solutions. The PCA results are in Fig. 3 (a). The vector analysis regards DI as the origin. The relative amounts of DAP and MOP in the MF solutions may then be estimated from the relative angular separation from the DAP and the MOP vector lines (Fig.3 (b)). The fraction of MOP and DAP in MF at any time is defined as  $1/(1+(\alpha_x/\alpha_0))$  and  $1 - \text{fraction of MOP}$ , respectively. The Euclidean distance of each MF solution is also regarded as the total concentration, from which the amounts of P and K may then be estimated. The calculated nutrient uptakes from the PCA map using a vector analysis method are shown in Table 1 and Fig. 4.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table 1.** Nitrogen, phosphorus and potassium concentration in fertilizer solutions obtained by conventional spectroscopic analysis and the electronic tongue (from PCA map and vector analysis).

Sample	Conventional spectroscopic measurement									PCA map and vector analysis			
	Nutrient concentrations [mg/L]			Nutrient uptake [mg/L]			Nutrients [%]			fractions in MF		Nutrients [%]	
	N	P	K	N	P	K	N	P	K	DAP	MOP	P	K
Urea	61	3	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DAP	6	83	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MOP	5	0	246	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MF0	78	105	268	0	0	0	100	100	100	0.50	0.50	100	100
MF24	60	77	260	18	28	8	77.2	73.3	97.0	0.38	0.62	63	103
MF72	48	60	253	30	45	15	61.4	57.1	94.4	0.31	0.69	44	97
MF120	35	38	233	43	67	35	44.8	36.2	87.1	0.21	0.79	29	112
MF168	20	27	224	58	78	44	25.7	25.7	83.6	0.18	0.82	19	87

## Conclusions

This work demonstrates that the combination of cyclic voltammetry and the principal component analysis enables a simple micro-volume electrochemical electronic tongue with the three redox electrodes to successfully monitor nutrient uptakes by *D. Sanderiana* in crystal soil. The proposed procedures for extracting quantitative information from the principal component analysis plots by vector analysis have produced an excellent agreement with the standard spectroscopic analyses for the P and K contents.

## Acknowledgments

We acknowledge the support from the Thailand Center of Excellence in Physics, the Thai Microelectronic Center (TMEC-NECTEC), and NANOTEC, the National Science and Technology Development Agency (NSTDA) through its program of Center of Excellence Network.

## References

- [1] C. Di Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini, A. D'Amico, A. Legin, L. Lvova, A. Rudnitskaya, Y. Vlasov, Electronic nose and electronic tongue integration for improved classification of clinical and food samples, *Sensor Actuat B-Chem*, 64 (2000) 15-21.
- [2] W. Novakowski, M. Bertotti, T.R.L.C. Paixão, Use of copper and gold electrodes as sensitive elements for fabrication of an electronic tongue: Discrimination of wines and whiskies, *Microchemical Journal*, 99 (2011) 145-151.
- [3] I. Ivančić, D. Degobbi, An optimal manual procedure for ammonia analysis in natural waters by the indophenol blue method, *Water Research*, 18 (1984) 1143-1147.
- [4] A.P.H. Association, A.W.W. Association, W.E. Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, in, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999.

## A Study of Fluorescent Chemosensor for Fe(II) Based On Cyanoacrylic Derivatives

P. Thanakit<sup>1,a</sup>, T. Chodjarusawad<sup>1,b</sup>, P. Chittratan<sup>1,2,c</sup>, S. Pratontap<sup>1,2,3,d</sup>  
and D. Phromyothin<sup>1,2,e</sup>

<sup>1</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Rd., Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup>Thailand Center of Excellence in Physics, CHE, 328 Si Ayutthaya Rd., Bangkok 10400, Thailand

<sup>3</sup>Nanotec-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, Chalokkrung Rd., Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>a</sup>beaubobow@hotmail.com, <sup>b</sup>thanawee07@hotmail.com, <sup>c</sup>pakawat\_ch\_b@hotmail.com,  
<sup>d</sup>kpsirapat@gmail.com, <sup>e</sup>ksdarine@kmitl.ac.th

**Keywords:** dithieno[3,2-β;2',3'-δ]pyrrole(DTP), iron(II), chemosensor, fluorescence chemosensor

**Abstract.** A chemosensor based on a cyanoacrylic (DTP-C) consists of dithieno[3,2-b;2',3'-d]pyrrole(DTP) as a chromophore and a cyanoacrylic moiety as an ionophore which linked by aromatic system. DTP-C demonstrates the response of complex with Fe(II) in dimethylformamide (DMF) solution. The binding mode of Fe(II)/DTP-C complex was characterized using UV-Visible and fluorescence spectroscopy. In addition, the effect of various MES buffer was then studied at 5%, 10%, 15% and 20% v/v in Fe(II)/DTP-C complex which the appropriate ratiometric of MES buffer is 10%. The enhancement of Fe(II) concentration indicate a decrease emission intensity while the addition of buffer concentrations found to increase in the intensity. Moreover, quantum chemical calculations were used to study the electronic and optical properties of the molecular structure of DTP-C under the density functional theory.

### Introduction

The development of design and synthesis of chemosensor for sensing heavy metal ions has received considerable attention due to their importance for both environment and biological applications. The important metal ions are Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup>, et al. Iron is the most abundant essential metal ion in the human body that shows importance with highly control process, oxygen transport, electron transport and oxidoreductase catalysis however iron deficiency leads to low oxygen delivery to cells, low blood pressure and decreased immunity<sup>[1]</sup>. Most sensors based on the conjugated polymers are changed by an enhancement or a reduction of fluorescence of the molecular organic compound upon binding of an analyst<sup>[2]</sup>. The turn on/off of fluorescence is designed on basis of specific mechanisms of interaction of the chromophore with metal ion. The chromophore, an important part of emission and interaction with metal ion by conjugated organic, has received much attention as fluorescence sensory material<sup>[6]</sup>.

The dithieno[3,2-b;2',3'-d]pyrrole (DTP) has better electron-donating properties, high quantum yield both in solution and solid state that their properties were used in many applications<sup>[3,4]</sup> such as sensor, solar cell, organic light emitting diode (OLED), organic field effect transistors (OFET) and organic photovoltaics (OPV).

In this work, DTP-C fluorescence chemosensor for Fe(II) detection in DMF solution was studied in which an emission of DTP-C was changed from green to colorless. Binding the Fe(II) ion with DTP-C was tested a response of the different Fe(II) concentration from 5 to 500 μM. The effect of MES buffer was studied in Fe(II)/DTP-C complex when added at 5%, 10%, 15% and 20% in aqueous solution. The optical properties were characterized by using UV-Visible spectroscopy and fluorescence spectroscopy. The molecular structure, electronic properties and optical properties of metal complexes were investigated by using quantum chemical calculations under the density functional theory.

## Materials and Methods

### Fluorescence emission experiments

Fluorescence spectra were recorded on a computer controlled PerkinElmer LS 55 fluorescence spectrometer. The excitation wavelength at 320 nm was measurement in the emission spectra in DMF solution by using acetate anion of metal. The concentration of DTP-C in all the fluorescence emission experiments is  $5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> in DMF solution when Fe(II) was studied in various concentration from 5 to 500  $\mu$ M.

### UV-Vis absorption experiments

UV-Vis absorption spectra were measured with a T90+ PG Instrument Ltd spectrometer. The concentration of DTP-C in all measurement is  $5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> in DMF solution and Fe(II) was considered when determining the concentration from 5 to 500  $\mu$ M.

### Theoretical models and calculation

Theoretical calculations for the chemosensor (DTP-C) were investigated the electronic structure and optical properties by using Gaussian09 program package [7]. The ground and excited state properties were performed at DFT(B3LYP) and TDDFT(TD/B3LYP) method of calculation with LANL2DZ basis set for metal atom and 6-31G\* basis set for other atoms [7]. The density of state was also studied the located of electron transfer in molecule from ground state to excited state.

## Results and Discussion

DTP-C chemosensor (Figure 1) based on cyanoacrylic was synthesized by Suzuki reaction and Buchwald-Hartwig reaction [5]. The chemosensor consist of dithieno[3,2-b;2',3'-d]pyrrole(DTP) moiety as chromophore part and cyanoacetic moiety as ionophore part which linked by aromatic moiety. The DTP-C has been characterized by NMR and FTIR for analysis structural before measuring the respond to Fe(II) ion. The absorption and emission spectra of DTP-C in DMF solution were showed in Figure 2 which the maximum of absorbance and emission spectra indicated at 320 and 395 nm, respectively. Emission of DTP-C is green when excited at 320 nm.

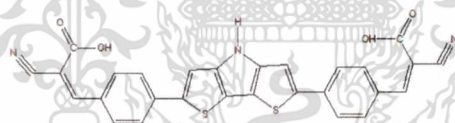


Figure. 1 Structure of DTP-C as chemosensor.

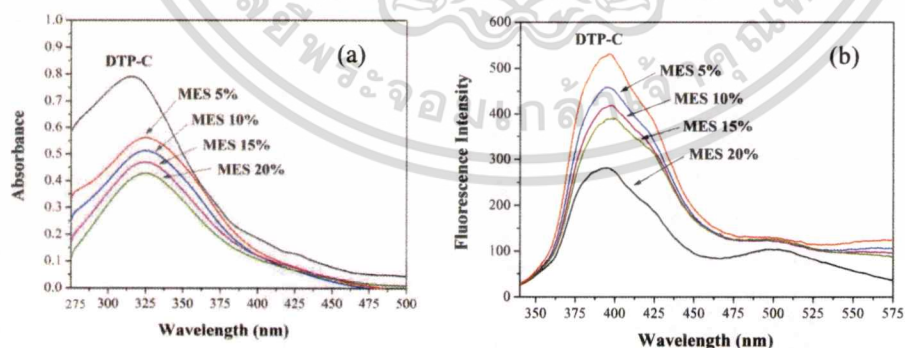


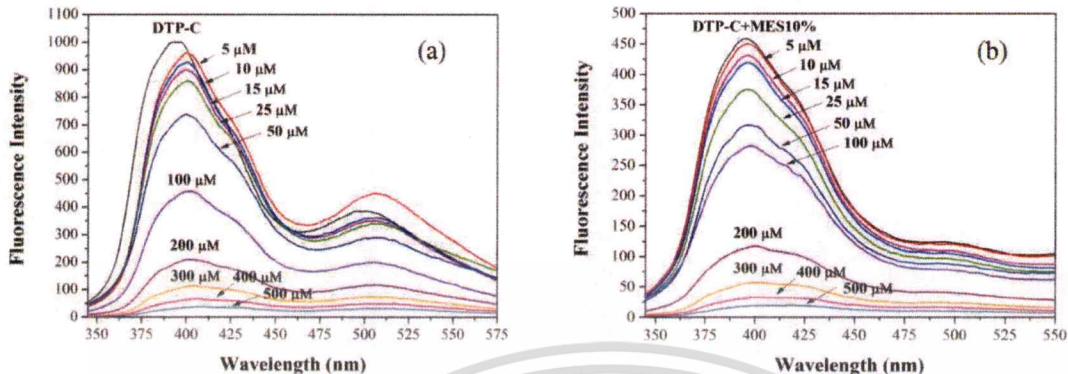
Figure. 2 (a) absorbance and (b) fluorescence spectra of DTP-C with 0.02  $\mu$ M MES buffer.

### Fluorescence emission

DTP-C free metal and Fe(II)/DTP-C complex (Figure 2(a) and 3(a)) were measured emission spectrum by excitation wavelength at 320 nm in DMF solution. The emission spectra of DTP-C indicated a decrease when Fe(II) was added from 5 to 500  $\mu$ M. The increased concentration of metal complex demonstrate the trend of a decrease fluorescence intensity may result from the

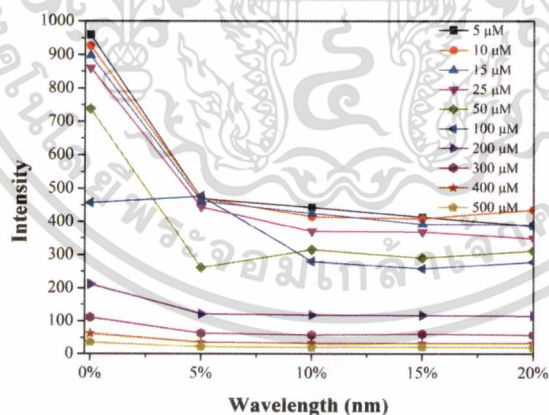
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

electron transfer of chromophore to Fe(II) ion. Resulting, the present of metal complex in intersystem crossing was deactivated by non-radiation process because electrons were transferred from excitation state of Fe(II) to DTP-C then the stable form was occurred.



**Figure. 3** Fluorescence intensity of Fe(II)/DTP-C complex without MES buffer (a) and (b) with 10% MES buffer.

Including buffer solution in the system, the fraction of 0.02  $\mu\text{M}$  MES buffer was prepared at 5%, 10%, 15%, 20%v/v in aqueous solution. The buffer was added in metal complex and played an important role in the affinity of DTP-C toward Fe(II) because of the strong interaction between buffer anions and Fe(II). Figure 3(b) demonstrates the fluorescence spectra of DTP-C with the various buffer concentrations as 5%, 10%, 15%, and 20%v/v of 0.02  $\mu\text{M}$  MES buffer at pH 7.0. The spectra present that no significant fluorescence enhancement could be observed for MES buffer. Fe(II)/DTP-C complex was added 0.02  $\mu\text{M}$  MES buffer at 5%, 10%, 15%, 20%v/v in aqueous solution that affect a decrease fluorescence intensity when increased concentration. The quantitative of MES buffer will occurs the effect of the concentration in Fe(II)/DTP-C complex. The proportion of MES buffer in Fe(II)/DTP-C complex as shown in Figure 4 represents the fluorescence intensity and ratio of MES buffer in which the appropriate MES buffer is 10%.



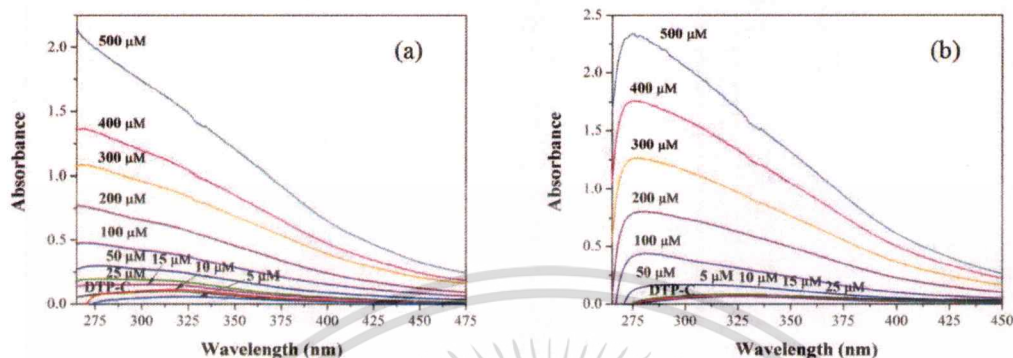
**Figure. 4** Fluorescence intensity of Fe(II)/DTP-C complex with various 0.02  $\mu\text{M}$  MES buffer percentage.

### UV-Vis absorption experiments

Obvious changes in the absorption spectra of DTP-C with various present of Fe(II) in DMF solution were observed. The maximum absorbance of DTP-C and metal complex represent at 320 nm and below 320 nm as shown in Figure 2(a) and 5(a), respectively. The concentrations of Fe(II) were determined from 5 to 500  $\mu\text{M}$  and indicated the intensity of the absorption enhancement. The increase in absorption spectra of DTP-C possibly transferred from electron at excitation state of DTP-C to ground state of Fe(II). The below 320 nm occurred the trend of absorption enhancement

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

in Fe(II)/DTP-C complex when adding Fe(II) may be result of resonance in the molecular structure. In addition, the effect of MES buffer in metal complex indicated a change to unclear of absorbance intensity because of the different buffer ratio in metal complex. The absorption of Fe(II)/DTP-C complex with 10% MES in Figure 5(b) indicate an increase absorbance spectra of Fe(II)/DTP-C/MES when metal concentration is increased.

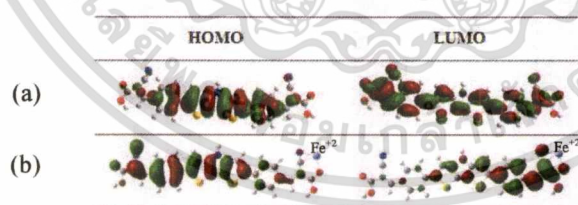


**Figure 5** (a) Absorbance spectrum of Fe(II)/DTP-C complex without MES buffer and (b) with 10% MES buffer.

### The electronic structures

The electron densities of DTP-C and Fe(II)/DTP-C complex are illustrated in Table 1. The electrons were excited from HOMO (the highest occupied molecular orbital) to LUMO (the lowest unoccupied molecular orbital) when absorbed energy. Table 1(a), the electron density of HOMO to LUMO distributed in the molecule. At the HOMO level of table 1(b), the electrons are most locally at dithieno[3,2-b;2',3'-d]pyrrole(DTP) or donor group while the electrons will transfer from DTP to cyanoacrylic where is the sensitivity effect with metal ion in the excitation state. At the result, the electrons of the cyanoacrylic moiety may be interacted with metal ion and change fluorescence spectra as shown in Table 1(b). The electron density from HOMO to LUMO in Table 2 provides the amount of electron in cyanoacetic moiety at LUMO level increasing when complexed with Fe(II) ion from 5% to 53%. The electron density of HOMO to LUMO will transfer to cyanoacetic moieties when complex with Fe(II)

**Table 1** Frontier molecule orbital of (a) DTP-C as chemosensor (b) Fe(II)/DTP-C complex.



**Table 2** Percent of electron density of HOMO and LUMO in each part of molecule.

Molecule	State	Cyanoacetic	Aromatic	DTP	Aromatic	Cyanoacetic
DTP-C	HOMO	5	12	70	10	3
	LUMO	14	11	18	20	37
Fe(II)	HOMO	18	24	46	7	5
	LUMO	1	3	17	26	53

### Summary

The structure of chemosensor based on cyanoacrylic as ionophore or responding with metal ion part, DTP-C, presents fluorescence spectra at 320 and 395 nm, respectively. The effect of DTP-C complex with Fe(II) at various concentration from 5 to 500  $\mu\text{M}$  was investigated and measured absorption and fluorescence spectra. The fluorescence spectra were excited at 320 nm and the enhancement concentration of Fe(II) ion effect on decreasing fluorescence intensity. The color of

DTP-C changes from green to colorless when interaction with Fe(II). The absorbance spectra of Fe(II)/DTP-C indicated at below 320 nm and increasing concentration of Fe(II) affect with the increase absorbance intensity. The effect of MES buffer was studied in Fe(II)/DTP-C complex at 5%, 10%, 15% and 20% in aqueous solution and found the appropriate of MES buffer is 10% ratio.

### Acknowledgments

The authors would like to thank the computational resources at the Laboratory for Computational & Applied Chemistry (LCAC), Kasetsart University, and the large scale simulation research laboratory of NECTEC. This work has been supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network and the Office of the National Research Council of Thailand (NRCT) under contact No. 2556A11802139, Office of the Higher Education Commission, Ministry of Science and Technology.

### References

- [1] J.D. Haas, T. Brownlie, Iron deficiency and reduced work capacity: a critical review of the research to determine a causal relationship, *J. Nutrition*. 131 (2001) 676s–688s.
- [2] W.C. Lin, C.Y. Wu, Z.H. Liu, C.Y. Lin, Y.P. Yen, A new selective colorimetric and fluorescent sensor for  $Hg^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  based on a thiourea featuring a pyrene unit, *J. Talanta*. 81 (2010) 1209.
- [3] R. S. Ashraf, M. Shahid, E. Klemm, M. Al-Ibrahim, S. Sensfuss, Thienopyrazine-Based Low-Bandgap Poly(heteroaryleneethynylene)s for Photovoltaic Devices, *J. Macromolecular Rapid Communications*. 27 (2006) 1454-1459.
- [4] L. J. Rothberg, M. Yan, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, E. W. Kwock, T. M. Miller, Photophysics of phenylenevinylene polymers, *J. Synthetic Metals*. 80 (1996) 41-58.
- [5] X.Q. Zhang, Z.G. Chi, B.J. Xu, H.Y. Li, W. Zhou, X.F. Li, Y. Zhang, S.W. Liu, J.R. Xu, "Comparison of Responsive Behaviors of Two Cinnamic Acid Derivatives Containing Carbazolyl Triphenylethylene, *J Fluoresc* 21 (2011) 133-140.
- [6] V. Chandrasekhar, M.D. Pandey, Fluorescence sensing of  $Cu^{2+}$  and  $Hg^{2+}$  by a dipyrene ligand involving an excimer-switch off mechanism, *J. Tetrahedron Letters*. 52(2011) 1938.
- [7] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).

**A Study of Fluorescent Chemosensor for Fe(II) Based On Cyanoacrylic Derivatives**

10.4028/www.scientific.net/AMR.802.94

**DOI References**

[2] W.C. Lin, C.Y. Wu, Z.H. Liu, C.Y. Lin, Y.P. Yen, A new selective colorimetric and fluorescent sensor for Hg<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> based on a thiourea featuring a pyrene unit, *J. Talanta*. 81 (2010) 1209.

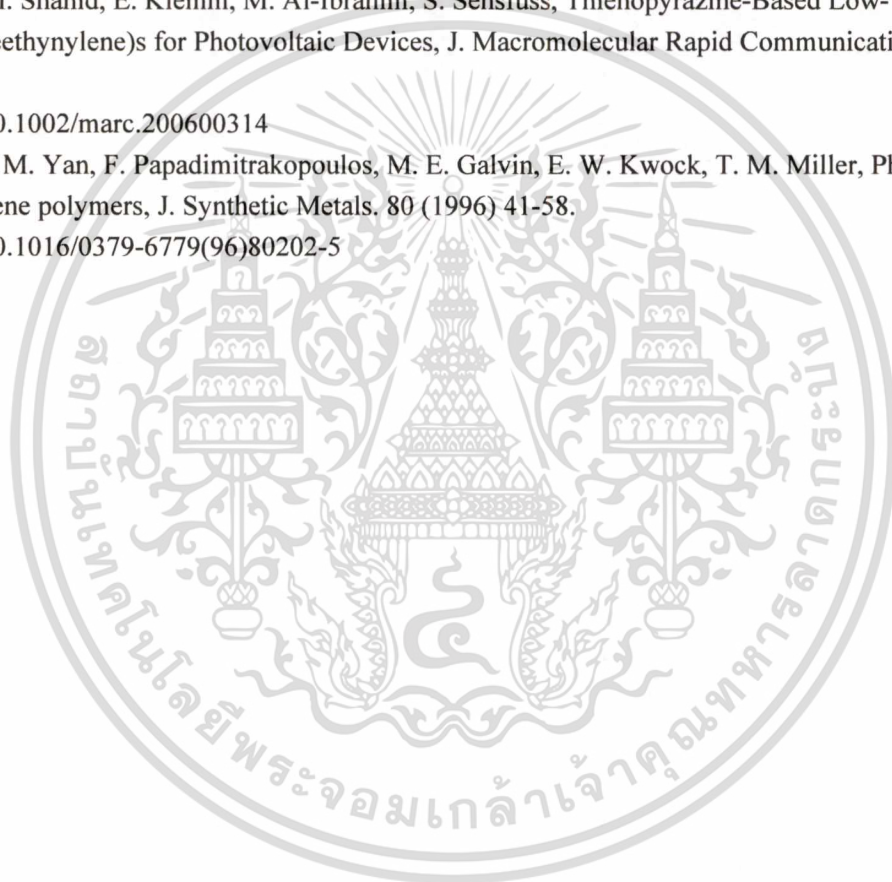
<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2010.02.012>

[3] R. S. Ashraf, M. Shahid, E. Klemm, M. Al-Ibrahim, S. Sensfuss, Thienopyrazine-Based Low- Bandgap Poly(heteroaryleneethynylene)s for Photovoltaic Devices, *J. Macromolecular Rapid Communications*. 27 (2006) 1454-1459.

<http://dx.doi.org/10.1002/marc.200600314>

[4] L. J. Rothberg, M. Yan, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, E. W. Kwock, T. M. Miller, Photophysics of phenylenevinylene polymers, *J. Synthetic Metals*. 80 (1996) 41-58.

[http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779\(96\)80202-5](http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779(96)80202-5)



## Ultraviolet Sensor Based on Organic/Inorganic Heterojunction between PEDOT:PSS and ZnO Nanoparticles Thin Films

Kittipong Tantisantisom<sup>1,a\*</sup>, Kanpitcha Jiramitmonkon<sup>1,b</sup>,  
Thanakorn Jiemsakul<sup>1,c</sup>, Thanawee Chodjarusawad<sup>2,d</sup>  
and Udom Asawapirom<sup>1,e</sup>

<sup>1</sup>NANOTEC, National Science and Technology Development Agency (NSTDA), 111 Thailand Science Park, Thanon Phahonyothin Tambon Khlong Nueng, Amphoe Khlong Luang, Pathum Thani 12120, Thailand

<sup>2</sup>Collage of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

<sup>a</sup>kittipong@nanotec.or.th, <sup>b</sup>kanpitcha@nanotec.or.th, <sup>c</sup>thanakorn.jie@nanotec.or.th, <sup>d</sup>thanawee07@hotmail.com, <sup>e</sup>udom@nanotec.or.th

**Keywords:** ZnO nanoparticles, PEDOT:PSS, UV sensor, Heterojunction

**Abstract.** In this work, the ultraviolet (UV) sensors based on heterojunction between layer of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonic acid) (PEDOT:PSS) were fabricated, characterized and studied in the electrical response to UV 365 nm. The ZnO NPs layer was solution-based coated on the top of PEDOT:PSS film on the patterned indium tin oxide (ITO) coated on glass. Aluminum was deposited as the top electrode of the device. The current-voltage (I-V) characteristic shows the rectifying behavior in the dark field. With the UV irradiation, the reverse bias current can be found and the forward bias current also highly increases. The current-voltage data fitting with the thermionic emission model shows that the potential barrier height at the heterojunction decreases with illuminating by UV light. Relative high photoresponse of the device exhibits the potential to UV detector application.

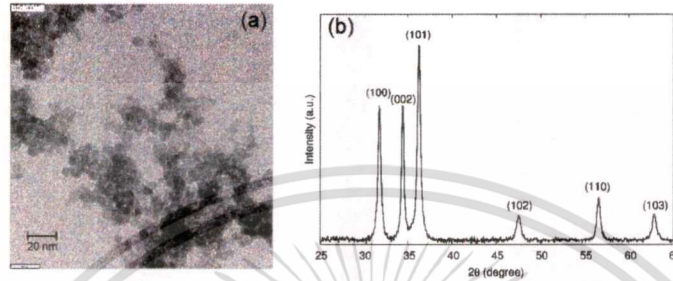
### Introduction

Ultraviolet (UV) sensor has been an interesting subject and widely used in many applications during the past decade [1,2]. Zinc oxide (ZnO) is an alternative semiconducting inorganic material that has been widely used for UV sensor due to its UV absorption property [3,4]. In many research studies, the nanostructures of ZnO, especially ZnO nanoparticles (ZnO NPs) are currently used instead of the bulk ZnO for preparing UV detecting layer [5-8]. In addition, ZnO NPs are one of the promising nanostructure materials to be able to be applied for photo sensor devices by the solution process which is relatively simple and inexpensive. The fabrication of ZnO NPs thin film is less complicated than that of sputtered film. Furthermore, ZnO is usually cooperated with the other semiconducting materials to improve the electrical properties of devices [9-11]. The p-type semiconducting polymer is also the one of materials that has typically been used to form the electronic junction with native n-type ZnO nanostructures for desired UV sensitivity [12-14]. The p-type conductive organic materials are then an excellent choice to replace or cooperate with inorganic materials in order to reduce the fabrication cost [13,15,16]. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonic acid) or PEDOT:PSS has been selected to use in this work. The ZnO NPs can be prepared as the thin film layer on PEDOT:PSS thin film by screen-coating to form heterojunction at the interlayer of thin films structure. The electrons-holes pair generated from UV stimulating in the ZnO layer can transfer through this structure. The materials and sensors have been characterized. The UV responses in electrical conductive have been investigated for UV detector applications.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

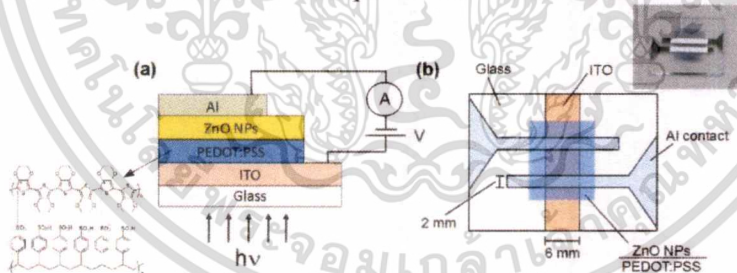
### Experimental details

Nanocrystalline ZnO was synthesized by the addition of  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  solution to KOH solution [17]. The nanoparticles were separated from bulk solution through centrifugation. In Fig.1(a), transmission electron micrograph of synthesized ZnO NPs after re-suspended in chloroform shows an accumulation of particles of which the size is about 6-7 nanometer. The X-ray diffraction (XRD) pattern of synthesized ZnO NPs in Fig. 1(b) confirmed the same characteristic as the bulk of pure ZnO. The plane of ZnO crystalline is labeled at each peak.



**Figure 1.** (a) The TEM micrograph and (b) the XRD pattern of synthesized ZnO nanoparticles.

The structure of ITO/PEDOT:PSS/ZnO/Al of the UV sensor is schematically presented in Fig. 2. In the fabrication process, ITO on glass substrates was patterned to a strip with 6 mm width by chemical etching process. PEDOT:PSS was spin-coated on the ITO and annealed in an oven at 120 °C for 40 min in order to evaporate solvent out of samples surface. The ZnO NPs which is dispersed in the ethanol with the concentration of 200 mg/ml was prepared on the PEDOT:PSS thin film by Doctor blade technique, and the sample was then annealed again at 120 °C for 1 h to evaporate the solvent in thin film. The aluminum electrodes, each electrode is 2 mm width, were prepared by the thermal evaporating process. The schematic of top view of the sample is shown in Fig. 2(b). One prepared sample consists of two cells of sensor and the active area is the intersection area between Al and ITO electrodes of sensor. A real UV sample is also shown in the inset.



**Figure 2.** Schematic structure of UV sensor is shown in the side view (a) and the top view (b). Inset shows real image of the UV sensor

The optical properties of ZnO NPs thin films were studied by depositing on a quartz substrate and characterized by Perkin-Elmer Lambda UV/Vis spectrometer. The energy band gap  $E_g$  of thin film can be calculated by using the relationship between absorption coefficient and photon energy. The current-voltage (I-V) characteristic of UV sensor was measured by Keithley 4200-SCS source-measurement units (SMUs). The electrical response of the sensors to the UV light at 365 nm was obtained from the change of device resistance in the dark field and UV irradiation. The current and resistance were measured by 2-point measurement with Keithley SMUs and the LCR-meter (GW Instek LCR-819), respectively. Figure 2(a) shows one of our sensor devices connected to the 2-point measurement, and the UV illumination is controlled from the bottom of a sensor during measurement.

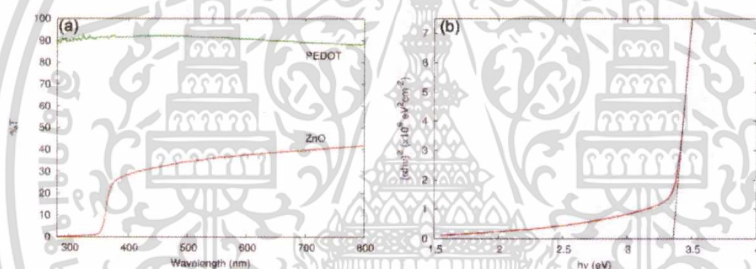
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Results and discussion

**Optical properties.** In order to prepare ZnO thin film, the ZnO NPs suspended in ethanol was solution-based coated on the quartz substrate and annealed at temperature of 120 °C in air atmosphere. The optical transmission of thin film was measured by the UV-Vis spectrometer. The transmission of pure PEDOT:PSS is also measured as a reference. Figure 3(a) shows the transmission spectra of the ZnO and PEDOT:PSS thin film coated on the substrate. The PEDOT:PSS film is highly transparent over ultraviolet to near-infrared region whereas the absorption edge appears in the transmission of ZnO thin film at approximately 370 nm which refers to the energy gap of ZnO material [7,9]. Due to optical absorption in the ultraviolet wavelength, this result confirms that ZnO thin film is promising to be used for ultraviolet sensor and PEDOT:PSS will not interrupt the absorption edge of ZnO layer. From the spectral data, the absorption coefficient  $\alpha$  for allowed direct transitions of ZnO was calculated by using the relationship [18]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

where  $A$  is the energy independent constant,  $E = h\nu$  is the photon energy,  $h$  is the plank constant,  $\nu$  is the frequency, and  $E_g$  is the energy bandgap of thin film. The energy gap can be evaluated from the extrapolation of the relationship between  $(\alpha h\nu)^2$  and photon energy as presented in Fig. 3(b). The  $E_g$  is extracted as 3.36 eV which is compatible to optical energy bandgap of ZnO.



**Figure 3.** (a) Optical transmission of ZnO NPs thin film compared to the PEDOT:PSS thin films (b) Plot of  $(\alpha h\nu)^2$  vs. photon energy  $h\nu$  for ZnO NPs thin film

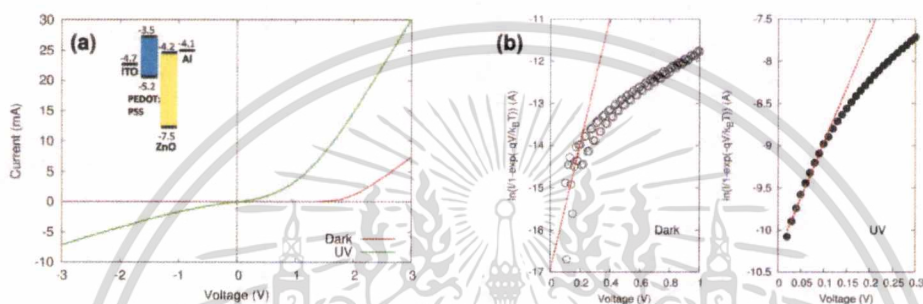
**Electrical properties.** The current-voltage (I-V) characteristics of the devices at dark field and UV irradiation are shown in Fig. 4(a). The energy band structures of the UV sensor are also shown in the inset. It can be seen that the heterojunction is formed at the interlayer of ZnO and PEDOT:PSS. In the dark field, the I-V curve shows the rectifier or diode like behavior. The current cannot transfer through the device with applied negative voltage or reverse bias. The threshold voltage is about 1.5 V. With the UV illumination, the current with reverse and forward bias voltage increases and is higher than that in the dark field due to the decreasing of potential barrier at the heterojunction. In order to determine the change of potential barrier height, the thermionic emission model is applied to analyze the data [18,19]. The relation between the forward bias and current can be expressed as

$$I = I_s \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-qV}{k_B T}\right)\right] \quad (2)$$

where  $I_s = AA^* T^2 \exp(-q\Phi_B/k_B T)$  is the saturation current,  $V$  is the applied forward bias voltage,  $q$  is the elementary charge,  $n$  is the ideality factor,  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the absolute temperature,  $A$  is the effective area of sensor,  $A^*$  is the Richardson constant and  $\Phi_B$  is the potential barrier height at the ZnO/PEDOT:PSS interface. The value of  $A^*$  for ZnO is approximately  $36 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$  [14] and the effective junction area of a sensor is  $0.12 \text{ cm}^2$ . The logarithmic plots of  $I/[1 - \exp(-qV/k_B T)]$  vs. forward bias of sensor in the dark field and the UV illumination are shown in Fig. 4(b) and 4(c), respectively.

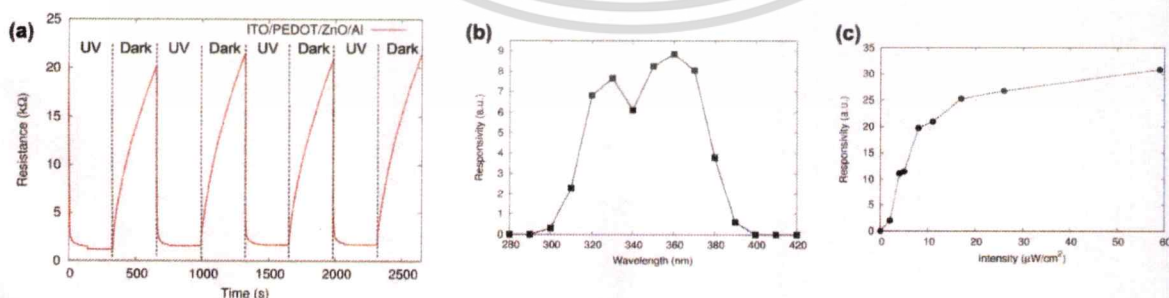
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The slope and intercept of linear fitting at low current region are used to extract the values of the ideality factor  $n$  and barrier height  $\Phi_B$ . The ideality factors of the sensor in the dark and UV illumination are approximately 2.57 and 2.96, respectively. However, the ideality factor is expected to be 1.0 at low voltage and 2.0 at high voltage. The higher  $n$  obtained in our sensor junction might be due to the presence of surface states in ZnO. There will be the increasing of the current or charge transporting path due to the increasing of energy states at the surface [14,18]. The extracted values of barrier height  $\Phi_B$  are approximately 0.77 eV for the dark field and 0.60 eV for the UV illumination. It can be indicated that the  $\Phi_B$  decreases when the sensor is exposed with UV. This is because the generated carriers increase in the ZnO layer and the energy band structure at the junction between ZnO and PEDOT:PSS is then modified by decreasing potential barrier. Therefore, the current transport through the heterojunction is improved by stimulating with UV exposure.



**Figure 4.** (a) I-V Characteristic curve of a sensor device in the dark field and UV exposure at 365 nm (b) Logarithmic plot of current as a function of voltage applied to the device in the dark field and UV illumination.

**UV sensing performance.** The electrical response of UV sensor devices has been investigated by measuring the change of sensor resistance during exposing with UV light at 365 nm. The current will increase because the potential barrier height of heterojunction of device decreases with the UV illumination. The resistance response of a sensor to periodic UV lighting has been shown in Fig. 5(a). The measurement period in each cycle (UV-Dark) is 660 s. When the shutter of UV lamp is opened, the resistance decreases and it becomes saturated in each cycle. The resistance will be rising again when the shutter of UV lamp is closed. The response time can be extracted by fitting data with the exponential decay equation and is about 3.1 s which is quite fast response to UV light. Furthermore, the signal that obtained from the resistance measurement is quite stable and get back to almost the same baseline in every cycle. It means that our fabricated sensor can be applicable to the UV detector usage.

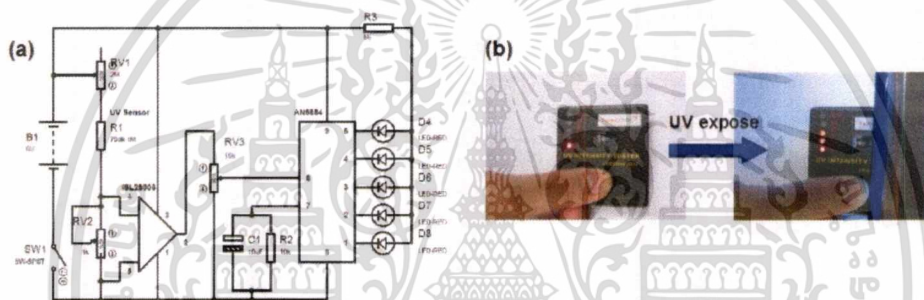


**Figure 5.** (a) The cycle of resistance response of a sensor to UV irradiation at 365 nm with periodic time of 660 s (b) Spectral response of UV sensor with heterojunction structure ZnO/PEDOT:PSS. (c) Ultraviolet response of the sensor at different intensity of UV light at wavelength of 365 nm.

Spectral response of UV sensor has been investigated and shown in Fig. 5(b). The photoresponse is evaluated from the resistance difference of the sensor under the dark field and photo illumination at the same wavelength and intensity. The sensor effectively responds to 300 to

390 nm wavelength region which is absorption region of ZnO NPs. Figure 5(c) shows the response of sensor to UV irradiation at different intensity by changing the distance between a sensor and the UV lamp. The intensity dependence of sensor response to UV light shows the trend of power function law relationship [20]. The response of sensor increases with increasing the intensity of UV light and is saturated at intensity higher than  $20 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ . Because the good electrical response at different intensity of UV light, this give the opportunity to apply with electronics circuit of UV detector device to display the UV level in the environment.

**UV detector application.** Figure 6 shows the application of our UV sensor by connected to the electronics circuit board of UV detector device. The circuit diagram has been shown in Fig. 6(a). Five light-emitting diodes (LEDs) have been used to display the intensity level of UV light. Our UV sensor is represented with R1 in the circuit diagram. The UV detector is working by comparing the value of voltage drop of UV sensor and adjustable resistance RV2. Thus, the signal level changes when the sensor resistance changes by UV lighting condition. The AN6884 number IC chip is used for comparing the voltage drop signal. Figure 6(b) shows the work operation of UV detector device. During illuminating UV light to the sensor, the LEDs will light on, and illuminated LED numbers represent the intensity level of UV light.



**Figure 6.** (a) The electronics circuit diagram of our decided UV detector (b) The operation of UV detector device of which level display shows the change of the UV intensity illuminated to a sensor.

### Summary

Our UV sensors with the heterostructure between ZnO/PEDOT:PSS prepared by the solution based process shows electrical response under UV light. The UV response was investigated as the change of current and resistance of sensors. The potential barrier height of electronics junction can be extracted from the current-voltage characteristic, and decrease with UV illumination. The higher conductivity of device is therefore obtained under 365 nm UV exposure. High resistance response is applicable for the UV detector device fabrication. The UV detector can display the level of UV intensity. This work also exhibits an opportunity to improve the electrical response of sensor for the UV detector applications.

### Acknowledgements

This work was supported by the research block grant of National Nanotechnology Center (NANOTEC), National Science and Technology Development Agency (NSTDA), Thailand.

### References

- [1] E. Monroy, F. Omnes and F. Calle, Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetector, *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) R33-R51.
- [2] K. Liu, M. Sakurai and M. Aono, ZnO-based ultraviolet photodetectors, *Sensors* 10 (2010) 8604-8634.
- [3] L. Schmidt-Mende and J.L. MacManus-Driscoll, ZnO-nanostructures, defects, and devices, *Mater. Today* 10 (2007) 40-48.
- [4] Q. A. Xu, J. W. Zhang, K. R. Ju, X. D. Yang and X. Hou, ZnO thin film photoconductive ultraviolet detector with fast photoresponse, *J. Cryst. Growth* 289 (2006) 44-47.

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีกรนำมาใช้

- [5] V. Chivukula, D. Ciplys, M. Shur and P. Dutta, ZnO nanoparticle surface acoustic wave UV sensor, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 233512.
- [6] A.J. Gimenez, J.M. Yanez-Limon and J.M. Seminario, ZnO-paper based photoconductive UV sensor, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 282-287.
- [7] H.G. Li, G. Wu, H.Z. Chen and M. Wang, Polymer/ZnO hybrid materials for near-UV sensors with wavelength selective response, *Sens. Actuators B* 160 (2011) 1136-1140.
- [8] F. Wang, D. Zhao, Z. Guo, L. Liu, Z. Zhang and D. Shen, Artificial leaf structures as a UV detector formed by the self-assembly of ZnO nanoparticles, *Nanoscale* 5 (2013) 2864-2869.
- [9] N.G. Semaltianos, S. Logothetidis, N. Hastas, W. Perrie, S. Romani, R.J. Potter, G. Dearden, K.G. Watkins, P. French and M. Sharp, Modification of the electrical properties of PEDOT:PSS by the incorporation of ZnO nanoparticles synthesized by laser ablation, *Chem. Phys. Lett.* 484 (2010) 283-289.
- [10] T. Ikenoue, N. Kameyama and S. Fujita, Fabrication of PEDOT:PSS/ZnMgO Schottky-type ultraviolet sensors on glass substrates with solution-based mist deposition technique and hard-mask patterning, *Phys. Status Solidi C* 8 (2011) 613-615.
- [11] H. Chang, Z. Sun, K.Y. Ho, X. Tao, F. Yan, W.M. Kwok and Z. Zheng, A highly sensitive ultraviolet sensor based on a facile in situ solution-grown ZnO nanorod/graphene heterostructure, *Nanoscale* 3 (2011) 258-264.
- [12] L. Wang, D. Zhao, Z. Su, F. Fang, B. Li, Z. Zhang, D. Shen and X. Wang, High spectrum selectivity organic/inorganic hybrid visible-blind ultraviolet photodetector based on ZnO nanorods, *Org. Electron.* 11 (2010) 1318-1322.
- [13] W. Wu, J.M. Bian, J.C. Sun, C.H. Cheng, Y.X. Wang and Y.M. Luo, A comparative study of ZnO film and nanorods for ZnO/polyfluorene inorganic/organic hybrid junction, *J. Alloy. Compd.* 534 (2012) 1-5.
- [14] B.K. Sharmar, N. Khare and S. Ahmad, A ZnO/PEDOT:PSS based inorganic/organic heterojunction, *Solid State Commun.* 149 (2009) 771-774.
- [15] L. Dai, Conducting polymers, in: *Intelligent Macromolecular for Smart Devices*, Springer USA, 2004, pp. 41-80.
- [16] B. Adhikari and S. Majumdar, Polymers in sensor applications, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 699-766.
- [17] D. Sun, H.J. Sue and N. Miyatake, Optical Properties of ZnO Quantum Dots in Epoxy with Controlled Dispersion, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 16002-16010.
- [18] M. Soylu, M. Girtan and F. Yakuphanoglu, Properties of PEDOT:PEG/ZnO/p-Si heterojunction diode, *Mater. Sci. Eng. B* 177 (2012) 785-790.
- [19] V. Aubry and F. Meyer, Schottky diodes with high series resistance: limitations of forward *I-V* methods, *J. Appl. Phys.* 76(12) (1994) 7973-7984.
- [20] H. Chen, L. Hu, X. Fang and L. Wu, General fabrication of monolayer SnO<sub>2</sub> nanonets for high-performance ultraviolet photodetectors, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 1229-1235.